

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

LİTYUM İYON PİLLER İÇİN SOL-JEL YÖNTEMİYLE
SnO₂/ÇDKNT NANOKOMPOZİT ANOT ÜRETİMİ

DOKTORA TEZİ
Hilal KÖSE

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ali Osman AYDIN

Aralık 2014

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

LİTYUM İYON PİLLER İÇİN SOL-JEL YÖNTEMİYLE
SnO₂/ÇDKNT NANOKOMPOZİT ANOT ÜRETİMİ

DOKTORA TEZİ

Hilal KÖSE

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

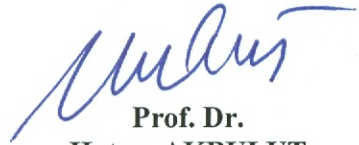
Bu tez 25/12/2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.



Prof. Dr.
Ahmet GÜL
Jüri Başkanı



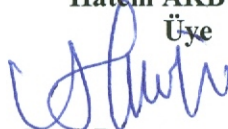
Prof. Dr.
Ali Osman AYDIN
Üye



Prof. Dr.
Hatem AKBULUT
Üye



Prof. Dr.
Yunus ÇENGELÖĞLU
Üye



Prof. Dr.
Abdil ÖZDEMİR
Üye

Bu alışma, Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir (Proje No: 2010-02-04-029 ve 2013-50-02-014).

TEŞEKKÜR

Lisansüstü çalışmamın yürütülmesinde ve tamamlanmasında büyük emeği geçen, bilgisi, desteği ve yardımlarıyla her daim yol gösterici olan çok değerli hocam Prof. Dr. Ali Osman AYDIN'a,

Deneysel çalışmalarımın yürütülmesinde ve tez konusu tespitinde büyük katkı sağlayan, malzeme bilimi konusunda imkân ve ilmini hiçbir zaman esirgemeyen Prof. Dr. Hatem AKBULUT'a,

Tez çalışması süresince destek ve yardımlarını eksik etmeyen Arş. Gör. Dr. Emrah BULUT, Arş. Gör. Şeyma KARAAL ve Dr. Miraç ALAF'a,

Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölüm Başkanı Prof. Dr. Mustafa Şahin DÜNDAR'a, Kimya Bölümü öğretim üyeleri ve elemanlarına,

109M464 numaralı “Yeni Nano Yapılı Metal Oksit Esaslı Yarı İletken Anotlar Kullanılarak Li İyon Pillerin Kapasitelerinin Geliştirilmesi” isimli proje ile çalışmalarımızı destekleyen TÜBİTAK MAG'a

Doktora öğrenimim boyunca 2211-Yurt içi Doktora Burs Programı ile eğitimimi destekleyen TÜBİTAK Bilim İnsanı Destekleme Daire Başkanlığı'na,

Bugünlere gelmemde en büyük paya sahip olan, büyük emekler sarf eden, sevgi ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen canım aileme; annem Müzeyyen KÖSE, babam Şaban KÖSE, ablam Betül YALINKILIÇ ve ağabeyim Ahmet KÖSE'ye sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	x
TABLolar LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xix
SUMMARY.....	xx
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
LİTYUM İYON PİLLER.....	3
2.1. Birincil Piller.....	3
2.2. İkincil Piller.....	3
2.3. Şarj Edilebilir Lityum İyon Piller.....	5
2.3.1. Lityum iyon pilleri diğer pillerden ayıran özellikler.....	8
2.3.2. Yeni nesil lityum iyon pil teknolojileri.....	9
2.3.3. Lityum iyon pillerin çalışma prensibi.....	11
2.3.3.1. Lityum iyon pillerde negatif elektrot.....	13
2.3.3.2. Lityum iyon pillerde pozitif elektrot.....	17
2.3.3.3. Lityum iyon pillerde elektrolit.....	18
2.3.3.4. Lityum iyon pillerde ayırıcılar.....	19
2.4. Lityum İyon Piller ve Nanoteknoloji.....	19
2.5. Pil Performansının Değerlendirilmesi.....	20

BÖLÜM 3.

SnO ₂ ANOTLAR VE ÜRETİM YÖNTEMLERİ.....	25
3.1. SnO ₂ Kristal Yapısı.....	26
3.2. SnO ₂ Anot Materyalleri.....	30
3.2.1. SnO ₂ – KNT nanokompozit anotlar.....	33
3.3. SnO ₂ Üretim Yöntemleri.....	40
3.3.1. Buhar yöntemleri.....	41
3.3.1.1. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi.....	41
3.3.1.2. Fiziksel buhar biriktirme yöntemi.....	41
3.3.2. Yaş kimyasal yöntemler.....	42
3.3.2.1. Kimyasal çöktürme yöntemi.....	42
3.3.2.2. Hidrotermal yöntem.....	43
3.3.2.3. Sol-Jel yöntemi.....	44

BÖLÜM 4.

SOL-JEL YÖNTEMİ VE ANOT UYGULAMALARI.....	45
4.1. Sol-Jel Yöntemi ile ilgili Temel Kavramlar.....	48
4.2. Sol-Jel Prosesinin Basamakları.....	50
4.3. Sol-Jel İnce Film Teknolojisi.....	56
4.3.1. Döndürerek kaplama metodu.....	59
4.3.2. Daldırarak kaplama yöntemi.....	60
4.3.3. Püskürterek kaplama yöntemi.....	61
4.4. Sol-Jel Yöntemi ile Nanokompozit Üretimi.....	62
4.5. Sol-Jel Yöntemiyle SnO ₂ ve SnO ₂ -KNT Kompozit Anot Üretim Çalışmaları.....	65

BÖLÜM 5.

MATERYAL VE METOT.....	70
5.1. Sol-Jel Yöntemi ile Sol Sentezi.....	71
5.2. SnO ₂ Toz Numunelerin Sentezi.....	71
5.3. SnO ₂ -ÇDKNT Nanokompozit Tozların Üretimi.....	72
5.3.1. ÇDKNT'lerin fonksiyonelleştirilmesi.....	72

5.4. SnO ₂ -ÇDKNT Nanokompozit Film ve Serbest Anot Üretimi.....	73
5.4.1. ÇDKNT kağıt altlıkların üretimi.....	74
5.5. Materyallerin Karakterizasyonu.....	75
5.5.1. Termogravimetrik analiz.....	75
5.5.2. İnfrared spektroskopisi.....	76
5.5.3. X-ışınları difraksiyonu.....	77
5.5.4. Taramalı elektron mikroskobu, geçirimli elektron mikroskobu ve atomik kuvvet mikroskobu analizleri.....	79
5.5.5. Enerji dağılımlı x-ışınları spektroskopisi.....	81
5.6. Elektrokimyasal Hücrelerin Hazırlanması ve Elektrokimyasal Analizler.....	82
5.6.1. Dönüşümlü voltametri.....	83
5.6.2. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi.....	84

BÖLÜM 6

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	87
6.1. Sol-Jel Yöntemiyle Sentezlenen SnO ₂ Başlangıç Jelinin Termal ve Optik Analizi.....	87
6.2. Sol-Jel Yöntemiyle Üretilen SnO ₂ Nanotozları ve Anotların Analizi.....	93
6.2.1. Farklı konsantrasyon ve kalsinasyon sıcaklıklarında üretilen SnO ₂ nanotozların yapısal ve morfolojik analizi.....	93
6.2.2. Nanoboyutlu SnO ₂ anotlarının elektrokimyasal analizi.....	130
6.3. SnO ₂ -ÇDKNT Nanokompozit Toz ve Anotların Analizi.....	135
6.3.1. SnO ₂ -ÇDKNT nanokompozit tozların yapısal ve morfolojik analizi.....	135
6.3.2. SnO ₂ -ÇDKNT nanokompozit tozlarının elektrokimyasal analizi.....	142
6.4. Sol-Jel Döndürerek Kaplama Yöntemiyle Üretilen SnO ₂ -ÇDKNT Nanokompozit İnce Filmlerin ve Serbest Anotların Analizi.....	144

6.4.1. Farklı kalay içeriğine sahip sollar ile hazırlanan SnO ₂ -ÇDKNT nanokompozit serbest film anotların yapısal, morfolojik ve elektrokimyasal analizi.....	145
6.4.2. Farklı kaplama sayısı ile hazırlanan SnO ₂ -ÇDKNT nanokompozit serbest film anotların yapısal, morfolojik ve elektrokimyasal analizi.....	161
6.4.3. Farklı döndürme hızı ile kaplanarak hazırlanan SnO ₂ -ÇDKNT nanokompozit serbest film anotların yapısal, morfolojik ve elektrokimyasal analizi.....	177
BÖLÜM 7.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	195
7.1. Genel Sonuçlar.....	195
7.2. Öneriler.....	198
KAYNAKLAR.....	199
ÖZGEÇMİŞ.....	220

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

1D	: 1 boyutlu
2D	: 2 boyutlu
3D	: 3 boyutlu
$\Delta\varepsilon_0$: Elektrotlar arası potansiyel farkı
λ	: Gelen x-ışınlarının dalga boyu
μm	: Mikrometre
θ	: X-ışınlarının atom düzlemlerine çarpma açısı
Å	: Angstrom
A	: Amper
a	: Kafes parametresi
AAO	: Anodik alümina oksit
AFM	: Atomik kuvvet mikroskopisi
Ahg^{-1}	: Amper saat/gram
Ahkg^{-1}	: Amper saat/kilogram
AhL^{-1}	: Amper saat/litre
Al_2O_3	: Alüminyum oksit
Ar	: Argon
Au	: Altın
c	: Kafes parametresi
C	: Galvanostatik çevrim hızı
C_d/C_{dl}	: Elektriksel çift tabakanın kapasitansı
ÇDKNT	: Çok duvarlı karbon nanotüp
CO/O ₂	: Karbonmonoksit/oksijen
CO/NO	: Karbonmonoksit/azotmonoksit
CRT	: Katot ışın tüpü
CV	: Dönüşümlü voltametri

CVD	: Kimyasal buhar çöktürme
d	: Atom düzlemleri arasındaki uzaklık
D	: Difüzyon sabiti
DCS	: Diferansiyel taramalı kalorimetri
DEC	: Dietil karbonat
DMC	: Dimetil karbonat
DTA	: Diferansiyel termal analiz
EC	: Etilen karbonat
EDS	: Enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi
EIS	: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
EMC	: Etilmetil karbonat
eV	: Elektronvolt
EV	: Elektrikli araç
FTIR	: Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi
FWHM	: Yarı yükseklikteki tam genişlik
GHz	: Gigahertz
HEV	: Hibrit elektrikli araç
Hz	: Hertz
I	: Akım
ITO	: İndiyum kalay oksit
KHz	: Kilohertz
Li	: Lityum
LiBF ₄	: Lityum bor tetraflorür
LiCoO ₂	: Lityum kobalt oksit
Li _{1-x} Mn ₂ O ₄	: Lityum mangan oksit
LiMO ₂	: Lityum metal oksit
LiNiO ₂	: Lityum nikel oksit
LiPF ₆	: Lityum hekzaflorofosfat
Li-Si	: Lityum silisyum
Li-Sn	: Lityum kalay
mAhg ⁻¹	: Miliamper saat / gram
Mhz	: Megahertz

mL	: Mililitre
mmol	: Milimol
mVs ⁻¹	: Milivolt/saniye
nm	: Nanometre
Ni-Cd	: Nikel kadmiyum
Ni-MH	: Nikel metal hidrür
NMP	: N-metil pirolidon
PbO	: Kurşun oksit
PVdF	: Polivinilden florür
R _{ct}	: Yük transfer direnci
R _s	: Elektrolit direnci
SDS	: Sodyum dodesil sülfat
SEI	: Katı elektrolit arayüzeyi
TDKNT	: Tek duvarlı karbon nanotüp
TEM	: Geçirimli (transmission) elektron mikroskopisi
TGA	: Termogravimetrik analiz
UV	: Ultraviyole spektroskopisi
V	: Volt
W	: Warburg empedansı
W	: Watt
W-H	: Williamson-Hall
Wh.Kg ⁻¹	: Watt saat / kilogram
XRD	: X-ışını difraksiyonu
Z'	: Reel direnç
Z''	: Sanal direnç
Z _F	: Randles eşdeğer devresinde faradayik empedans

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Tipik bir elektrokimyasal hücre.....	4
Şekil 2.2.	Tüketici elektronik ve hibrit elektrikli araç (HEV) pazarında Li iyon pil ticaretinin gelişimi.....	6
Şekil 2.3.	Hacimsel ve spesifik enerji yoğunluklarına bağlı olarak pil türlerinin karşılaştırılması.....	7
Şekil 2.4.	Lityum iyon pillerin temel çalışma prensibi.....	12
Şekil 2.5.	a) Silindirik, b) düğme şeklinde lityum iyon pili ve bileşenleri.....	13
Şekil 2.6.	Elektrokimyasal hücrenin başlangıç, tersinir olmayan ve tersinir kapasitelerini gösteren tipik bir voltaj grafiği.....	23
Şekil 3.1.	a) SnO(001) ve b) SnO ₂ (101) yüzey yapılarının karşılaştırılması.....	26
Şekil 3.2.	Rutil yapıdaki kasiterit-SnO ₂ yüzeyine ait birim hücrenin gösterimi.....	27
Şekil 3.3.	Düşük indisli SnO ₂ yüzeylerinin top çubuk modelleri. a) (110), b) (100) ve c) (101) bulk yüzeyleri.....	28
Şekil 3.4.	Buhar fazı taşıma tekniği ile büyütülen bir SnO ₂ tek kristalinin fotoğrafı.....	29
Şekil 3.5.	Karbonun sekiz allotropu: a) Elmas, b) Grafit, c) Lonsdaleite, d) C ₆₀ , e) C ₅₄₀ , f) C ₇₀ , g) Amorf karbon ve h) Karbon nanotüp.....	35
Şekil 3.6.	SnO ₂ -KNT kompozitinin üretim şeması ve kapasite grafiği.....	38
Şekil 3.7.	SnO ₂ @KNT çekirdek-kabuk yapısındaki kompozite ait TEM görüntüleri.....	38

Şekil 3.8.	Hidrotermal proses için önemli bölgeleri gösteren suyun faz diyagramı.....	43
Şekil 4.1.	Alkoksit çözeltisinden elde edilen kuru jelin oksit iskeletinin şematik diyagramı.....	46
Şekil 4.2.	Sol-jel metotlarını kullanan materyal prosesleri.....	48
Şekil 4.3.	Kolloidal rotayı takiben oluşan kuru jelin bağlantılı partiküllerinin şematik diyagramı.....	49
Şekil 4.4.	Sol-jel sürecinin şematik gösterimi.....	51
Şekil 4.5.	Jel yüzeyinde çatlak oluşumu.....	55
Şekil 4.6.	Polimerik zincirli jeller.....	55
Şekil 4.7.	Sıvı faz ile kaplama metotları için örnek gösterimler; a) döndürerek kaplama, b) daldırarak kaplama ve c) püskürterek kaplama.....	57
Şekil 4.8.	Döndürerek film kaplama prosesinin farklı aşamaları.....	59
Şekil 4.9.	Daldırarak film kaplama prosesinin şematik gösterimi.....	61
Şekil 4.10.	Püskürterek kaplama yöntemi ile ince film üretimi.....	62
Şekil 4.11.	Sol-jel yöntemiyle nanokompozit üretiminin şematik diyagramları.....	63
Şekil 4.12.	a) Boşluklu SnO ₂ nanokürelerin üretim şeması, b) nanokürenin TEM görüntüsü.....	68
Şekil 5.1.	KNT kağıt üretiminin şematik gösterimi.....	75
Şekil 5.2.	Membrandan sıyrılmış ÇDKNT kağıtlar (solda) ve serbest elektrot olarak kullanılmak üzere 16 mm çapında kesilmiş ÇDKNT kağıt altlıklar (sağda).....	75
Şekil 5.3.	CR2016 düğme tipi hücrenin bileşenleri.....	83
Şekil 5.4.	Elektrokimyasal empedans için a) Randles eşdeğer devresi ve b) empedans grafiği.....	85
Şekil 6.1.	Asetik asit, etilen glikol, SnO ₂ prekursor solü ve SnO ₂ FT-IR spektrumları.....	91

Şekil 6.2.	SnO ₂ jelinden elde edilen TG/DTA eğrileri.....	92
Şekil 6.3.	a) 6, b) 8, c) 10, d) 12 ve e) 14 mmol kalay içeren SnO ₂ nanotozlarının farklı sıcaklıklardaki XRD verileri.....	94
Şekil 6.4.	350 °C sıcaklıkta kalsine edilen 6-14 mmol SnO ₂ numunelerinin XRD sonuçları.....	98
Şekil 6.5.	6 mmol kalay içeren SnO ₂ nanotozlarının farklı sıcaklıklardaki FEG-SEM görüntüleri.....	99
Şekil 6.6.	8 mmol kalay içeren SnO ₂ nanotozlarının farklı sıcaklıklardaki FEG-SEM görüntüleri.....	102
Şekil 6.7.	10 mmol kalay içeren SnO ₂ nanotozlarının farklı sıcaklıklardaki FEG-SEM görüntüleri.....	104
Şekil 6.8.	12 mmol kalay içeren SnO ₂ nanotozlarının farklı sıcaklıklardaki FEG-SEM görüntüleri.....	107
Şekil 6.9.	14 mmol kalay içeren SnO ₂ nanotozlarının farklı sıcaklıklardaki FEG-SEM görüntüleri.....	109
Şekil 6.10.	350 °C'de kalsine edilen 6-14 mmol kalay içeren SnO ₂ numunelerinin FEG-SEM görüntüleri.....	112
Şekil 6.11.	(a-c) SnO ₂ partiküllerine ait farklı büyütmelede alınan HRTEM görüntüleri, (d) SnO ₂ nanoyapısının SAED paterni.....	114
Şekil 6.12.	300 °C sıcaklıklarda kalsine edilen SnO ₂ anot aktif nanopartiküllerin W-H metodu ile kristal boyutu ve gerilme analizi.....	116
Şekil 6.13.	350 °C sıcaklıklarda kalsine edilen SnO ₂ anot aktif nanopartiküllerin W-H metodu ile kristal boyutu ve gerilme analizi.....	117
Şekil 6.14.	400 °C sıcaklıklarda kalsine edilen SnO ₂ anot aktif nanopartiküllerin W-H metodu ile kristal boyutu ve gerilme analizi.....	118
Şekil 6.15.	450 °C sıcaklıklarda kalsine edilen SnO ₂ anot aktif nanopartiküllerin W-H metodu ile kristal boyutu ve gerilme analizi.....	119

Şekil 6.16.	500 °C sıcaklıklarda kalsine edilen SnO ₂ anot aktif nanopartiküllerin W-H metodu ile kristal boyutu ve gerilme analizi.....	120
Şekil 6.17.	550 °C sıcaklıklarda kalsine edilen SnO ₂ anot aktif nanopartiküllerin W-H metodu ile kristal boyutu ve gerilme analizi.....	121
Şekil 6.18.	6-14 mmol kalay içeren jellerden 300-550 °C sıcaklıklarda kalsine edilerek sentezlenen SnO ₂ anot aktif materyallerinin a) tane boyutu ve b) kafes gerilmesi grafikleri.....	122
Şekil 6.19.	Kafes gerilmeleri; a) Gerilme olmayan tanecik, b) düzenli malzeme gerilmesi, c) düzensiz gerilme.....	124
Şekil 6.20.	300 °C'de kalsine edilen nanoboyutlu SnO ₂ anot aktif maddelerin EDS spektrumları.....	127
Şekil 6.21.	a) 350-6 ve b) 350-14 anot numunelerinin 0,02 ve 2,5 V arasındaki galvanostatik şarj-deşarj eğrileri.....	131
Şekil 6.22.	a) 450-6 ve b) 450-14 anot numunelerinin 0,02 ve 2,5 V arasındaki galvanostatik şarj-deşarj eğrileri.....	132
Şekil 6.23.	a) 550-6 ve b) 550-14 anot numunelerinin 0,02 ve 2,5 V arasındaki galvanostatik şarj-deşarj eğrileri.....	133
Şekil 6.24.	SnO ₂ anotlarının elektrokimyasaldeşarj performansları.....	134
Şekil 6.25.	SnO ₂ -ÇDKNT nanokompozit anot aktif toz maddelerin FEG-SEM görüntüleri, a) SnO ₂ -ÇDKNT-350, b) SnO ₂ -ÇDKNT-450, c) SnO ₂ -ÇDKNT-550.....	136
Şekil 6.26.	SnO ₂ -ÇDKNT, SnO ₂ toz ve fonksiyonelleştirilmiş ÇDKNT FTIR spektrumları.....	138
Şekil 6.27.	350 °C'de kalsine edilerek sentezlenen SnO ₂ -ÇDKNT-350 anot aktif numunesinin EDS spektrumu.....	139
Şekil 6.28.	SnO ₂ -ÇDKNT nanokompozit toz anot aktif maddelerinin XRD difraktogramları.....	140
Şekil 6.29.	SnO ₂ -ÇDKNT nanokompozit toz aktif anot maddelerinin Williamson-Hall grafikleri.....	141

Şekil 6.30.	a) SnO ₂ -ÇDKNT-350, b) SnO ₂ -ÇDKNT-450, c) SnO ₂ -ÇDKNT-550 nanokompozit anot numunelerinin 0,2 ve 2,5 V galvanostatik şarj-deşarj eğrileri.....	143
Şekil 6.31.	SnO ₂ -ÇDKNT nanokompozit anot numunelerinin elektrokimyasaldeşarj performansları.....	144
Şekil 6.32.	ÇDKNT kağıt altlıkların (a) yüzeyden, (b) kesitten alınan FEG-SEM görüntüleri.....	145
Şekil 6.33.	a) 6, b) 8, c) 10, d) 12, e) 14 mmol kalay miktarına sahip sollar ile kaplanarak üretilen SnO ₂ -ÇDKNT nanokompozit film anotların aynı büyütmeye alınan FEG-SEM görüntüleri.....	146
Şekil 6.34.	a) 6-3000-1, b) 8-3000-1, c) 10-3000-1, d) 12-3000-1 ve e) 14-3000-1 SnO ₂ -ÇDKNT nanokompozit anot kesitlerinden alınan elementel haritalama.....	148
Şekil 6.35.	Farklı kalay miktarına sahip SnO ₂ -ÇDKNT nanokompozit filmlerinin XRD analizleri.....	149
Şekil 6.36.	SnO ₂ -ÇDKNT nanokompozit film anot numunelerinin Williamson-Hall grafikleri.....	150
Şekil 6.37.	2,0-0,01 V potansiyel aralığında 5 çevrim için 8-3000-1 SnO ₂ -ÇDKNT nanokompozit film elektrotun dönüşümlü voltamogramı, tarama hızı 0,1 mVs ⁻¹	152
Şekil 6.38.	SnO ₂ -ÇDKNT nanokompozit serbest anotların 0,2 ve 2,5 V aralığındaki galvanostatik voltaj profilleri; a) 6-3000-1, b) 8-3000-1, c) 10-3000-1, d) 12-3000-1, e) 14-3000-1.....	155
Şekil 6.39.	6-14 mmol kalay solü ile kaplanarak hazırlanan SnO ₂ -ÇDKNT kağıt nanokompozit film anotların 100 çevrim için elektrokimyasaldeşarj performansları.....	158
Şekil 6.40.	Farklı kalay miktarına sahip sollarla kaplanarak hazırlanan SnO ₂ -ÇDKNT nanokompozit serbest anotların 100 çevrim sonrası Nyquist eğrileri ve eşdeğer devresi.....	159
Şekil 6.41.	a) ÇDKNT kağıt, b) 1 kat (8-3000-1), c) 3 kat (8-3000-3), d) 5 kat (8-3000-5) ve e) 10 kat (8-3000-10) kaplama yapılan numunelerin aynı büyütmeye alınan FEG-SEM görüntüleri.....	162

Şekil 6.42.	SnO ₂ -ÇDKNT nanokompozit filminin a) 2 boyutlu, b) 3 boyutlu AFM görüntüsü ve c) yüzey analizi.....	163
Şekil 6.43.	a) 8-3000-1, b) 8-3000-3, c) 8-3000-5 ve d) 8-3000-10 SnO ₂ -ÇDKNT nanokompozit anot kesitlerinden alınan elementel haritalama.....	165
Şekil 6.44.	Farklı kaplama sayısına sahip SnO ₂ -ÇDKNT nanokompozit filmlerinin ve ÇDKNT kağıt altlığın XRD analizleri.....	166
Şekil 6.45.	Farklı kaplama sayısına sahip SnO ₂ -ÇDKNT nanokompozit serbest anotların Williamson-Hall grafikleri.....	167
Şekil 6.46.	8-3000-1 numunesi için 2,0-0,01 V potansiyel aralığında 0,1 mVs ⁻¹ tarama hızı ile 5 çevrim için alınan dönüşümlü voltamogramı.....	168
Şekil 6.47.	8-3000-5 numunesi için 2,0-0,01 V potansiyel aralığında 0,1 mVs ⁻¹ tarama hızı ile 5 çevrim için alınan dönüşümlü voltamogramı.....	169
Şekil 6.48.	SnO ₂ -ÇDKNT nanokompozit serbest anotların : 0,2 ve 2,5 V aralığındaki galvanostatik voltaj profilleri; a) 8-3000-1, b) 8-3000-3, c) 8-3000-5, d) 8-3000-10.....	171
Şekil 6.49.	SnO ₂ -ÇDKNT nanokompozit film serbest anotların sabit akımda elektrokimyasal deşarj performansları.....	174
Şekil 6.50.	8-3000-5 SnO ₂ -ÇDKNT nanokompozit serbest anodun 5 ve 100 çevrim sonrası Nyquist eğrileri ve eşdeğer devresi.....	175
Şekil 6.51.	8-3000-5 SnO ₂ -ÇDKNT nanokompozit anodun 100 çevrim sonrası SEM görüntüsü.....	176
Şekil 6.52.	1000 rpm hız ile kaplanarak hazırlanan SnO ₂ -ÇDKNT kağıt nanokompozit film yüzeyinin farklı bölgelerinden farklı büyütmeyle alınan FEG-SEM görüntüleri; a) 1 000 büyütme genel görüntü, b) 25 000, c) 100 000, ve d) 300 000 büyütme.....	178
Şekil 6.53.	a) 1000, b) 2000, c) 3000 ve d) 4000 rpm döndürme hızı ile kaplanan SnO ₂ -ÇDKNT kağıt nanokompozit filmlerin aynı büyütmeyle alınan FEG-SEM görüntüleri.....	179

Şekil 6.54.	1000 rpm hızla kaplanan SnO ₂ -ÇDKNT kompozit filminin a) SEM görüntüsü, b) 1 nolu bölgesinden ve c) 2 nolu bölgesinden EDS analizi.....	180
Şekil 6.55.	a) 8-1000-3, b) 8-2000-3, c) 8-3000-3 ve d) 8-4000-3 anot numuneleri için SnO ₂ -ÇDKNT nanokompozit filmlerin kesitinden alınan SEM görüntüsü ve C, Sn, O element haritaları..	181
Şekil 6.56.	8-3000-3 SnO ₂ -ÇDKNT nanokompozit film numunesinin a) düşük ve b) büyük büyütmede TEM fotoğrafı c) yüksek büyütmedeki TEM fotoğrafı ve örgü saçaklar.....	183
Şekil 6.57.	Saf ÇDKNT, katkısız SnO ₂ ve 1000, 2000, 3000, 4000 rpm hızla kaplanarak hazırlanan SnO ₂ -ÇDKNT kağıt nanokompozit film numunelerinin XRD analizi.....	184
Şekil 6.58.	Farklı döndürme hızları ile kaplanan SnO ₂ -ÇDKNT nanokompozit film anotların Williamson-Hall grafikleri.....	185
Şekil 6.59.	a) 1000, b) 2000, c) 3000 ve d) 4000 rpm hızla kaplanarak hazırlanan SnO ₂ -ÇDKNT kağıt nanokompozit filmlerin 0,2 ve 2,5 V arasındaki anodik performansları.....	187
Şekil 6.60.	1000, 2000, 3000, 4000 rpm hızla kaplanarak hazırlanan SnO ₂ -ÇDKNT kağıt nanokompozit film anotlarının elektrokimyasal deşarj performansları.....	189
Şekil 6.61.	Farklı döndürme hızları ile kaplanarak hazırlanan SnO ₂ -ÇDKNT nanokompozit elektrotların 100 çevrim sonundaki Nyquist eğrileri ve eşdeğer devre modeli.....	190
Şekil 6.62.	3000 rpm hızla kaplanarak hazırlanan 8-3000-3 serbest film anodun 100 çevrim elektrokimyasal şarj-deşarj testinden önce ve sonraki XRD analizi.....	192
Şekil 6.63.	3000 rpm hızla kaplanarak hazırlanan anot filminin a) elektrokimyasal test öncesi, b) 100 çevrim şarj-deşarj sonrası aynı büyütmede alınan SEM görüntüleri.....	194

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	Çeşitli şarj edilebilir piller ve özellikleri.....	5
Tablo 2.2.	Li iyon pillerin sağladığı avantaj ve dezavantajlar.....	9
Tablo 2.3.	Pil karakteristikleri.....	21
Tablo 3.1.	SnO ₂ 'in fiziksel özellikleri ve elektrokimyasal Li çevrim sonuçları.....	32
Tablo 5.1.	Sentezlenen solların kalay konsantrasyonu ve toz eldesi için uygulanan kalsinasyon sıcaklıkları.....	71
Tablo 5.2.	SnO ₂ -ÇDKNT nanokompozit serbest anot numunelerinin adı ve üretim parametreleri.....	74
Tablo 6.1.	6-14 mmol kalay içeren ve 300-550 °C sıcaklıklarda kalsine edilen SnO ₂ anot aktif materyallerinin tane boyutları ve kafes gerilmeleri.....	122
Tablo 6.2.	6-14 mmol kalay içeren jellerden hazırlanan ve 300-550 °C sıcaklıklarda kalsine edilen SnO ₂ anot aktif materyallerinin geometrik parametreleri.....	126
Tablo 6.3.	SnO ₂ -ÇDKNT nanokompozit toz aktif anot maddelerin tane boyutları, kafes gerilmeleri ve geometrik parametreleri.....	141
Tablo 6.4.	SnO ₂ -ÇDKNT nanokompozit film ile katkısız SnO ₂ tozlarına ait tane boyutu, kafes gerilmesi ve geometrik parametreleri.....	151
Tablo 6.5.	Serbest SnO ₂ -ÇDKNT kağıt nanokompozit anotların kapasite korunumu ve deşarj kapasitelerinin karşılaştırılması.....	157
Tablo 6.6.	SnO ₂ -ÇDKNT nanokompozit serbest anotların 100 çevrim sonrası Nyquist eğrilerine R(C(R(Q(R(C(RW)))))) devresinin uygulanmasından sonra hesaplanan parametreler.....	160
Tablo 6.7.	SnO ₂ -ÇDKNT nanokompozit film anotların tane boyutları, kafes gerilmeleri ve geometrik parametreleri.....	167

Tablo 6.8.	SnO ₂ -ÇDKNT nanokompozit film anotların deşarj kapasitelerinin karşılaştırılması.....	173
Tablo 6.9.	SnO ₂ -ÇDKNT nanokompozit anodun Nyquist eğrilerine R(C(R(Q(R(C(RW)))))) devresinin uygulanmasından sonra hesaplanan parametreler.....	176
Tablo 6.10.	Farklı döndürme hızı ile kaplanarak hazırlanan SnO ₂ -ÇDKNT nanokompozit film numunelerinin tane boyutu, kafes gerilmesi ve geometrik parametreleri.....	186
Tablo 6.11.	Serbest SnO ₂ -ÇDKNT kağıt nanokompozit anotların deşarj kapasitelerinin karşılaştırılması.....	190
Tablo 6.12.	SnO ₂ -ÇDKNT nanokompozit anotların 100 çevrim sonrası Nyquist eğrilerine R(C(R(Q(R(C(RW)))))) devresi uygulanarak hesaplanan empedans parametreleri.....	191
Tablo 6.13.	3000 rpm hızla kaplanarak hazırlanan serbest SnO ₂ -ÇDKNT nanokompozit anot filminin 100 çevrim test öncesi ve sonrası yapılan XRD analizinden (002) C düzlemi için elde edilen geometrik parametreler.....	193

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Nanoboyutlu Anot Aktif Materyalleri, SnO₂ Nanotozlar, SnO₂-ÇDKNT Nanokompozit Tozlar, Serbest SnO₂-ÇDKNT Nanokompozit Filmler, Lityum İyon Piller, Sol-jel Yöntemi.

Üstün performans ve enerji depolama karakteristiğine sahip olan lityum iyon piller uzun şarj-deşarj çevrim ömrü, hafıza etkisi göstermemesi, çevre dostu olması gibi sebeplerden ötürü cep telefonları, bilgisayar, dijital kamera gibi taşınabilir elektronik cihazlar için vazgeçilmez bir güç kaynağı haline gelmiştir. Lityum iyon piller hibrit ve elektrikli araçlar için de tercih edilebilecek güç kaynakları olarak görülmektedir. Yüksek kapasiteli pil elde etmek için Li iyon pillerde geleneksel olarak kullanılan grafit anot yerine alternatif anot malzemelerin üretimi ilgi çekici bir araştırma konusu olmuştur. Lityum iyon pillerde anot olarak kullanılan SnO₂ teorik lityum depolama kapasitesi ile en güven verici adaylardan biri olarak düşünülmektedir. SnO₂ anot üretiminde birçok yöntem kullanılabilir. Bu yöntemlerden sol-jel prosesi nanokompozit üretimi için kolay işleyiş basamakları, çözelti kimyasının esnekliği, düşük sıcaklık uygulamaları ve donanım masrafının az olması gibi avantajlar sunmaktadır.

Tez çalışması, sol-jel yöntemiyle SnO₂ toz ve SnO₂-ÇDKNT nanokompozit toz üretimi ile ÇDKNT kağıt altlıklar üzerine orijinal olarak döndürerek kaplama yoluyla hazırlanan ve serbest anot olarak kullanılan SnO₂-ÇDKNT nanokompozit film üretimi aşamalarından oluşmaktadır. Üretilen anot aktif nanomateryallerin x-ışını difraksiyonu (XRD) ile yapısal karakterizasyonu; taramalı elektron mikroskobu (SEM), atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile morfolojik karakterizasyonu yapılmıştır. Üretilen anotların elektrokimyasal analizleri ise dönüşümlü voltametri (CV), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve pil test cihazı kullanılarak yapılmıştır. Dizayn edilen CR2016 tipi hücrelerde anot elektrotların şarj-deşarj kabiliyeti, spesifik kapasitesi ve kapasite korunumu gibi parametreleri incelenmiştir.

Bu çalışmada, SnO₂ anot yapısında Li interkalasyonu sırasında yaklaşık % 300 oranında oluşan hacim artışı sebebiyle meydana gelen parçalanma ve dağılmanın önüne geçmek için mekanik destek olarak ÇDKNT kağıt kullanılmıştır. ÇDKNT kağıt altlıklar üzerine sol-jel döndürerek kaplama yöntemiyle SnO₂-ÇDKNT nanokompozit film anotların hazırlanması ile ilgili olarak literatürde herhangi bir bilgiye rastlanmamıştır. İlk defa bu çalışmada kullanılan söz konusu yöntemle hazırlanan ÇDKNT ile takviye edilmiş SnO₂ anot materyallerinin sol-jel yöntemiyle üretimi için faydalı çıktılar elde edilmiştir. SnO₂-ÇDKNT nanokompozit film anotlar bu yöntemle üretilen diğer SnO₂ toz ve nanokompozit anotlara göre uzun çevrim ömrü ve yüksek kapasite sağlamıştır.

PRODUCTION OF SnO₂/MWCNT NANOCOMPOSITE ANODE FOR LITHIUM ION BATTERIES BY SOL-GEL METHOD

SUMMARY

Keywords: Nano-Sized Anode Active Materials, SnO₂ Nanopowders, SnO₂-MWCNT Nanocomposite Powders, Free-standing SnO₂-MWCNT Nanocomposite Films, Lithium Ion Batteries, Sol-gel Method.

Because of their outstanding performance and energy storage characteristics, lithium ion batteries have become very important power sources for portable electronics such as cell phones, notebook computers and digital cameras due to their long charge-discharge cycle life, no memory effect and environmentally friendly structure. Lithium ion batteries are considered as future power sources for hybrid and electric vehicles. For obtaining high capacity batteries, the manufacturing of alternative anode materials instead of traditionally used graphite anode for Li ion batteries has been an attractive research topic. SnO₂ anode which can be used in Li ion batteries with a high theoretical lithium storage capacity is considered to be one of the most reassuring candidates. Several methods can be used to produce SnO₂ anodes. Among these, sol-gel process offers a lot of advantages such as easy operation steps, the flexibility of solution chemistry, low temperature applications and low cost equipment for the production of nanocomposites.

This study consists of SnO₂ and SnO₂-MWCNT nanocomposite powder production steps and preparing free-standing SnO₂-MWCNT nanocomposite films. Structural characterization of produced anode active nanomaterials were performed by XRD and for morphological characterization scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM) and transmission electron microscopy (TEM) were used. Electrochemical analyses were applied using cyclic voltammetry (CV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and battery tester device. Charge-discharge capabilities, specific capacity and capacity retention parameters were investigated of the anode electrodes assembled in the type of CR2016 cells. In this work, to prevent disintegration and pulverization of SnO₂ anodes, MWCNT buckypapers were used as mechanical support because of volume expansion ($\approx 300\%$) of SnO₂ anode structure during Li intercalation process. To the best of our knowledge there is no any previous work in the literature associated with preparing of SnO₂-MWCNT nanocomposite film anodes on MWCNT buckypapers via sol-gel spin coating method. The results gave useful outcomes for the sol-gel production of SnO₂ anode materials reinforced with MWCNT. SnO₂-MWCNT nanocomposite film anodes provided long cycle life and high capacity compared with SnO₂ powder and nanocomposite anodes which were produced by this method.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Modern hayatın en önemli ihtiyaçlarından biri temiz ve çevreye duyarlı bir enerji kullanımının sağlanmasıdır. Fosil yakıtlara dayalı mevcut enerji ekonomisi bir dizi faktör yüzünden ciddi bir risk altındadır. Bu faktörlerden bazıları petrole olan talebin sürekli bir şekilde artması, yenilenemeyen kaynakların tükenmeye başlaması ve politik olarak istikrarsız olan petrol ülkelerine bağımlılıktır. Mevcut fosil yakıt enerjisinin endişe verici diğer bir yönü ise 30 yıl içerisinde sürekli artış gösteren CO₂ emisyonuyla ilgilidir. Havadaki CO₂ seviyesi 1975 ve 2005 yılları süresince neredeyse iki kat artmıştır. Bunun sonucunda ise iklim değişikliklerine sebep olan küresel sıcaklık artışı meydana gelmiştir. Bu olumsuz gidişat acilen enerji kaynaklarının yenilenmesini, yani temiz enerjinin şu an kullanılan miktardan çok daha fazla kullanılmasını gerektirmektedir. CO₂ sorunu ve büyük kentsel alanlarda oluşan hava kirliliği, içten yanmalı motorlu araçların sıfır emisyonlu yani elektrikli araçlarla değiştirilmesi ile çözülebilir ya da en azından tam hibrit elektrikli araçlar gibi kontrollü emisyonlu araçlarla veya fişli elektrikli araçlarla çözüme kavuşturulabilir. Lityum iyon piller hibrit ve fişli elektrikli araçlar için tercih edilebilecek güç kaynakları olarak görülmektedir [1].

Yüksek enerji yoğunluğuna ihtiyaç duyulan birçok uygulamada lityum iyon piller tercih edilmektedir. Bu pil türü özellikle cep telefonları, mini kameralar ve dizüstü bilgisayarlar gibi portatif elektronik ürünlerin gereksinim duyduğu enerji miktarını sınırlı bir zaman dilimi içerisinde başarılı bir şekilde karşılayabilmektedir. Bunun yanı sıra lityum iyon pillerin en önemli tercih nedenleri hafif olması, geniş kullanım alanına sahip olması ve daha uzun süre hizmet vermesi şeklinde belirtilebilir [2,3].

Yüksek kapasiteli pil üretimini sağlayabilmek amacıyla lityum iyon pillerde kullanılan malzemelerde büyük değişimler gözlenmiştir. Lityum iyon piller alanında yapılan çalışmalarda katot sistemleri üzerine yoğun bir ilgi olmasına rağmen anot

sistemleri oldukça zayıf kalmıştır. Üretilmekte olan Li iyon pillerde geleneksel olarak kullanılan grafit anot yerine alternatif anot malzemelerin üretimi ilgi çekici bir araştırma konusu olmuştur [4].

Lityum iyon pillerde yeni nesil elektrot materyallerinin gereksinimlerini karşılamak amacıyla kullanılan SnO₂ anot yüksek teorik lityum depolama kapasitesi ile en güven verici adaylardan biri olarak düşünülmektedir [5]. Özellikle, 782 mAhg⁻¹ gibi yüksek tersinir spesifik kapasitesinden dolayı alternatif anot materyali olarak büyük ilgi görmektedir. Fakat bu malzeme şarj-deşarj çevrimleri esnasında % 300 oranında büyük hacim genişlemesi göstermektedir. Bu hacim genişlemesini azaltarak elektrotların elektriksel iletkenliğini arttırmak için KNT ile SnO₂ kompozitinin oluşturulması en iyi yöntemlerden biridir [6,7]. Bu konuda çok çeşitli yöntemlerle birçok çalışma yapılmıştır. Bu yöntemlerden sol-jel tekniği SnO₂ nanopartikülleri ve SnO₂-KNT nanokompozitleri sentezlemek için en çok kullanılan yöntemlerden biridir [8,9]. Sol-jel metodu çok çeşitli ince filmlerin ve kaplamaların sentezi için birçok avantaj sunmakta ve hidroliz, polimerleşme, kurutma, yoğunlaşma gibi kimyasal ve fiziksel prosesleri içermektedir [10]. Ayrıca sol-jel prosesi nanokompozit üretimi için de kolay işleyiş basamakları, çözelti kimyasının esnekliği, düşük sıcaklık uygulamaları ve donanım masrafının az olması gibi avantajlar sunmaktadır [11]. Bu nedenlerden dolayı, sol-jel yöntemi ile nanoboyutlu SnO₂ toz ve SnO₂-ÇDKNT nanokompozit toz üretimi ile ÇDKNT kağıt altlıklar üzerine orijinal olarak döndürerek kaplama yoluyla hazırlanan ve serbest anot olarak kullanılan SnO₂-ÇDKNT nanokompozit film sentezi, karakterizasyonu ve ayrıca yüksek kapasite ve çevrim ömrüne sahip Li iyon pillerin üretimi bu çalışmanın ana konusunu oluşturmaktadır.

BÖLÜM 2. LİTYUM İYON PİLLER

Piller yükseltgenme indirgenme reaksiyonu vasıtasıyla aktif materyallerdeki kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çeviren ve bu enerjiyi depolamak amacıyla kullanılan hücrelerden oluşmaktadır [12]. Enerjiye ihtiyaç duyan birçok uygulama alanı için piller enerji kaynağı olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Çeşitli amaçlar için kullanılan piller şarj edilip edilmeme özelliğine göre temel olarak iki farklı gruba ayrılarak incelenmektedir. Bunlardan birincil (primer) piller şarj edilemeyen ve bir kere kullanılıp atılan pillerdir. İkinci grubu ise şarj edilebilir özelliğe sahip ikincil (sekonder) piller oluşturmaktadır [13].

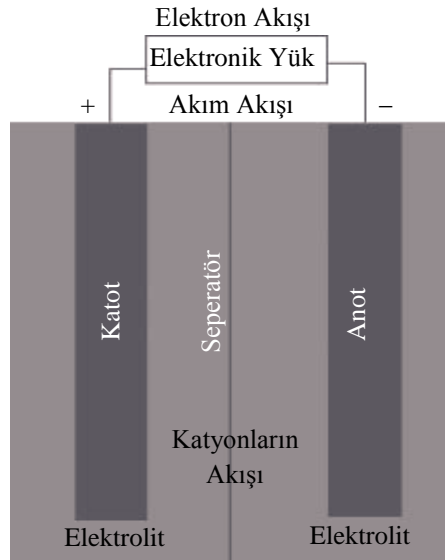
2.1. Birincil Piller

Kimyasal enerjiden elektrik enerjisi üreten birincil piller genellikle tek kullanımda yüksek enerji yoğunluğu gerektiren cihazlarda tercih edilmektedir. Çünkü pilde meydana gelen elektrokimyasal reaksiyon tersinir değildir ve tam deşarj sonrası pil tekrar kullanılamaz. Bu tür pillere primer pil denildiği gibi tersinmez pil de denir [14].

2.2. İkincil Piller

Şarj edilebilen piller olarak da bilinen bu tür pillerde elektrokimyasal reaksiyonlar tersinirdir. Deşarj sonrası pile akım yönünün tersi yönde dışarıdan elektrik akımının uygulanmasıyla pil tekrar şarj edilebilir. Bu tür piller deşarj esnasında kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine, şarj sırasında ise elektrik enerjisini kimyasal enerjiye dönüştürür. Her iki durumda da enerjinin bir kısmı pil içerisinde ısı enerjisine dönüşür. Çünkü elektrokimyasal enerji yarı düzenli bir formda olup ısı ve elektrik enerjisi arasında değişkenlik göstermektedir. Tam bir çevrimde pilin verimliliği yaklaşık olarak % 80-90 arasında değişkenlik gösterir [3,14].

Tipik bir elektrokimyasal hücrenin şematik yapısı Şekil 2.1’de verilmiştir [14]. Bu hücre indirgeyici elektrot olan anot, yükseltgeyici elektrot olan katot ve ikisi arasında iletkenliği sağlayan bir elektrolitten oluşmaktadır. Negatif elektrot da denilen anot dış devreye elektronları verir ve elektrokimyasal reaksiyon boyunca yükseltgenir. Pozitif elektrot katot dış devreden elektronları alır ve elektrokimyasal reaksiyon boyunca indirgenir. Pilde bulunan son bileşen elektrolit ise hücre içerisinde şarj ve deşarj sırasında ortama iyon sağlayarak iletkenliği gerçekleştirir [3]. Şekil 2.1’de görülen birbiri ile izole edilmiş pozitif ve negatif elektrot plakaları farklı iki terminale bağlanmıştır. Bu hücreler çok düşük elektrik potansiyellerinde enerji depolayabilirler. Tipik bir hücrenin kapasitesi amper-saat (Ah) ile tanımlanır. Amper-saat ise hücrenin bir saatte verebileceği amper anlamına gelmektedir [14].



Şekil 2.1. Tipik bir elektrokimyasal hücre

Ticarileşmiş olan ve günümüzde çok değişik alanlarda kullanılan çeşitli şarj edilebilir piller, bu pillerin elektrokimyasal özelliklerine bağlı olarak deşarj sırasındaki ortalama voltaj değerleri ve kapasite özellikleri Tablo 2.1’de verilmiştir [15,16].

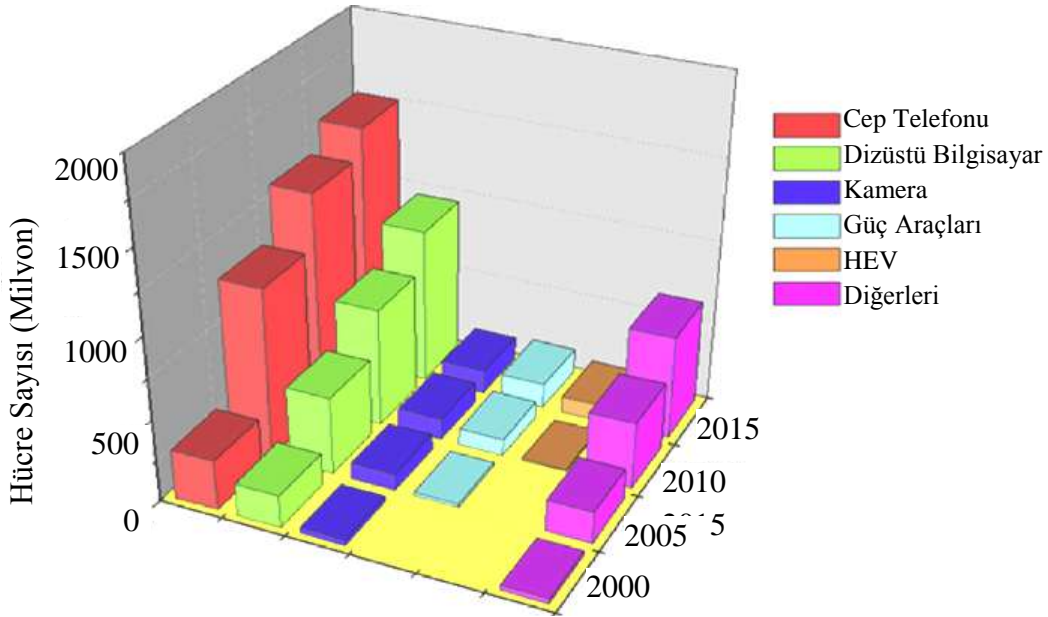
Tablo 2.1. Çeşitli şarj edilebilir piller ve özellikleri

Pil özelliği	PbO	Ni-Cd	Ni-MH	Li İyon	Li Polimer
Hücre voltajı (V)	2,0	1,2	1,2	3,4	3,0
Enerji yoğunluğu Wh.kg ⁻¹	40	50	70	125	200
Spesifik güç W.kg ⁻¹	180	150	250-1000	1800	1800-3000
Çevrim sayısı	500	1350	1350	1000	-
Enerji verimliliği	% 82,0	% 72,5	% 70,0	% 90,0	-
Kendiliğinden deşarj /Gün	% 1	% 5	% 2	% 1	-
Yıl ömrü	2,5-4		5-7	5-10	
Açıklama	En ucuz teknolojidir.	Hafıza etkisi gösterir.	Sıcaklığa duyarlıdır.	Emniyetli, metalik lityum içermez.	Metalik lityum içerir.

2.3. Şarj Edilebilir Lityum İyon Piller

Gelişen nanoteknoloji ve elektronik sistemler gittikçe daha minyatüre edilmiş cihazların ortaya çıkmasına yol açmıştır. Bu cihazların yüksek performanslı ve verimli çalışabilmesi için de yüksek verimliliğe sahip, uzun ömürlü, güvenli, hızlı şarj edilebilir enerji kaynaklarına ihtiyaç duyulmaktadır [17].

Yüksek hıza ve güce sahip olan cihazların küçültülmesi için kullanıcı talepleri arttıkça bu cihazların çalıştırılması için gerekli olan enerji için de yoğun çalışmalar sarf edilmeye başlanmıştır. Bunun yanı sıra hibrit otomobiller ve sıfır emisyon değerlerine sahip olan elektrikli araçları geliştirme çabaları da hem yüksek enerji hem de yüksek güç yoğunluğuna sahip şarj edilebilir enerji kaynaklarına ihtiyacı artırmıştır. Bu tür ihtiyaçların karşılanmasında lityum iyon pilleri üstün niteliklerinden dolayı günümüzde büyük önem taşımaktadır. Bu pil türü günümüzde özellikle cep telefonları, mini kameralar ve dizüstü bilgisayarlar gibi portatif elektronik ürünlerin gereksinim duyduğu enerji miktarını sınırlı bir zaman dilimi içerisinde başarılı bir şekilde karşılayabilmektedir [2]. Her yıl milyarlarca üretilen lityum iyon pillerin yıllara ve kullanım alanına göre dağılımı Şekil 2.2'de görülmektedir [1].



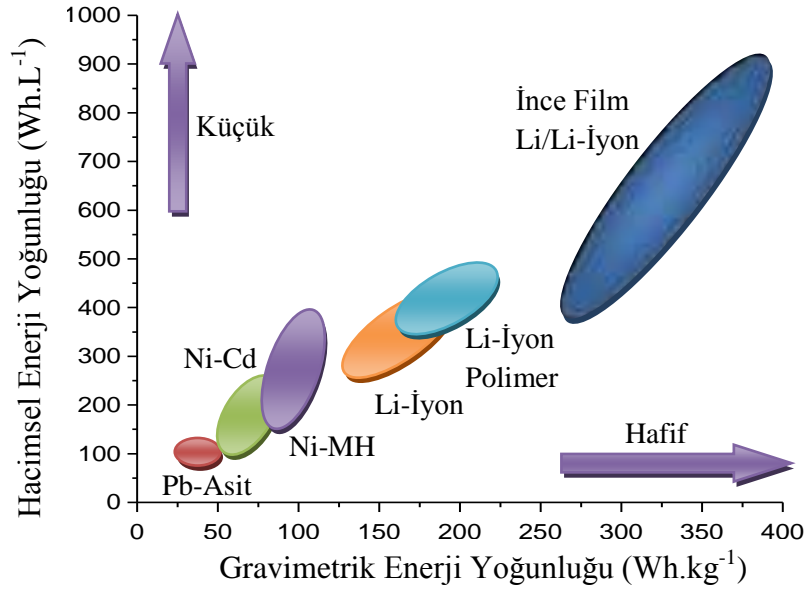
Şekil 2.2. Tüketici elektronik ve hibrit elektrikli araç (HEV) pazarında Li iyon pil ticaretinin gelişimi

İlk olarak Sony Energetic tarafından ticari olarak piyasaya sürülmüş olan lityum iyon piller halen ticari anlamda başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Japon firmaları günümüzde dünya pil pazarında bulunan pillerin % 90'ını karşılamaktadır. İlk yıllarda silindirik piller kullanılmasına rağmen günümüzde cep telefonlarının yaygınlaşmasıyla birlikte prizmatik ve kare şekilli piller pazarda yerini almaktadır [2,18].

Günümüzde özellikle lityum iyon pillerin geliştirilmesi üzerine çalışan birçok ticari firma ve devlet kurumu bulunmaktadır. Lityum iyon piller her ne kadar umut verici sistemler olsa da halen optimize edilmesi gereken birçok hususu da içermektedir. Bunlara örnek olarak, uzun dönemde pillerin hücre birimlerinin kararlılığını koruması, şarj ve deşarj esnasında ortaya çıkan ısının kontrolü, yüksek kalite ve düşük maliyet gibi hususlar verilebilir [2].

Lityum iyon pilleri diğer şarj edilebilir pil sistemleri ile karşılaştırıldığında en yüksek güce sahip olan sistemlerden biridir. Bunun yanı sıra lityum iyon pillerin en önemli tercih nedenleri hafif olması, geniş kullanım alanına sahip olması ve daha uzun süre hizmet vermesi şeklinde belirtilebilir [3].

Şekil 2.3 farklı türdeki ikincil pillerin enerji yoğunluklarını göstermektedir. Şekilden de anlaşılacağı gibi gerek hacim gerekse spesifik enerji yoğunluğu bazında en güçlü piller lityum iyon piller olmaktadır [2,19].



Şekil 2.3. Hacimsel ve spesifik enerji yoğunluklarına bağlı olarak pil türlerinin karşılaştırılması

Günümüzde lityum iyon pillerin enerji yoğunluğunu, çevrimsel ömrünü ve güvenilirliğini arttırmak için halen çalışmalar devam etmektedir. Ticari sektör olarak bakıldığında da üstün performanslarından dolayı neredeyse tüm pil ihtiyacı duyan elektronik gereçlerde lityum iyon pillerin tercih edildiği görülebilir [1].

Lityum; diğer metallerle karşılaştırıldığında en düşük yoğunluğa ($0,534 \text{ gcm}^{-3}$), en aktif elektrokimyasal potansiyele ($-3,04 \text{ V}$) ve ağırlık başına en yüksek enerji yoğunluğuna (3860 mAhg^{-1}) sahip bir metaldir. Bundan dolayı lityum yüksek enerji yoğunluğunun arandığı pil sistemleri için çok idealdir. Ancak lityum çok hafif bir metal olduğundan kimyasal olarak kararlı değildir ve bu nedenle lityum esaslı piller uygulamada dikkat gerektiren sistemlerdir [20]. Lityum pillerle ilgili ilk çalışma 1912 yılında G. N. Lewis tarafından yapılmıştır. Buna rağmen ilk ticari lityum birincil pilleri 1970'li yıllarda piyasaya sürülmüştür. Doldurulabilir lityum pillerle ilgili araştırma geliştirme çalışmaları 1980'li yıllarda hız kazanmış ancak güvenlik problemleri yapılan çalışmaları aksatmıştır. 1980'li yıllarda şarj edilebilir lityum pillerle ilgili yapılan araştırmalarda lityum elektrotun çevrim (dolma-boşalma) sayısı

artıkça termal kararlılığının azalarak termal bozulmaya uğradığı tespit edilmiştir. Lityum elektrotta meydana gelen bu değişme sonucu pil sıcaklığı hızlı bir şekilde lityumun erime noktasına (180 °C) ulaşmakta ve pilde şiddetli tepkimeler meydana gelmektedir. Nitekim cep telefonlarında kullanılmak üzere 1991 yılında üretilen lityum pillerinde gaz sıkışmasından dolayı kullanıcıya zarar veren ani patlamalar gerçekleşmiş ve bunların piyasadan geri çekilmesine neden olmuştur. Lityum pillerindeki bu problemi aşmaya yönelik çalışmalarda metalik lityum yerine yeni anot aktif maddeler (grafit, metalik alaşımlar ve içerme bileşikleri) geliştirilmiştir. Yeni geliştirilen anot aktif maddelerin enerji yoğunluğu metalik lityumdan düşük olsa da pillerde güvenlik problemi kalmamıştır [20,21].

2.3.1. Lityum iyon pilleri diğer pillerden ayıran özellikler

İlk olarak Sony tarafından, 1990'lı yılların başlarında ticari hale getirilen lityum iyon piller nikel kadmiyum (Ni-Cd) ve nikel-metal hidrür (Ni-MH) gibi nikel esaslı pillere nazaran daha hafiftir (lityum, standart koşullar altında en hafif katı elementtir). Bununla birlikte enerji yoğunluğu, kapasite ve güç bakımından daha üstün olduğu için, boyut ve uzun kullanım süresi açısından nikel esaslı pil teknolojilerinden daha avantajlıdır. Lityum iyon pillerin bir diğer önemli özelliği Ni-Cd pillerde görülen hafıza etkisinin görülmemesidir. Hafıza etkisi, Ni-Cd pillerin üst üste tam olarak boşalmadan şarj edilmesi sonucu pilin son şarj seviyesini hatırlaması, zaman içinde bu uygulamanın devam etmesi durumunda pilin ömrünün kısılması ve maksimum kapasitesini kaybetme özelliğidir. Lityum iyon pilleri şarj etmek için tamamen boşalmalarını beklemek veya tam olarak şarj etmek gerekmez (en azından kuramsal olarak). Ayrıca lityum iyon pillerin zamana bağlı olarak kendi kendine deşarj olma hızı da nikel esaslı teknolojilere göre hayli düşüktür [22,23]. Li iyon pillerin avantaj ve dezavantajları Tablo 2.2'deki gibi özetlenebilmektedir [13].

Tablo 2.2. Li iyon pillerin sağladığı avantaj ve dezavantajlar

Avantajlar	Dezavantajlar
Bakım gerektirmeyen kapalı hücreler	Başlangıç maliyeti
Uzun çevrim ömrü	Yüksek sıcaklıkta bozulma
Geniş sıcaklık çalışma aralığı	Koruyucu devreye ihtiyaç
Uzun raf ömrü	Aşırı deşarj durumunda kapasite kaybı ya da ısıl sızıntı
Kendi kendine deşarjın düşük olması	Darbe durumunda açılma ve olası ısıl sızıntı
Hızlı şarj kabiliyeti	Silindirik dizaynlarda Ni-Cd ya da Ni-MH'den daha düşük güç yoğunluğu
Yüksek hız ve güçte deşarj kabiliyeti	
Yüksek kulombik ve enerji etkinliği	
Yüksek spesifik enerji ve enerji yoğunluğu	
Hafıza etkisinin olmaması	

2.3.2. Yeni nesil lityum iyon pil teknolojileri

Mobil cihazlar ve dizüstü bilgisayarlar son yıllardaki baş döndürücü teknolojik gelişmelerle birlikte hayatın vazgeçilmez unsurlarından olmuştur. Gelişmekte olan elektrikli araç teknolojileri de çevre dostu teknolojiler olarak yakın gelecekte hayatımızda yer etmeye aday görünmektedir [1]. Bilim adamları ve araştırmacılar gün geçtikçe daha güçlü, daha hafif, daha hızlı elektronik cihazlar ve araçlar geliştirmektedir. Tüm bu gelişmelere karşın mevcut pil teknolojileri artan enerji ihtiyacını istenilen ölçüde karşılamaktan şimdilik uzak görünmektedir [24].

Hafifliklerinin yanı sıra enerji yoğunluğu, kapasite ve güç bakımından da nikel esaslı pillere göre üstün olan lityum iyon piller, özellikle mobil cihazların ve yüksek güç isteyen uygulamalarda (elektrikli el aletleri, elektrikli araçlar ve askeri uygulamalar gibi) vazgeçilmez enerji kaynağı olmuştur [25]. Buna karşın kapasitesinin ve kullanım ömrünün sınırlı olması ve toplam maliyeti, lityum iyon pil teknolojisinin en büyük dezavantajları arasındadır [13]. Bilim insanları ve araştırmacılar son zamanlarda yeni nesil lityum iyon pil teknolojileri geliştirmek için uğraşmaktadır. Araştırmalar çoğunlukla elektrotlar için farklı materyallerin kullanılması ve nanoteknolojiden yararlanılması üzerinde yoğunlaşmaktadır [26]. Günümüzde hemen hemen herkes mobil cihazların sağladığı kolaylıktan ve konfordan yararlanmaktadır. Daha hafif ve daha güçlü portatif cihazlar farklı ürün yelpazesiyile her yaştan ve her kesimden insanın beğenisine sunulmaktadır [27].

Çoğu zaman da ihtiyaç nedeniyle bir bakıma bağımlı hale gelen elektronik cihazların daha fazla kolaylık ve hareketlilik sağlamalarının önündeki belki de en

büyük engel, artan enerji ihtiyacına karşın pil teknolojilerinin henüz bu talebi maliyet sorunundan dolayı etkin bir şekilde karşılayamamasıdır. Nikel kadmiyum (Ni-Cd) ve nikel metal hidrür (Ni-MH) gibi nikel esaslı pil teknolojilerinin kullanım ömrü ile ilgili sorunun bir benzeri de lityum iyon pil teknolojileri için geçerlidir. Lityum iyon piller şarj edildikçe kapasitelerini yitirmeye başlar ve belirli bir şarj sayısına ulaşıldığında ise artık kullanılamaz olurlar. Ayrıca toplam şarj döngüsü arttıkça veya pil yaşlandıkça (üretim tarihinden itibaren piller yaşlanmaya başlar) iç dirençte artış olur. İç direncin artması ise hem pilin kullanım için sağladığı voltajın düşmesine ve bu nedenle maksimum akımın düşük seviyede olmasına, hem de kullanım süresinin azalmasına neden olmaktadır [28].

Lityum iyon pillerin hassas kimyasal yapılarını iyileştirmek ve özellikle elektrikli taşıt uygulamaları gibi dayanıklılığın ön planda olduğu yapılarda daha sık kullanım sağlanması açısından araştırma çalışmaları günümüzde oldukça yoğun bir şekilde devam etmektedir. Bu çalışmalar özellikle lityum iyon pillerin elektrot yapısında kullanılmak üzere alternatif materyallerin geliştirilmesi ve maliyet azalımı üzerine yoğunlaşmış durumdadır. Lityum iyon pillerin yapısında geleneksel olarak kullanılan grafit ve lityum kobalt oksit materyallerinin daha yüksek kapasiteli ve daha düşük maliyetli alternatifleri ile değiştirilmesi sıklıkla üzerinde durulan bir husustur. Lityum silisyum (Li-Si), lityum kalay (Li-Sn) vb. materyaller lityum esaslı pillerin yapısında kullanılmak üzere yaygın bir şekilde araştırılmaktadır. Yapılan araştırma ve geliştirme çalışmaları ile birlikte lityum iyon pil sistemlerinin gelecekte de öncül pil çeşitlerinden biri olacağı öngörülmektedir [1,27].

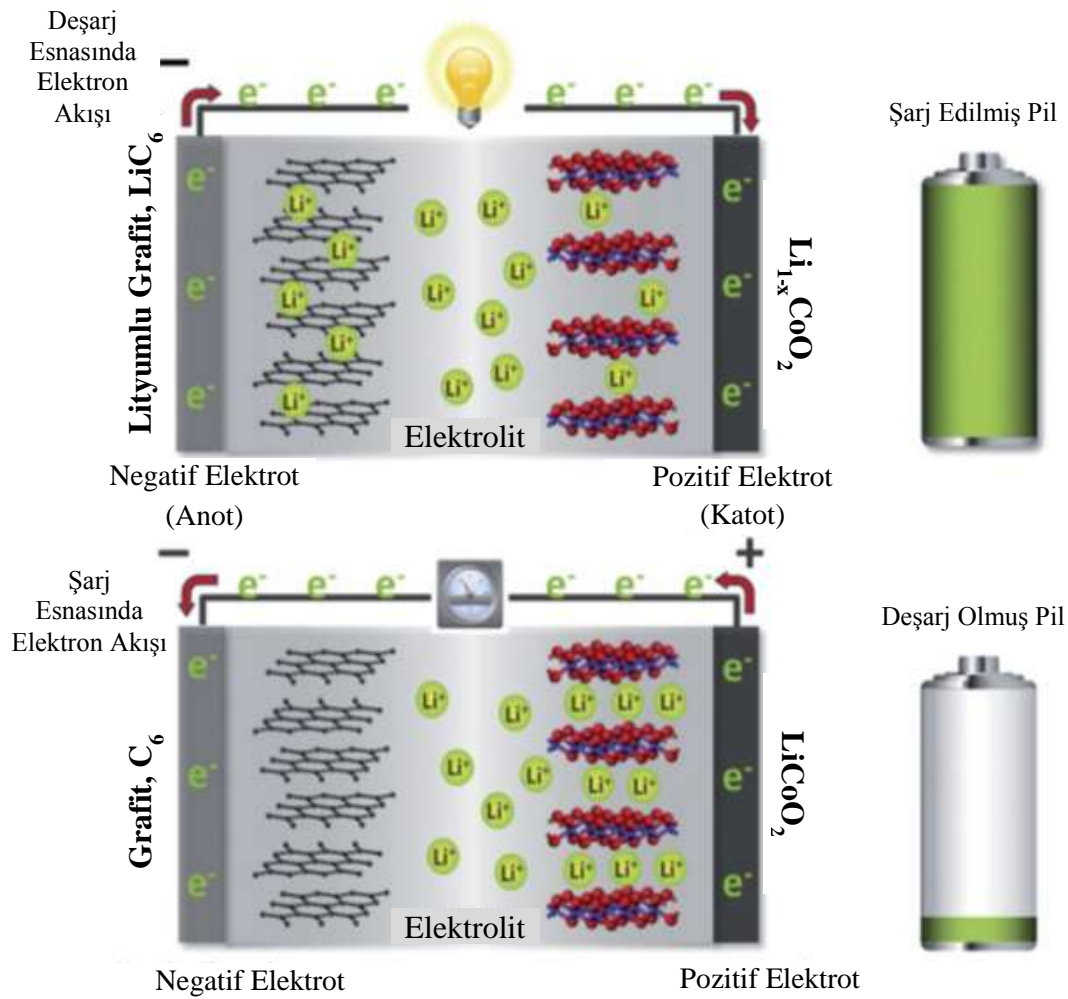
Lityum iyon piller % 100 e yakın enerji depolama verimliliğine ve diğer pil teknolojilerine kıyasla en yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir. Lityum iyon piller hafif bir yapıya, hücre başına yaklaşık 4 V'luk nispeten yüksek bir gerilim seviyesine ve 100-150 Wh.kg⁻¹'lık bir enerji seviyesine sahiptir [13].

2.3.3. Lityum iyon pillerin çalışma prensibi

Temel olarak elektrokimyasal hücreler kendiliğinden gelişen bir redoks reaksiyonunun ortaya çıkardığı enerjiden elektrik akımı üretebilen cihazlardır. Bir Li

iyon hücresindeki durum ise, lityum iyonlarının bir elektrottan diğerine elektrolit yoluyla geçmesi sırasında elektronların da eş zamanlı olarak bir dış devrede hareket etmeleri şeklinde açıklanabilir. Kimyasal dengeye ulaşamamış olan hücreler, elektrotlar arasındaki reaksiyonlar sonucunda, elektronların dış bir devreden geçmesini sağlar. Elektronların devreyi tamamlaması için gerekli olan enerji miktarı pozitif ve negatif elektrot arasındaki potansiyel farka bağlı olarak değişir. Bu nedenle, negatif elektrot potansiyelinin düşük ve pozitif elektrot potansiyelinin yüksek olması durumunda hücre içerisindeki voltaj farkı maksimize edilecektir. Pil hücrelerinde redoks prosesleri ya da yarı reaksiyonlar fiziksel biçimde iyonik olarak iletken ancak elektriksel olarak yalıtkan olan bir seperatör vasıtasıyla ayrılırlar. Hücrenin kapasitesi ise elektrotlar arasındaki potansiyel farkı ile belirlenir. İki yarı reaksiyonun standart elektrot potansiyelleri arasındaki $\Delta\varepsilon_0$ potansiyel farkı hücrenin voltajını verir. Lityum metali tek başına ele alındığında en yüksek negatif voltaja ($\Delta\varepsilon_0 = - 3,045 \text{ V}$) sahip metaldir ve buna karşılık en yüksek pozitif oksitlenme potansiyeli nedeni ile de negatif elektrotlar için en ideal adaydır [13,18].

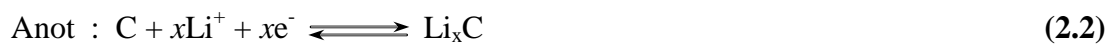
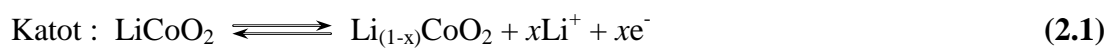
Temel olarak bir lityum iyon pili pozitif bir elektrot (katot), negatif bir elektrot (anot), çözülmüş tuzlar içeren bir elektrolitten (sıvı ya da katı) ve iki elektrotu birbirinden ayıran bir seperatörden meydana gelmektedir [14]. Lityum iyonları elektrotlar arasında sürekli olarak bir geliş ve gidiş sağlar. Şekil 2.4'de lityum iyon pillerinin temel çalışma prensibi görülmektedir. Şarj süreci boyunca lityum iyonları katottan ayrılarak elektrolit yoluyla seperatörden geçer ve anot malzemesi ile bileşik oluştururlar. Benzer şekilde katottan serbest hale geçen elektronlar ise dış bir devre yoluyla anot malzemesi tarafından tutulurlar. Bunun tam tersi durumunda ise deşarj işlemi meydana gelmektedir [29].



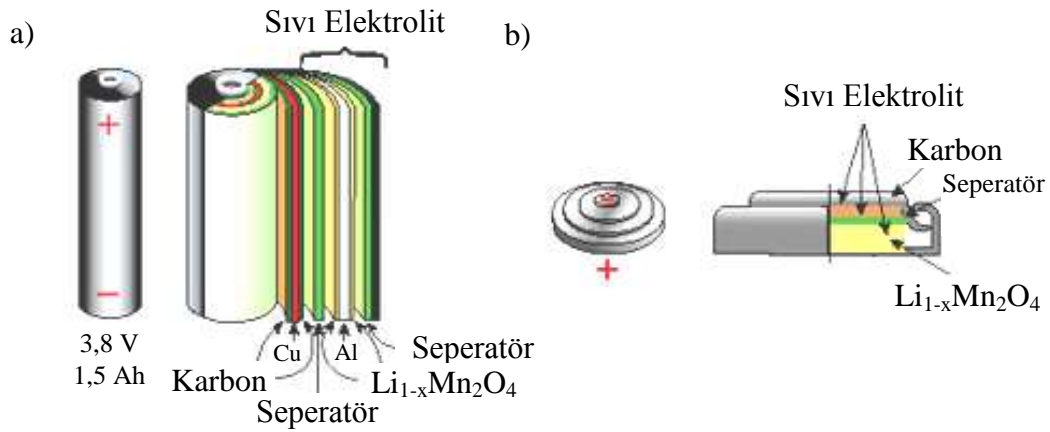
Şekil 2.4. Lityum iyon pillerin temel çalışma prensibi

Döngüler esnasında yüksek etkinlik ve uzun çevrim ömrü elde edebilmek için anotta bulunan lityum iyonlarının katot malzemesine herhangi bir zarar vermeden ya da kristal yapıda bir değişiklik gerçekleştirilmeden geçmesi oldukça önemli bir husustur. Bir lityum iyon pil sisteminin tasarımında yüksek bir kapasite elde edebilmek için doğru elektrot çiftlerinin ve elektrolitinin seçilmesi büyük önem taşır [30].

Katot olarak lityum kobalt oksit kullanılan tipik bir lityum iyon pil hücresinde şarj sırasında şu reaksiyonlar gerçekleşir [31].



Lityum iyon pil hücreleri nispeten basit bir yapıya ve işleyişe sahip olsalar da ömürleri ve performanslarının optimize edilmesiyle birlikte birtakım güvenlik kriterlerini sağlayabilmek amacıyla lityum iyon bataryalar özel bir dizayna sahiptir ve içlerinde özel elektrik devreleri barındırırlar. Günümüzde hemen hemen her üründe kullanılan lityum iyon bataryalar bu devrelere sahip akıllı bataryalardır [27]. Lityum iyon piline ait kısımlar Şekil 2.5’de gösterilmiştir [32].



Şekil 2.5. a) Silindirik, b) düğme şeklinde lityum iyon pili ve bileşenleri

Günümüzde gelinen noktada, özellikle 1990’dan bu yana, lityum iyon pillerde kullanılan malzemelerde büyük değişimler gözlenmiştir. Son yirmi yılda, lityum iyon pillerin katot malzemeleri teknolojik açıdan büyük evrimler geçirmiştir. Anot olarak ele alındığında ise bu tür pillerde halen grafit kullanılan en gözde malzemedir. Yüksek kapasiteli pil üretimini sağlayabilmek amacıyla, grafitten çok daha üstün niteliklere sahip ve bu tür pillerde kullanılan katot sistemleri ile uyumlu malzeme geliştirmek konusunda çalışmalar sürmektedir [33]. Genel olarak, Li iyon pillerde kullanılan anot, katot, elektrolit ile seperatör materyalleri ve bunların işlevi konusunda aşağıda kısaca bilgi verilmiştir.

2.3.3.1. Lityum iyon pillerde negatif elektrot

Yüksek kapasiteli Li iyon pil uygulamaları için lityum ile reaksiyona giren birçok metal bulunmaktadır. Ancak bu malzemelerin çevrim ömürleri oldukça zayıftır. Bunun nedeni ise lityum ile reaksiyonu sonrasında bu malzemelerin çözünmeye, parçalanmaya ve çatlamaya uğramalarıdır. Günümüzde ağırlıklı olarak, lityum iyon

pillerin anot malzemeleri konusunda yapılan çalışmalar “aktif-inaktif” kompozitler düşüncesi göz önüne alınarak gerçekleştirilmektedir. Bu tür malzemelerde istenilen temel özellik ise elektrokimyasal çevrim boyunca anot malzemesinin hacimsel olarak genişmesi sırasında herhangi bir hasarın ortaya çıkmasının engellenmesi şeklinde düşünülebilir [33].

Bu güne kadar, şarj edilebilir pillerde anot malzemesi olarak en yüksek elektronegatifliğe sahip (-3,04 V) ve en hafif üçüncü element ($6,94 \text{ g.mol}^{-1}$) olan lityum metalinin kullanımına yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir [29]. Anot elektrotu lityum olan ilk pil 1970’de üretilmiştir. Bu piller gerçekten de çok yüksek kapasite göstermiş ve kısa zaman içerisinde saat, hesap makinesi ve taşınabilir tıbbi cihazlarda kullanıma sunulmuştur [21].

Lityum iyon pillerle ilgili olarak ilk çalışmalar Exxon ve grubu tarafından gerçekleştirilmiştir. Geliştirmiş oldukları pilde pozitif elektrot olarak TiS_2 , negatif elektrot olarak ise lityum metal ve iletkenliği sağlayan elektrolit olarak da dioksalan içerisinde perklorat kullanılmıştır [14,34]. TiS_2 bileşiği çok kararlı bir yapıya sahip olup lityum ile kolaylıkla tersinir reaksiyonlar gerçekleştirebilmiştir. Ancak bu pilin kullanımı sonrası birçok problem ortaya çıkmıştır. Bunun temel nedeni ise lityum metal elektrotunun yüzeyinde büyüyen dendritik yapılar olmuştur. Bu yapıların oluşumu ise elektrolit ve lityum metalinin etkileşiminden kaynaklanmaktadır. Zamanla büyüyen dendritlerin seperatörü parçalayarak kısa devrelerin meydana gelmesine ve bu kısa devrelerin ise yangın ve hatta patlamalara neden olduğu gözlemlenmiştir. Bu tür problemlerin ortaya çıkışı ile araştırmalar farklı malzeme türlerine yönelmiş ve lityum metal yerine lityum alüminyum alaşımı üzerine yoğunlaşmıştır [34,35]. Kalay oksit ya da lityum alaşımlarının organik elektrolitler içerisinde elektrokimyasal tepkimeler gerçekleştirdiği literatürde yer almaktadır [35-36]. O zamandan günümüze kadar alternatif olarak birçok anot malzeme üretimi gerçekleştirilmiştir.

Lityum alaşımlarının enerji yoğunlukları, saf lityum metal ile karşılaştırıldığında iki ya da üç kat daha düşük hale gelmiştir. Bunun yanı sıra lityum metalinin alaşım matrisine girişi ya da çıkışında ortaya çıkan elektrokimyasal enerji de yetersiz

olmuştur. Bu ise alaşım anotlarının daha hızlı bir şekilde bütünlüğünün bozulmasına ve zamanla anotta çatlaklara ve parçalanmalara neden olmuştur. Buna bağlı olarak, anot malzemesi olarak lityum alaşımları kullanılan şarj edilebilir lityum iyon pillerin servis ömrü oldukça düşük değerler vermiştir [37,38]. Sonrasında yapılan çalışmalarda ise grafitin boyutsal olarak oldukça kararlı olduğu gözlemlenmiştir. Lityumun karbon yapısı içerisine girmesi ve LiC_6 bileşiğinin oluşması ile katmanlar arası mesafenin maksimum % 10 arttığı gözlemlenmiştir [39,40]. Bu nedenle grafit, lityum iyon pillerinde lityum metalinin ve alaşımlarının yerini alabilecek tek çözüm olarak kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra, daha ağır olan halojenürlerin yerini alabilecek olan oksitler gibi bir takım malzemelerin araştırmasında da başarılar elde edilmiştir [27,41]. Günümüz enerji ihtiyacını karşılamak amacıyla üretilmekte olan Li iyon pillerde geleneksel olarak kullanılan grafit anot yerine alternatif anot malzemelerin üretimi ilgi çekici bir araştırma konusu olmuştur.

Son yirmi beş yılda, lityum iyon piller alanında yapılan çalışmalarda katot sistemleri üzerine yoğun bir ilgi olmasına rağmen anot sistemleri oldukça zayıf kalmıştır. Günümüzde, ticarileşmiş olan lityum iyon pillerinin büyük bir kısmında anot malzemesi olarak grafit kullanılmaktadır. Grafitin özellikleri incelendiğinde ise yaklaşık olarak 372 mAhg^{-1} gravimetrik ve 837 AhL^{-1} 'lik bir hacimsel kapasiteye sahip olduğu görülmektedir [4].

Grafitin anot malzemesi olarak tercih edilmesinin yanı sıra bir takım metaller ile de anot malzemesi olarak çalışılmıştır. Bunun en temel nedeni ise grafitten çok daha yüksek kapasitelere sahip olmalarıdır. Özellikle silisyum ve antimon üzerinde yapılan çalışmalarda, her bir silisyum atomunun elektrokimyasal olarak 4,4 Li atomu ile birleşmesi sırasında 4199 mAhg^{-1} ve her bir antimon atomunun 3 Li atomu ile reaksiyonu sırasında 660 mAhg^{-1} lık bir enerjinin ortaya çıktığı görülmüştür. Bununla birlikte, bu anot malzemelerinde şarj ve deşarj esnasında büyük hacimsel değişimlerin meydana geldiği ve belirli bir çevrimden sonra da anotta çatlakların ve kırılmaların ortaya çıktığı gözlemlenmiştir [42,43].

Günümüzde yapılan anot malzemesi üretimi çalışmaları ise ağırlıklı olarak intermetalik nanokompozitler üzerinde yoğunlaşmaktadır. Özellikle kalay oksit esaslı

kompozitler üzerine yapılan çalışmalar bu stratejinin bir devamı olarak gösterilebilir. Amorf kalay esaslı kompozitlerden üretilen anot malzemeleri ilk olarak Fuji mühendisleri tarafından geliştirilmiştir [44].

Kalay oksit esaslı anot malzemelerinde Si ve Sb anotlar gibi şarj-deşarj çevrimleri esnasında pulverizasyon meydana gelmesinin yanı sıra partiküllerin aglomerasyonu yüzey-hacim oranı azalmakta ve bu yüzden de elektrokimyasal aktivite düşüş göstermektedir [44]. Bununla birlikte, kalay esaslı anotların çevrimleri esnasında kalay ile yapılan bileşiklerde tersinir olmayan ürünlerin de ortaya çıkmasından dolayı pilin ömründe, geçen zamanla birlikte, yaklaşık olarak % 55-60 arasında kayıplar meydana gelmiştir [45].

Anot malzemeler üzerine yapılan mevcut çalışmaların birçoğu inaktif bir altlık üzerine çok ince bir şekilde dağılmış aktif fazlar içeren yapılar üzerinde yoğunlaşmaktadır. Yapılan araştırmaların birçoğunda ise nanokristal olarak elde edilen aktif fazların kristalografik yapının kararlılığını koruduğu, yüksek oranda hacimsel değişimlerden anot malzemesinin etkilenmemesini sağladığı görülmüştür. Anot malzemeleri konusunda Dahn ve çalışma grubu Sn-Fe-C esaslı nanokompozit sistemleri ve Thackeray ve grubu ise Cu_6Sn_5 ile InSb sistemleri üzerinde detaylı çalışmalar gerçekleştirmiştir [46]. Benzer şekilde SnSb esaslı sistemler de araştırılmıştır. Bu sistemlerin birçoğu temel olarak kalay oksit esaslı cam kompozitlerinin bir nevi türevi şeklinde gerçekleştirilmiştir. Çok umut verici olsalar da gerek kapasite gerekse kullanım ömürleri konusunda halen bir takım problemler ortaya çıkarmaktadır.

Li iyon pillerin üretiminde kullanılmak üzere anot materyali hazırlanması ve karakterizasyonu alanında yapılan çalışmaların ışığında, ideal bir anot materyalinden beklenen özellikleri aşağıdaki gibi sıralamak mümkündür [27].

- Anot düşük atomik ya da formül ağırlığına, düşük yoğunluğa sahip olan formül başına oldukça fazla miktarda Li iyonu barındırabilen, çevrim kabiliyeti yüksek, kararlı ve tersinir gravimetrik ($mAhg^{-1}$) ve volumetrik ($mAhcm^{-3}$) kapasiteye sahip element veya bileşiklerden oluşmalıdır.

- Anot materyali mümkün olduğunca Li meteline yakın bir elektrokimyasal potansiyele sahip olmalıdır ve Li içeriğindeki değişimine bağlı olarak potansiyelde büyük değişimler göstermemelidir.
- Anot materyali elektrolit çözücülerinde çözünmemeli ve elektrolit tuzu ve çözücülerıyla kimyasal reaksiyon vermemelidir. EC bazlı çözücülerle yapılan çalışmalar koruyucu bir film olan katı elektrolit arayüzeyinin (SEI) ilk birkaç deşarj-şarj reaksiyonu sırasında anot malzemesi partiküllerinin dış yüzeyinde oluştuğunu göstermektedir. Katı elektrolit arayüzeyi EC ile Li arasındaki kimyasal reaksiyon sonucu oluşmaktadır. SEI çözücü fazlasının Li ile birlikte interkalasyonunu engellemekte, iyi bir Li iyon iletkeni olarak rol almakta ve Li çevrimini kolaylaştırmaktadır. Elektrolit çözücülerıyla direkt temas ettiği için kuvvetli indirgen özelliği kazanan ve bu yüzden istenmeyen yan reaksiyonları önleyen SEI daha ileri aşamalarda Li interkalasyonuna uğramış anodu korumaktadır.
- Akımın hızlanması ve aktif materyaldeki Li iyonlarının hareketi için elektrot küçük bir iç dirence (empedansa) sahip olmalıdır. Bunun sonucu olarak, ideal bir anot iyi elektronik ve Li iyonik iletkenliği (karışık iletkenlik) sağlamalıdır.
- Ucuz ve çevreye dost olmalıdır [27].

2.3.3.2. Lityum iyon pillerde pozitif elektrot

Sekonder pillerde katot aktif maddesi olarak LiMO_2 (M : Co, Ni, Mn, V gibi) yapısında oksitler kullanılmaktadır. Birçok çalışma grubu Li_xMO_2 ailesine ait bir takım katot malzemesi üretimini gerçekleştirmiştir [47-50].

İlk başarılı Li iyon pil yapımı karbon anot ve lityum pil pazarına hükmeden LiCoO_2 katot kullanılarak SONY tarafından gerçekleştirilmiştir. Pozitif elektrot aktif maddesi olarak LiCoO_2 'in kullanımı; kolay hazırlanması, yüksek çalışma voltajı, deşarj sırasında çalışma voltajında fazla değişme göstermemesi, yüksek kapasitesi, uzun çevrim ömrü ve kimyasal kararlılık özelliklerinden dolayı diğer maddelere göre daha yaygındır [34].

Kobaltın doğada fazla bulunmaması ve pahalı bir metal olması dolayısıyla üstün özelliklerine rağmen LiCoO_2 malzemenin büyük çaplı endüstri uygulamalarında kullanılması ekonomik olmamaktadır [34]. Bu nedenle, Co yerine benzer özellikler gösteren Ni ve Mn kullanılmaktadır. Örneğin, LiNiO_2 'in etkin kapasite yoğunluğu LiCoO_2 'den yaklaşık % 20 daha fazladır. Ancak ucuz olmaması ve elektrolitin bozunmasına neden olması ticari kullanımlarında sorunlar çıkarmaktadır. Ayrıca şarj ve deşarj esnasında LiNiO_2 'nin kristal yapısında oluşan kırılmalar kapasite düşüşlerine sebep olmaktadır. LiNiO_2 'nin katot aktif maddesi olarak kullanılmamasının diğer nedeni ise sentezinin zor olmasıdır. Aynı şekilde LiMn_2O_4 de Li iyon pillerde katot aktif maddesi olarak kullanılmaktadır. Ancak yüksek çalışma voltajı, kararlılığı ve ucuz olmasına rağmen çevrim ömrü kısa olduğundan çok tercih edilmemektedir [34,51].

Bir katot aktif malzemesinden beklenen özellikler lityum ile reaksiyonunda yüksek serbest enerji gerektirmesi, büyük miktarlarda lityum içerebilmesi, yapısı değişmeden lityumu tersinir şekilde içermesi, iyi elektronik iletkenlik göstermesi, yüksek lityum iyon difüzyonuna sahip olması, elektrolitte çözünmemesi, pahalı olmayan reaktiflerle hazırlanması ve düşük maliyetli sentez şartları şeklinde sıralanabilir [13].

2.3.3.3. Lityum iyon pillerde elektrolit

Elektrolit genellikle iyonik iletkenliği sağlamak amacıyla kullanılan çözünmüş tuz, asit, alkali ile birlikte su ve diğer çözücüler gibi sıvıdan ibarettir. Bazı pillerde ise hücre çalışma sıcaklığında iletken olan katı elektrolitler kullanılır [13]. 1990'lardan sonra Sony firması tarafından üretilen ticari Li iyon pillerde Li iyon iletkenliğine sahip susuz ortam elektrolit olarak kullanılmıştır. Yani elektrolit Li tuzunun bir çözeltilisinden oluşabilir, özellikle etilen karbonat (EC) ve dietil karbonat (DEC) ya da dimetil karbonat (DMC) karışımında çözünmüş LiPF_6 tuz çözeltisi kullanılmaktadır. Ayrıca elektrolit immobilize edilmiş jel polimer formunda da olabilir. Bu durumda elektrolit bir kopolimer olan poli(viniliden florür-ko-hekzafloropropilen) (PVDF-HPF) karışımı içermektedir [27].

Günümüzde yapılan ikincil pil çalışmalarında elektrolit olarak LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 tuzlarını içeren çözeltiler kullanılmaktadır. En çok kullanılan çözücüler karbonatlar (propilen karbonat, dietil karbonat, etil karbonat), esterler ve alkollerdir [13].

2.3.3.4. Lityum iyon pillerde ayırıcılar

Li iyon pillerde ayırıcılar (seperatör) anot ile katodun birbirine temas etmesini engellemek ve kütle transferinin istenilen şekilde olmasını sağlamak amacıyla kullanılmaktadır. Sıvı elektrolit içeren pillerde seperatör önemli bir bileşendir ve serbest iyon geçişine izin verip elektron akışına karşı yalıtkan olmasının yanında elektrotların fiziksel temasını önlemek için pozitif elektrot ve negatif elektrot arasında bulunmaktadır [52].

Seperatörler elektrolit ve elektrot materyallerine karşı kimyasal ve elektrokimyasal olarak stabil olmalı ve mekanik olarak pilin kurulumu esnasında yüksek basınca (gerilime) karşı dayanabilecek güçte olmalıdır. Yapısal olarak seperatör yüksek iyonik iletkenlik sağlanabilmesi amacıyla sıvı elektroliti absorbe edebilmesi için yeterli poroziteye sahip olmalıdır. Ayırıcı olarak gözenekli polimer tabakaları (olefinler, propilen) kullanılmaktadır [13,52].

2.4. Lityum İyon Piller ve Nanoteknoloji

İlk nesil lityum iyon pillerin elektrot malzemeleri ağırlıklı olarak milimetre boyutlarında tane boyutuna sahip ve sıkıştırılmış tozlardan oluşmaktaydı. Bu nedenle üretilen piller her ne kadar yüksek enerji yoğunluklarına sahip olsa da, düşük şarj ve deşarj kapasitelerinden dolayı nispeten düşük enerjili cihazların çalıştırılmasında kullanılabilmekteydi. Yüksek kapasiteye sahip lityum iyon pil elektrotların tasarımları üzerinde yaratıcı olunsa da, lityum iyonlarının difüzyonu (yaklaşık olarak $10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$) tasarımları büyük oranda sınırlamaktadır. Difüzyon değerindeki bu sınırlama ise lityum ile bileşik yapma oranını düşürmekte ve buna bağlı olarak da şarj/deşarj değerleri azalmaktadır. Bununla birlikte, lityum iyon pillerin şarj/deşarj oranlarındaki nisbi bir artış bile yeni nesil elektronik cihazların verimli bir şekilde kullanılmasını sağlayacaktır. Her ne kadar nanoteknolojiler lityum iyon piller

konusunda her derde deva olamaları da, lityum iyon pillerde ortaya koydukları avantajları şu şekilde sıralanabilir [53].

- Mikron boyutlu elektrot malzemelerinde meydana gelmeyen çeşitli reaksiyonların nanoboyutlu malzemelerde kolaylıkla gerçekleşebilmesi (Örneğin, mezoporlu β - MnO_2 'in rutil yapısına zarar vermeden lityum ile tersinir reaksiyonlar göstermesi).
- Küçülen tane boyutuna bağlı olarak taneler arasında lityum iyonlarının geçişinin artması sağlanır. Difüzyon için karakteristik zaman sabiti $t = L^2/D$ eşitliği ile hesaplanabilir ve L difüzyon mesafesini ve D ise difüzyon sabitini göstermektedir. Formülden de anlaşılacağı üzere difüzyon süresi difüzyon mesafesinin karesiyle doğru orantılıdır.
- Partikül içerisindeki elektronların taşınması da tane boyutunun küçülmesi ile artar.
- Geniş yüzey alanına bağlı olarak elektrolit ile temas yüzey alanı daha da artar ve buna bağlı olarak ara yüzeyde daha yüksek bir lityum iyon akışı gerçekleşir.
- Tane boyutunun küçülmesi ile elektrotların kimyasal potansiyellerinde de gelişmeler gözlenir.
- Katı çözeltilerin olduğu bileşim aralığı nanoboyutlu tanecikler için daha ayrıntılıdır ve lityum ile bileşik yapmanın bir sonucu olarak ortaya çıkan gerilmelere karşı gösterilen direnç daha yüksektir [53].

2.5. Pil Performansının Değerlendirilmesi

Pratikte kullanılan bir pil arzu edilen akım ya da voltaj değerleri için birbirlerine paralel ya da seri olarak bağlanmış çeşitli hücrelerden meydana gelmektedir. Örneğin, pilin kullanıldığı cihazda hem yüksek voltaj değerleri hem de yüksek amper değerleri için birbirine seri olarak bağlanmış çok sayıda pil olmalıdır. Pillerin kullanım esnasındaki doluluk oranları ise ortalama voltaj değerlerine göre hesaplanır. Pilin şarj ve deşarj oranları da amper-saat kapasite değeri göz önüne alınarak

belirlenir. Herhangi bir zamanda pilin “şarj durumu” ise aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanabilir [54,55].

$$\text{Şarj durumu} = \frac{\text{Pilde kalan Ah kapasitesi}}{\text{Oranlanmış Ah kapasitesi}} \quad (2.3)$$

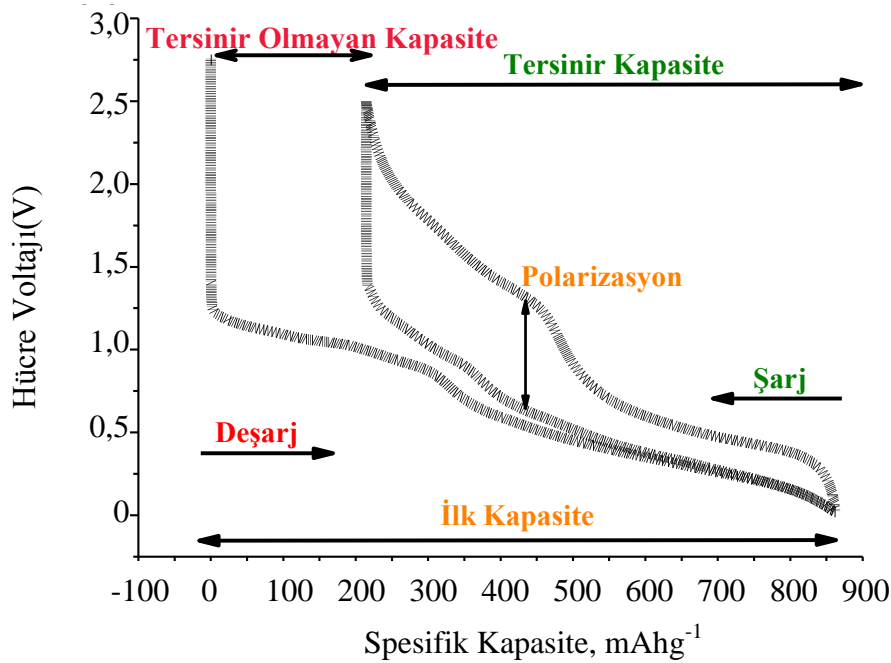
Amaçların değişkenliğine ve farklı taleplere bağlı olarak tek bir pil sistemi her uygulama için uygun değildir. Örneğin, tek tip bir pil hem sabit ve düşük enerji tüketen bir saat için hem de yüksek akım ve voltaj yoğunluğu gerektiren bir hibrit araç için uygun değildir. Benzer şekilde farklı ihtiyaçlara göre değişen enerji taleplerine bağlı olarak, günümüz pil pazarında birbirinden farklı niteliklere sahip olan pil çeşitleri ortaya çıkmıştır. Buna bağlı olarak, daha uzun ömürlü ve daha yüksek enerji kapasitesine sahip pillerin üretimi için bilimsel çalışmalar halen hızlı bir şekilde devam etmektedir. Şarj edilebilir pillerin değerlendirilmesinde birçok parametre kullanılmakta olup Tablo 2.3’de bir kısım özellikler tanımlanmıştır [14]. Bu karakteristiklerden özellikle pil potansiyeli, deşarj/şarj grafiği, kapasite, enerji yoğunluğu, kulombik etkinlik ve çevrim ömrü olmak üzere altı temel ölçüt göz önünde bulundurulmalıdır.

Tablo 2.3. Pil karakteristikleri

Pil özellikleri	Tanım	Birim
Açık devre voltajı	Sıfır akımda şarjlı durumda iken maksimum voltaj	Volt (V)
Akım	Maksimum akım kütle transfer sınırlarıyla belirlenirken düşük akım aktivasyon kayıplarıyla karakterize edilir.	Amper (A)
Enerji yoğunluğu	Hücre ağırlığının her birim hacminden elde edilebilir enerji	Litre başına Watt-saat (WhL ⁻¹)
Spesifik enerji yoğunluğu	Hücrenin her birim ağırlığından elde edilebilir enerji (bazen aktif elektrot materyalinin her birim ağırlığı)	Kilogram başına Watt-saat (Whkg ⁻¹)
Güç yoğunluğu	Hücrenin her birim ağırlığından elde edilebilir güç	Kilogram başına Watt (Wkg ⁻¹)
Kapasite	Pilin teorik kapasitesi elektrokimyasal reaksiyonun kapsadığı elektrik miktarı	Gram başına amper-saat (Ahg ⁻¹)
Raf ömrü	Pilin kapasitesi % 80 azalana kadar inaktif olarak depolanma süresi	Yıl
Servis ömrü	Farklı yük ve sıcaklıklarda pilin kullanılma süresi	Saat (genellikle Akg ⁻¹ ve AL ⁻¹ için standartlaştırılır)
Çevrim ömrü	Pil kapasitesi % 80 kayıp olana kadar şarj-deşarj çevrim sayısı	Çevrim sayısı

Bir pilin değerlendirilmesinde kullanılan ilk ölçüt kullanılan elektrolit sınırları içerisinde en üst düzeye çıkarılması gereken iki elektrot arasındaki potansiyel farkıdır. Örneğin, ticari olarak kullanılmakta olan LiCoO_2 katot malzemesi lityum metalinin anot olarak kullanılması durumunda yaklaşık olarak 4 V'luk bir potansiyel değeri verir [56]. Yüksek voltaj değerine bağlı olarak hücrenin elektriksel gücü de ($P=IxV$) maksimum değere ulaşır. Bir pil hücresinin güç yoğunluğu W.kg^{-1} olarak değerlendirilir.

Pil performansının ölçülmesinde kullanılan diğer bir araç ise karakteristik deşarj/şarj eğrileridir. Şekil 2.6'da benzeri bir pilin voltaj-kapasite eğrisi görülmektedir. Voltaj-kapasite eğrisinin çiziminde tüm hücre kapasitesi için sabit bir voltaj değeri kullanılır. Böylelikle hücrenin voltajı sıfıra düştüğü zaman sahip olunan tüm enerji harcanmış olur. Hücrenin deşarj edildiği hızın da büyük önemi bulunmaktadır. "C" deşarj oranı hücrenin tamamen deşarj edilmesi için gerekli olan süre ile ters orantılıdır. Örneğin, C/20, 20 saatlik bir zaman dilimi içerisinde hücrenin tamamen deşarj edilmesi anlamına gelir. Belirli bir malzeme için artan deşarj hızı hücrenin elde edilebilir kapasitesini düşürebilir. Bunun nedeni ise reaksiyon kinetiklerinin özellikle çok yüksek akım değerlerinde meydana gelmemesinden kaynaklanmaktadır. Şekil 2.6'da görülebileceği gibi ilk deşarj sonrası kapasitede görünür bir düşüş gerçekleşmiştir. Özellikle anot malzemeleri için gerçekleşen reaksiyonların kinetiklerinin yüksek akım miktarlarına hızlı bir şekilde cevap verememesinden dolayı artan deşarj oranları mevcut hücrenin kapasitesini önemli oranda düşürebilir [2,13].



Şekil 2.6. Elektrokimyasal hücrenin başlangıç, tersinir olmayan ve tersinir kapasitelerini gösteren tipik bir voltaj grafiği

Bir pil hücreninin spesifik enerjisi ve enerji yoğunluğu watt-saat şeklinde gösterilir ve sırası ile birim kütle ve hacim esas alınarak hesaplanır. Bu kriterlerin her ikisi de yüksek enerji yoğunluğu açısından en yüksek değerde olmalıdır. Pil içerisindeki tek bir elektrot malzemesi performans açısından değerlendirilirken, spesifik kapasite (Ahkg^{-1}) ya da hacimsel kapasite (AhL^{-1}) mutlaka belirlenmelidir. Spesifik enerji ve enerji yoğunluğu gibi değerler ya katot ya da anot malzemesine ait değerler olup, pilin bütünü için kesin bir bilgi vermekte kullanılamazlar. Bunun yanı sıra hücrenin ortalama voltajı ile spesifik kapasitesinin ya da hacimsel kapasitesinin çarpılması ile de pilin bütünü hakkında yorum yapılabilecek değerlere ulaşılabılır. Günümüzde lityum iyon pillerin en yaygın ve en basit şekli ile tanımlanan değerleri bu kıstas esas alınarak hesaplanmaktadır [2,15].

Bir hücrenin kulombik etkinliğinin (q_{Ah}) ölçülmesi yoluyla pil hücresi içerisindeki elektrokimyasal enerji dönüşümünün verimliliği belirlenmiş olur. Kulombik etkinlik ölçümü kulomb ya da akım-zaman birimleri ile eşitlik (2.4) kullanılarak belirlenebilir [2,57].

$$q_{Ah} = \frac{Q_{deşarj}}{Q_{şarj}} \quad (2.4)$$

Bir pil hücrenin yeniden şarj edilme değerini ifade eden $Q_{şarj}$ her zaman içindeşarj sırasında ortaya çıkan $Q_{deşarj}$ değerinden yüksektir. Bunun yanı sıra şarj durumundaki voltaj değerleri dedeşarja oranla hücrenin iç direncinden ve elektrokimyasal reaksiyonları tersine çevirmek için gerekli olan aşırı potansiyelden dolayı yüksektir. Deşarj/şarj eğrilerinde bu durumu polarizasyon ya da histerisiz adı altında görmek mümkündür. Ni-Cd şarj edilebilir pillerinin kulombik etkinlikleri yaklaşık olarak % 70-90 iken lityum iyon pillerde bu verim % 100'dür.

Bir pilin pazarda satılabilmesi aynı zamanda çevrim ömrünün yüksek olması ile de ilgilidir. Hem ekonomik hem de ekolojik değerler göz önüne alındığında pilin uzun bir çevrim ömrüne sahip olması önemli şartlardan bir tanesidir. Şarj edilebilme, yani çevrim sayısı tersinir kapasitenin belirli bir alt limit altına düşmeden kaç defa şarj edilebileceğini gösterir. Genelde şarj edilebilme alt limiti ilk kapasitenin yaklaşık olarak % 80'idir ve hücrenin tamamen bittiği anlamına gelir. Farklı hücreler için çevrim ömrünü hesaplamada, akım yoğunluğu vedeşarj yoğunluğunun düzgün bir karşılaştırma için aynı olması gerekmektedir [30].

BÖLÜM 3. SnO₂ ANOTLAR VE ÜRETİM YÖNTEMLERİ

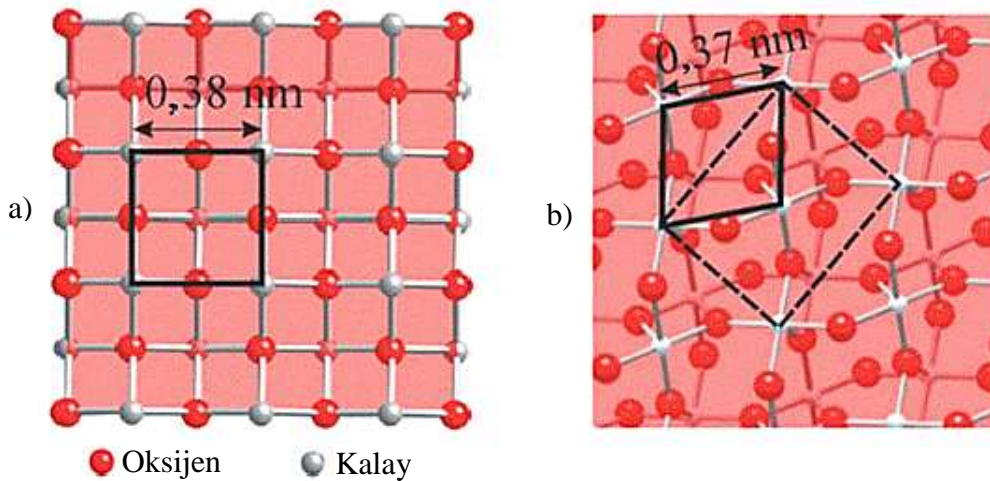
Önemli ticari gelişmeler sağlayan anot materyallerinden biri olan kalay dioksit şeffaf yarı iletken bir malzemedir. Geniş kullanım alanına sahip olmasının en önemli nedenleri arasında hem yüksek optik geçirgenliğe sahip olması hem de yüksek elektriksel iletkenlik göstermesi bulunmaktadır. Ayrıca, kimyasal ve mekaniksel stabilitesinden dolayı SnO₂ en yaygın kullanılan yarıiletken oksitlerden biridir [58]. Özellikle kalay dioksit ince filmlerin kullanım alanı oldukça geniştir. Kalay dioksit ince bir film tabakası olarak kaplandığında yaklaşık % 95 oranında yüksek şeffaflık göstermektedir [59]. Örneğin; doplanmış ve doplanmamış kalay dioksit ile elde edilen iletken filmler güneş pillerinde şeffaf elektrot olarak kullanılmaktadır [60-62]. Ayrıca, SnO₂ zararlı emisyonların kontrolü için CO/O₂, CO/NO reaksiyonlarında ve metanol dönüşümü için katalizör olarak [63]; yanıcı olmayan gazların belirlenmesinde katı-hal gaz sensörleri olarak [64]; lityum iyon piller için anot olarak [65] kullanılmaktadır. Diğer kullanım alanlarını transistörler, katalizör destekleri, nano ve ultrafiltrasyon membranlar, kızılötesi ışınları yüksek oranda yansıtma özelliklerinden dolayı mimari cam kaplamalar ve yüksek sertlik, kimyasal ve mekaniksel kararlılıklarından dolayı koruyucu kaplama malzemeleri şeklinde belirtmek mümkündür [66,67].

Kalay dioksit elektrot materyali olarak çok sayıda bilimsel araştırmaya konu olmuştur. Özellikle kalay esaslı amorf oksitli malzemelerden yüksek oranda verim elde edilmesi sonrasında negatif elektrot olarak kalay dioksit üzerine ilgi daha da artmıştır [68]. Yüksek lityum depolama kapasitesi ve lityum iyonunu az disperse etmesi nedeniyle SnO₂ esaslı malzemelerin lityum iyon pillerde yeni nesil anot malzemesi olarak çok önemli bir aday olacağı vurgulanmakta ve dolayısıyla bu yarıiletkene ilgi artarak devam etmektedir [69,70].

SnO₂ anotlu Li-iyon pil hücrelerinin yüksek kapasite göstermesinden dolayı bu pillerin özellikle taşınabilir bilgisayarlar, cep telefonları ve yüksek güçte bataryalar için çok önemli olacağı belirtilmektedir [1].

3.1. SnO₂ Kristal Yapısı

Kalayın SnO (kalay monoksit-stannousoxide-kalay(II) oksit) ve SnO₂ (kalay dioksit - stannicoxide - kalay(IV) oksit) şeklinde iki tane ana oksit yapısı bulunmaktadır. Bu iki oksit yapısı kalayın 2+ ve 4+ oksidasyon basamağındaki iki farklı değerliğini yansıtmaktadır. Yapılan incelemelerde SnO₂ yapısı SnO'den daha iyi karakterize edilmiştir. Şekil 3.1'de SnO ve SnO₂ yüzey yapılarının karşılaştırması gösterilmektedir [58].

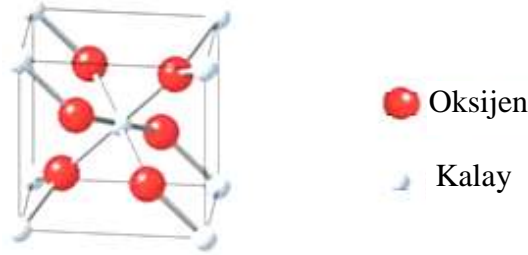


Şekil 3.1. a) SnO(001) ve b) SnO₂(101) yüzey yapılarının karşılaştırılması

Şekil 3.1'de küçük açık renkli toplar kalayı ve büyük koyu renkli toplar ise oksijeni göstermektedir. Bu iki kristal yönlenmesi arasındaki benzerlikler SnO(001) yapılı filmlerin okside olarak SnO₂(101) yapısına dönüşmesi ile açıklanabilmektedir [58].

SnO₂ rutil kristal yapısına sahip olup varlığına daha çok rastlanılan ve teknolojik öneme sahip olan bir kalay oksit türüdür. SnO₂ mineral olarak "kasiterit" şeklinde adlandırılmakla beraber TiO₂, RuO₂, GeO₂, MnO₂, VO₂, IrO₂ ve CrO₂ gibi birçok diğer metal oksit ile aynı rutil yapısına sahiptir [58,71]. Rutil yapı tetragonal birim hücreye sahip olup kafes sabitleri a=b= 4,7374 Å ve c= 3,1864 Å'dir. [72]. Şekil

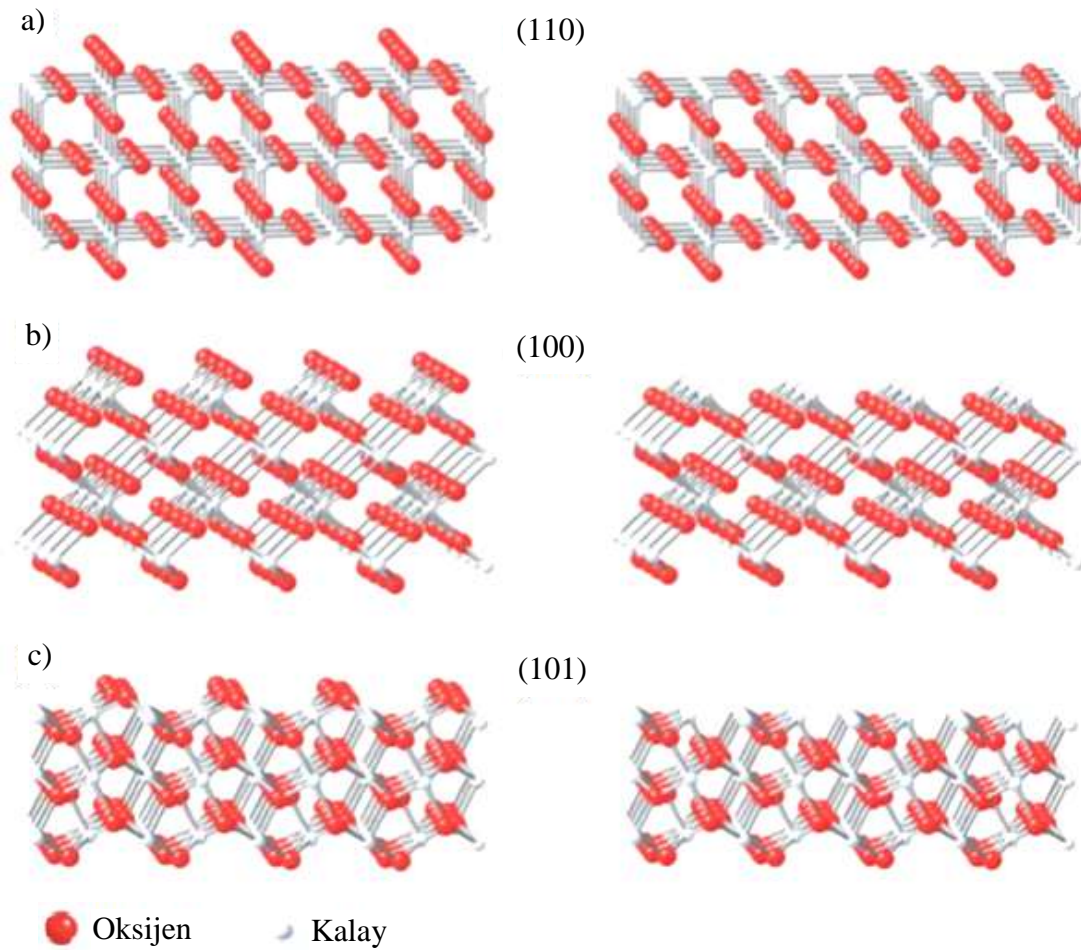
3.2’de kasiterit yapısındaki SnO₂ kristaline ait birim hücrenin bir gösterimi bulunmaktadır [58].



Şekil 3.2. Rutil yapıdaki kasiterit-SnO₂ yüzeyine ait birim hücrenin gösterimi

Şekil 3.2’de de görüldüğü gibi kalay atomları hacim merkezli tetragonal bir yapı oluşturmaktadır. Koordinasyon sayısı merkez atoma yapılan bağların toplam sayısı olarak tanımlanmaktadır. Koordinasyon sayısı Sn atomları için 6 ve oksijen atomları için ise 3’tür. Formül ağırlığı 150,70 gmol⁻¹ olup erime sıcaklığı birçok kaynaktan 1127 °C olarak belirtilmesine rağmen çoğu kez 1600 °C’nin üzerine çıkmaktadır. SnO₂ önemli miktarda oksijen boşluğu barındırabilmektedir [58]. SnO₂ örgüsünde dokular arasında bulunan kalay ve oksijen boşlukları ile ilişkili olan ve stokiyometrik olmayan karakter geniş optik bant aralığı (3,6 eV) ile yüksek n-tipi iletkenliğe sebep olmaktadır [73-75].

Şekil 3.3 düşük indisli SnO₂ (110), (100) ve (101) bulk yüzeylerinin top çubuk modellerini göstermektedir. Şekil 3.3’ün sol tarafında yüzeylerin stokiyometrik bulk sınırları ve sağ tarafında oksijen konsantrasyonu azaltılan yüzeyler görülmektedir. Bu yüzeyler stokiyometrik yüzeylerden oksijen dizilerini köprüleyen ikili koordinasyonun uzaklaştırılmasıyla elde edilmiştir [58].

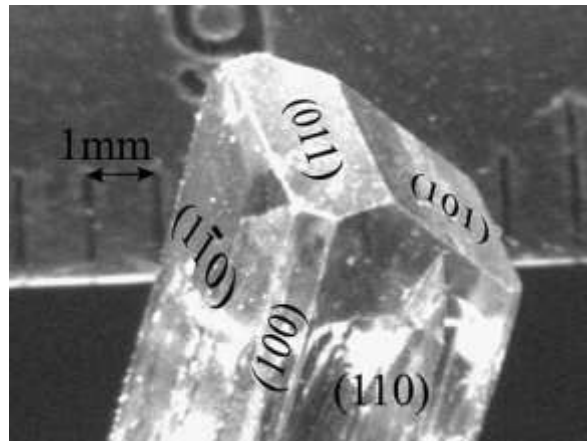


Şekil 3.3. Düşük indisli SnO_2 yüzeylerinin top çubuk modelleri. a) (110), b) (100) ve c) (101) bulk yüzeyleri

Şekil 3.3.a-c'de sol panelde gösterilen bulk sınırlı yüzeyler aynı sayıda Sn-O ve O-Sn bağları kesilerek otomatik denkleme yolu ile yapılandırılmıştır. Bu kural iyonik kristallerin oluşma ihtimali yüksek olan yüzey sınırlarını belirlemeye imkân sağlamaktadır. Bunun sebebi, kristalin bütün bileşimindeki bağların aynı sayıda sonlanarak değişmemesi ve bütün yüzey atomlarının tercih ettikleri oksidasyon durumunu koruyarak yüzey yükünü tekrar dağıtabilmesidir. Bu yöntem ile yüzey sınırları çoğu kez doğru tahmin edilmiş olmasına rağmen bir çok durumda daha kompleks yüzey yapılanması daha düşük yüzey enerjisi oluşturabilmekte ya da yüzey tabakasındaki gerilmeyi azaltabilmektedir. $\text{SnO}_2(100)$ ve (101) yüzeyleri için örneğin sadece Sn dan O'ye giden bağın kırıldığı yerde bu yüzeylerden biri bulk kristali bir düzlem boyunca kesebilir. Bu durum Şekil 3.3'de sağ panelde gösterilmiştir. Böyle bir durumda uçlardan biri Sn^{2+} oksidasyon durumunu gösteren yüzeyde 3 koordinasyonlu Sn atomları ile sonlanmaktadır. Sonuç olarak, böyle bir yüzey sınırı Sn'in değerliğini karşılamakta ve bu durum otomatik denkleme olarak da

düşünülebilmektedir. Stokiyometrik Sn(IV) ve indirgenmiş Sn(II)'ye ait bulk sınırlarının her ikisi de kararlıdır. Şekil 3.3.a sağ panelde ise (110) yüzeyi görülmektedir. Sn-O bağlarının kesilmesiyle böyle bir yüzey tabakası bileşimi meydana gelmektedir, fakat yüzeydeki Sn atomlarının tek Sn(II) ya da Sn(IV) değerliğini elde etmesine imkan yoktur ve hesaplamalar böyle bir yüzeyin yüksek yüzey enerjisi verdiğini göstermektedir [58].

SnO₂ yüzeyleri için bulk sınırları 4+ oksidasyon basamağındaki kalay oksidin (110) yüzeyi için en düşük yüzey enerjisini göstermektedir. Ardından sırasıyla (100), (101) ve (001) yüzeyleri gelmektedir. Tek kristallerin kristalografik yönelmeleri incelenerek (110) yüzeyinin en düşük enerjiye sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Şekil 3.4'de buhar fazı taşıma tekniğiyle büyütülen tek kristalin fotoğrafı görülmektedir [58].



Şekil 3.4. Buhar fazı taşıma tekniği ile büyütülen bir SnO₂ tek kristalinin fotoğrafı

Şekil 3.4'de açıkça görüldüğü gibi yüzey alanının büyük çoğunluğu (110) yüzeyinden oluşmaktadır. Bunun dışında (101) yüzeyleri ve küçük (100) yüzeyleri görülmektedir. (001) yüzeyi ise gözlenmemiştir. Bu fotoğraf tam olarak ideal bir kristal yapısı sunmasa da, bir SnO₂ tek kristalin tercihli sınırlarını açık bir şekilde göstermektedir.

3.2. SnO₂ Anot Materyalleri

Bölüm 2 kısım 2.3.3'de de bahsedildiği gibi özellikle 1990'dan bu yana, lityum iyon pillerde kullanılan malzemelerde büyük değişimler gözlemlenmiştir. Son yirmi yılda, lityum iyon pillerin katot malzemeleri teknolojik açıdan büyük evrimler geçirmiştir. Anot olarak ele alındığında ise bu tür pillerde halen grafit kullanılan en gözde malzemedir. Yüksek kapasiteli pil üretimini sağlayabilmek amacıyla, grafitten çok daha üstün niteliklere sahip ve katot sistemleri ile uyumlu malzeme geliştirme hususunda çalışmalar sürmektedir [33].

Grafit ticari lityum iyon pillerde standart anot materyali olarak kullanılmaktadır. Özellikleri incelendiğinde, grafitin yaklaşık olarak 372 mAhg⁻¹ gravimetrik ve 837 AhL⁻¹'lik hacimsel kapasiteye sahip olduğu görülmektedir [4]. Fakat özellikle son yıllarda piyasaya çıkan çeşitli dizüstü bilgisayar ve çok fonksiyonlu cep telefonlarından dolayı daha yüksek kapasiteye sahip lityum iyon pillerin üretimi ile ilgili çalışmalar anot sistemleri göz önüne alınarak tekrar incelenmeye başlanmıştır [65].

Lityum iyon pillerde yeni nesil elektrot materyallerinin gereksinimlerini karşılamak amacıyla SnO₂ yüksek teorik lityum depolama kapasitesi (tersinir kapasite 781 mAhg⁻¹) ile en güven verici adaylardan biri olarak düşünülmektedir [5]. Kalay dioksit anotlar karbonlu anotlar ile karşılaştırıldığında farklı deşarj ve şarj mekanizmasına sahiptir [76]. Kalay dioksit sistemleri lityuma karşı karbondan daha yüksek tersinir kapasite ve potansiyel sağlar [77]. Bu sebeple, kalay ve kalay oksit esaslı materyaller lityum iyon piller için pil kapasitesini arttırmak amacıyla grafit yerine aktif anot malzemesi olarak kullanılmaktadır [5]. Yukarıda da belirtildiği gibi, lityum iyon pilleri için anot malzemesi olarak en yüksek teorik kapasiteye sahip kalay esaslı malzeme kalay dioksittir ($\approx 1491 \text{ mAhg}^{-1}$) [78,79]. Bu değer geleneksel Li-iyon pillerde anot malzemesi olarak kullanılan grafitin şarj kapasitesinin (372 mAhg⁻¹) yaklaşık dört katı kadardır [80,81].

1995 yılında ticari olarak ilk kalay oksit esaslı lityum iyon pil Fuji tarafından piyasaya sürülmüştür [82]. Kalay esaslı elektrot malzemelerinden başarılı ticari

uygulamaların elde edilmesi sonrasında özellikle kalay ve kalay alaşımları üzerine olan ilgi daha da artmıştır. Özellikle elektrokimyasal prosesler sırasında, farklı çevrim süreleri sonucunda yapılan x-ışınları karakterizasyonları ile de lityumun farklı kalay bileşikleri ile reaksiyonları detaylı bir şekilde incelenmiştir. Günümüze kadar yapılan çalışmalarda, özellikle SnO, SnO₂, SnP₂O₇, SnHPO₄, SnPO₄Cl, SnSiO₃, SnBPO₆, Sn(C₂O₄) ve SnSO₄ gibi kalay esaslı bileşiklerin lityum ile reaksiyonu sonucu elde edilen bileşiklerin tam olarak ne olduğu kesin olarak bilinmektedir [83].

Kalay metalinin lityum iyon pillerde elektrot malzemesi olarak ilk defa kullanımı Foster ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Sonrasında ise bu çalışma Wen ve Huggins tarafından daha da geliştirilmiştir [84]. Özellikle bu üç bilim adamının çalışmaları göz önüne alındığında, ikili lityum-kalay sisteminin Li₂Sn₅, LiSn, Li₇Sn₃, Li₅Sn₂, Li₁₃Sn₅, Li₇Sn₂ ve Li₂₂Sn₅ olmak üzere yedi farklı fazdan meydana geldiği görülmüştür. Daha sonra, Courtney bu yapılardan hareket ederek Li-Sn faz diyagramını ve voltaj eğrisini elde etmiştir [85,86]. Elde edilen teorik sonuçların deneysel çalışmalarla uyumlu olduğu da sonrasında yapılan çalışmalarla kanıtlanmıştır [83,87,88].

SnO₂ esaslı anot malzemesi ile Li⁺ iyonu arasındaki elektrokimyasal etkileşimi şöyle açıklamak mümkündür. Öncelikle SnO₂ metalik Sn'a tersinmez bir reaksiyonla dönüşmekte ve ardından Li⁺ ile Sn arasında tersinir bir reaksiyon olan alaşımlama/dealaşımlama reaksiyonu meydana gelmektedir.



Buradan teorik olarak her bir kalay atomunun 4,4 Li iyonu depolayabileceği sonucuna varılabilmektedir [5]. Ancak, Li-iyon pillerde alaşımlama/dealaşımlama sırasında meydana gelen önemli hacim değişimi ana problem olarak gözükmemekte ve bu hacim genişlemesi anoda mekanik hasar vermektedir. Bunun da sonucu olarak pil kısa ömürlü olmaktadır. İlave olarak amorf Li₂O oluşumu ilk çevrimde geniş bir geri dönüşümsüz kapasiteye yol açmakta ve bir pasivasyon tabakası oluşturmaktadır [89-91]. Kararlılığı ve çevrim ömrünü arttırmak için anot malzemesi olarak homojen bir

mikroyapı elde edilmesi, tane yapısının nanoboyutlara indirilmesi ve kristallerin tek boyutlu olarak üretilmesi yoluyla hacimsel değişimin elimine edilebileceği belirtilmektedir [92-94]. SnO₂ anot malzemesinin nanoboyutta kristallerden oluşturulması, kristaller arasında kontrollü mezoporlu bir yapının meydana getirilmesi ve “aktif-inaktif” kompozitler düşüncesi hacim değişiminden kaynaklanan hasarın azaltılmasına yardımcı olup, çok daha yüksek performansın (uzun ömür ve yüksek çevrim sayısı) ortaya çıkmasını sağlamaktadır [95-99].

SnO₂ anotların kullanıldığı lityum iyon pil çalışmaları, kullanılan SnO₂ in fiziksel özellikleri ve Li çevrim kapasitesi değerleri Tablo 3.1’de özet olarak verilmiştir [27].

Tablo 3.1. SnO₂’in fiziksel özellikleri ve elektrokimyasal Li çevrim sonuçları

Numune ve morfoloji	Partikül/kristal boyutu	Yüzey alanı, m ² g ⁻¹	Akım oranı, mA g ⁻¹	Tersinir kapasite (mAh g ⁻¹); voltaj aralığı	n çevrim sonrası kapasite korunumu
SnO ₂ (ticari)	> 40 nm		37	510; (0,2-1,3 V)	% 20 (n=2-50)
SnO ₂ (kalay asetat kullanılarak 420 °C de hava atm.de hazırlanan)	5,8 nm			520; (0,2-1,3 V)	% 51 (n=2-50)
SnO ₂ (kalay asetat kullanılarak 390 °C de Ar atm.de hazırlanan)	4,5 nm			310; (0,3 V-1,0 V)	% 98 (n=2-38)
				525; (0,2 V-1,3 V)	% 60 (n=2-50)
				300; (0,3-1,0 V)	% 98 (n=2-25)
				460; (0-0,8 V)	% 98 (n=2-20)
SnO ₂ ince filmler	30-50 nm		0,1 mA cm ⁻²	500	% 98 (n=5-100)
			0,3 mA cm ⁻²	400; (0,05-1,15 V)	
Ticari numune	Mikrometre boyutunda		0,2 mA cm ⁻²	660	% 60 (n=1-8)
Nanopartiküller	50 nm		0,5 mA cm ⁻²	665; (0,005-2,0 V)	% 52 (n=2-10)
In doplu SnO ₂ (Sn _{0,9} In _{0,1})O ₂	5 nm			603	% 95 (n=2-10)
Nanopartiküller	3 nm		60	740; (0-1,2 V)	% 99 (n=2-60)
	4 nm			636	% 73 (n=2-60)
Nanotüpler		231	100	1384; (0,05-1,5 V)	% 22 (n=1-50)
Nanoteller		146		1134	% 26 (n=1-50)
Nanopartiküller	30 nm	97		1277	% 8 (n=1-50)

Tablo 3.1. SnO₂'in fiziksel özellikleri ve elektrokimyasal Li çevrim sonuçları. (Devamı)

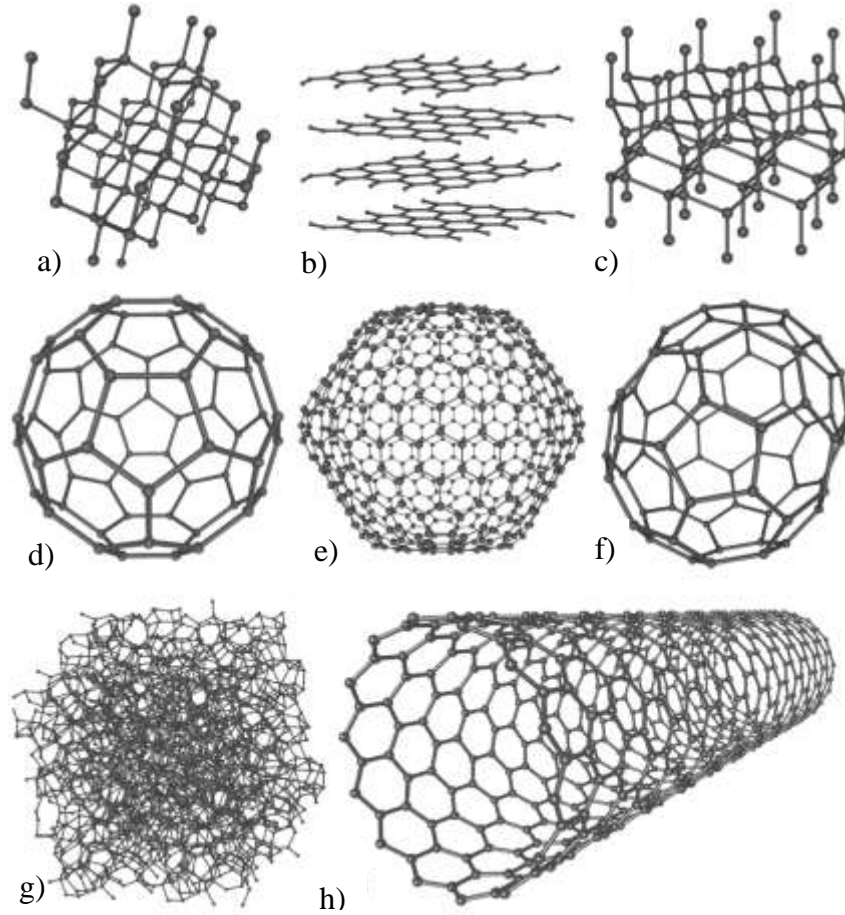
Nanotüpler		231	100	1384; (0,05-1,5 V)	% 22 (n=1-50)
Nanoteller		146		1134	% 26 (n=1-50)
Nanopartiküller	30 nm	97		1277	% 8 (n=1-50)
Nanoteller	50 nm		0,2 C	750; (0,1-3,0 V)	% 68 (n=2-10)
KNT ile kaplı 1D nanoteller	60 nm çaplı		0,2 C	418; (0,01-1,5 V)	% 78 (n=2-30)
				511	% 15 (n=2-20)
Nanopartiküller	17 nm	55,5	78	887; (0,1-2,0 V)	%57 (n= 1-50)
Nanotabakalar	100 nm çap, 5 nm kalınlık	180	156	936; (0,1-2,0 V)	% 57 (n=1-50)
İçi boş küreler		101,8		930	% 38 (n=1-50)
Nanopartiküller		199,7		762	% 23 (n=1-50)
Nanopartiküller (erimiş tuz metodu-MSM, 280 °C)	7 nm (XRD)	129	100 (0,12 C; 1C = 780 mAg ⁻¹)	632; (0,005-1,0 V)	% 49 (n=2-50)
500 °C'de tekrar ısıtılan MSM nanopartikülleri	12 nm (XRD)	39		628	% 77 (n=2-50)
700 °C'de tekrar ısıtılan MSM nanopartikülleri	20 nm (XRD), ~ 33 nm (TEM)	15		602	% 47 (n=2-30)
Nanopartiküller	14 nm (XRD)		500	450; (0,005-1,2 V)	% 33 (n=2-50)
Ağırlıkça % 67 SnO ₂ , % 33 C	8,4 nm (XRD)		500	400; (0,005-1,2 V)	%97 (n=2-50)
SnO ₂ nanopartiküller	4-6 nm	124	100	1150; (0,005-3,0V)	% 12 (n=2-50)
SnO ₂ /grafen nanotabakalar	3-5 nm	283	100	1000	%75 (n=2-50)
SnO ₂ nanoçubuklar	10-20 nm çaplı		100	1250; (0,005-3,0V)	% 19 (n=2-50)
Ağırlıkça % 44 SnO ₂ nanoçubuk/% 56 grafen	100-200 nm uzunluğunda		100	907	% 78 (n=2-50)
Sandviç şeklinde SnO ₂ -grafen nanotabakalar	30-40 nm		400	968; (0,01-3,0 V)	% 52 (n=2-50)
SnO ₂ -PPy kompozitler	Nanoteller 70-120 nm çaplı		235	690; (0,005-3,0V)	% 90 (n=2-80)

3.2.1. SnO₂ – KNT nanokompozit anotlar

Karbon esaslı malzemeler arasında üstün mekanik ve iletim özelliklerine sahip karbon nanotüpler geniş yüzey alanları ve lityum ile etkileşime uygun yapıları ile son yıllarda ilgi çekmektedir. Literatürde karbon nanotüp içeren kalay esaslı elektrot malzemeleri kimyasal çözelti yöntemi, difüzyon metodu, kimyasal buhar biriktirme,

hidrotermal/solvotermal metot, süper kritik akış yöntemi, elektrolitik kaplama ve fiziksel buhar biriktirme yöntemleri (termal buharlaştırma veya sıçratma teknikleri) ile üretilmiştir [5,7,69,100-102].

Karbon dört değerli bir ametaldir. Karbon neredeyse 10 milyon bileşik oluşturmasıyla ve kendisiyle bağ yapabilme özelliğiyle ilginç bir ametaldir. Karbonun en iyi bilinen 8 allotropu elmas, grafit, lonsdaleite, C60, C540, C70, amorf karbon ve karbon nanotüp olup bunların yapıları Şekil 3.5’de verilmiştir. Elmas bilinen en sert mineraldir ve her bir karbon atomu komşu dört karbon atomuna tetrahedral koordinasyonda bağlanmıştır. Grafit hegzagonal kristal yapısına sahiptir. Lonsdaleite bozulmuş bir elmadır ve hegzagonal kristal yapısına sahiptir [103]. Kroto, Smalley ve çalışma arkadaşları tarafından keşfedilen fullerenler, içi boş küresel top şeklinde 60 karbon atomunun birbirine bağlanmasıyla meydana gelirler [104]. Fullerenlerin en iyi bilineni buckyball (C60), hemen hemen küresel, içi boş, beşgen ve altıgenlerin (20 altıgen ve 12 beşgen) bir araya gelmesiyle oluşmuştur. Diğer fulleren yapıları da (C70, C540) benzeri kafes yapıya sahiptir, fakat beşgen ve altıgenlerden oluşmuştur. Amorf karbon cam gibi bir maddedir ve kristalin olmayan, düzensiz ve camsı haldeki karbon moleküllerinin karışımından oluşan bir yapıya sahiptir [103]. KNT’ler ise 1991’de Sumio Lijima tarafından keşfedilmiş olup fulleren ailesinin bir üyesidir [104]. Bir KNT, fulleren molekülünün genişletilerek 12 beşgen ve milyonlarca altıgenden oluşan bir yapıya sahip olduğu hayal edilebilir. Altıgen yapılar nanotüpün duvarları boyunca sıralanmıştır ve beşgenler nanotüpün uçlarındaki kapalı yapıları oluşturur.



Şekil 3.5. Karbonun sekiz allotropu: a) Elmas, b) Grafit, c) Lonsdaleite, d) C60, e) C540, f) C70, g) Amorf karbon ve h) Karbon nanotüp

KNT'ler atomların dizilişine bağlı olarak tek duvarlı ve çok duvarlı olmak üzere iki gruba ayrılır. Tek duvarlı karbon nanotüp (TDKNT), yuvarlanmış bir düzlemsel altıgen karbon kafesinden oluşan içi boş muntazam bir silindir olarak düşünülebilir. TDKNT'lerin çapları 1-5 nm arasında değişir. Çok duvarlı karbon nanotüpler (ÇDKNT) içi boş bir silindire yerleştirilmiş, merkezi ortak silindir katmanlarından oluşur ve bu katmanlar arası mesafe 0,34 nm olup grafit katmanlarından (0,335 nm) çok az büyüktür. Bu fark, içi boş silindirik yapıların birbirleri içine dizilişleri sırasında karbon atomlarının yoğun gerilime maruz kalmasından dolayı meydana gelir. ÇDKNT'lerin dış çapı 5-30 nm arasında veya iki ve daha çok ortak merkezli katmanla daha yüksek olabilir [105].

KNT'lerin kusursuz kimyasal bağ yapısı tamamen sp^2 karbon-karbon bağlarından oluşmaktadır. Bu bağ yapısı elmasta bulunan sp^3 bağlarından daha güçlüdür ve KNT'lere inanılmaz mekanik özellikler katmaktadır. KNT'lerin mekanik

özelliklerini inceleyen birçok çalışmada bilinen birçok materyalden daha üstün özellikler elde edilmiştir. Mekanik özelliklerin haricinde KNT'ler kullanışlı fiziksel özelliklere de sahiptir. Örneğin, elektriksel ve termal özellikler hususunda KNT'ler karbonun diğer allotroplarına göre birçok avantaja sahiptir. Bu özellikler KNT'leri alan emisyonu, termal iletkenler, enerji depolama, iletken yapıştırıcı, termal materyaller, yapısal materyaller, fiberler, katalizör destekleri, biyolojik uygulamalar, hava ve su filtrasyonu, seramikler ve diğer uygulamalar gibi alanlarda kullanılmak üzere ideal materyal konumuna getirmiştir [106].

KNT'lerin bu özelliklerinin organik, inorganik ve biyolojik türler ile yüzey modifikasyonundan önemli ölçüde etkilendiği belirtilmiştir. Bu nedenle KNT üzerine araştırmalar yüzey modifikasyonuna odaklanmıştır. Birçok metal oksit ve sülfür (örneğin, TiO_2 , SnO_2 , ZnS ve CdS) KNT'leri modifiyede başarıyla kullanılmaktadır [107].

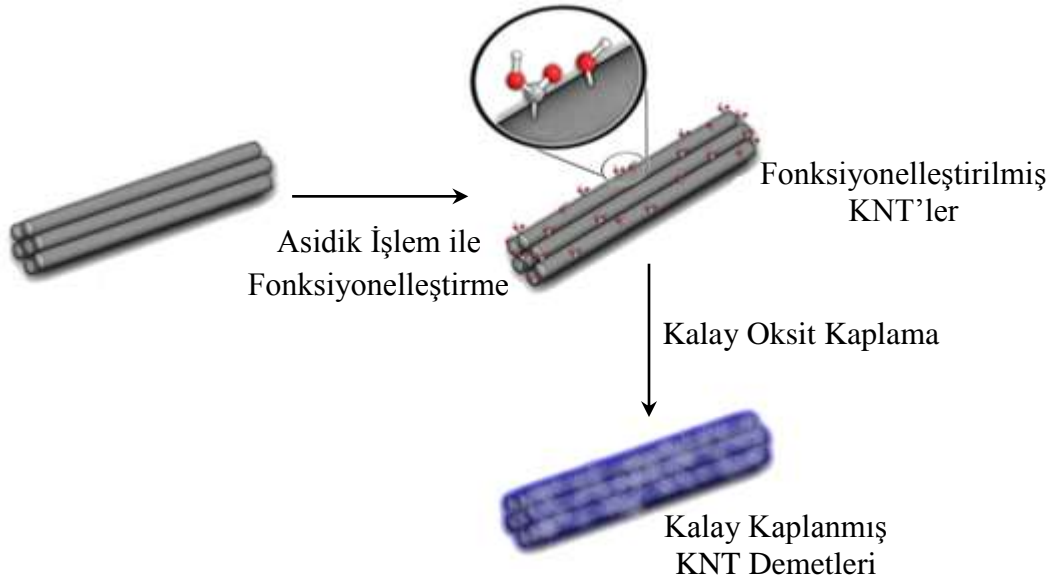
Oksidasyon veya ozonlama açık nanotüp uçlarında veya nanotüp kenarlarında hata bölgeleri oluşturmak için kullanılmıştır. Bu oksijenli fonksiyonel gruplar amidler içeren diğer türevlere dönüştürülebilir. Diğer bir işlem, ilave reaksiyonlar kullanarak nanotüp kenarlarında direkt kimyasal modifikasyon meydana getirme uygulamasıdır. İlk başarılı kovalent bağlanma sülfürik asit - nitrik asit veya sülfürik asit - hidrojen peroksit karışımı içeren ultrasonik banyoda gerçekleştirilmiştir. Bu işlem sadece nanotüp malzemelerini karbon safsızlıklarından temizlemez aynı zamanda nanotüp boyutunu da kısaltır. Bu prosesi takiben çeşitli oksitlenmiş fonksiyonel gruplar, nanotüp kenarları boyunca aşırı derecede reaktif hata bölgelerinde veya nanotüp uçlarında bulunur. Bu gruplar karboksilik asit, esterler, kinonlar ve anhidritler içerir. Daha çok karboksilik asit grupları tiyonil klorür ile işlem gördüğünde aktive olur [107]. Oksidasyon ile (örneğin, nitrik asit veya sülfürik ve nitrik asit karışımı içinde) nanotüp yüzeylerinde $-OH$ ve $-COOH$ gibi oksijen içeren fonksiyonel gruplar oluşturulabilir. Nanotüp uçları oksitleyici ortamda açılabilir. Oksitlenmiş tüpler etanol gibi su içinde de çok iyi dağılmış elektrostatik olarak kararlı kolloid oluşturabilir. TDKNT'ler HNO_3 ile uzun süre işleme tabi tutulduğunda ara (intercalation) bileşikler oluşturabilir ve birbirinden ayrılıp pul pul dökülebilir. Oksitleyici maddelerin mevcudiyeti yüzeye organik veya inorganik grupların

bağlanmasına yardım eder. Bu da kimyasal sensörler için, moleküllerin kendiliğinden bir araya gelip bağlanması için veya çözünmüş nanotüpler için önemlidir [108].

KNT kağıt, karbon nanotüplerin uçlarındaki van der Waals bağları tarafından birbirine rastgele tutunmuş, kendi kendini destekleyen KNT ağlarıdır. KNT kağıtlar, iyi disperse edilmiş KNT çözeltisinden vakum filtrasyon veya sıkıştırma yöntemi ile üretilebilir. Bu kağıtların son özellikleri KNT çözeltisinin konsantrasyonuna, sonikasyon süresine, vakum basıncına, nanotüplerin üretim metotları ve/veya yüzey fonksiyonelleştirmelerine göre değişir. KNT kağıtlar radyo frekans filtreleri, pil elektrotları, gaz ayırıcılar, sensörler ve kapasitörler gibi alanlarda ve kompozit üretiminde kullanılır [109].

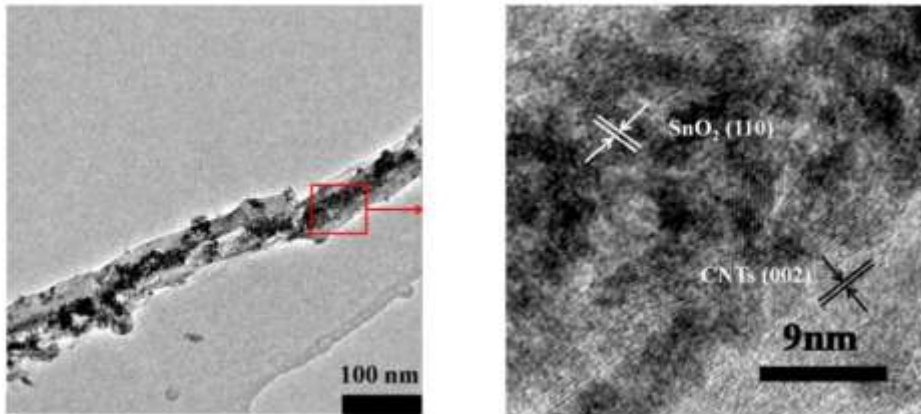
SnO_2 782 mAhg^{-1} yüksek spesifik kapasitesinden dolayı alternatif anot materyal olarak büyük ilgi görmektedir. Fakat şarj-deşarj çevrimleri esnasında % 250-300 oranında büyük hacim genişlemesi göstermektedir [6]. Hem bu hacim genişlemesini azaltıp hem de elektrotların elektriksel iletkenliğini arttırmak için KNT ile SnO_2 kompozitinin oluşturulması en iyi yöntemlerden biridir [7,102]. Bu konuda çok çeşitli yöntemlerle birçok çalışma yapılmıştır [106].

Ahn ve çalışma grubu SnO_2 -KNT kompozit elektrotları ısı işlem gerektirmeyen basit bir metotla üretmiş ve Li iyon pilinde anot olarak test etmiştir. Bu çalışmada, karboksilik asit grupları ile fonksiyonelleştirilmiş karbon nanotüpler SnCl_4 çözeltisine katılarak SnO_2 -KNT kompozit tozları elde etmişlerdir. Şekil 3.6'da KNT'lerin asidik işlem ile fonksiyonelleştirilmesi ve ardından fonksiyonel grup uçlarından kalay oksit tabakasıyla kaplanması gösterilmiştir. Bu kompozit tozlarından üretilen anot 650 mAhg^{-1} kapasite değeri ile % 85 kapasite korunumu sağlamıştır [110].



Şekil 3.6. SnO₂-KNT kompozitinin üretim şeması ve kapasite grafiği

Zang ve çalışma arkadaşları da karbon nanotüpleri SnO₂ ile doldurarak çekirdek-kabuk (core-shell) yapısı oluşturmuşlardır. Öncelikle karbon nanotüpler KOH ile aktive edilerek uçların açılması ve duvarlarda hata oluşması sağlanmıştır. Ardından yaş kimyasal metot kullanılarak SnCl₂ çözeltisi ile farklı SnO₂ oranlarına sahip SnO₂@KNT kompozit elektrotlar üretmişlerdir. Elde edilen bu kompozitlere ait TEM görüntüleri Şekil 3.7'de görülmektedir. Özellikle % 65 SnO₂ içeren kompozit elektrot 50 çevrim ardından 627 mAhg⁻¹ kapasite ile iyi bir çevrim özelliği göstermiştir [111].



Şekil 3.7. SnO₂@KNT çekirdek-kabuk yapısındaki kompozite ait TEM görüntüleri

Yapılan bir başka çalışmada ise aktif SnO₂ partikülleri ile KNT'lerin karıştırılması yerine eşekslenli SnO₂ tüp / KNT nanoyapılarının sentezi geliştirilmiştir [112]. Öncelikle poröz SnO₂ nanotüpler oluşturulmuş ve düzenli KNT tabakası sınırlı alanı katalitik depozisyon prosesi yoluyla SnO₂ nanotüplerinin dış yüzeyi üzerinde büyütülmüştür. Eşekslenli nanoyapı KNT'lerden daha yüksek tersinir kapasite sağlamış olup 200 çevrim sonunda 5 mV - 3 V voltaj aralığı ve 0,5 C akım hızında % 92,5 kapasite korunumu ile ticari grafit performansına benzerlik göstermiştir.

Yeni bir mezoporöz nanotüp hibrit kompozit, kolay bir metot olan hidrotermal yoluyla ÇDKNT'lerin yüzeyinde mezoporöz SnO₂ lerin yerinde büyümesi ile elde edilmiştir [113]. Elektrokimyasal test sonuçları mezoporöz nanotüp hibrit kompozitlerin düzenli mezoporöz SnO₂ yapısından daha yüksek kapasite ve daha iyi çevrim performansı gösterdiğini ortaya koymuştur. Elde edilen bu sonuç, 1D boşluklu yapı, esneklik ile yüksek kuvvet, üstün elektrik iletkenliği ve geniş yüzey alanı gibi avantajlı özelliklerin sinerjik etkisine atfedilebilir. Bu özellikler, uzun çevrimlerin ardından anot yapısında hacim genişlemesinin azalmasını, Li iyon difüzyon yolunun kısılmasını, elektronların kolay iletilmesini ve stabiliteyi sağlamaktadır.

Bazı çalışmalarda başka iletken elementler de iki bileşenli SnO₂/KNT kompozit anotların yapısına ilave edilmiştir. Örneğin, Au-SnO₂/ÇDKNT'lerin 1D hibrit nanokabloları basit bir-kap yöntemi (one-pot route) kullanılarak geliştirilmiş ve elektrokimyasal performansları çalışılmıştır [114]. Altın türlerinin küçük miktarda (ağırlıkça % 0,9) ilavesi malzemenin iletkenlik özelliğini geliştirmiştir. Au içeren nanokablolar hem düşük ve hem yüksek hızda Au içermeyen elektroda göre daha yüksek tersinir kapasite göstermiştir. Au içeren ilk nanokablolar 3,6 ve 7,2 Ag⁻¹ hızları için sırasıyla 467 ve 392 mAhg⁻¹ kararlı tersinir kapasiteler göstermiştir. Au içermeyen nanokompozitlerde bu değerler sırasıyla 370 ve 242 mAhg⁻¹ şeklinde düşüş göstermiştir. Kaplamada Au türlerinin varlığı ve kalıp olarak kullanılan KNT'lerin eşsiz 1D yapısı Au-SnO₂/ÇDKNT nanokabloların tersinir kapasitesindeki artışına neden olmaktadır.

SnO₂/KNT kompozit anotlar ile beraber çalışılan diğer materyal grafen ya da grafen oksittir. SnO₂/KNT/grafen hibrit kompozitleri oluşturmak için 2D grafen tabakalarının toz ya da kağıt şeklinde ilavesi artan yüzey alanı ve por hacmi sebebiyle spesifik kapasite ve çevrim performansını geliştirmiştir [115].

Bir başka önemli SnO₂-KNT nanokompozit üretimi KNT kağıt altlıklar üzerine kalay oksit prekursorlarının kaplanmasıyla sağlanmıştır. Literatürde birçok serbest (free-standing) SnO₂ film üretimi anot ve katalizör gibi farklı uygulama alanlarında kullanılmak üzere gerçekleştirilmiştir [116,117]. İlave olarak, TiO₂, ZnO ve Sn-SnO₂ gibi farklı metal oksit-KNT kompozitler de üretilmiştir [118-120]. Güler ve arkadaşları ÇDKNT kağıtları üretip üzerine radyo frekans manyetron sıçratma tekniği ile kalay dioksit kaplayarak SnO₂/ÇDKNT nanokompozitleri sentezlemiştir [121]. Bu çalışmanın sonucunda 100 çevrim sonunda üstün kapasite korunumu (>700 mAhg⁻¹) elde edilmiştir. Fakat bu yöntemle aktif materyallerin nüfuz etmesi birkaç mikrometre seviyesindedir. Bu tez kapsamında sonuçları verilecek olan SnO₂/ÇDKNT nanokompozit serbest anotlar ise bilindiği kadarıyla ilk defa sol-jel yönteminin döndürerek kaplama uygulamasıyla üretilmiş ve 100 çevrim sonunda 438 mAhg⁻¹ gibi yüksek kapasiteler elde edilmiştir [122].

KNT ile elde edilen SnO₂ nanokompozitlerin üstün elektrokimyasal özellikleri birçok önemli özelliği ile ilgili olmaktadır. Bunlar; SnO₂ nanopartiküllerinin tüpümsü düzenlenmesi, KNT matris tarafından stresin absorplanması ve içyapıda var olan boşluğun genişleme özgürlüğü sağlanması, elektriksel iletkenliği yükseltmesi ve Li iyon transferini arttırmasıdır [106].

3.3. SnO₂ Üretim Yöntemleri

Kalay(IV) oksit nanopartiküllerini sentezlemek için birçok buhar ve yaş kimyasal metot kullanılmıştır. Bunlardan buhar yöntemleri temel olarak fiziksel buhar biriktirme [123] ve kimyasal buhar biriktirme [124] olarak sınıflandırılabilir. Yaş kimyasal yöntemlerden ise çöktürme [125], hidrotermal [126] ve sol jel teknikleri [127] en yaygın kullanılan yöntemler olarak verilebilir.

3.3.1. Buhar yöntemleri

3.3.1.1. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi

Kimyasal buhar biriktirme (CVD - chemical vapor deposition) yöntemi çok kullanılan ve gaz bileşikler arasındaki kimyasal reaksiyon prosesi olan bir malzeme üretim teknolojisidir. Daha çok ince film kaplamalarının üretiminde kullanılmakla beraber yüksek saflıkta toz üretimi için de kullanılmaktadır. CVD prosesinde malzeme veya kimyasal bileşikler buharlaştırıldıktan sonra altlık olarak kullanılan sıcak yüzeylerin üzerine veya yakınına transfer edilmektedir. Altlık üzerine adsorbe olan reaktifler kimyasal reaksiyona girerek yüzeyde katalizlenir ve büyüme gösterir. Sonuç olarak, ürünler yüzey üzerine ince film olarak biriktirilmektedir. Bu yöntemle geniş kalınlık aralığına sahip çok çeşitli malzeme üretimi sağlanabilmektedir. CVD prosesinde 200-1600 °C sıcaklıkları arasında çalışan çok çeşitli reaktörler kullanılabildiği gibi; plazmalar, iyonlar, fotonlar, lazerler, sıcak filamanlar gibi farklı enerji kaynakları da kullanılmaktadır. CVD prosesinin ince film biriktirme metodu olarak en önemli avantajlarından birisi genellikle altlık ile uyumlu olması ve çok yüksek saflıkta biriktirmeye imkan vermesidir [128].

3.3.1.2. Fiziksel buhar biriktirme yöntemi

Fiziksel buhar biriktirme (PVD - physical vapor deposition) yöntemi ile herhangi bir kaplamanın oluşumu için öncelikle biriktirilecek malzeme katı veya sıvı fazdan buhar fazına geçirilmelidir. Bir boşaltma haznesinde erime noktasının üzerindeki sıcaklıklara ısıtılan kaynaktan elde edilen buhar fazı altlık üzerine geçiş yaparak tekrar yoğunlaşmalı ve bunu takiben çekirdekleşerek büyüme göstermelidir. Buharlaşan atomlar yüksek hız ile düz bir çizgi boyunca hareket etmektedirler. Metaller için en yaygın PVD metotları buharlaştırma, elektron ışın buharlaştırma, plazma sprey biriktirme ve sıçratma teknikleridir. Kaynak ise direnç ısıtma, radyo frekans (RF) ısıtma veya odaklı elektron ışını ile eritilebilir. Buharlaştırma ve e-ışını buharlaştırma çok yaygın kullanılmıştır [128]. Bu yöntemlerden termal buharlaştırma prosesinde ısıtılan kaynaktan bulunan malzemedan buhar üretilir. Proses vakumda (10^{-6}

$5 \cdot 10^{-6}$ torr) gerçekleştirilir, bu yüzden buharlaşan atomlar yoğunlaşmadan önce çarpışmadan düz bir hat boyunca altlık üzerine transfer olur.

Diğer bir PVD yöntemi olan fiziksel sıçratma tekniğinde sıçratma, iyonize edilmiş bir gazın negatif olarak bağlanmış yüzeye (katot) belirli bir enerji ile çarptırılması sonrasında yüzeyden atomların koparılması ve bir altlık malzeme üzerine biriktirilmesidir. Hedef malzemedeki sıçratılan atomlar plazma içerisinde geçerek çarptıkları yüzeylere yapışırlar. Doğru akım (DC) ve RF sıçratma teknikleri SnO₂ film üretiminde yaygın kullanılmaktadır [30,128].

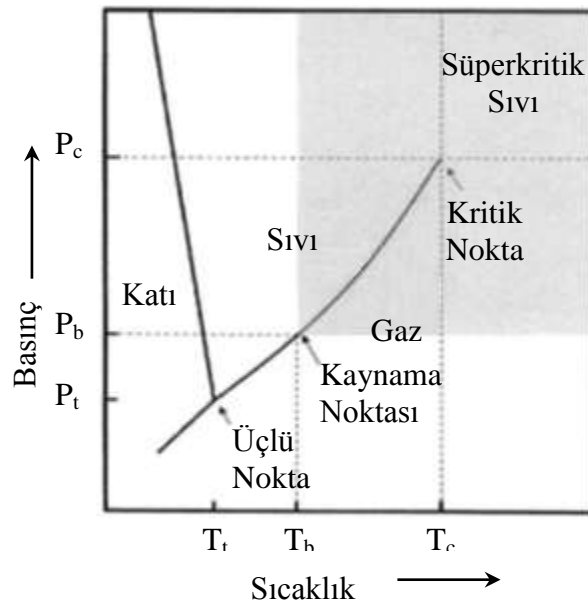
3.3.2. Yaş kimyasal yöntemler

3.3.2.1. Kimyasal çöktürme yöntemi

Kimyasal çöktürme yöntemi ile çözeltilerden toz elde etme tekniği yüksek saflıkta ve ince toz üretimi için uygun bir yöntemdir. Genel prosedür çözünebilir ya da süspansiyon tuzları içeren sulu ya da susuz çözeltilerdeki reaksiyonları içermektedir. Öncelikle çökmesi istenen türün aşırı doymuş çözeltisi hazırlanmakta ve daha sonra kimyasal çöktürücü ilavesi ya da sıcaklık veya basınçtaki herhangi bir değişim ile tuzun çözünürlük sınırı azaltılarak çöktürme sağlanmaktadır. Çökelti homojen veya heterojen çekirdeklenme ile oluşmaktadır. Çekirdek oluşumundan sonra büyüme aşaması tamamen difüzyon yoluyla ilerlemektedir. Difüzyondaki kontrollü büyüme, konsantrasyon gradyanları ve sıcaklık büyüme oranını belirlemede önem arz etmektedir. Çok dar boyut dağılımına sahip aglomera olmamış partiküller olan monodispers partiküllerin oluşumu için bütün çekirdeklenmeler hemen hemen aynı zamanda oluşmalıdır ve sonraki büyüme, partiküller aglomera olmadan ya da ileri çekirdeklenme olmadan meydana gelmelidir. Genelde partikül boyutu, partikül boyut dağılımı, kristal miktarı, kristal yapısı ve dispersiyon derecesi reaksiyon kinetikleri tarafından etkilenmektedir. Reaksiyonların hızını etkileyen faktörler reaktiflerin konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı, pH ve çözeltilere eklenen reaktiflerin düzenidir [129].

3.3.2.2. Hidrotermal yöntem

Hidrotermal proses nanokristal inorganik materyallerin sentezinde kullanılan bir metottur. Başlangıç maddesi ile ürün arasındaki direk ilişki herhangi ilave bir maddeye gerek olmadan çoğu materyalin sentezi için yöntemi uygun kılmaktadır. Kısaca bu metot, yüksek sıcaklık ve basınçlarda hemen hemen bütün inorganik hammaddelerin sudaki çözünürlüğünden ve hemen ardından çözünmüş materyalin kristalleşmesinden yararlanmaktadır. Yöntemin ismi ile uyumlu olarak, yüksek sıcaklıklardaki su başlangıç materyalinin değişiminde önemli bir rol oynamaktadır. Şekil 3.8’de verilen suyun faz diyagramına bakılırsa, suyun sıvı ve gaz fazı arasındaki sınır önem arz etmektedir. P_t , T_t ve P_b , T_b sırasıyla üçlü nokta ve kaynama noktasını göstermektedir. P_c , T_c ise kritik noktadaki basınç ve sıcaklıktır (374 °C ve 221 bar). Sıcaklığı (100 °C) den düşük sıvı suyun denge buhar basıncı 1 barın altındadır; kaynama noktası üzerinde (P_b , T_b) ise önemli bir hidrotermal basınç bölgesi mevcuttur. Genelde iki farklı çalışma modu seçilebilir. Bunlardan ilk çalışma modu kendiliğinden oluşan basınç bölgesindedir. Bu bölgede proses basıncı dengedeki gaz fazının varlığı sebebiyledir. Burada, kapalı sistemin basıncı Şekil 3.8’deki sıvı buhar denge çizgisi ile ilişkili olan sıcaklığa bağlıdır. 374 °C üzerinde 221 bar basınçta gaz ve sıvı faz ayırt edilemez (kritik nokta).



Şekil 3.8. Hidrotermal proses için önemli bölgeleri gösteren suyun faz diyagramı

Kritik noktanın alt bölgesinde çok sayıda geleneksel sentez deneyleri yürütülmüş olmasına rağmen, verilen bir sıcaklıkta kendiliğinden oluşan basınç hidrotermal prosesin gerektirdikleri için çoğu zaman yeterli değildir. Yüksek basınç modunda, su buhar denge basıncından daha yüksek dış basınç altında bulunan su kullanılmaktadır. Bu şartlar altında önemli sentez sonuçları elde edilebilmektedir, çünkü inorganik materyallerin çözünürlüğü genellikle basınç ile artmaktadır. Sıcaklık, su basıncı ve reaksiyon süresi hidrotermal proseste üç temel fiziksel parametredir. Su yerine başka solventler kullanıldığında sentez metodu “solvotermal” olarak adlandırılır [130].

3.3.2.3. Sol-Jel Yöntemi

Sol-jel prosesi kimyasalların çözelti halinde kullanıldığı elverişli bir prosestir. Genelde, sol-jel prosesi bir sıvı “sol”den (çoğunlukla kolloidal) bir katı “jel” fazına geçişi içeren bir sistemdir. Bu metot seramik ya da cam materyalleri çok çeşitli formlarda üretmeye imkan verir. Çok ince ya da küresel şekilli tozlar, kaplamalar, seramik fiberler, mikroporöz inorganik membranlar, monolitik seramikler ve camlar ile olağanüstü poröz materyaller (aerojel) sol-jel metodu ile üretilebilir [131].

Sol-jel yöntemi Bölüm 4’te ayrıntılı olarak ele alınacaktır.

BÖLÜM 4. SOL-JEL YÖNTEMİ VE ANOT UYGULAMALARI

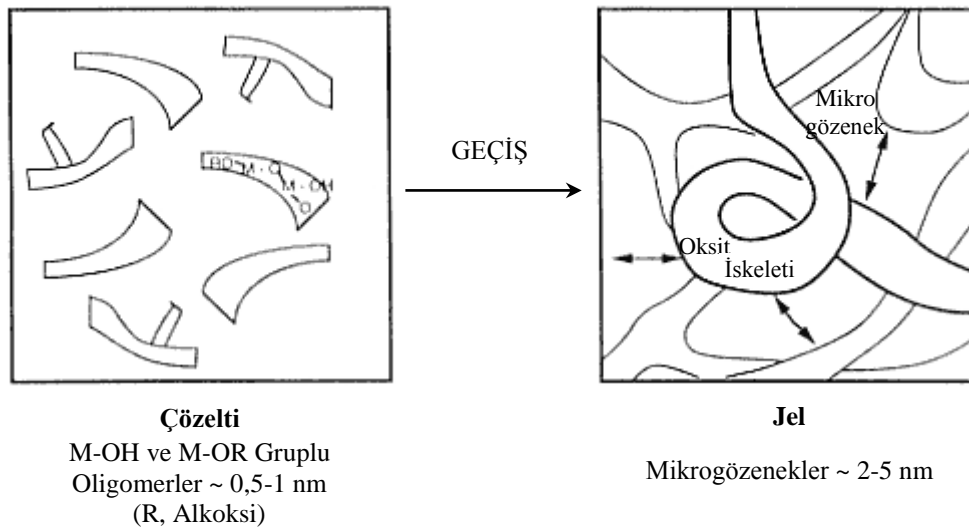
Sol-jel prosesi ile değişik amaçlı malzemeler üretilmesi konusunda fazlaca bilimsel araştırma yapılmış olması başlangıç materyallerinin saflığına ve prosesin genellikle düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmesine dayanmaktadır. Literatürde bulunan ve kimyasal metotlar ile oksit üretimi üzerine gerçekleştirilen bir çok çalışmada sol-jel prosesi ele alınmıştır. Bu çalışmalarda varılan ortak nokta, sol-jel prosesinin diğer yöntemlere göre şüphesiz daha iyi bir malzeme üretimi sağlamış olmasıdır. Diğer taraftan, uygulama biçimi, üretilen malzemeye kazandırdığı özellikler ve üretim performansı dikkate alındığında sol-jel prosesi bir “ultrayapı prosesi” olarak ortaya çıkmaktadır [11].

Çok yönlü bir teknoloji olan sol-jel prosesi birçok kimlik üstlenmiştir. Bazı görüşlere göre sol-jel prosesi “hızlı katılaşma” olarak görülmektedir, çünkü oluşan ürün yüksek enerjili ve yarıkararlıdır. Diğer görüşler, kalıpların tekrarlanması ve minyatürleşmesinin mümkün olduğu durumlarda sol-jel prosesini “yakın-ağ şekilli proses” olarak tanımlamaktır. Sol-jel prosesinin başka bir yönü “toz üretmeksizin” gerçekleşen bir proses olmasıdır. Polimer pirolizi ve direkt metal oksidasyonunu (DIMOX) içeren “tozsuz proses” tanımı sol-jel yönteminin uygulama imkanlarını gerçekten ortaya koymaktadır. Sol-jel prosesi ile hazırlanan ürünlerin durumu ve amorf doğası saçılma teknikleri ile araştırmayı gerektirmektedir. Nötron ve x-ışını çalışmaları sol, jel ve sol-jel geçişlerinin yapısal doğasını göstermektedir. Bu tür saçılma teknikleriyle elde edilen datalar porözite hakkındaki tahminlere yön vererek jellerin sınıflandırılmasına imkan veren yüzey alanı ve yoğunluk ilişkisini açıklamaktadır.

Sol-jel prosesi temel olarak bir nanoyapılı malzeme üretim prosesidir. Sol-jel prosesi moleküler boyutlu birim ile başlar ve reaksiyonları nanometre mertebesinde devam ettirerek nanometre özelliğindeki materyal ile sonuçlandırır. Ölçeğe göre prosesler

sınıflandırıldığında, nanometrik ölçeğe sol-jel prosesinden daha uygun olanı yoktur. Bu özellikler sol-jel prosesinin niçin çok yönlü olduğunu daha açık göstermektedir.

Sol-jel prosesinin konsepti başlangıç maddelerini homojen çözeltiliye dönüştüren kimyasal reaksiyonlar ve sonsuz molekül ağırlığındaki oksit polimerini oluşturan reaktifler arasındaki bir kombinasyondur. Bu polimer birbirine bağlı gözenekler içeren üç boyutlu bir iskelettir. Şekil 4.1’de örnek bir oksit iskeletin şeması boyut özellikleri gösterilerek verilmiştir. İdeal olarak, bu iskelet mikroyapı içerisinde izotropik, homojen ve düzenli olup, dağılmaya uğramadan kalıplarını aynen tekrarlamakta ve bütün özelliklerini minyatürleştirmektedir. Sol-jel prosesi ile ilişkili olan birçok tanım arasında “nanoyapı prosesi” sol-jel prosesinin ölçeğini tanımlayarak önemini belirtmektedir [11].



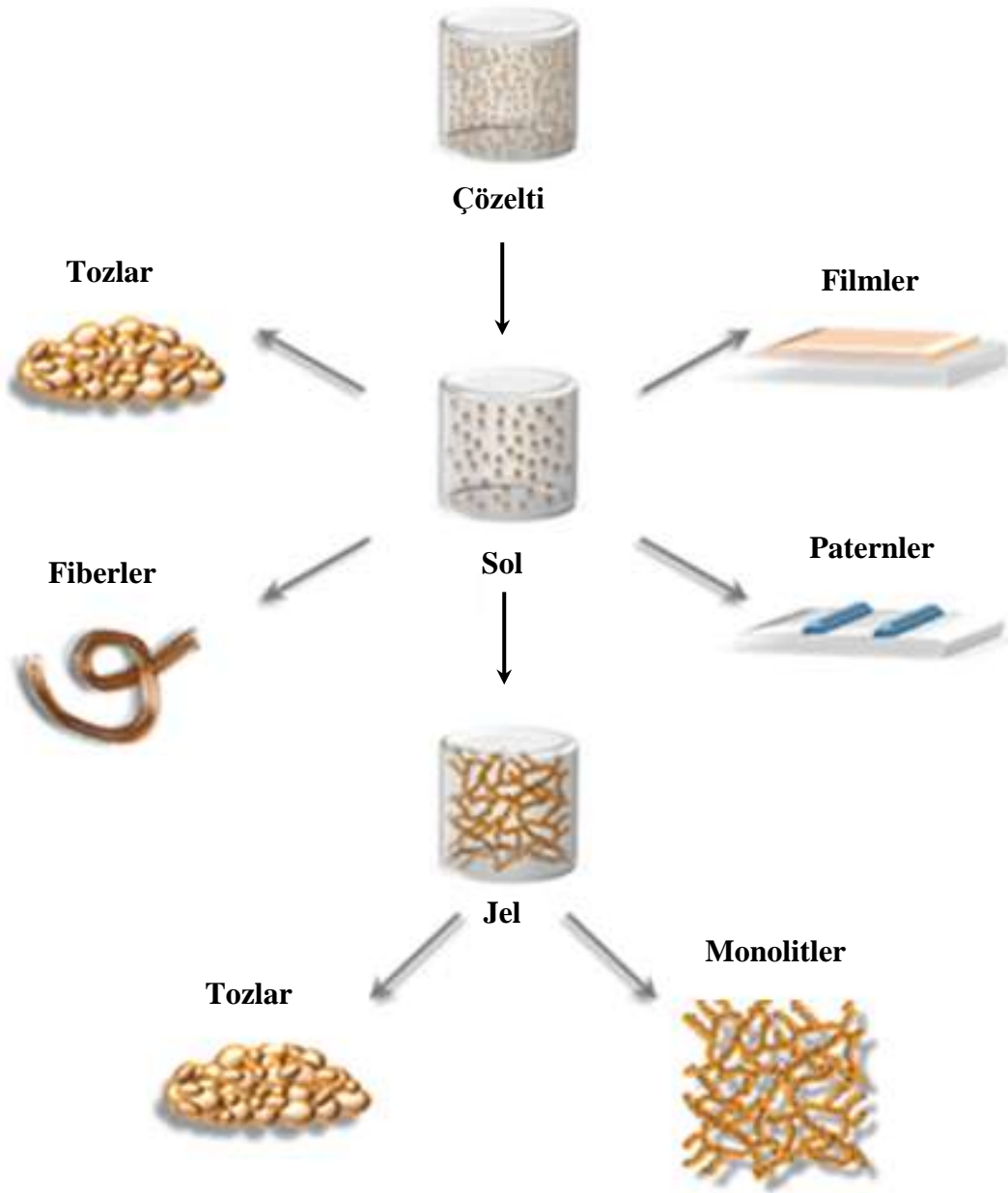
Şekil 4.1. Alkoksit çözeltilisinden elde edilen kuru jelin oksit iskeletinin şematik diyagramı

Nanoboyutta malzeme sentezinde kullanılan en klasik ve kullanışlı yöntemlerden biri olan sol-jel prosesi düşük sentez sıcaklığı, kolay ekipmanlar kullanılması, ince film üretilebilirliği gibi birçok sebepten ötürü dikkat çekici alternatif bir sentez metodudur. Bu proses özellikle ince film depozisyonu için çok kullanışlıdır. Çünkü sol-jel metodu farklı şekillerde ve/veya geniş yüzeyli materyalleri kaplama yeteneğine sahip olmakla birlikte pahalı donanım kullanmadan elde edilen çözeltilerin homojenliğini ve konsantrasyonunu kolaylıkla kontrol altında tutabilmektedir [132].

Sol-jel prosesi nanokompozit üretimi için de kolay işleyiş basamakları, çözelti kimyasının esnekliği, düşük sıcaklık uygulamaları ve donanım masrafının az olması gibi avantajlar sunmaktadır. Örneğin, bu proses özellikle nanoboyutlu seramik matriks kompozit üretimi konusunda başvurulan bir teknolojidir [11].

Sol-jel prosesi hem toz hem film üretiminde kullanılabilir. Bu proses ile toz üretiminde toz boyutu, morfolojisi ve yüzey kimyası kontrol edilebilmektedir. Sol-jel prosesi mikron altı monodispers tozları hazırlamak için kullanılmaktadır. Bu monodispers tozların geleneksel toz üretiminde meydana gelen bazı kusurları önlediği ileri sürülmektedir. Bununla beraber, bu tozlar için olgunlaşma ve kabalaşma söz konusudur. Toz üretmeksizin uygulanan yöntem, sol-jel prosesinin nanoyapı prosesi olmasında en etkili olan özelliktir. Bu nedenle, yöntem prekursor olan nanometre boyutlu birimleri toz aşamasından geçirmeden daha büyük yapılar kurarak devamlı biçimde birbirine bağlamakta ve nanometrik birimlere sahip oksit iskeletini oluşturmaktadır. Bu sırada köprü oluşturarak bağlanan farklı toz partikülleri bulunmamaktadır, dolayısıyla olgunlaşma ve kabalaşma problemleri de önlenmiştir. Sürekli bir ağ olan oksit iskeletinin başarısı sentetik metot ve prekursorların dikkatli seçilmesine oldukça bağlıdır [11].

Birçok hibrit materyal üretim metodu sol-jel kimyası ile uyum göstermektedir. Bu prosesler arasında endüstride en çok gelişme gösteren film kaplamalarıdır. Temel olarak, kimyasal çözelti depozisyon teknikleri ile ince filmlerin ya da makro/mikro/nano paternlerin hazırlanması için jelleşmeden önceki sol hali daha idealdir. Depozisyon tekniklerinin bir kısmı küçük altlıklar ve yığın prosesleri için uyumlu iken diğer kısmı geniş boyutlu altlık ve devamlı kaplama için geliştirilmiştir. Sol-jel prosesi ile üretilmekte olan ve çok farklı alanlarda kullanılacak bazı malzemelerin genel bir gruplaması Şekil 4.2'de verilmiştir [133].

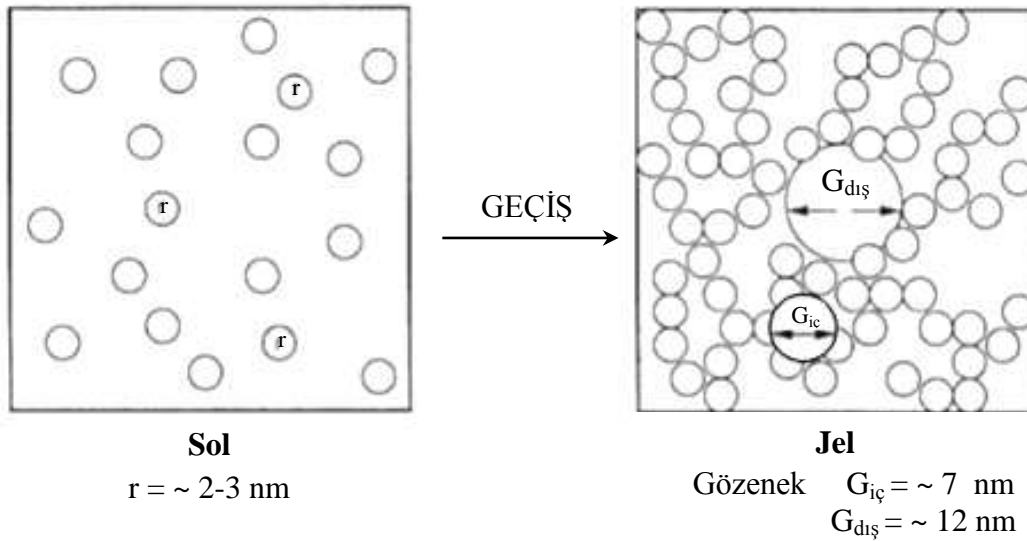


Şekil 4.2. Sol-jel metotlarını kullanan materyal prosesleri

4.1. Sol-Jel Yöntemi ile ilgili Temel Kavramlar

Sol-jel prosesinde kullanılan prekursorlar alkoksitler, çözünür tuzlar ve kolloidal sollerdir. Sol kimyasal bir çözelti olmayıp esas olarak kolloidal bir karışımdır ve nanometre boyutunda partiküller içerdiği sürece prekursor olarak kullanılmaya uygundur. Sollerdeki partiküllerin agregasyonu pH ya da konsantrasyonun değiştirilmesinden kaynaklanmaktadır. Böyle bir değişiklikte çökelti oluşmakta ve

toz üretmeyen yöntem uygulanamamaktadır. Alternatif olarak, sollar Şekil 4.3’de şematize edildiği gibi sol partiküllerinin sürekli bağlandığı oksit iskeleti şeklinde jelleştirilebilir. Şekil 4.3’de iskeleti oluşturan solün boyutlarıyla ilgili özellikler, ikincil partiküllerin içinde ve arasında bulunan porlar işaretlenerek gösterilmektedir. Alkoksit prekursorlar ve sol prekursorlar arasındaki temel farklılık ise Şekil 4.1 ve 4.3 karşılaştırıldığında görülebilmektedir [11].



Şekil 4.3. Kolloidal rotayı takiben oluşan kuru jelin bağlantılı partiküllerinin şematik diyagramı

Moleküller ve atomlar moleküller arası kuvvetlerin etkisi altında bir araya gelerek kümeler oluşturur. Bu kümelerin kararlı hale geldiği duruma kolloid denir [134]. Kolloidler 1-1000 nm aralığında boyutlara sahip olan yoğun bir fazda (çözelti ya da katı faz) oluşan ve kimyasal kompozisyonu geniş aralıkta olan partiküllerdir [135]. Parçacıkların çözücü ile tepkimeye girmeleri sonucunda yüzeylerinde koruyucu bir film tabakası oluşmaktadır. Bu film parçacıkların birbiriyle temas ederek iç içe geçmesini parçacıkların birbirini itmesi yoluyla önlemektedir. Su ve benzeri polar molekül içeren çözeltilerde kolloidal parçacıklar yüzey yükü kazanır. Yüzey yükleri, yüzey etrafında biriken ters kutuplu iyonlar ile etkileşir. Bu etkileşim kolloid yüzeyinde tabaka oluşana kadar devam eder ki buna elektriksel çift tabaka denir [136]. Bu ayrılmış fazların çok küçük olduğu (1–1000 nm) ve bu nedenle gravitasyonel kuvvetin ihmal edilebildiği, etkileşimlerin Van der Waals etkileşimi ve yüzey yükleri gibi etkileşimlere daha çok bağlı olduğu süspansiyona “kolloid” adı

verilir. Katı parçacık veya kümelerin bir sıvıdaki kolloidal süspansiyonu ise “sol” olarak adlandırılır [131].

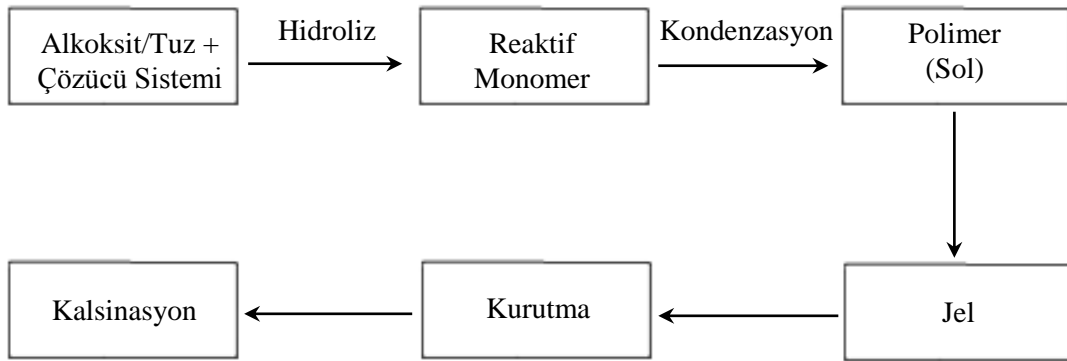
Genel olarak sol-jel prosesi, sıvı sol'den katı jel fazına geçişi içeren bir çözelti sistemidir. Başka bir deyişle sol-jel prosesi sıvı faz içerisinde nano büyüklükteki katı makro moleküller veya partiküllerin asılı bulunduğu sol üzerinden, iki fazlı jel konumuna geçişi içerir. Jelin düşük sıcaklıklarda (25-100 °C) kurutulmasıyla gözenekli katı bir yapının da (kserojel) elde edilmesi mümkündür [137].

Kolloidal olmayan çözeltilerdeki parçacıklar birbirleri ile çapraz ve polimerik bağ oluştururlar. Bağlanma sonucunda çözücü madde sistemde tuzaklanır ve yarı katı yani jel faza dönüşür. Bu tür sistemlerin tepkimeleri tersinirdir ve oluşan jel tabaka kuru olduğu zaman bile tekrar çözelti formuna dönüşebilmektedir [138]. Çökeltinin hacmi tüm çözeltinin hacmine eşit olduğu durumda çapraz bağlı parçacıklar veya büyük moleküller çözeltiyi hareketsiz kılarak viskoz, elastik yapılı olan ve jelatin özelliği gösteren katı bir yapı oluşturur. Bu faz “jel” olarak adlandırılır. Oluşan jel fazı parçacıklar arasındaki çapraz bağların sayısına bağlıdır. Çok sayıdaki bağlar yapının daha sert olmasını sağlamaktadır [139].

Sonuç olarak, metal okso makro molekülünün oluşum aşında makroskopik boyutlarda fark edilmeyen polimer yapısı olan “sol”, metal okso polimerin tekrar oluşumunda ürünün çözücü ile reaksiyonunda bütün hacme saldıran yapı olduğu zaman “jel” ve bu yapı yerine tercih edilen yoğun ürün olduğu zaman “çökelti” meydana gelmektedir [140].

4.2. Sol-Jel Prosesinin Basamakları

Sol-jel prosesi, solü oluşturan çözünen prekursorun kontrollü hidroliz ve kondenzasyonunu sağlayabilen ve düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilen bir metottur. Sol gözle görülemeyecek kadar küçük partiküllerin bir sıvı içerisindeki homojen süspansiyonudur. Sol partikülleri sürekli bir polimer ağı ve jel oluşturmak suretiyle büyüme gösterebilmekte ve kondense olmaktadır [141]. Şekil 4.4'de sol-jel yönteminin üretim aşamaları gösterilmiştir.



Şekil 4.4. Sol-jel sürecinin şematik gösterimi

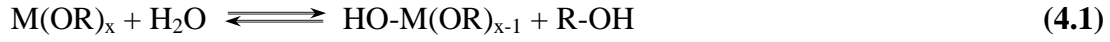
Sol'ün hazırlanmasında kullanılan prekursor genellikle inorganik metal tuzu ya da metal alkoksit gibi metal organik bileşiklerdir [142]. Bu süreçte bir veya birkaç bileşenin sol yapıcı özelliğe sahip olması gerekmektedir. Sol veya jel hazırlanmasında kullanılan başlıca iki yöntem vardır. Bunlardan ilki metal-organik yolu olup organik çözücü içinde metal alkoksit ile gerçekleştirilir. Diğer anorganik yoldur ve sulu çözelti içinde metal tuzları (klorür, oksoklorür, nitrat vs.) ile yapılmaktadır [143].

Anorganik yol metal alkoksitlerden daha ucuz ve daha kolaydır, fakat reaksiyonlarını kontrol etmek daha zordur. Metal-organik yolunun genel mekanizması çözücüde metal okso polimerlerin büyümesine dayanır. Anorganik yolunda polimerizasyon reaksiyonları metal alkoksitlerin $M(OR)_x$ ($M : Si, Ti, Zr, Al, Sn, Ce...$, $OR : bir alkoksi grup ve x : metalin oksidasyon basamağı$) hidroliz ve kondenzasyona doğru yönelmesiyle gerçekleşir [144].

Sol-jel işlemi hidroliz, polimerizasyon, jelleşme ve kalsinasyon aşamalarından oluşur. İlk olarak alkol bazlı çözeltiler içerisinde metal bileşiği çözündürülür. Böylece hidroliz reaksiyonunun gerçekleşmesi sağlanır. Hidroliz reaksiyonunda negatif yüklü OH^- grubu merkezdeki pozitif yüklü metal iyonuna eklenir. Pozitif yüklü proton da alkoksil grubuna transfer olur ve ROH açığa çıkar. H_2O ve katalizör durumuna göre ortamdaki -OR grupları R-OH olana kadar reaksiyon devam eder [11]. Sol-jel aşamaları aşağıda maddeler halinde incelenmiştir.

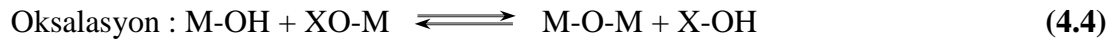
a. Hidroliz

Hidroksilleme veya alkoksi grubunun hidrolizi sol-jel yönteminin ilk aşamasıdır. Başlangıç maddesi olan bir metal alkoksit veya tuzunun su veya alkol çözücüsünde çözeltisi hazırlanarak hidroliz gerçekleştirilmektedir [145].



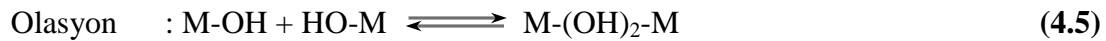
b. Polimerizasyon

Polikondenzasyon prosesi, temel bir metal okso iskeleti ile polimer ve oligomer dallarının oluşumudur. Reaktif hidrokso çökeltisi ile alkoksi grubu iki yarışan mekanizmaya yol açar. Bu mekanizmalar oksijen köprülerinin oluştuğu oksalasyon ve hidrokso köprülerinin meydana geldiği olasyon şeklinde tanımlanmıştır.



Polimerizasyon ortamında hidroliz oranı olarak ifade edilen H_2O/M oranı ikiden büyük olduğu zaman denge reaksiyonunda X ile simgelenen tür H olmaktadır. Eğer hidroliz oranı ikiden küçük ise bu durumda X ile simgelenen tür R grubu olacaktır. Sonuç olarak çift yönlü bir tepkimede alkoksil grubunun hidrolizi ile ROH veya H_2O oluşarak polimerizasyon reaksiyonu gerçekleşir.

Metalin koordinasyon merkezi tam olarak doyurulmadığı zaman ($N - Z > 0$) hidrokso köprüleri oluşmaktadır (N: koordinasyon sayısı, Z: metalin yükü) [137].



Ancak bu polimerizasyon çökeltilerin bir çözücü etkisiyle dağıtılması gerekir. Bu çökeltilerin dağıtılmasıyla da bir sol hazırlanmış olur. Kolloidal tanecikler ancak yüklü oldukları zaman kararlı halde bulunabildiklerinden peptidleşmede kullanılabilecek en uygun madde elektrolitlerdir. Elektrolitler taneciklere belli bir

yük vererek kolloidal taneciklerin kararlı olmasını yani dekoagülasyonunu sağlar [145]. Bu kolloidal tanecikler negatif yüklü ise OH^- iyonları (bazlar) ile pozitif yüklü ise H^+ iyonları (asitler) ile peptidleştirilebilirler.

c. Jelleşme

Polimerlerin kümeleşerek yoğunlaşması ile jel salkımlarının büyümesine jelleşme denir. Polimerizasyon aşamasında meydana gelen olayda monomerlerin polimerize olması ile tanecikler oluşmaktadır. Oluşan bu taneciklerin büyüerek bir zincir içerisinde bağlanması ve sonra sıvı içerisinde ağ yapısı oluşturarak kalınlaşmasıyla jelleşme meydana gelmektedir [143].

Jeller mikron boyutunda birbirine bağlı olan gözeneklere sahip viskoelastik maddelerdir. Jel genel olarak katı ve sıvı olmak üzere iki bileşenden oluşur. Jel sıvı fazı daha çok olan katı faz ve sıvı faz arası bir sistemdir. Jelleşme olayı, kolloidal taneciklerin şekilleriyle yakından ilgilidir. Jeli oluşturan moleküller birbirine zayıf veya kuvvetli bağlarla bağlanarak, aralarındaki boşluklarda sıvı bulunan iskelet şeklinde dokular oluştururlar. Jel oluşumunun en önemli adımı bu jelin çatlak oluşumuna imkan vermeden kurutulmasıdır. Bu sebeple, çok yavaş kurutma yapılarak meydana gelecek gerilmeler giderilebilir [145].

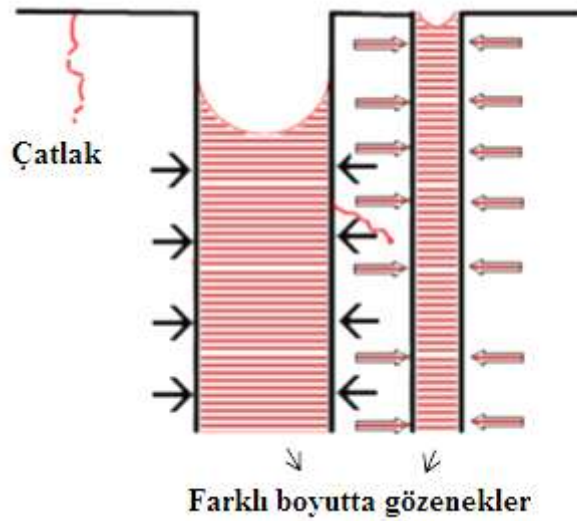
d. Kalsinasyon prosesi

Sol-jel ile hazırlanan kaplama veya tozlar, tipik olarak ısıl işlemlerle yüksek sıcaklıklarda kalsine edilmektedir. Bu işlem sırasında, düşük sıcaklıklarda önce malzemenin çözücüsü ayrılarak kuruma gerçekleşmekte, daha yüksek sıcaklıklarda ise kalsinasyon meydana gelmektedir. Malzemenin cinsine bağlı olarak daha yüksek sıcaklıklarda sinterlenme ortaya çıkmaktadır. Yüzeyleri daha sıkı ve pürüzsüz hale getirmek için IR ya da UV ışınlama kullanılabilir. Kalsinasyon prosesi solventleri uzaklaştırdığı (80-250 °C), organik materyalleri parçaladığı (250-300 °C) ve poroziteyi azalttığı ($T > 300$ °C) için film kalınlığının azalmasına neden olmaktadır. Fakat yüksek sıcaklıklarda kristal büyümesinden ötürü film kalınlığı da artabilir. Isıtma hızı bazı sistemlerde tabaka büyümesini etkileyen önemli bir faktördür.

Kalsinasyon atmosferi kaplanan filmlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerinde belirleyici bir faktör olarak rol almaktadır. Bazı durumlarda, kalsinasyon prosesi vakumda ya da koruyucu bir gaz ortamında gerçekleştirildiğinde kaplamaların elektriksel ve optik özelliklerini etkilemektedir [146].

Jelin kurutulması sırasında gözenekler oluşmaktadır ve bu gözeneklerdeki yüzey gerilim kuvvetlerinden dolayı çatlakların oluşması kaçınılmaz olur. Kurutma işleminin esas amacı, alkoksitten türetilmiş jellerde fazlaca bulunan alkol ve su gibi çözücülerini jelden uzaklaştırmaktır. Kurutma işlemi başladıktan sonra jel, mikro ölçekte gözenekli katı faza geçene kadar büzüşmeye başlar ve oluşan bu katı faza kserojel (xerogel) denir. Bu işlem çok yavaş kurutma ve düşük sıcaklık değişimi sonucunda yapılabilmektedir. Jel halindeki yapının kurutulması sonucunda monolitik şekiller, fiberler, kaplamalar ve toz ürünler elde edilebilir. Kaplamanın kalınlığı kurutma hızına bağlıdır [139]. Jelde oluşan gözenekleri nanometre mertebesinde kılcal tüp olarak düşünürsek içindeki sıvı hidrostatik basınç altındadır. Gözeneği fazla olan jellerin çatlama olasılıkları yüksektir. Gözenekler sebebiyle çatlak oluşumunu engellemek için numune yavaş kurutulmalıdır.

Katı ve sıvı arasındaki yüzey gerilimini gaz fazı veya buhar basıncı etkilenmektedir. Çözeltiler buharlaştıkça büzüşme meydana gelir ve gözenekler oluşur. Bu gözeneklerde hapsedilen gaz fazı sıvı ve katı arasında kontak oluşmasına neden olur. Yan yana duran iki farklı boyuttaki gözenek, basınç farkının artmasına ve çatlakların oluşmasına sebep olur. Bu durum Şekil 4.5’de görülmektedir [147].



Şekil 4.5. Jel yüzeyinde çatlak oluşumu

Polimerik jeller ile kolloidal jeller arasındaki en büyük fark polimer jellerin yapısının kullanılan asit veya baz katalizöre göre değişmesidir. Katalizör olarak kullanılan asit, jelde küçük gözeneklerin, baz ise büyük gözeneklerin oluşmasına neden olur. Katalizör olarak asit kullanılan alkoksitlerde Şekil 4.6'da görüldüğü gibi karışık dallanmış polimerik zincirli jeller oluşmaktadır. Baz katalizör kullanıldığında ise dallanma sayısı artmaktadır. Jelleşme dallanmış türlerin birleşmesi sonucu oluşmaktadır. Çözeltide katalizör olarak baz kullanıldığında, kolloidal jel oluşma olasılığı yüksektir. Bunun nedeni asit kullanılmış jeldeki katı yoğunluk, baz kullanılına göre daha yüksektir. Düşük yoğunlukta oluşan gözenekler büyük çaptadır. Bu tür jellerin bir süre bekletilmesi jelin sertleşmesini sağlamaktadır [11].



Asit Katalizörlü



Baz Katalizörlü

Şekil 4.6. Polimerik zincirli jeller

Sol-jel tekniği ile hazırlanan ince filmlerde daha çok kurutma aşamasında oluşan çatlaklar önemli bir sorun teşkil etmektedir. Özellikle elektrot olarak kullanılacak ince filmlerdeki tanecikler arasında ortaya çıkan çatlama ve temas kaybı elektrotun iyon iletimi sırasında tahribatına yol açar. Bu durum hücrenin iç direncini arttırmaktadır [147]. Sonuç olarak oluşan çatlaklar sonucu olumsuz etkilediği için istenmemektedir.

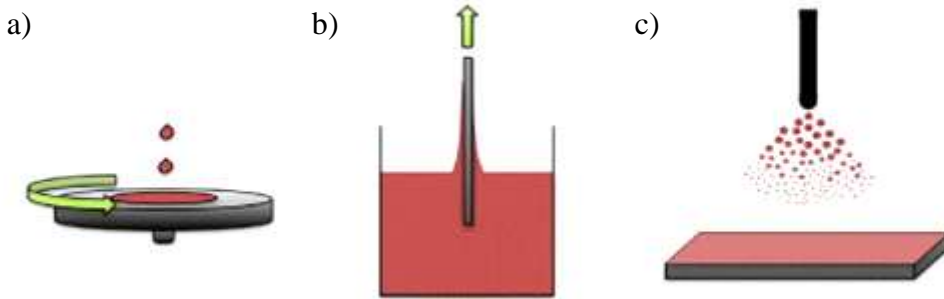
Jelin kurutma hızını ayarlamak için alkoksit çözeltilerin içine bazı kimyasal katkıları eklenmektedir. Eklenen bu kimyasallar gözenekler içindeki buhar basıncını, gözenek boyutlarının dağılımını ve kurutma sırasındaki zorlanmayı ayarlamaktadır. Bu amaçla kullanılan kimyasallardan formamid (NH_2CHO), gliserin ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$) ve oksalik asit ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) çözeltilere eklendiklerinde gözeneklerin daralmasını, jel oluşumu esnasında jel yoğunluğunun ve jel dayanıklılığının artmasını sağlarlar [137]. Kurutma prosesini kontrol ederek tane boyutunu düşüren organik katkı maddelerinden gliserin kalıp ve por oluşturucu madde olarak da kullanılmaktadır [148].

4.3. Sol-Jel İnce Film Teknolojisi

İnce film teknolojisi dünya çapında büyük bir araştırma alanı haline gelmiştir. Endüstriyel açıdan da kaplamaların önemi ve yeni materyallerin sentezi yenilikçi ince film proses teknolojilerinde muhteşem bir artışa neden olmuştur. Kaplamalar günümüzde mikroelektronikler [149], katalizörler [150], korozyon koruyucular [151], kimyasal sensörler [152] ve piller için elektrot üretimini [153] de içeren birçok uygulamada önemli rol alarak hizmet vermektedir.

Sol-jel metodu, altlık üzerine kolayca kaplanabilir oluşu ve pürüzlü, pürüzsüz yüzeyler ile geniş yüzeyli alanlara da uygulanabilir olması nedeni ile tercih edilen bir kaplama tekniğidir. Bu yöntem kullanılarak herhangi bir geometrideki numune de çok ince kalınlıklarda kaplanabilmektedir. Ayrıca numunelere birden çok kaplama yapılabilmektedir [154].

Sol-jel metodu çok çeşitli ince filmlerin ve kaplamaların sentezi için birçok avantaj sunmakla beraber hidroliz, polimerleşme, kurutma ve yoğunlaşma gibi kimyasal ve fiziksel prosesleri içermektedir [10]. Kimyasal prekursorlar ince film teknolojisi uygulamalarında belirleyici bir rol oynar ve direkt olarak oluşan kaplamanın yapısal, optik ve mekanik özellikleri ile diğer performans karakteristiklerini etkiler [155]. Sol farklı tekniklerle altlık üzerine dağıtılabilir. Şekil 4.7 sıvı fazda olan sol ile döndürerek, daldırarak ve püskürterek altlıkların üzerine nasıl film kaplandığını özetlemektedir. Yaygın bir şekilde kullanılan bu üç yöntem alt başlıklar halinde aşağıda açıklanacaktır [156].



Şekil 4.7. Sıvı faz ile kaplama metodları için örnek gösterimler; a) döndürerek kaplama, b) daldırarak kaplama ve c) püskürterek kaplama

İnce bir film iki boyutlu bir materyal olup kondenzasyon prosesi ve atomların, moleküllerin ya da iyonların büyümesi ile oluşmaktadır. İnce filmlerin özellikleri fiziksel boyut, geometri ve mikro yapısından dolayı genellikle yığın materyallerden farklılık göstermektedir. İnce filmler büyük oranda yüksek yüzey/hacim oranı ve gaz adsorpsiyonu, difüzyon ve katalitik aktivite gibi bir takım olaylardan etkilenmektedir [157].

İnce film sentezinde altlık materyali de önemli bir etkiye sahiptir ve bu konuda birçok faktör dikkate alınmalıdır. Örneğin; altlığın temizliği, altlığın yüzey enerjisi ve pürüzlülüğü altlık üzerine kaplanacak filmin adhezyonunu kesin olarak etkilemektedir. Farklı yaşlanma proseslerinin yanı sıra ısıl değişikliklere karşı altlığın stabilitesi de ince film özelliklerini etkilemektedir. Altlığın kristal yapısı, gücü ve iç gerilimi depozisyon prosesinden önce hesaba katılmalıdır [146].

Film materyalinden bağımsız olarak kaplamaların mekanik, optik özellik ve film kalınlığı gibi nitelikleri depozisyon parametreleri ve şartlarından güçlü bir şekilde etkilenmektedir. Bu yüzden filmlerin bu özellikleri kaplama teknolojisi ile kuvvetli bir ilişki içindedir. Belli bir uygulama için etkili kaplamalar üretmek amacıyla depozisyon prosesi sırasında istenilen film özelliğini etkileyecek bütün parametrelerin bilinmesi gerekmektedir.

Film özellikleri makroskopik ve mikroskopik olarak ikiye ayrılabilir. Bunlardan makroskopik özellikler refraktif indeks, optik absorpsiyon ve yansıma, film kalınlığı, adhezyon, gerilme, yoğunluk, ışığın saçılması ve sertliktir. Mikroskopik özellikler ise elementler arası kimyasal bağlanma ve stokiyometri, topografi, yüzey kabalığı, arayüzeylerin oluşumu ve konumu, kristal ya da amorf durum ve kristal yapısıdır.

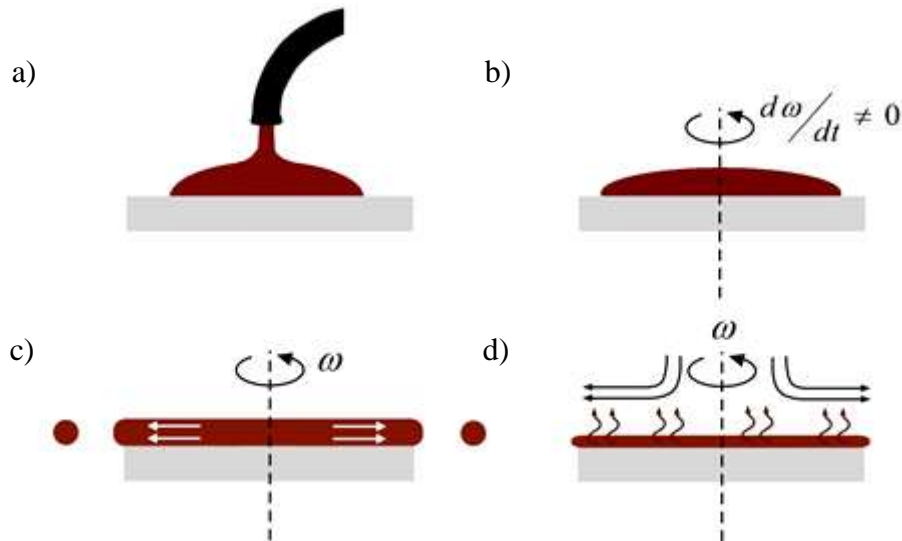
Kaplanan filmin yapısal özellikleri büyük önem arz etmektedir. Bir materyaldeki atomların düzenlenmesi iç atomik bağların yönlenmesi ve gücü ile belirlenebilir. Atomların dizilimi düzenli (kristalin) ya da düzensiz (polimerik ya da camsı) olabilmektedir. Filmlerin kristallik derecesi x-ışını ve elektron kırınım teknikleri ile tam olarak belirlenebilir. Elektron kırınımı metodu, x-ışını kırınımı ile belirlenmesi mümkün olmayan hidrojen atomları ya da iyonlarının belirlenmesinde daha iyi sonuç verir. SEM (taramalı elektron mikroskopisi) ve AFM (atomik kuvvet mikroskopisi) gibi mikroskopik yöntemlerle film yüzeyindeki kimyasal bileşim, safsızlık konsantrasyonu, yüzey kabalığı ve hataları belirlenebilmektedir.

Filmlerin mekanik özellikleri ise büyüme prosesi, film yapısı, filmin kimyasal bileşimi ve katılan safsızlıklardan etkilenmektedir. Ayrıca altlığın temizliği de mekanik özellikleri etkilemektedir. Filmlerin gerilme meselesi de çok önemlidir ve bu durum yapı ve mikroyapı özellikleriyle olduğu kadar altlık ve ısı ile işleme de ilgilidir. Çatlaksız tabaka eldesi film ve altlığın termal genişlemesine bağlı olmakla beraber kritik kalınlık (tek basamaklı depozisyon için çatlak oluşturmadan elde edilebilecek maksimum kalınlık) ile karakterize edilir. Solere katılan katkı maddeleri sol-jel kaplamalarının kritik kalınlığını arttırmaya yardımcı olmaktadır [146,156,157].

Filmlerin adezyon ve sertliği de test edilmesi gereken önemli özelliklerdendir. Filmin sertliği film yoğunluğundan etkilenmektedir. Kaplamalar üzerine hava atmosferinin etkisi (sıcaklık, nem) de önem arz etmektedir. İnce filmlerin optik özellikleri altlığın yansıtma derecesini, geçirgenlik ve absorpsiyonunu şiddetli şekilde etkileyebilir. Ekstinksiyon katsayısı ve refraktif indeks gibi optik sabitler ölçülerek bu optik özellikler belirlenmektedir. İnce filmlerin optik özellikleri güçlü bir şekilde film kalınlığına ve altlık yüzeyinin şartlarına bağlıdır. Optik özelliklerle ilgili en yaygın uygulamalar anti reflektif kaplamalar, girişim filtreleri, ışın bölücüler ve frekans yönlendiricilerdir [157].

4.3.1. Döndürerek kaplama metodu

Döndürerek (spin) kaplama yöntemi farklı teknolojik alanlarda birçok uygulama için kullanılmaktadır. İnce filmler düz bir altlık tabakasının yüzeyine çözelti damlalarının kaplanması ile oluşturulabilir ve ileriki proses aşamaları için düzenli bir tabaka bırakması amacıyla döndürülür. İnce filmlerin oluşma aşamaları Şekil 4.8’de gösterildiği gibi kaplama, döndürme, döndürmeyi sonlandırma ve buharlaştırma şeklindedir [158].



Şekil 4.8. Döndürerek film kaplama prosesinin farklı aşamaları

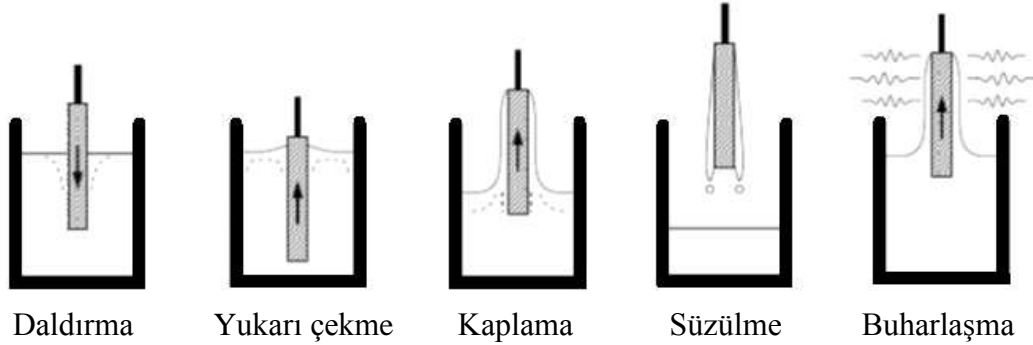
Şekil 4.8'de gösterilen birinci aşama (a) kaplama çözeltisinin altlık üzerine damlatılması ile başlatılır. Çözelti bu aşama sırasında yüzeyi tamamen ıslatmalıdır. İkinci aşama (b) döndürmede altlık istenen döndürme hızına çıkarılır. Bu dönme sırasında altlık zemininin dönme hızı arttıkça sıvı tabakanın tepe noktasının eylemsizliği sebebiyle dönme hareketi sonucu spiral girdaplar oluşmaktadır. Üçüncü aşama (c) olan döndürme sonunda altlık sabit bir hızda döndürülür ve sıvı viskoz kuvvetleri sıvının incelmeye davranışını bastırır. Burada kenar etkileri sık sık görülmektedir, çünkü sıvı düzenli bir şekilde dışarıya akmakta ve dağılmak için damlalar oluşturmaktadır. Döndürme sonunda, fazla olan sıvı taşıyıcı yüzeyinden taşarak altlığı terk eder. Film kalınlığının azalması ile yüzeyden taşan sıvının miktarı azalır. Bu olayın nedeni filmin incelmeye ile akışkanlığa karşı olan direncin büyümesi olarak açıklanabilir. Aynı zamanda uçucu olmayan madde konsantrasyonundaki artış, akışkanlığa karşı direncin artmasına sebep olur. Buharlaşma safhası (d) filmlerin incelmesindeki son ve en önemli dördüncü safhadır. Bu aşamada kaplamaların incelmesini dominantlaştıran solvent buharlaşması meydana gelir. Bu noktada kaplamalar etkili bir şekilde jele dönüşmektedir [158,159].

Döndürerek kaplamanın bir avantajı, film oluşurken yüzeyde oluşmaya başlayan filmin düzgün bir şekilde dağılmasıdır. Bunun sonucu olarak film kalınlığı, yüzey boyunca homojen bir özellik gösterir. Solün viskozitesi değişmedikçe film kalınlığı aynı kalır. Film kalınlığının düzgün olmasında iki ana kuvvet etkindir. Bunlar; taşıyıcı üzerine damlatılan sıvının radyal bir şekilde dışa doğru akmasına neden olan merkezci kuvvet ve ters yöne doğru olan sürtünme kuvvetidir. Döndürme safhasındaki merkezci kuvvet yer çekim kuvvetinin ihmal edilmesine sebep olur. Böylece filmin incelmeye aşamasında sadece merkezci kuvvet vardır. Döndürerek kaplama metodu ile üretilen filmlerin kalınlığı temel olarak döndürme hızına, döndürme süresine, viskoziteye ve sıvı konsantrasyonuna bağlıdır [158].

4.3.2. Daldırarak kaplama yöntemi

Bu metot genelde saydam tabakalar üretmek için kullanılır. Daldırarak kaplama metodu, hazırlanan çözelti içine kullanılan altlık malzemesinin belirli bir hızla daldırılıp ve yine aynı hızla geri çekilmesi esasına dayanır. Daldırma ile kaplama

metodu daldırma, yukarı çekme, kaplama, süzülme ve buharlaşma olmak üzere beş aşamada gerçekleşir. Bu beş aşama Şekil 4.9'da gösterilmektedir.



Şekil 4.9. Daldırarak film kaplama prosesinin şematik gösterimi

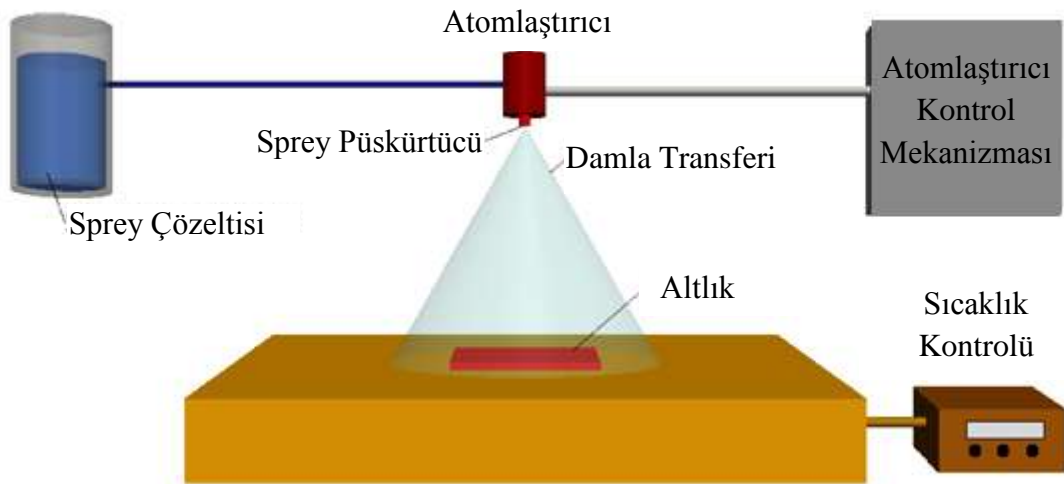
Daldırma aşamasında altlık sabit bir hızla solün içine daldırılır, yukarı çekme aşamasında ise, daldırıldığı hızla beklenmeden yukarı çekilir. Üçüncü safha olan kaplamada ise, taşıyıcının sol ile temasa giren kısımları kaplanmış olur. Bu aşamada yer çekimi kuvveti, sol ile altlık arasındaki adezyon kuvveti ve yüzey gerilim kuvvetleri etkilidir. Daldırma sonunda, fazla olan sol damlacıkları altlık kenarlarından süzülerek yüzeyi terk ederken süzülme işlemi ile yüzeyi terk edemeyen sol damlacıkları buharlaşarak uçar. Tüm bu aşamaların ardından altlık üzerinde kalan sol sinterleme işlemi sonucunda film haline dönüşmektedir. Daldırarak kaplamanın avantajı her şekilde ve boyutta altlıkların kaplanmasının mümkün olmasıdır. Bu işlem ile düzgün ve kontrol edilebilen bir kalınlık elde edilebilir. Bunun sonucu olarak da film kalınlığı, yüzey boyunca homojen bir özellik göstermektedir [11].

4.3.3. Püskürterek kaplama yöntemi

Püskürterek kaplama (sprey piroliz) yönteminde kaplanacak filmler için öncelikle sulu çözeltiler hazırlanmakta ve sıcak taban üzerine hava ya da azot gazı yardımı ile atomize edilerek püskürtülmektedir [160]. Şekil 4.10'da görüldüğü gibi sprey damlacıkları tabakaya çarptığında çözünen madde tabaka üzerinde yoğunlaşırken çözücü buharlaşmakta ve yüzeyde ince film oluşmaktadır.

Bu teknik ince partiküllerin sentezinde iki temel avantaja sahiptir. Birincisi, materyaller çözelti içerisinde karıştırılır ve böylece başlangıçta atomik seviyede homojen bir şekilde karışmış olur. İkincisi, kristal partikülleri elde etmek için sadece sinterleme altı sıcaklıklar gerekmektedir. Bu metot ile 5-500 nm boyut aralığında partikül sentezi sağlanabilmektedir.

Filmin kalitesi altlık sıcaklığı, püskürtme oranı ve filmin kalınlığı gibi deneysel parametrelerle değişir. Püskürtülen çözeltinin damlacık büyüklüğü, filmin kalitesi üzerine büyük bir etkiye sahiptir. Aynı zamanda püskürtme başlığının çapı, püskürtme başlığının altlıktan uzaklığı ve saf su oranı gibi deneysel parametreler de film kalitesini etkilemektedir [161].



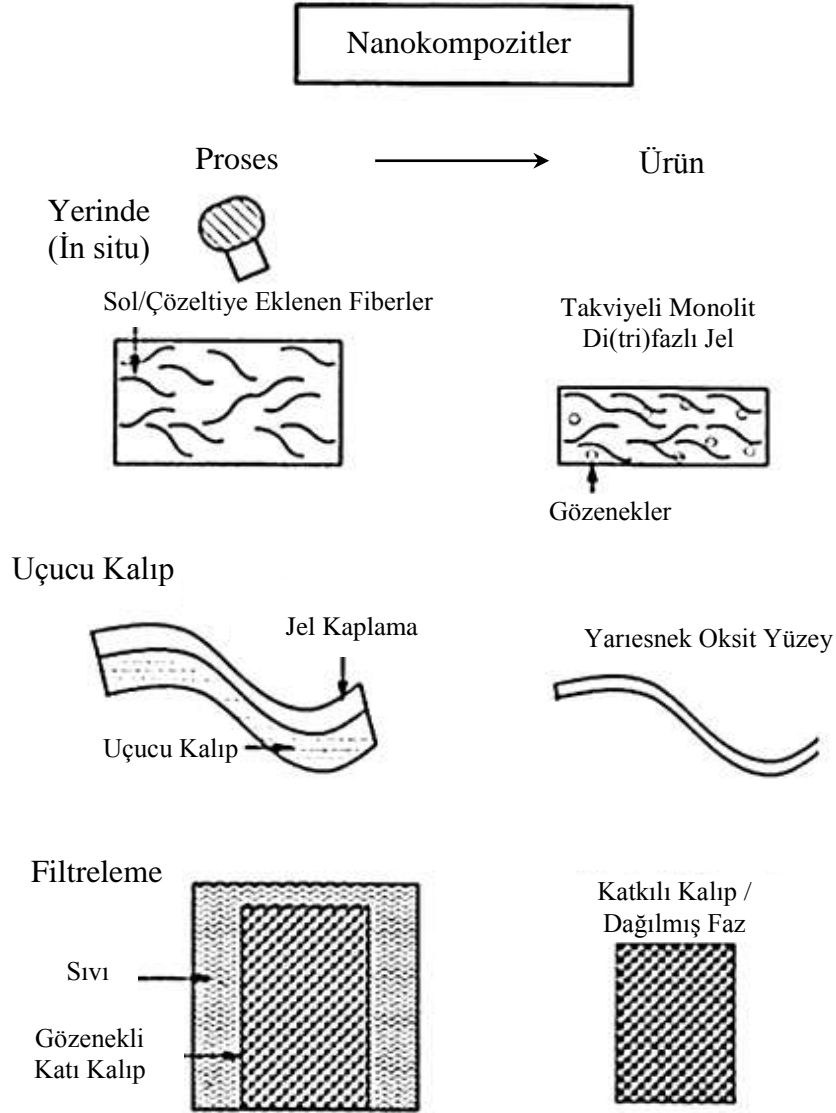
Şekil 4.10. Püskürterek kaplama yöntemi ile ince film üretimi

4.4. Sol-Jel Yöntemi ile Nanokompozit Üretimi

Nanoyapıların bir matriks materyal (organik, metalik ya da seramik) ile karışımı üstün özelliklere sahip büyük çeşitlilikte kompozit materyallere öncülük etmektedir. Nanometrik boyutlarda karbon tüplerin yakın zamandaki keşfi kompozitler için çok önemli olup yeni nanometrik boyutlu umulmayan keşiflerin devam etme şansını göstermektedir [11].

Nanoyapılı materyallere ve üretimine duyulan ilgiyi de göz önüne alınca kompozit dizayn ve üretimi için sol-jel prosesi gerçek bir fırsat olmaktadır. Sol-jel prosesi ile

içten bağlı gözeneklere sahip nanometre boyutunda poröz materyaller üretilmektedir. Prosesinin sağladığı bu avantaj ve sıvı filtreleme, fiziksel ya da kimyasal depozisyonlar ve piroliz ya da oksidasyon/redüksiyon gibi kimyasal reaksiyonlar kullanılarak gözeneklerin doldurulmasıyla kompozitler üretilebilir. Şekil 4.11’de üç olası yaklaşım şematik olarak gösterilmiştir [11].



Şekil 4.11. Sol-jel yöntemiyle nanokompozit üretiminin şematik diyagramları

Sol-jel prosesinde yerinde (in situ) kompozit oluşumu kısa ve uzun seramik fiberlerin jel içine emdirilmesiyle uygulanır veya karbon içeren kompozit yerinde organometalik jel prekursorün pirolizi ile hazırlanır. Bu tür kompozit hazırlanırken uygun bir alkoksit prekursorunun homojen bir çözeltisi hazırlanır ve fiberler çözelti

içine katılarak her bir fiber üzerinde sıvı adezyonuyla ince film oluşumu sağlanır. Film atmosferik neme maruz kaldığında jelleşir ve çözelti ilavesine devam edildiğinde film serileri elde edilir. Bu noktada, jel büyük oranda okside dönüşmekte olup sert ve sürekli dış kaplama fiber uzunluğunca ilerleme gösterir. Yeterli çözelti ilave edildiğinde fiberlerin arası dolmaya başlar. Ardından matriks kurutulurak içten bağlı porların içinden çözücü ve su uzaklaştırılarak matriks sertleştirilir. Bu esnada üç boyutlu olarak küçülen matriks fiber eksenine boyunca bozulmadan kalmalıdır. Son olarak, kontrollü ısı işlem (gerekirse vakum altında) ile yapı tamamen yoğunlaştırılarak kompozit üretimi sağlanır.

Yakın ağ prosesi için diğer bir yaklaşım olan uçucu kalıp (host) metodunda inorganik polimerin yanı sıra organik bir polimer de gerekmektedir. Fiberler için bu metod bir plastik filamanın alkoksit çözeltisine daldırılmasıyla uygulanmaktadır. Sıvının filaman yüzeyine adezyonuyla ince film elde edilir. Yerinde kompozit üretimine benzer şekilde tekrar tekrar film kaplanır ve atmosferik basınçta film jelleşir. Ardından kurutma ile istenmeyen gazların uzaklaştırılması ve uçucu kalıbın ayrılması gerçekleşir. Buraya kadar içten bağlantılı por yapısı açık kalır. Açık porozite filtreleme ve değiş-tokuş uygulamalarını kolaylaştırmak için kullanılabilir. Son aşamada, viskoz sintermeye müsaade ederek yapıyı tamamen yoğunlaştıracak yeterli bir yüksek sıcaklıkta kabuğun tamamen çökmesi sağlanır. Ayrıca, uçucu kalıp kompleks şekillerin üzerini kaplayabilmek amacıyla esnek olmalıdır. Bazı durumlarda, kompozit düşük sıcaklıklarda işlem gördüğünde organik polimer seramik matriksin yapısında kalmaktadır. Bu tür materyallere verilen isimlerden bazıları seramerler ve ormosillerdir.

Filtreleme kompozitleri Şekil 4.11'de gösterilen üçüncü yöntemdir. Bu yöntemde amaç, ikinci bir faz tarafından filtrelenebilen nanoporöz matriks üretilirken sol-jel prosesini kullanmaktır. Oksit polimer yoğunlaşırken ikinci faz olan çözücü reddeder. Kurutma yoluyla çözücü uzaklaştırıldığında ikinci faz içten bağlantılı halde bulunan gözeneklere sahiptir. Gazın sıvı ile yer değiştirdiği kanallar tipik olarak 2-20 nm arasında olup düzenli enine kesite ve dar olarak dağılmış boyuta sahiptir. Kurutulmuş birçok sol-jel oksidin porozite yüzey alanları $200-500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ aralığında ölçüldüğü halde görünür ışığın geçirgenliğine engel olmamaktadır. Yani, porozite

ışığın büyük kısmının geçişine müsaade eden görünür ışığı saçmayan bir ölçektir. Bu durum, sert ve şeffaf kalıp olan sol-jel materyalleri için yeni bir bakış açısı sunmaktadır. Jel kalıp hem bulk şekilli hem de ince film ya da fiber olabilir. Bulk şeklin cazip tarafı ikinci fazlar ile hatta yakın ağ şekilli kalıplanmış metallere filtrelenebilir, ayrıca kesilebilir ve parlatılabilir.

Diğer filtreleme yaklaşımı organik ve inorganik bileşenleri kapsayan hibrit jelleri hazırlamayı kapsamaktadır. Nanometre ölçekli bileşenleri karıştıran bu metotlar monomerlerle alkoksit ve organik monomerlerin reaksiyonu ile ya da ortak çözücüde bulunan organik polimerlerle oluşturulan oksit jellerin filtrelemesini içermektedir. Bu proseslerin ürünleri gerçekten nanokompozit olup içiçe geçmiş ağlar (interpenetrating networks-IPNs) olarak anılır. Öncelikle sol-jel prosesi değişken bir metot olarak IPNlerin geniş bir alanında nanoyapılı materyaller ile birlikte rol almaktadır [11].

4.5. Sol-Jel Yöntemiyle SnO₂ ve SnO₂-KNT Kompozit Anot Üretim Çalışmaları

Nanoteknoloji uygulamalarında üretilen materyallerin tane boyutunun azalması ile birçok özelliği gelişme göstermektedir. Bu sebepten, ortalama boyutu 50 nm'den az olan nanokristal materyaller önemli derecede ilgi görmektedir. Nanoteknoloji bağlamında Li iyon piller taşınabilir elektronik cihazlar için şarj edilebilir piller olarak ana güç kaynakları olmaya başlamıştır. Elektrikli motora sahip olan bir araç veya sistem için daha büyük hacim ve kapasitede Li iyon pil üretimi yapılmaktadır.

Sol-jel yöntemiyle SnO₂ nano materyal üretimi üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Bilindiği üzere, kalay oksit anot materyalleri sekonder lityum iyon piller için yüksek tersinir kapasiteye sahiptir. Kalay oksit nanopartiküllerin mikro yapıdakilere nazaran çok daha iyi çevrim yeteneği vardır [65]. Nano boyutlu toz, fiber ve kaplama üretiminde malzemeye istenilen özelliği kazandırabilen sol-jel yöntemi ile daha iyi çevrim kapasitesi ve elektrokimyasal özellik gösteren nano boyutlu kalay oksit anotlar nanopartikül, nano boyutlu film ya da nanofiber ve nanotel şeklinde üretilebilir. SnO₂ nanofiberler poröz anodik alüminyum oksit (AAO) kalıbı içerisinde sol-jel kalıp sentezi yoluyla hazırlanabilmektedir [162]. Özellikle karbon nanotüp

(KNT) kullanılarak nanotüp ve nanogruplar halinde SnO₂ sentezi gerçekleştirilmiştir [9,163].

SnO₂ esaslı anotlar pH kontrol edilerek kalay klorürün direkt hidrolizi [164], hidrolitik olmayan sol-jel metodu [77] ve organik taşıyıcılar kullanılan sol-jel metodu [165] gibi birçok farklı şekilde sentezlenmiştir. SnO₂'in elektrokimyasal performansı sol-jel prosesine ve ısıl uygulamaya bağlıdır. Direkt hidroliz ile hazırlanan SnO₂ anot, 500 mAhg⁻¹ üzerinde tersinir kapasite göstermiştir [164]. Hidrolitik olmayan sol-jel metoduyla hazırlanan tek fazlı SnO₂ 390 mAhg⁻¹ tersinir spesifik kapasiteye sahiptir [77]. Organik taşıyıcılar kullanılarak gerçekleştirilen metot ile üretilen SnO₂ 600 mAhg⁻¹ tersinir kapasiteye sahip olup, 30 döngü sonunda kapasitesinde değişme görülmemiştir [165]. Harreld ve grubu hidrolitik olmayan sol-jel yöntemiyle yüksek yüzey alanına sahip kalay oksit ve kalay-alüminyum ikili oksitlerini sentezlemiştir. Bu materyaller yüksek yüzey alanına sahip aerogeller olarak hazırlanmış ve bu yapının kapasiteyi arttırdığı gözlenmiştir [77]. Sol-jel yöntemini uygulayan başka bir çalışmada, döndürerek kaplama ile paslanmaz çelik altlıklar üzerine kaplanan SnO₂ ince filmleri ilk döngüde normalden fazla tersinmez kapasite göstermiştir (yaklaşık % 70), fakat 20 döngü sonunda iyi kapasite koruması sağlamıştır [166].

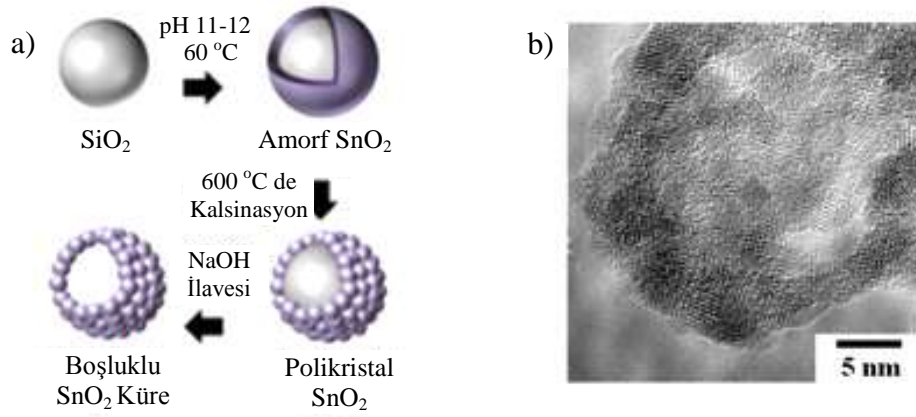
Belirli elementlerle (In, Sb ve F gibi) doplandığında kalay oksidin elektriksel iletkenliği büyük artış gösterir; ayrıca, görünür ışık için saydam ve IR radyasyonu için yansıtıcı hale gelir [167]. Özellikle iletkenliği ve elektriksel tersinirliği arttırarak Li-iyon pillerin kapasitesini geliştiren Sb [168-170], F [171-173] ve In [174,175] ile birçok çalışma yapılmıştır. Yapılan bir çalışmada Sb doplu SnO₂ nanopartiküller polimer destekli sol-jel prosesi ile sentezlenmiş ve büyük ölçüde iyi özellikler göstermiştir. Özellikle, yaklaşık C/5 sabit deşarj akım yoğunluğunda ve 0,005-3,0 V potansiyel aralığında yapılan ölçümler 2400 mAhg⁻¹ civarında yüksek başlangıç deşarj kapasitesi göstermiştir. Nanoyapıların metalik kalayın büyük parçalar halinde aglomera olma olasılığını azalttığına ve Li alaşımlama/dealaşımlama sırasında kalay fazındaki hacim değişimini dengelediğine inanılmaktadır. SnO₂ deşarj altındayken kristal morfolojisinde zorlayıcı değişimler geçirebilir. Bu yüzden üretilen nanoyapılı poröz ATO (Sb doplu SnO₂) yüksek yüzey alanı ve bu sayede kolaylaştırılmış

elektrolit ve yük difüzyonunu sağlamakla beraber, şarj/deşarj değişimlerinin mekanik tersinirliğini de arttırmıştır. Bu çalışmalarda, 100 çevrim sonunda 637 mAhg^{-1} gibi yüksek ve kararlı bir kapasite elde edilmiştir [176].

Kalay dioksit 1498 mAhg^{-1} gibi yüksek bir teorik spesifik kapasiteye sahiptir [177]. Grafit gibi bir interkalasyon anodu küçük hacim değişimine (genellikle %10'dan düşük) uğrarken kalay esaslı alaşımlama anotlarında kaçınılmaz şekilde büyük hacim değişimi (% 300'ün üzerinde) görülmektedir. Bu tür hacim değişimi, lityumlamaya bağlı olarak büyük bir bozulma ve 10 GPa dan fazla gerilme meydana getirir. Ayrıca, bu hacim genişlemesi elektrotların toz haline gelmesine ve parçalanmasına sebep olmaktadır. Li^+ alaşımlama-dealaşımlama sırasında kalay partiküllerinin hızlı aglomerasyonu, meydana gelen bu geniş hacim kaybı ve beraberinde getirdikleri, yüksek kapasiteli kalay ve kalay oksit esaslı anotların kapasite kaybına sebep olmaktadır [95]. Materyal boyutunu nano boyuta indirmek ve materyali iletken bir matriks içinde dağıtmak benzer sistemlerdeki bu tür problemleri çözmeye etkili olabilmektedir [178]. Daha iyi kapasite koruması sağlamak ve bu olumsuz etkileri gidermek amacıyla boşluklu ve poröz nanoyapılar elde ederek yapıyı hacim değişimine adapte etmek, destek görevi görecektir elastomerik bağlayıcı eklemek [95] ya da karbon nanotüp gibi güçlü bir kılıf içine yüksek kapasiteli materyali hapsetmek [179] gibi birçok önlem de alınabilmektedir. Sol-jel yöntemiyle yapılan bir çalışmada çekirdek-kabuk (core-shell) yapısında nanokompozit materyaller sentezlenmiştir. Çekirdek ticari grafitten ($10 \mu\text{m}$) ve kabuk kalay oksit nanopartiküllerden oluşmaktadır. Ticari grafitin yüzeyine yaklaşık 20 nm kalay oksit nanopartiküller düzenli şekilde dağıtılmıştır. Üretilen bu çekirdek-kabuk nanoyapısının hacim genişlemesini engellediği, katkılanan saf grafitin önemli derecede spesifik kapasiteyi arttırdığı ve kapasiteyi 30 döngü sonunda bile 363 mAhg^{-1} olarak koruduğu görülmüştür [65].

Sol-jel yöntemiyle gerçekleştirilen başka bir çalışmada kalıp olarak SiO_2 nanoküreler kullanılarak nanoboyutlu boşluklara sahip SnO_2 küreler sentezlenmiştir. Kabuk şeklinde kaplanan amorf yapıdaki SnO_2 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de kalsine edildiğinde rutil yapıda kristallenmiştir. Lityum iyon pil için anot uygulamasında kullanılan 25-100 nm boyut aralığındaki boşluklu SnO_2 nanokürelerin elektrokimyasal özellikleri incelendiğinde

ise en küçük boyuta sahip (25 nm) küreler üstün çevrim kabiliyeti ile 750 mAhg^{-1} gibi yüksek bir tersinir kapasite göstermiştir. Şekil 4.12.a'da çalışmaya ait üretim şeması, 4.12.b'de boşluklu SnO_2 nanokürenin TEM görüntüsü verilmiştir [180].



Şekil 4.12. a) Boşluklu SnO_2 nanokürelerin üretim şeması, b) nanokürenin TEM görüntüsü

Li iyon pillerde yüksek kapasiteli anotlar elde etmek için inorganik-KNT kompozitlerini uygulayan bazı çalışmalar bulunmaktadır [114]. Karbon nanotüp hem teorik hem de pratik uygulamalarda büyük ilgi uyandıran bir boyutlu (1D) önemli bir materyaldir. KNT'ler geniş yüzey alanı, termal ve kimyasal kararlılığa sahip olmaları ve üstün mekanik özellikleri nedeniyle birçok alanda büyük ilgi görmüştür [181]. KNT'ler lityum iyon pillerde kalay dioksit gibi metal oksitlerle aktif materyal olarak kullanılmıştır. Bu kompozit materyallerde KNT'lerin rolü 3 boyutlu (3D) matriks oluşturarak üstün elektronik iletkenlik sağlamaktır. Aynı zamanda mekanik olarak dirençli 3D matriks SnO_2 gibi bir aktif materyalin şarj-deşarj döngüsü esnasında meydana gelen geniş hacim değişimini de önleyebilmektedir [182]. Bu yüzden, metalik ve metal oksit esaslı anotlara mekanik olarak anot malzemesinin dağılmasını önlemek amacıyla KNT takviye bileşeni olarak düşünülmektedir [96,183].

Yang ve grubu asit ile okside edilmiş KNT, nanoboyutlu SnO_2 ve KNT- SnO_2 nanokompozitlerini sol-jel yöntemiyle sentezlemiş, elektrokimyasal lityumlama ve delityumlama reaksiyonlarını incelemiştir. Sadece asit ile oksitlenmiş KNT'lerin düşük tersinir kapasiteye sahip olmasına karşın iyi dönüşüm kararlılığına sahip olduğu, SnO_2 elektrotun ise daha fazla kapasite kaybına uğradığı görülmüştür. Asit ile oksitlenmiş KNT- SnO_2 nanokompozit anotların ise ilk 2 döngüden sonra

kapasitesinin dengelendiği ve 50 döngü sonunda 250 mAhg^{-1} olduğu görülmüştür. KNT'ler SnO_2 partikülleri stabilize ederek hacim değişiminden kaynaklanan mekanik gerilmeyi absorbe edici olarak kullanılmıştır [9].

Sol-jel yöntemi ile benzer bir yöntem olan polialkol yöntemiyle sentezlenen tek duvarlı karbon nanotüp/ SnO_2 karışımı vakum filtrasyon ile filtrelenerek membrandan sıyrılmış ve kalsine edilerek desteksiz kağıt anotlar üretilmiştir. 3 boyutlu TDKNT ağları arasında bulunan çok ince SnO_2 nanopartikülleri 100 döngü sonunda bile 454 mAhg^{-1} spesifik kapasite sağlamıştır [95]. Desteksiz kağıt anotların kullanıldığı diğer bir çalışmada, ÇDKNT kağıtlar vakum filtrasyon ile hazırlanarak üzerine sol-jel yöntemiyle üretilen sol farklı kaplama sayıları ile kaplanmıştır. Döndürerek kaplama sayısının anot kapasitesi üzerine etkileri incelenmiş ve beş kat kaplanarak hazırlanan SnO_2 -ÇDKNT nanokompozit anottan 100 çevrim sonunda 310 mAhg^{-1} kapasite elde edilmiştir [116]. Ayrıca döndürme hızının anot kapasitesi üzerine etkisi incelendiğinde 100 çevrim sonunda 3000 rpm döndürme hızı ile kaplanarak hazırlanan SnO_2 -ÇDKNT nanokompozit anot 438 mAhg^{-1} ile maksimum kapasite göstermiştir. Bu elektrotun avantajı ÇDKNT ağı boyunca daha fazla aktif madde içermesi ve bu sebeple ÇDKNT ağındaki tüm iç kanalların solü emmiş olmasıdır. Bu durum daha yüksek akım değerleri elde etmeyi sağlamaktadır [122].

BÖLÜM 5. MATERYAL VE METOT

Tez çalışmalarının ana amacı, lityum iyon piller için SnO₂ esaslı anot materyali hazırlamak ve geliştirmek olması nedeniyle deneysel çalışmalar üç ayrı grupta ele alınarak yürütülmüştür. Her üç grubun ilk basamağını, SnCl₂.2H₂O prekursorundan başlanarak klorür iyonları içermeyen SnO₂ üretimi oluşturmaktadır.

İlk grup çalışmalarda; öncelikle SnCl₂.2H₂O prekursorundan klorür iyonu giderilerek sol hazırlanmış ve elde edilen bu solün jelleştirilmesi, ardından kurutulup kalsine edilmesiyle SnO₂ nanotozların sentezi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra, bu nanotozların yapısal ve morfolojik karakterizasyonları yapılmıştır. Üretilen anot aktif nanopartiküller CR2016 buton pillerde anot olarak kullanılıp hazırlanan pillerin elektrokimyasal karakterizasyonları yapılmıştır.

İkinci grup anot üretim çalışmalarında; çok duvarlı karbon nanotüplerin (ÇDKNT) fonksiyonelleştirilmesi ve bunların klorür iyonu giderilerek hazırlanan sol içerisine ilave edilerek SnO₂-ÇDKNT nanokompozit tozların üretimi yapılmıştır. Daha sonra, yapısal ve morfolojik karakterizasyonları yapılan bu malzeme ile anot üretimi yapıp CR2016 buton pillerin hazırlanmasında kullanılmıştır. Bu şekilde hazırlanan buton pillerin elektrokimyasal karakterizasyonları yapılmıştır.

Üçüncü grup çalışmalarda; öncelikle, anot üretiminde kullanılmak üzere fonksiyonelleştirilmiş ÇDKNT ile kâğıt altlıklar hazırlanmıştır. Döndürerek kaplama (spin coater) cihazıyla bu kâğıt altlıklar üzerine klorür iyonu giderilerek hazırlanan solların kaplanmasıyla SnO₂-ÇDKNT nanokompozit ince filmlerin üretimi yapılmıştır. Yapısal ve morfolojik karakterizasyonları yapılan bu malzeme ile üretilen CR2016 buton pillerin elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir.

5.1. Sol-Jel Yöntemi ile Sol Sentezi

Deneysel çalışmaların bütün aşamalarında sol-jel yöntemiyle $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ başlangıç maddesinden klorür iyonu giderilerek sentezlenen sollar kullanılmıştır. Sol sentezinde farklı bir yol izlenmiş olup öncelikle $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'ın sulu çözeltisi hazırlanmıştır. Çözelti fazındaki Sn^{2+} iyonları asidik ortamda hava oksijeniyle reaksiyona girerek Sn^{4+} şeklinde yükseltgenmiştir. Hazırlanan çözeltiden klorür iyonlarını gidermek amacıyla, kalay içeriği ile stokiometrik oranda hacimce 1/1 olacak şekilde sulu NH_3 çözeltisi (% 25) hazırlanarak kalay çözeltisine ilave edilmiştir. Kalay iyonlarının tamamı kalay(IV) hidroksit halinde çöktürüldükten sonra ele geçen katı madde süzülüp seyreltik amonyak çözeltisi ile yıkanmıştır.

Elde edilen kalay(IV) hidroksit çökeltisi 5 mL glasiyel asetik asit ile çözüldükten sonra 20 mL etilen glikol ilave edilmiştir. Kalay iyonu ile etilen glikol arasında kompleks oluşum reaksiyonunun tamamlanması için reaksiyon ortamından asetik asit uzaklaşmaya kadar karışım magnetik karıştırıcı üzerinde $80\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 24 saat ısıtılarak karıştırılmıştır. Farklı konsantrasyonlarda sollar hazırlamak için $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ miktarları değiştirilmiştir. Hazırlanan solların ısıtma işleminden önce ve sonraki konsantrasyonları Tablo 5.1'de verilmiştir.

Tablo 5.1. Sentezlenen solların kalay konsantrasyonu ve toz eldesi için uygulanan kalsinasyon sıcaklıkları

Prekursordaki kalay miktarı (mmol)	Başlangıç konsantrasyonu (molL^{-1})	Sol konsantrasyonu (molL^{-1})	Kalsinasyon sıcaklıkları ($^\circ\text{C}$)
6	0,30	0,24	300, 350, 400, 450, 500, 550
8	0,40	0,32	300, 350, 400, 450, 500, 550
10	0,50	0,40	300, 350, 400, 450, 500, 550
12	0,60	0,48	300, 350, 400, 450, 500, 550
14	0,70	0,56	300, 350, 400, 450, 500, 550

5.2. SnO_2 Toz Numunelerin Sentezi

SnO_2 toz numunelerinin sentezi için elde edilen sollar jelleşme tamamlanmaya kadar ısıtılarak magnetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Oluşan jel etüvde hava atmosferinde $120\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kurutulduktan sonra programlanabilir fırına alınmış ve fırın

sıcaklığı 2 °C/dk. ısıtma hızı ile 300 °C'ye yükseltilmiştir. Toz numuneler 300 °C'de 1 saat ön kalsine edildikten sonra yine aynı ısıtma hızı ile 300-550 °C arasında değişen sıcaklıklara ısıtılmış ve bu sıcaklıklarda 2 saat süre ile kalsine edilmiştir. Tablo 5.1'de üretilen SnO₂ nanotozları sentezlemek için uygulanan kalsinasyon sıcaklıkları belirtilmiştir. Sentezlenen her bir numune kalay mmolü ve kalsinasyon sıcaklığı göz önüne alınarak adlandırılmıştır. Örneğin, 300 °C de kalsine edilen 6 mmol konsantrasyona sahip sol ya da toz için "300-6" kodu kullanılacaktır. Elde edilen nanotozların yapısal ve morfolojik karakterizasyonu yapıldıktan sonra bu malzemeler ile anotlar hazırlanarak elektrokimyasal özellikleri test edilmiştir.

5.3. SnO₂-ÇDKNT Nanokompozit Tozların Üretimi

Kısım 5.1'de belirtilen üretim prosesinde 14 mmol başlangıç maddesi ile aynı şekilde hazırlanan ve klorür iyonları giderilen sol içerisine C:Sn mol oranı 3:1 olacak şekilde fonksiyonelleştirilmiş ÇDKNT ilavesi yapılarak SnO₂-ÇDKNT nanokompozit tozları sentezlenmiştir. Hazırlanan karışım oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile karıştırıldıktan sonra yarım saat ultrasonik parçalayıcıda homojenize edilmiş, böylece karbon nanotüplerin tamamen dağılması ve kalay iyonlarıyla etkileşmesi sağlanmıştır. Karışım tekrar manyetik karıştırıcıya alınarak 80 °C'de ısıtma işlemi uygulanmış ve soler karıştırılmaya devam edilmiştir. Jelleşme tamamlandıktan sonra 120 °C sıcaklıktaki etüvde hava atmosferinde kurutulan üç ayrı numune argon atmosferindeki programlanabilir fırına alınarak 350, 450 ve 550 °C sıcaklıklarda 2 °C/dk. ısıtma hızı ile ısıtılmış ve bu sıcaklıklarda 2 saat süre ile kalsine edilmiştir. Elde edilen nanokompozit tozların yapısal ve morfolojik karakterizasyonu yapıldıktan sonra anotlar hazırlanarak elektrokimyasal özellikleri test edilmiştir.

5.3.1. ÇDKNT'lerin fonksiyonelleştirilmesi

Kalay dioksitle nanokompozit oluşturması için kullanılan ÇDKNT'ler Arry Nano Materials and Nanotechnology firmasından temin edilmiş olup 10 µm'den büyük uzunluğa, 50 nm çapa, % 95 saflığa ve % 3'den az amorf karbon oranına sahiptir. KNT'ler üretim yönteminden kaynaklı safsızlık, amorf karbon, grafit partikülleri ve katalist metaller (Fe, Co, Ni) içerebilir [184]. Bu safsızlıkları gidermek için

saflaştırma işlemi iki aşamada yapılmıştır. İlk aşamada KNT'ler 350 °C'de 1 saat bekletilmiştir. Ardından oda sıcaklığına soğutulan KNT'ler 1 saat süre ile derişik HCl çözeltisi içerisinde magnetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Tozlar daha sonra deiyonize su ile defalarca yıkanarak 80 °C'de kurutulmuştur. Saflaştırma işlemi tamamlanan KNT'ler H₂SO₄/HNO₃ (3/1, v/v) karışımında 5 saat magnetik karıştırıcıda karıştırılarak kimyasal oksidasyona maruz bırakılmıştır. Süzölen karışım deiyonize su ile pH değeri 7 olana kadar defalarca yıkanmış ve ardından 80 °C'de kurutulmuştur [181]. Asidik işlem ile grafitik ağlarının kimyasal reaktivitesi arttırılan [185] KNTlerin yüzeyine bağlanan fonksiyonel gruplar sayesinde kalay iyonları ile sol-jel reaksiyonunun gerçekleşmesi sağlanmıştır.

5.4. SnO₂-ÇDKNT Nanokompozit Film ve Serbest Anot Üretimi

Kısım 5.1'de belirtildiği şekilde farklı konsantrasyonlarda üretilen sol numuneleri daha önce hazırlanan KNT kağıt altlıklar üzerine döndürerek kaplama yöntemiyle kaplanarak SnO₂-ÇDKNT nanokompozit ince filmleri elde edilmiştir. Bu yöntemle geleneksel altlıklar üzerine kaplama yapmak yerine çatlaksız ince film üretimini sağlamak amacıyla KNT kağıt altlıklar kullanılmıştır. Ayrıca, anot olarak kullanılan SnO₂ yapısına Li iyonunun şarj ve deşarjı esnasında anotta meydana gelen yaklaşık % 300 oranında hacim genleşmesinin karbon nanotüpler vasıtasıyla en aza indirgenmesi hedeflenmiştir. Döndürerek kaplama yöntemiyle hazırlanan her bir ürün önce 50 °C'de havada 15 dk. süre ile kurutulmuş ve ardından 2 °C/dk. ısıtma hızı ile 400 °C sıcaklığa ulaşan Ar atmosferindeki fırında 2 saat süreyle kalsine edilmiştir. Daha sonra, üretilen bu SnO₂-ÇDKNT nanokompozit ince filmlerinin yapısal ve morfolojik karakterizasyonları yapılmıştır. Serbest (free-standing) elektrot olarak Li-iyon pil yapımında kullanılan SnO₂-ÇDKNT nanokompozit filmlerin elektrokimyasal performansları incelenmiştir.

Üretimi gerçekleştirilen SnO₂-ÇDKNT nanokompozit ince filmleri farklı sol konsantrasyonları, döndürme hızları ve kaplama sayıları uygulanarak hazırlanmıştır. Üretilen numuneler üretim parametreleriyle beraber Tablo 5.2'de verilmiştir.

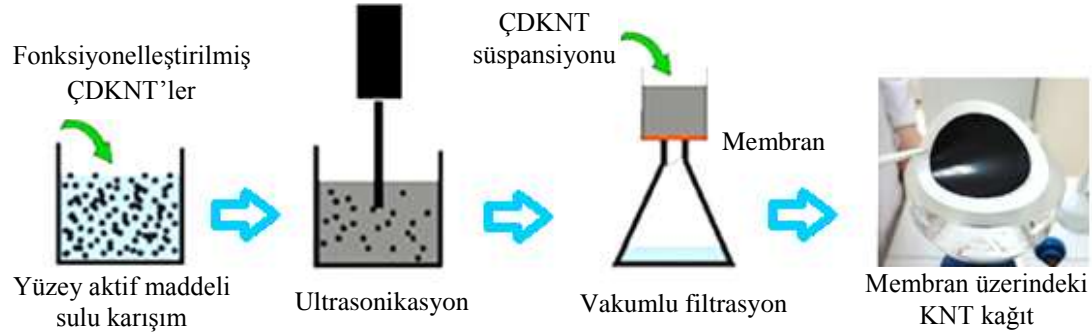
Tablo 5.2. SnO₂-ÇDKNT nanokompozit serbest anot numunelerinin adı ve üretim parametreleri

Numune adı	Soldeki kalay miktarı (mmol)	Döndürme hızı (rpm)	Kaplama (kat) sayısı
6-3000-1	6	3000	1
8-3000-1	8	3000	1
10-3000-1	10	3000	1
12-3000-1	12	3000	1
14-3000-1	14	3000	1
8-3000-1	8	3000	1
8-3000-3	8	3000	3
8-3000-5	8	3000	5
8-3000-10	8	3000	10
8-1000-3	8	1000	3
8-2000-3	8	2000	3
8-3000-3	8	3000	3
8-4000-3	8	4000	3

5.4.1. ÇDKNT kağıt altlıkların üretimi

Altık olarak kullanılan ve ÇDKNT'lerden elde edilen kağıtlar (buckypaper) kısım 5.3.1'de anlatıldığı gibi hazırlanan fonksiyonelleştirilmiş ÇDKNT'ler ile hazırlanmıştır. KNT kağıtlar, iyi disperse edilmiş KNT süspansiyonunun vakum filtrasyon yöntemi ile membran üzerinden süzdürülmesi ile üretilmiştir. ÇDKNT'lerin aglomerasyonunu engellemek amacıyla anyonik bir yüzey aktif madde olan sodyum dodesil sülfat ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$) (NaDS veya SDS) kullanılmıştır. İlk olarak, SDS derişimi 0,02 M olacak şekilde sulu bir karışım hazırlanmıştır. Bu karışım içine 1 mg/mL oranında asidik işlem görmüş KNT ilave edilerek Bandelin marka ultrasonik parçalayıcıda 1 saat tutulmuştur. Bu sulu süspansiyon vakum filtrasyon sisteminde Millipore marka 47 mm çaplı 0,22 μm por büyüklüğüne sahip PVDF (polivinilden florür) membrandan geçirilerek kağıt haline getirilmiştir. Yüzey aktif maddenin uzaklaşması için de defalarca deiyonize su ile yıkanmıştır. 40 °C'de kurutulan KNT kağıt, membrandan kolayca soyularak çıkarılmıştır. KNT kağıt üretiminin şematik gösterimi Şekil 5.1'de sunulmuştur. Şekil 5.2'de ise membrandan sıyrılan KNT kağıtlar ve serbest anot olarak kullanılacak KNT kağıt altlıklar

görülmektedir. Üretilen kağıtların kalınlığı ortalama 70-100 μm aralığında olup, serbest anodun çapı yaklaşık 16 mm'dir.



Şekil.5.1. KNT kağıt üretiminin şematik gösterimi



Şekil 5.2. Membrandan sıyrılmış ÇDKNT kağıtlar (solda) ve serbest elektrot olarak kullanılmak üzere 16 mm çapında kesilmiş ÇDKNT kağıt altlıklar (sağda)

5.5. Materyallerin Karakterizasyonu

5.5.1. Termogravimetrik analiz

Termal analiz yöntemleri maddeye kontrollü sıcaklık programı uygulandığında maddenin ve/veya reaksiyon ürünlerinin fiziksel özelliklerinin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir grup tekniktir [186]. Termal analiz yeni bir malzeme geliştirme ve üretim kontrolü sırasında x-ışınları difraksiyonu, optik ve elektron mikroskobu analizlerinin tamamlayıcısı olarak kullanılabilir [187].

Termal analizin temel metotları termogravimetrik analiz (TGA), diferansiyel termal analiz (DTA) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) olarak adlandırılmaktadır. Bu tekniklerden termogravimetrik analiz (TGA) kontrollü bir atmosfer ortamında numunenin kütlesini, sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak artan sıcaklığa (zamanla doğrusal olarak) karşı kaydetmektedir. Diğer bir termal analiz tekniği olan diferansiyel termal analizde (DTA) numune ve referans madde arasındaki sıcaklık farkı numuneye uygulanan sıcaklığın fonksiyonu olarak incelenmektedir [186]. Bu metot çok hassas katı hal değişimlerine karşı duyarlı değildir. Değişiklikler çakıştığında ilk türev eğrisi, $\delta m/\delta t$, derivatif termogravimetrik analiz (DTGA) denilen yöntem kullanışlı olur [187]. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ise numune ve referans arasındaki ısı akışı farkını kontrollü bir sıcaklık programı uygulayarak sıcaklığın fonksiyonu olarak incelemektedir. DSC ve DTA arasındaki temel fark, birincisinin enerji farklarının ölçüldüğü kalorimetrik bir yöntem olması diğerinin ise sıcaklık farkı ölçümüne dayanmasıdır [186].

Bu çalışmada, sol-jel yöntemiyle klorür iyonu giderilerek sentezlenen solün termogravimetrik analizi yapılarak toz üretimi esnasında sıcaklık değişimi ile gerçekleşen endo/ekzotermik olaylar ve ağırlık azalmaları incelenmiştir. Termogravimetrik analiz NETZSCH STA 449F1 marka termal analiz cihazı kullanılarak 5 °C/dk ısıtma hızında ve kuru hava atmosferinde Al₂O₃ referans materyali kullanılarak 25-1000 °C arasında gerçekleştirilmiştir.

5.5.2. İnfrared spektroskopisi

Moleküler maddeler için infrared absorpsiyon, emisyon ve yansıma spektrumları, moleküllerin bir titreşim veya dönme enerji seviyelerinden ötekine geçişleriyle sağlanan enerjinin değişiminden kaynaklanmaktadır. İnfrared spektroskopisi, daha çok maddenin infrared ışınlarını absorplaması üzerine kurulmuş olan bir spektroskopi dalıdır. İnfrared ışınlarının dalga boyu aralığı 0,78-1000 µm olmasına rağmen infrared spektroskopisinde genellikle dalga boyu 2,5-25 µm arasında olan ışıklardan yararlanır [186,188].

İnfrared bölgesinde absorpsiyon moleküllerin titreşme ve dönme düzeylerini uyarır. İnfrared ışımalarının enerjisi moleküldeki bağları bozmaya yetmez, elektronik uyarma da yapamaz; fakat atomların kütlelerine, bağların gücüne ve molekül geometrisine bağlı olarak bağların titreşme genliklerini artırır. Soğurma bantları olarak görülen bu titreşmeler molekülde bağların ve atom gruplarının dipol momentlerinde değişme yapabilen titreşmelerdir. Bu nedenle, homonükleer (N_2 , O_2 , Cl_2 gibi) moleküller hariç bütün moleküller infrared ışınlarını absorplar ve infrared spektrumu verirler. İnfrared spektroskopisi organik yapı analizinde kullanılan en önemli yöntemlerden birisidir [188,189].

Klorür iyonu giderilerek sol-jel yöntemiyle üretilen SnO_2 solünün fonksiyonel gruplarını incelenmek ve oluşum mekanizmasını belirlemek amacı ile infrared (FTIR) spektroskopisi kullanılmıştır. Bu amaçla sentez aşamasında kullanılan asetik asit, etilen glikol reaktifleri ve sentezlenen sol ile üretilen SnO_2 spektrumları $4000-600\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında Spectrum Two model PerkinElmer Fourier Transformation Infrared Spektrometresi ile alınarak optik özellikleri incelenmiştir. Termal analiz ve FTIR yardımıyla kimyasal reaksiyon mekanizması öngörülmüştür.

5.5.3. X-ışınları difraksiyonu

Kristal atomlarının geometrik düzeni ve aralarındaki mesafe hakkında elde edilebilecek bilgilerin çoğu x-ışını difraksiyon (XRD) yöntemi ile sağlanabilir. Bundan dolayı XRD yöntemi kristal bileşiklerin kalitatif olarak tanınmasında pratik ve uygun bir yöntemdir. Bu yöntemde, x-ışını içinden geçtiği madde elektronları ile etkileşerek saçılma meydana getirmektedir. Eğer x-ışınları bir kristaldeki düzenli ortam tarafından saçılırsa, saçılmayı yapan merkezler arasındaki uzaklık x-ışınının dalga boyu ile aynı mertebeden olduğu için saçılan ışınlar olumlu ya da olumsuz girişim yaparak kırınımı meydana getirir [186].

Kırınıma uğrayan, yani atom düzlemlerinden yansıyan x-ışınlarının aynı fazda olması durumunda difraksiyon deseni oluşur. Kristalden yansıyan ışınları algılayan dedektörde etkili bir yansımanın elde edilebilmesi için x-ışınlarının atom

düzlemlerine çarpma açısı (θ), atom düzlemleri arasındaki uzaklık (d) ve gelen x-ışınlarının dalga boyu (λ) arasındaki ilişki Bragg eşitliği ile verilmiştir.

$$2d \sin\theta = n \lambda \quad (5.1)$$

Bu durumda, ancak belirli bir θ açısı (Bragg açısı) ile çarpan x-ışınlarından yansıyan ışınlar dalga boyunun (λ) tam katlarına eşit olacak şekilde yol kat ettiklerinden aynı faza sahip olur ve birbirine paralel atom düzlemlerinde kırınım meydana gelir. Bragg açısı (gelen ışınlarla atom düzlemlerinin yaptığı açı) ve λ (kullanılan x-ışınının dalga boyu) bilirse d (atom düzlemleri arasındaki uzaklık) hesaplanabilir. Bragg kanunu olarak bilinen bu bağıntı x-ışını kırınımı için gerekli koşulu ifade eder [186].

Tez çalışması kapsamında üretilen toz ve kompozit ince film malzemelerin kristal yapısı Rigaku D/MAX/2200/PC marka $\text{CuK}\alpha$ radyasyonu ($\lambda = 1,54050 \text{ \AA}$) kullanan x-ışını difraksiyon (XRD) cihazı ile karakterize edilmiştir. Taramalar $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$ aralığında 5° geliş açısı ile ve $2^\circ/\text{dk}$ hızında yapılmıştır. Numunelerin tane boyutu, kafes parametreleri ve gerilmesi gibi yapısal parametreler XRD verilerinden faydalanarak hesaplanmıştır. Bunlardan tane boyutu ve kafes gerilme değerleri Williamson-Hall metodu kullanılarak belirlenmiştir.

Tanecik büyüklüğü ve mikro gerilme XRD pik genişliğine etki eden en büyük iki etkendir. Williamson-Hall metodu da bu iki etken dikkate alınarak geliştirilmiş bir metottur. Buna göre bu iki etkenin toplamı pik genişlemesi ile ilişkilendirilip yeni bir eşitlik çıkarılır. Buna göre, Scherrer (5.2) ve Stokes-Wilson (5.3) eşitlikleri birleştirilerek yeni bir ifade oluşturulmaktadır. Pik genişliği için her iki formüldeki β değerleri toplandığında ortaya (5.4) eşitliği çıkmaktadır. (5.4) eşitliği düzenlenerek Williamson-Hall eşitliğinin son hali (5.5) elde edilmektedir [190].

$$D = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (5.2)$$

$$\varepsilon_{\text{gerilme}} = \beta / 4 \tan\theta \quad (5.3)$$

$$\beta_{hkl} = \left(\frac{K\lambda}{D \cos \theta} \right) + (4\epsilon \tan \theta) \quad (5.4)$$

$$\beta_{hkl} \cos \theta = \left(\frac{K\lambda}{D} \right) + (4\epsilon \sin \theta) \quad (5.5)$$

Bu formüllerde, β FWHM değerini, θ kırılma açısını, λ gelen x-ışını dalgası (1,54059 Å), D ortalama kristal boyutunu, K şekil sabitini (0,90) ve ϵ mikro gerilmeyi ifade etmektedir.

5.5.4. Taramalı elektron mikroskobu, geçirimli elektron mikroskobu ve atomik kuvvet mikroskobu analizleri

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), detaylı malzeme karakterizasyonu amacıyla kullanılan çok amaçlı bir cihazdır. İncelemenin hassasiyeti arttıkça hem çözünürlüğü hem de odak derinliği daha yüksek olan güçlü cihazlar gerekmektedir. Makul fiyatı, kullanım kolaylığı ve geniş bir aralıkta bilgi vermesinden dolayı SEM diğer mikroskoplara nazaran tercih edilir hale gelmiştir. Taramalı elektron mikroskobu katı yüzeyler hakkında morfolojik ve topografik bilgi sağlamaktadır [191].

Taramalı elektron mikroskobunda katı numunenin yüzeyi yüksek enerjili bir elektron demetiyle raster düzeninde taranır. Bu teknikte yüzeyde çeşitli türde sinyaller oluşur. Bunlar; birincil geri saçılmış elektronlar, ikincil elektronlar, x-ışınları, katodoluminesans ve Auger elektronlarıdır. Bütün bu sinyaller yüzey çalışmalarında kullanılmış olmakla beraber taramalı elektron mikroskopisinin temelini oluşturan geri saçılan ve ikincil elektronlardır [186].

Isıtılan bir elektron kaynağından (katot) elektron ışını yayılır ve elektromanyetik merceklerle küçük çaplı olacak şekilde odaklanır. Bir veya daha çok mercekten oluşan kondenser mercek sistemi, elektron demetinin objektif merceklere ulaştırılmak üzere yönlendirilmesini sağlar; objektif mercekler ise numune yüzeyine çarpan elektron demetinin boyutlarından sorumludur. Elektron ışını, televizyon ekranında görüntü oluşturmak için kullanılan katot ışın tüpünde (CRT) olduğu gibi tarama sargıları yardımıyla numuneyi tarar.

Sonuç olarak, elektronlar yüzeye nüfuz ettikçe yüzeyden elektronların veya fotonların yayılmasına yol açan etkileşimler meydana gelir. Numune yüzeyinden yayılan elektronların makul bir kısmı dedektörlerde toplanır. Dedektörlere gelen elektron akımı primer ışının akımından daha düşüktür (10^{-12} A) ve bu yüzden amplifier ile büyütme yapılmalıdır. Bu yolla katot ışını tüpünde bir görüntü meydana gelir ve numune üzerine çarpan her bir nokta ekran üzerinde uygun bir nokta olarak işlenir [186,191].

Elektron mikroskopları işlem sırasında elektron ışınlarının hem yansıdığı hem de malzemenin içinden geçtiği (transmisyon) modlarda çalışabilir. Bir transmisyon (geçirimli) elektron mikroskobu ile elde edilen görüntü, numune içinden geçen elektron ışınları tarafından oluşturulur ve bu yöntem ile numunenin iç kısımlarında bulunan mikroyapı ayrıntılarının gözlenmesi mümkündür. Görüntüde farklı kontrastlarda bulunan bölgeler çeşitli mikroyapı öğelerinde ya da kusurlarında farklı açılarda kırılan ya da saçılan elektron ışınları sayesinde meydana gelir. Katı malzemeler elektron ışınlarını yüksek oranda absorbe eder. Bu nedenle, incelenecek numunenin üzerine gelen elektron ışınlarının kayda değer bir kısmının içinden geçmesini sağlayacak şekilde çok ince bir folyo halinde hazırlanması gerekir. Görüntünün oluşturulması için, numune içinden geçen elektron ışınları bir floresan ekran veya fotoğraf filmi üzerine yansıtılır. Transmisyon elektron mikroskoplarında dislokasyonların incelenmesi için sıklıkla kullanılan $\times 1000.000$ 'a yakın büyütme oranlarının elde edilmesi mümkündür [192].

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) da SEM gibi yüzey morfolojisini inceleme olanağı sağlar. AFM tekniğinde iletken numunelerin yanı sıra yalıtkan numuneler de incelenebilmektedir. AFM örnek yüzeyini algılama metodu bakımından SEM'nden farklıdır. AFM tipi ile örnek arasında elektrostatik, Van der Waals, sürtünme ve magnetik kuvvet gibi güçler söz konusudur. Bundan dolayı AFM sayesinde her türlü örnek incelenebilir. Bu sistemde kuvvete karşı duyarlı bir ucu iğneli (tip) denge çubuğu numune üzerinde raster düzeninde tarama yapar. AFM'nda silisyum, silisyum oksit veya silisyum nitrürden imal edilmiş keskin bir tip, genellikle silisyum oksitten yapılan kantar adı verilen ve belli bir kuvvet sabitine sahip denge çubuğuna bağlanmıştır. Denge çubuğu çok kısa sürelerle periyodik olarak yüzeye

yaklaştırıldığında, tip ile yüzey arasında bahsi geçen güçlerin oluşumu nedeniyle denge çubuğunda küçük oynamalar olur ve bu oynamaların optik araçlarla ölçülmesi ile yüzey morfolojisi tespit edilir. Bir lazer demeti denge çubuğu üzerindeki bir noktadan yansıtılarak pozisyona duyarlı ve hareketi tayin eden grup fotodiyoda ulaşmakta, daha sonra fotodiyod çıkışı denge çubuğunun aşağı yukarı hareketiyle uca uygulanan kuvveti kontrol ederek kuvvetin sabit kalmasını sağlamaktadır. Bir atomik kuvvet mikroskobunun performansı denge çubuğunun ve ucun fiziksel niteliklerine bağlıdır [186].

Mevcut tez çalışmasında üretilen nano boyutlu SnO₂, SnO₂-ÇDKNT toz numuneleri ile SnO₂-ÇDKNT nanokompozit ince filmlerin yüzey morfolojisi alan emisyon tabancalı taramalı elektron mikroskobu (FEG-SEM, FEI QUANTA FEG 450) ile analiz edilmiştir. Ayrıca, SnO₂-ÇDKNT nanokompozit ince filmi JEOL 2100 marka HRTEM (yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu) ile analiz edilmiştir. Karbon nanotüp kağıtlardan üretilen anotlardan bir parça kırılarak alınmış ve bakır numune tutucusuna yerleştirilmiştir. Yine SnO₂-ÇDKNT nanokompozit ince filminin yüzey morfolojisi ve kabalığı NT-MDT marka NTEGRA P9 (NTEGRA Prima) model atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile semikontakt mod kullanılarak analiz edilmiştir.

5.5.5. Enerji dağılımlı x-ışınları spektroskopisi

Sol-jel tekniğiyle üretilen ve klorür iyonu giderilen tozların yapısında klorür iyonu varlığını test etmek amacıyla enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDS) tekniği kullanılmıştır. EDS tekniği ile yüzeydeki bileşenlerin kalitatif ve kantitatif analizi yapılmaktadır. Ancak bu teknik taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile kombine haldedir. Bilindiği gibi taramalı elektron mikroskobu tekniğinde elektron demeti kullanılır ve katı numune yüzeyi raster düzeninde yüksek enerjili bir elektron demetiyle taranır. EDS ise elektron bombardımanına maruz bırakılan katı numunenin verdiği x-ışını emisyonunu ölçmektedir [191]. Yüzeyde bulunan türlere göre söz konusu x-ışını emisyonunun enerjisi ya da dalga boyu farklılık gösterir. Numunelerin kimyasal bileşimi SEM (JEOL-JSM 6060LV) cihazına bağlı enerji dağılımlı x-ışını spektrometresi (EDS) ile belirlenmiştir.

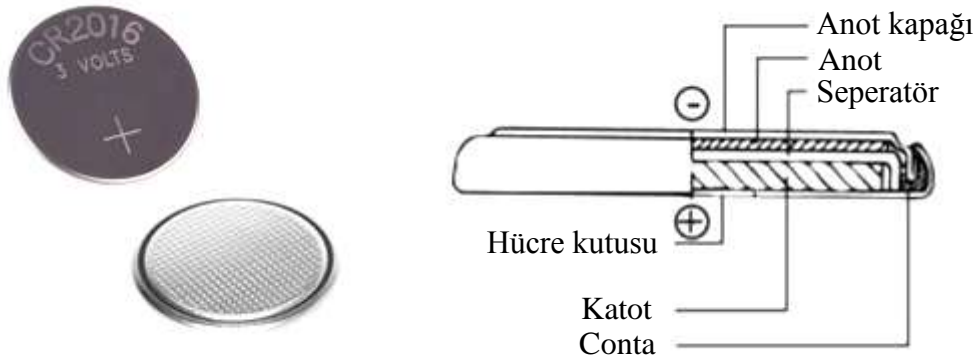
5.6. Elektrokimyasal Hücrelerin Hazırlanması ve Elektrokimyasal Analizler

Elektrokimyasal hücreler hazırlanırken anot aktif maddesi olarak sentezlenen SnO₂ nanotozları, SnO₂-ÇDKNT nanokompozit tozları ve SnO₂-ÇDKNT nanokompozit filmler çalışma elektrotu (anot) olarak hazırlanmıştır.

Toz numunelerden anot hazırlanırken önce her bir tozdan ayrı ayrı çamur hazırlanmıştır. Bunun için, N-metil piperidon (NMP) içerisine % 85 aktif madde (SnO₂ veya SnO₂-ÇDKNT tozları), % 5 iletken grafit ve % 10 poliviniliden florür (PVDF) bağlayıcısı ilave edilip uygun yoğunlukta çamur elde edilinceye kadar karıştırılmıştır. Son karışım yüksek saflıkta alüminyum folyo üzerine sıyırma bıçağı (doctor blade) ile sıvanmış ve 120 °C'de vakumlu etüvde 24 saat süreyle kurutulmuştur. Katot olarak metalik lityum ve separatör olarak ise mikro porlu polipropilen (Celgard 2300) kullanılmıştır. Elektrolit olarak ise hacimce 50:50 oranında etilen karbonat (EC) ve dimetil karbonat (DMC) içerisinde çözünmüş 1 M LiPF₆ çözeltisi kullanılmıştır.

SnO₂-ÇDKNT nanokompozit filmler anot olarak kullanıldığında ise herhangi bir iletken altlık üzerine hazırlık işlemine gerek duyulmamaktadır. Daha önce bahsedildiği gibi SnO₂-ÇDKNT nanokompozit filmler serbest çalışma elektrotu olarak kullanılmaktadır. Pil basımı esnasında sadece anot altına iletken paslanmaz çelik ile destek sağlanmıştır. Katot, seperatör ve elektrolit ise bütün pillerde aynı kullanılmıştır.

Üretilen elektrot malzemelerinin test edilebilmesi için CR2016 düğme tipi hücreler MBraun-Labstar MB10 Compact marka argon gazı ile doldurulmuş eldivenli kutuda (glove box) hazırlanmıştır. Şekil 5.3 CR2016 düğme tipi hücrenin bileşenlerini göstermektedir. Hücre oluşturulduktan sonra bir zimba yardımıyla kapatılmıştır.



Şekil 5.3. CR2016 düğme tipi hücrenin bileşenleri

Elektrokimyasal performansı test etmek için pillerin şarj–deşarj işlemi oda sıcaklığında 0,02-2,5 V (SnO_2 toz numuneler için) ve 0,2-2,5 V (KNT ile kompozit toz ve filmler için) aralığında sabit akım yoğunluğunda MTI BST8–MA Battery Analyzer cihazı ile yapılmıştır. Dönüşümlü voltametri (CV) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) çalışmaları Gamry Instrument Version 5.67 cihazı ile yapılmıştır. Dönüşümlü voltametri eğrileri 0,02–2,5 V aralığında $0,1 \text{ mVs}^{-1}$ tarama hızında elde edilmiştir (CHI 660C model potansiyostat/galvanostat cihazı). Empedans spektrumları 10 mV şiddetinde (genliğinde) bir sinüs dalgasının uygulanması ile 0,01–1000 kHz frekans aralığında alınmıştır.

5.6.1. Dönüşümlü voltametri

Voltametri, bir çalışma mikroelektrotunun polarize olduğu şartlar altında, çalışma elektrotu ile bir karşılaştırma elektrotu arasına uygulanan değişken potansiyelin bir fonksiyonu olarak akımın ölçülmesinden faydalanan ve analit hakkında bilgi veren bir grup elektroanalitik yöntemi kapsar [186].

Voltametri birçok analitik amaçlı çalışmanın yanı sıra çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme işlemlerinin incelenmesi, yüzeydeki adsorbsiyon işlemlerinin araştırılması ve kimyasal olarak modifiye elektrot yüzeylerinde cereyan eden elektron transfer mekanizmalarının aydınlatılması gibi analitik olmayan amaçlar için de yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [57,193].

Elektrokimyasal bilgiler çoğunlukla, uygulanan potansiyele karşı ölçülen akım değerlerinin ölçüldüğü akım-potansiyel eğrileri (voltamogram) adı verilen grafikler şeklinde verilir [194]. Referans elektrotun potansiyeli esas alınarak, çalışma elektrotunun potansiyeli negatif ve pozitif yönde belirlenen değerler arasında değiştirilir. Elektrot potansiyeli negatif yönde arttırılırken ortamdaki iyon veya moleküllerin redüksiyon potansiyeline ulaştığında, elektroaktif maddelerin indirgenmesi nedeniyle bir akım oluşur. Bu akım katodik akım olarak adlandırılır. Elektrot potansiyeli pozitif yönde taranırken ortamdaki iyon veya moleküllerin oksidasyon potansiyeline ulaşırsa anodik akım oluşur [195].

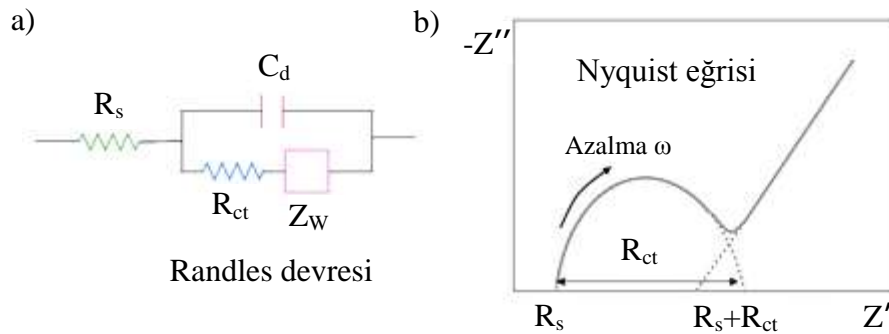
Dönüşümlü voltametri (CV) potansiyel, bir başlangıç potansiyelinden başlanarak belirli bir tarama hızıyla bir dönüşüm potansiyeline kadar değiştirilir. Dönüşüm potansiyeline ulaşıldığında hiç ara verilmeden tekrar aynı tarama hızıyla başlangıç potansiyeline geri dönülür. Bu şekilde istenildiği kadar tarama yapılabilir. Dönüşümlü voltametri ileri ve geri yöndeki tarama hızları aynı olabileceği gibi farklı tarama hızları da kullanılabilir. Reaksiyon mekanizmasına bağlı olarak voltamogramlar değişik şekiller almaktadır. Voltamogramlar; dönüşümlü, dönüşümsüz ya da yarı dönüşümlü olabilir. Genel olarak elektron transfer hızı, kütle transfer hızı ve elektrotta meydana gelen reaksiyonlar bir voltamogramın şeklini belirleyici unsurlardır [195].

5.6.2. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi

Son yıllarda yaygın olarak uygulanan elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemi elektrokimyasal sistemleri ve yöntemleri araştırmak için etkili bir tekniktir [57]. Bir devredeki toplam dirence empedans denir. Empedans spektroskopisi ise alternatif akım uygulanarak polarizasyon direncinin belirlenmesidir. Empedans temelde yüksek frekanslar uygulandığında kapasitans ve indüktif değişikliklerden etkilenen direncin ölçümüne dayanmaktadır. Elektriksel direnç, bir devre elemanının elektriksel akıma karşı gösterdiği dirençtir. Empedans ile direnç arasındaki benzerlik, empedansın da direnç gibi elektriksel akıma karşı bir devrenin direnç göstermesi ile ölçülen bir değer olmasıdır. Dirençten farkı ise ideal direncin sahip olduğu basit özellikler ile sınırlandırılmamasıdır [57,196].

Bir pilin empedans davranışı pilin çalışma karakteristikleri hakkında önemli oranda bilgi sağlayan ve yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Frekans değişimi ile empedans spektrumunda gözlenen yarıdairesel davranış aktif bir olayın gerçekleştiğini göstermektedir [15]. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi tekniğinde elektrot yüzeyine uygulanan alternatif akım frekansına bağlı olarak iki farklı direnç değeri elde edilir. Bunlardan biri reel direnç (Z'), diğeri sanal dirençtir (Z''). Bu dirençlerin birbirlerine göre değişimini gösteren Nyquist eğrilerinden istenilen polarizasyon direnci değerleri belirlenmeye çalışılır. Bunun için, elektrot-elektrolit ara yüzeyinde kuramsal olarak beklenen olası direnç ve kapasitif elemanlara göre uygun bir eşdeğer devre oluşturulup uyarlama (fitting) programları ile tüm elemanlar için değerler tahmin edilerek yüzeydeki gelişim izlenebilir [196].

C_d elektrot-çözelti arayüzeyindeki elektriksel çift tabakanın kapasitansı ve elektrolit direnci R_s göz önünde bulundurulduğunda Şekil 5.4'de verilen Randles eşdeğer devresi elde edilir. EIS'nin en basit devresi Randles devresidir. Çözelti direnci, bir çift tabaka kapasitörü ve bir yük transfer veya polarizasyon kapasitörüne sahiptir. EIS verilerinin doğru olup olmadığı denk olabileceği düşünülen bir elektriksel devre ile özdeşleştirilmek suretiyle kontrol edilir. Model devrelerde yaygın olarak bulunan başlıca devre elemanları; dirençler (örneğin; hücredeki çözelti direnci), kapasitörler ve indüktörlerdir. Şekil 5.4.a'da verilen Randles eşdeğer devresinde faradayik empedans Z_F , Warburg empedansı W ve transfer direnci R_{ct} tarafından temsil edilir. Şekil 5.4.b'de verilen Nyquist eğrisi empedansın yüksek frekans bölgesi C_d ile paralel R_{ct} yi ifade eden bir yarım dairedir ve düşük frekanslı bölge bir Warburg empedansıdır [57,197].



Şekil 5.4. Elektrokimyasal empedans için a) Randles eşdeğer devresi ve b) empedans grafiği

Daha ayrıntılı olarak Nyquist eğrisi 3 kısma ayrılabilir. Yüksek frekans bölgesi negatif sanal empedanslı kısımdır. Orta frekanslı yarı daire kısmı yük transferi ve elektrokimyasal pil reaksiyonlarının kinetiğini gösterir. Düşük frekanslı kısım ise 45° eğime sahiptir ve kütle transferindeki sınırlardan kaynaklanır. Difüzyon sınırlı kısım olarak da bilinir [198].

Elektrolit direnci (R_s), yük transfer direnci (R_{ct}) ve çift tabaka kapasitansı (C_{dl}) toplam empedans sayılmaktadır. Z_w veya W ile gösterilen Warburg direnci, katı içerisindeki Li^+ iyonlarının difüzyonunu yansıtmaktadır [199]. Warburg empedansı kütle kontrollü empedans olup sadece difüzyonla değil aynı zamanda elektrostatik etkileşim ya da göç ile desteklenen elektrot yüzeyindeki kütle transferini göstermektedir. W arttığında R_{ct} azalmakta ve aynı şekilde R_{ct} arttığında W azalmaktadır [200].

BÖLÜM 6. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1. Sol-Jel Yöntemiyle Sentezlenen SnO₂ Başlangıç Jelinin Termal ve Optik Analizi

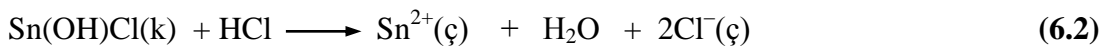
Sol-jel yöntemiyle SnO₂ üretimi, öncelikle klorür iyonu giderilen çözeltiden çalışma koşulları Kısım 5.1'de belirtildiği şekilde gerçekleştirilmiştir. Sol-jel prosesinde başlangıç maddesi olarak metal alkoksitler veya metal tuzları kullanılmaktadır. Metal alkoksitler kolaylıkla katalizli hidroliz ve kondensazyona uğrayarak nanoboyutlu oksit ve hidroksit partiküllerini oluşturmaktadır [63,77,168]. Günümüzde de metal alkoksitler sıklıkla kullanılmakla beraber birçok alkoksitin eldesi güçtür ve atmosfer neminde çalışma zorluğu yaşanmaktadır. Ayrıca, çok bileşenli oksitlerin hazırlanmasında alkoksit hidrolizinin kontrol edilmesi şarttır ve bu hiç de kolay değildir [132]. Metal alkoksitlere göre metal tuzları çok kullanışlı ve ucuzdur. Metal tuzları, metal kompleksleri halinde çeşitli organik solventlerde çözülerek termal bozunmayla kolaylıkla oksitlere dönüşebildikleri takdirde iyi birer alternatiftir. Başka bir deyişle, metal tuzları ile sol-jel prosesi metal iyonlarının organik ligandlarla şelatlanması ile uygulanabilir. Tez çalışması kapsamında SnCl₂.2H₂O tuzundan yola çıkılarak SnO₂ sentezinde uygulanan yöntem de bu esasa dayanmaktadır.

Metal tuzları yapı bileşeni olarak klorürleri, asetatları, nitratları, sülfürleri vb. içermektedir. Klorürler, nitratlar ve sülfürler su ve organik çözücülerde yüksek çözünürlüğe sahiptir. Bazı durumlarda asetatlar su ve organik çözücülerde diğer metal tuzlarına göre daha düşük çözünürlük gösterir. Fakat, asetat iyonları gruplar tarafından koordinasyon içerisinde tutulan çözeltilerdeki metal iyonlarını stabilize edebilir. Eğer metal tuzları su ve organik çözücülerde şelatlanma gibi bir kimyasal reaksiyon meydana gelmeden çözünüyorsa çözücü uçurma aşamasında tekrar kristallenmektedir [132].

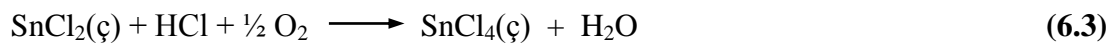
Kalay klorürler (SnCl_4 ya da SnCl_2) düşük maliyetli olması ve dekompozisyonunun kolay olması sebebiyle genellikle sol-jel yöntemiyle SnO_2 üretiminde başlangıç maddesi olarak tercih edilmektedir [65,201]. Fakat klorür iyonlarının uzaklaştırılması oldukça güçtür ve artan klorür iyonları bazen optik ve elektriksel özellikleri etkilemenin yanı sıra materyale n-tipi doplamanın rastgele olmasına, sensör hassasiyetlerinin değişmesine, partiküller arasında aglomerasyona ve uzaklaştırılabilmesi için daha yüksek sinterleme sıcaklıklarına neden olmaktadır [171]. Daha yüksek sinterleme sıcaklığı genellikle klorür türü safsızlıkların buharlaşmasına neden olur, fakat malzeme elektrot malzemesi olarak kullanılacak ise iyonların absorplanmasına sebep olan ve istenmeyen tane kabalaşması ve aglomerasyonunu da tetiklemektedir.

Bu sebeplerden ötürü prekursoradaki klorür anyonunun sol oluşturulmadan önce giderilmesi gerekmektedir. Bu amaçla, öncelikle prekursoradaki kalay katyonunun kalay(IV) hidroksit şeklinde çöktürülmesinin ardından çözelti ortamında kalan klorür iyonlarının çökeltinin yıkanması yoluyla giderilmesi amaçlanmıştır. Daha sonra, elde edilen çökeltinin uygun çözücülerde kompleks oluşturarak çözünmesi ve sol eldesi hedeflenmiştir.

Kısım 5.1'de anlatıldığı gibi sol sentezinde öncelikle $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'ın sulu çözeltisi hazırlanmıştır. $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ suda kolay çözünmekle beraber seyreltik çözeltileri hidrolizden dolayı bulanır. $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 20°C sudaki çözünürlüğü 100 g/100 g su olarak verilmiştir [202].

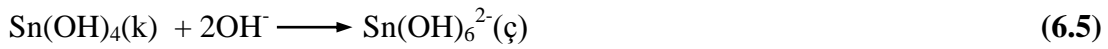
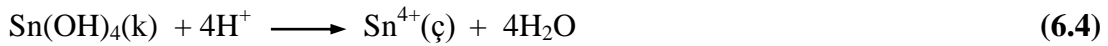


SnCl_2 çözeltileri hava oksijeniyle aşağıda verilen (6.3) reaksiyonuna göre kolayca yükseltgenmektedir [203].



Bu durumda ilk aşamada suda çözündürülen SnCl_2 katyonları asidik ortamda hava oksijeniyle Sn^{4+} e yükseltgenir. Dolayısıyla hazırlanan çözeltilerden klorür iyonlarını gidermek amacıyla hacimce 1/1 olacak şekilde hazırlanan sulu NH_3 çözeltisi (% 25) kalay çözeltisine stokiometrik oranda ilave edildiğinde kalay iyonlarının tamamı kalay(IV) hidroksit halinde çökmektedir.

Kalay(IV) hidroksit asitlerde (6.4) ve alkalilerde (6.5) kolayca çözünmektedir [204].



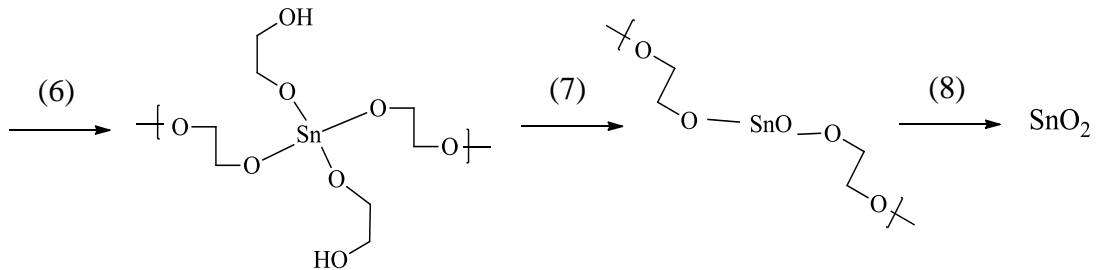
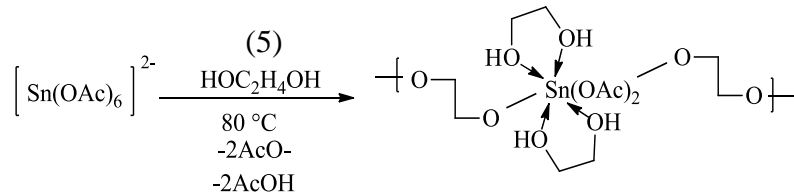
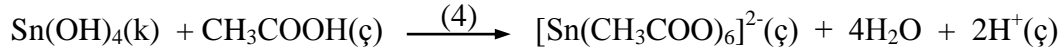
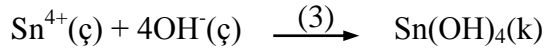
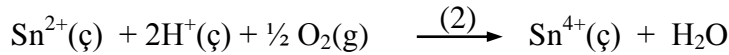
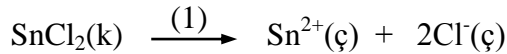
Elde edilen kalay(IV) hidroksit çöktürülmesi ise asetik asit çözeltisi ile çözündürülmüştür. Bunun sebebi kalay katyonlarının asetat iyonları tarafından koordinasyon içerisinde tutularak stabilize olmasını sağlamaktır.

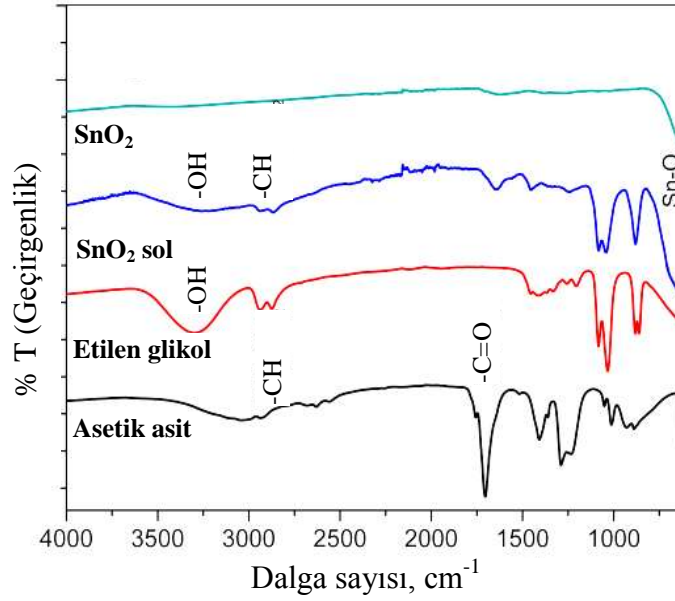
Sol sentezi aşamasında meydana gelen reaksiyonlar yukarıda verilen literatür bilgileri ve alınan FTIR spektrumları ışığında çıkarılmış ve basamaklı bir şekilde aşağıda verilmiştir. Jelden SnO_2 oluşumuna kadar geçen süreçteki değişimler ise TG-DTA analizi ile açıklanabilmiştir.

FTIR spektrumu başlangıç maddesinden klorür iyonları giderildikten sonra sol-jel yöntemiyle SnO_2 sentezi için uygun bir mekanizma önermek amacıyla geçirgenlik ölçümü yapılarak alınmıştır. Şekil 6.1'de sentez esnasında kullanılan asetik asit ve etilen glikolün saf FTIR spektrumunun yanında, sol reaksiyonu gerçekleştikten sonra elde edilen solün ve son ürün SnO_2 'in FTIR spektrumları görülmektedir. Asetik asit ve etilen glikolün fonksiyonel gruplarına ait pikler Şekil 6.1'de açık bir şekilde görülmektedir. Asetik asidin FTIR spektrumunda $3300\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$ aralığında karboksilli asidin -O-H grubuna ait geniş bir pik görülmektedir. 3000 cm^{-1} in hemen altında -C-H bağının, 1290 cm^{-1} civarında -C-O bağının ve 1704 cm^{-1} de -C=O karbonil grubunun gerilme titreşimleri görülmektedir [205]. Etilen glikolün FTIR spektrumu incelendiğinde ise -O-H gruplarına ait büyük gerilme piki 3300 cm^{-1} civarında görülmektedir. Yine 3000 cm^{-1} in hemen altında $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ gruplarına ait

-C-H gerilmeleri ve 1030 cm^{-1} civarında C-O-C titreşimine ait pikler görülmektedir [206].

Sol sentezi prosesinde, öncelikle klorür iyonlarını gidermek için $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ deiyonize suda çözülmüştür (1. reaksiyon). Çözeltide bulunan kalay iyonları hava oksijeniyle yükseltgenerek $2+$ yükseltgenme basamağından $4+$ ya çıkmıştır (2. reaksiyon). Ardından bu çözeltiye amonyak çözeltisi ilave edilerek kalay(IV) hidroksit çökeltisi elde edilmiştir (3. reaksiyon) ve bu çökelti glasiyel asetik asit ile çözüldürülmüştür. Glasiyel asetik asidin karboksilat grupları kalay iyonları ile kompleks oluşturarak çökeltinin çözünmesini sağlamıştır (4. reaksiyon). Sol-jel reaksiyonunun son aşamasında kompleks çözeltisine eklenen etilen glikoller sayesinde oluşan kalay glikolatların oligomerizasyonu meydana gelmiştir (5. reaksiyon). Bu önerilen mekanizmadaki 6., 7. ve 8. basamaklar termal analiz verilerine bağlı olarak aşağıda açıklanmıştır.





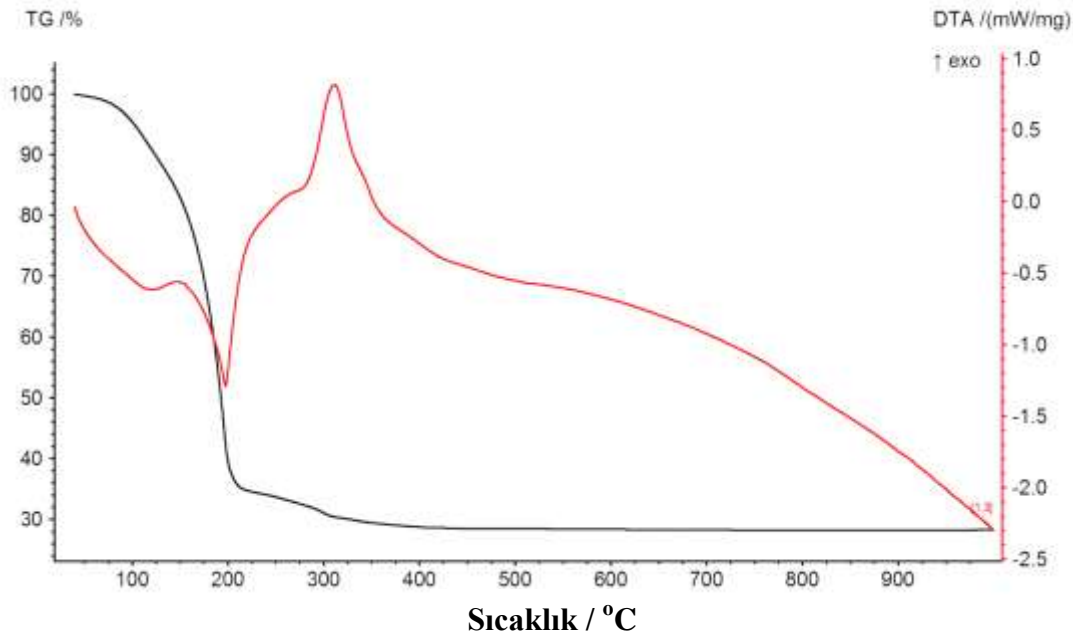
Şekil 6.1. Asetik asit, etilen glikol, SnO₂ prekursor solü ve SnO₂ FT-IR spektrumları

Bu proses (5. reaksiyon) benzer metal alkoksitler için (özellikle SnC₂O₄ için) bir çok bilimsel makalede tartışılmıştır [207]. Reaksiyonun başlangıç aşamasında, etilen glikol birimleri Sn–O– kovalent ve Sn ← OH koordinasyon bağlarını oluşturarak kademeli olarak karboksilat gruplarının yerini almıştır. 500 ve 700 cm⁻¹ de görülen geniş bantlar Sn–O–Sn köprüsünün simetrik ve asimetrik gerilmeleri [208] ve Sn-O terminal bağ titreşimleri [209,210] olabilir. Sonuç olarak, Şekil 6.1’deki verilen FT-IR spektrumları incelendiğinde, SnO₂ solüne ait spektrumda asetat gruplarından kaynaklanan O–C=O titreşim bantlarının kaybolmaya başlaması ve etilen glikol birimine ait CH₂– ve C–OH bantlarının görülmesi bu reaksiyon mekanizmasını doğrulamaktadır. Proses devam ettirildiğinde, kalay glikolatları uzun zincir oluşumunu sağlayan birçok ara reaksiyon basamağından geçmektedir [207]. En son aşamada ise sadece Sn–O– bağlarına ait pikler görülmekte olup, oksijene bağlı yan gruplar uzaklaşmış ve SnO₂ oluşumu gerçekleşmiştir.

Sol-jel yöntemiyle SnO₂ üretiminde kullanılan etilen glikol sadece polimerik ağ için kompleks oluşturucu madde olarak kullanılmamaktadır, aynı zamanda metal iyonları arasına yerleşerek aralarındaki mesafeyi ayarlamakta ve metal oksitlerin agregasyonunu organik uzaklaştırmanın başında önlemektedir. Böylece, üretilen

SnO_2 partiküllerinin tane boyutunu sınırlayıcı etki göstermektedir. Ayrıca, etilen glikol grupları Cl^- iyonlarının kalay iyonlarına erişimini sterik etki yardımıyla önleyerek sol çözeltisinin stabilitesini arttırmaktadır [210,211].

Sol-jel yöntemiyle $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ başlangıç maddesinden klorür iyonu giderilerek sentezlenen ve 24 saat 105°C 'deki etüvde kurutulan jelin termal analizi reaksiyon mekanizmasını doğrulamak ve SnO_2 üretimi için kalsinasyon sıcaklık aralığını belirlemek amacıyla $25-1000^\circ\text{C}$ arasında $5^\circ/\text{dk}$. ısıtma hızı ile yapılmıştır. Jel halindeki SnO_2 başlangıç maddesinin TG/DTA eğrileri Şekil 6.2'de görülmektedir.



Şekil 6.2. SnO_2 jelinden elde edilen TG/DTA eğrileri

Termal analizde ortaya çıkan ağırlık azalmaları ve endo/ekzotermik pikler ile SnO_2 oluşumu ve bu sırada meydana gelen reaksiyonları yorumlamak mümkündür. TG eğrisinde yaklaşık % 25 oranında görülen ağırlık kaybı 5. reaksiyon ile verilen yapıdaki zayıfça bağlı asetat gruplarının uzaklaşması ile ilişkili olup DTA eğrisinde 170°C 'de endotermik pik olarak görülmektedir. Bu ağırlık azalmasından sonra elde edilen yapı 6. reaksiyon ile verilmektedir. TG eğrisindeki ikinci ağırlık azalması (% 35) DTA eğrisinde 210°C 'de şiddetli bir endotermik pik oluşturmuştur. Bu durum kalaya (kimyasal) bağlı bulunan etoksi gruplarının uzaklaşması ile ilgili olabilir.

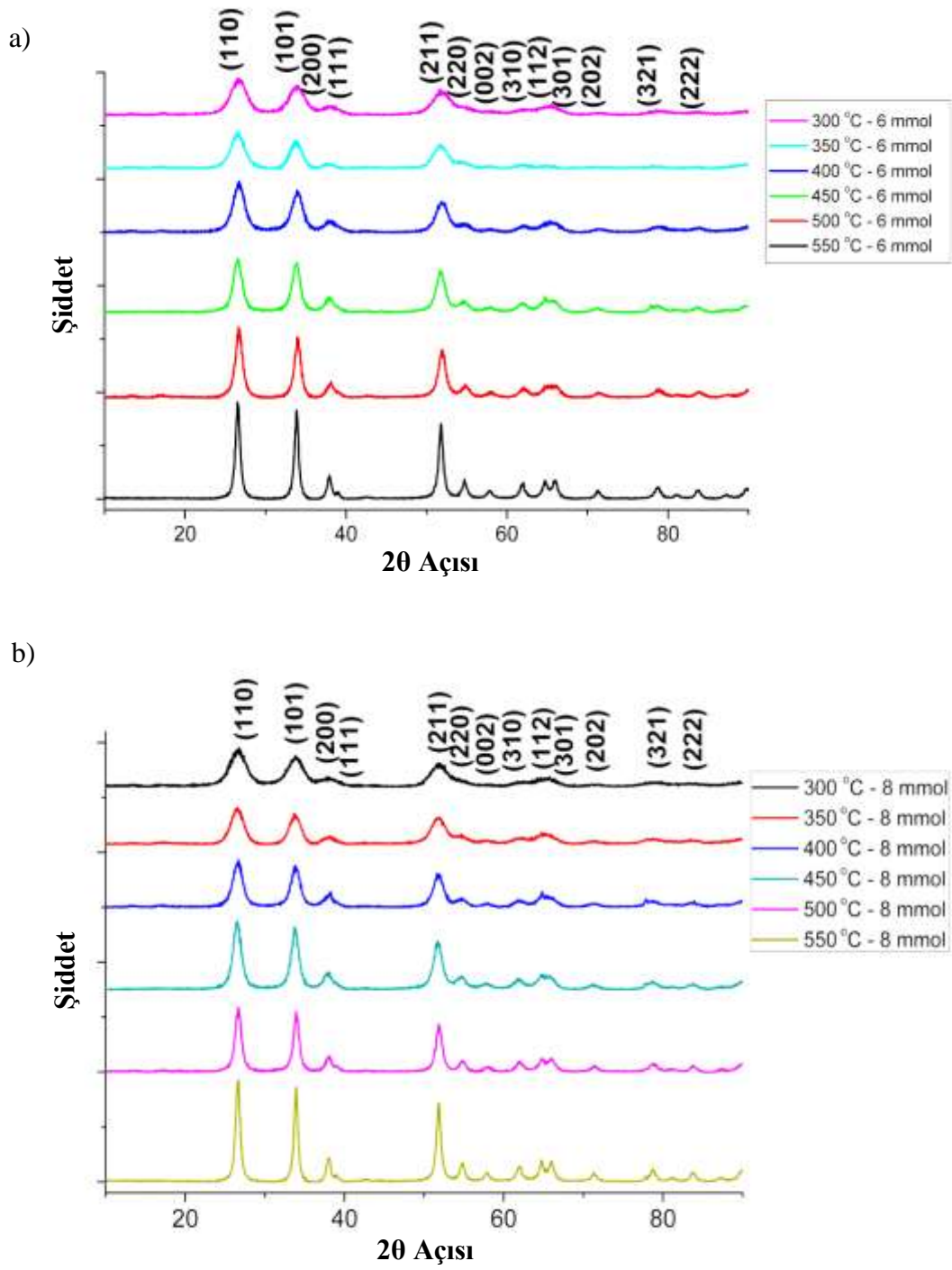
310 °C’de DTA eğrisinde görülen ekzotermik pik ise amorf yapıda oluşan SnO₂’in kristallenerek daha düşük entalpili bir faza dönüşmesine aittir [207]. Bu esnada 350 °C’ye kadar ilerleyen ağırlık azalması (% 9) kalan son etoksi grubunun da uzaklaşmasına karşılık gelmektedir. Reaksiyon 6 ve 7 den SnO₂ oluşumuna kadar, etilen glikollere ait tüm etoksi gruplarının uzaklaşması ile meydana gelen ağırlık azalması bu süreçteki ağırlık azalmasına (% 44) denk gelmektedir. Diğer taraftan, son ürün elde edildiğinde ortaya çıkan toplam ağırlık azalmasının yaklaşık % 70 olması oluşan ara ürünlerin 6, 7 ve 8. reaksiyon ile verilen yapılarını doğrulamaktadır. 350 °C’den sonra ise hiçbir ağırlık azalması gözlenmemiş olup 8. reaksiyon ile verilen kararlı SnO₂ yapısına ulaşılmıştır.

Sonuç olarak yüksek kapasiteli Li-iyon pillerin üretimini sağlamak ve başlangıç maddesinden gelen klorür iyonlarının istenmeyen etkilerini önlemek için SnCl₂.2H₂O yapısındaki klorür iyonları sol sentezi aşamasında uzaklaştırılmıştır. Çöktürülen ürün yeteri kadar yıkandıktan sonra elde edilen çökelti asidik ortamda çözündürülmüştür. Bu çözelti AgNO₃ ile titre edildiğinde klorür iyonu varlığına rastlanmamıştır. Ayrıca daha sonraki çalışmalarda, elde edilen SnO₂ tozlarının EDS analizi yapılarak elementel klor varlığı araştırılmıştır.

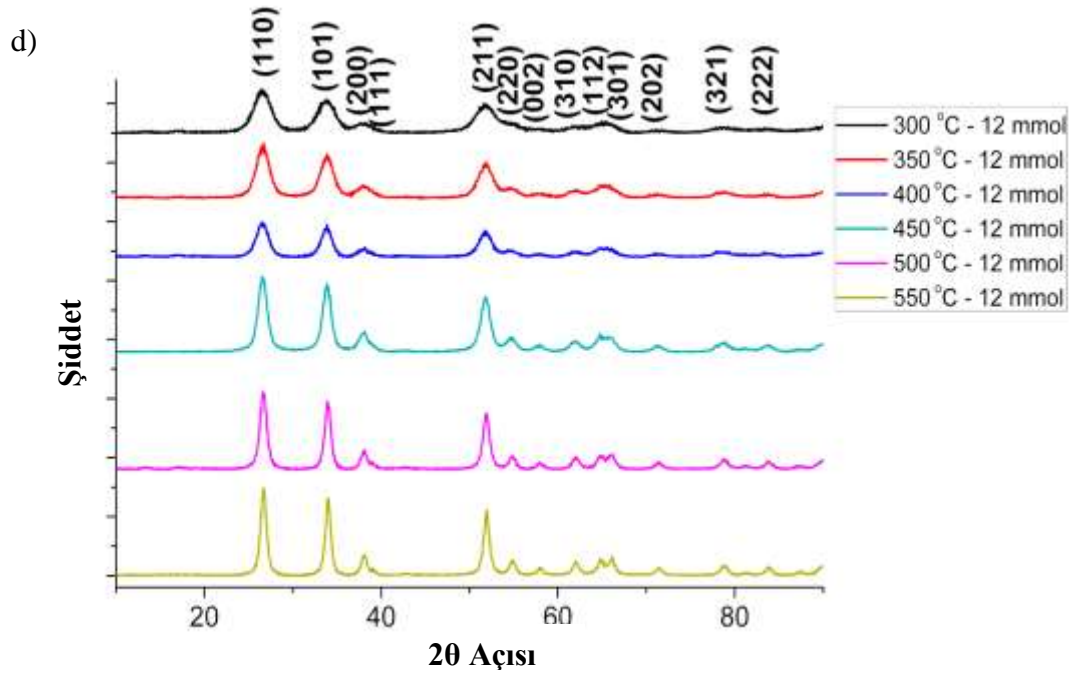
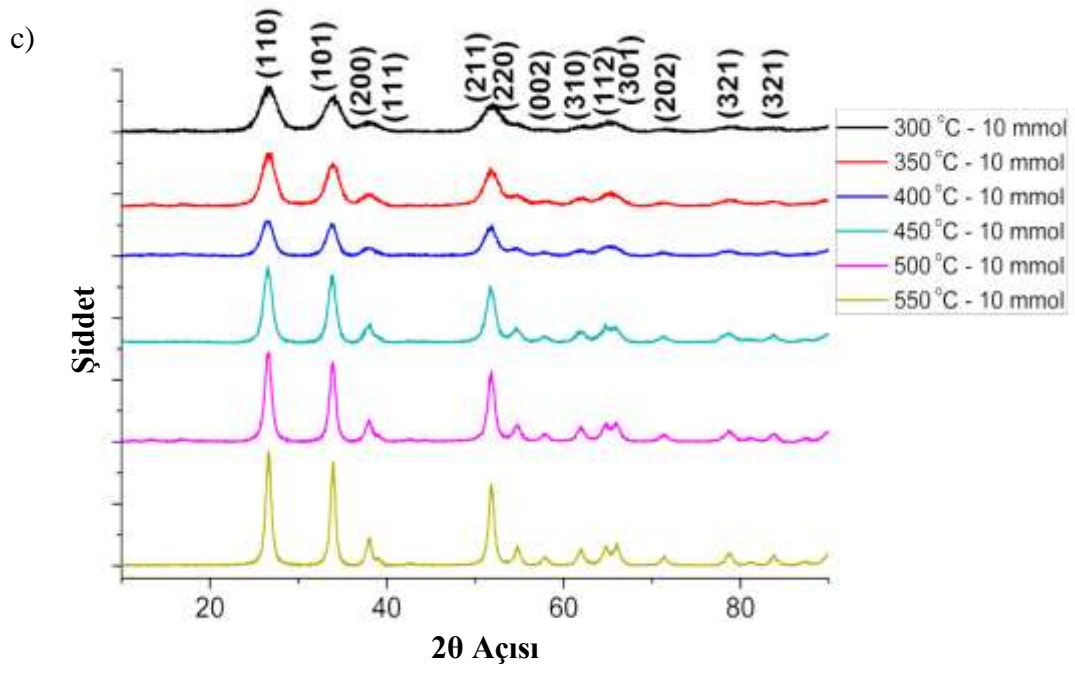
6.2. Sol-Jel Yöntemiyle Üretilen SnO₂ Nanotozları ve Anotların Analizi

6.2.1. Farklı konsantrasyon ve kalsinasyon sıcaklıklarında üretilen SnO₂ nanotozların yapısal ve morfolojik analizi

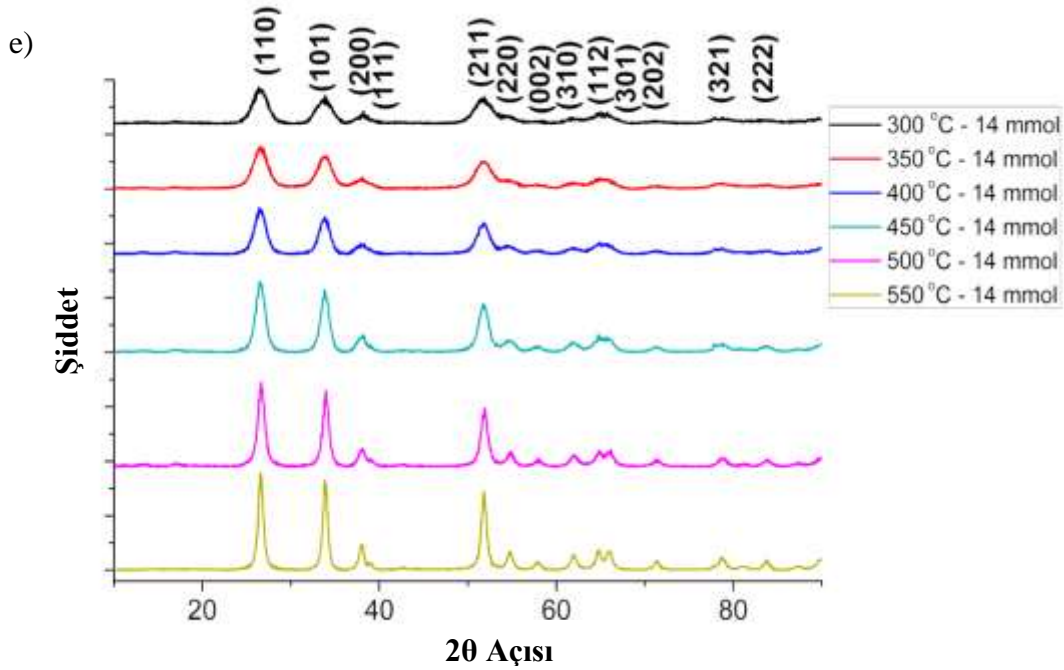
Katkısız SnO₂ tozları kısım 5.2’de de anlatıldığı gibi farklı sıcaklık ve konsantrasyonlarda sentezlenmiştir. 6, 8, 10, 12 ve 14 mmol kalay miktarlarına sahip saf SnO₂ nanotozlarının her biri 300, 350, 400, 450, 500 ve 550 °C sıcaklıklarda kalsine edilmiştir. Üretilen tozların kristal yapısını incelemek amacıyla yapılan XRD analizi verilerinden faydalanarak tane boyutu, kafes distorsiyonu ve parametreleri gibi geometrik parametreler incelenmiştir. Şekil 6.3.a-e’de sırasıyla 6-14 mmol kalay içeriğine sahip her bir numunenin XRD sonuçları nanotozların işlem görmüş olduğu 300-550 °C kalsinasyon sıcaklıklarına göre verilmektedir.



Şekil 6.3. a) 6, b) 8, c) 10, d) 12 ve e) 14 mmol kalay içeren SnO₂ nanotozlarının farklı sıcaklıklardaki XRD verileri



Şekil 6.3. a) 6, b) 8, c) 10, d) 12 ve e) 14 mmol kalay içeren SnO₂ nanotozlarının farklı sıcaklıklardaki XRD verileri (Devamı)

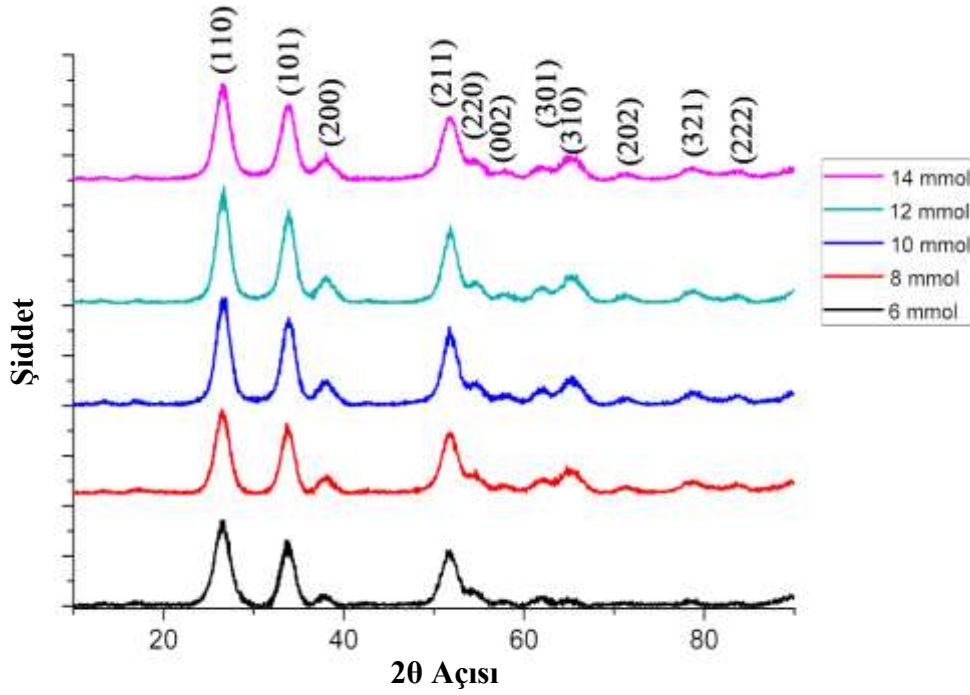


Şekil 6.3. a) 6, b) 8, c) 10, d) 12 ve e) 14 mmol kalay içeren SnO₂ nanotozlarının farklı sıcaklıklardaki XRD verileri (Devamı)

SnO₂ nanotozlarının kristal yapısını incelemek amacıyla yapılan XRD analizi sonuçları Şekil 6.3'de verilmiştir. Şekil 6.3.a-e'de verilen XRD paternleri sentezlenen ürünlerin kristal yapısı ve faz saflığını göstermektedir. Bütün difraksiyon pikleri JCPDS kart numarası 00-041-1445 olan tetragonal rutil SnO₂ (kasiterit) yapısını vermektedir. Bu SnO₂ yapısı için belirlenen sabit kafes parametreleri ise $a=b= 4,738$ ve $c= 3,187$ Å şeklinde verilmiştir [212]. En güçlü pik her bir numune için $2\theta \approx 26,50^\circ$ 'de gözlenen (110) düzlemine ait olup, bu düzlem için en geniş difraksiyon pikini 6-14 mmol kalay içeriğine sahip bütün numunelerde 300 °C sıcaklıkta kalsine edilen numuneler göstermiştir. Diğer şiddetli pikler ise sırasıyla $2\theta \approx 33,80^\circ$ ve $2\theta \approx 51,70^\circ$ 'de gözlenen (101) ve (211) düzlemlerine ait piklerdir. 300, 350 ve 400 °C sıcaklıklarda kalsine edilen numuneler birbirine benzer geniş difraksiyon pikleri vermiştir. Piklerin geniş olması yapıların nanoboyutta olduğunu göstermektedir. Kalay oksit ve kalay oksit esaslı nanokompozit malzemeler için partikül boyutunun küçülmesinin pik genişlemesi üzerine benzer etkiyi gösterdiği Lian ve grubu tarafından kanıtlamıştır [213]. Pik genişlemesi nanokristal malzemelerde daha küçük tane boyutunu ifade etmenin yanı sıra daha fazla istiflenme hatasını, mikro distorsiyonu ve kristal yapısındaki diğer kusurları da göstermektedir [214].

XRD sonuçları incelendiğinde numunelerin safsızlık içermediği, elementel kalay ya da diğer kalay oksit türevlerine ait herhangi bir karakteristik pik gözlenmediği görülmüştür. Şekil 6.3.a'da verilen 6 mmol kalay içeriğine sahip numunelerin XRD paternleri hariç tüm XRD difraktogramlarının pik şiddetlerinde 450 °C'den sonra artış görülmekte ve pikler keskinleşmektedir. Bu durum, düşük başlangıç maddesi içeriğine sahip numunelerin yüksek kalsinasyon sıcaklıklarında dahi daha küçük tane boyutuna sahip olduğu manasına gelebilir. Pik şiddetlerinin sıcaklık arttıkça keskinleşmesi partiküllerin kristalinitesinin arttığını göstermektedir. Dolayısıyla 450 °C den itibaren yüksek sıcaklıklarda partikül büyümesi ve kristal kalitesi artmaktadır [215]. Şekil 6.3.a-e'den de görülebildiği gibi numunelerin kalsinasyon sıcaklıklarının değişmesiyle XRD pikleri önem arz eden bir tercihli çekirdeklenme ve büyüme göstermemiştir. Bütün numuneler için aynı kristal düzlemleri gözlenmekte olup, sadece (111) düzlemi düşük sıcaklıklarda belirsiz veya omuz piki şeklinde iken 500-550 °C sıcaklıklarda düşük şiddetli fakat daha net bir pik olarak belirlemektedir.

Çalışılan beş ayrı konsantrasyonu kıyaslamak amacıyla 350 °C kalsinasyon sıcaklığında işlem görmüş 6-14 mmol kalay içeriğine sahip SnO₂ nanotozların XRD paternleri Şekil 6.4'de verilmektedir. Yine en güçlü pik farklı miktarda kalay içeren her bir numune için (110) düzlemine ait olup, bu düzlem için en geniş difraksiyon pikini 350-6 numunesi göstermiştir. Numunelerdeki kalay içeriği arttıkça pik şiddetlerinde artış görülmüştür. Şekil 6.4'den de görülebildiği gibi numunelerin kalay içeriğinin değişmesiyle XRD piklerinde önemli bir tercihli çekirdeklenme ve büyüme görülmemiştir. Pik şiddetleri kalay içeriği azaldıkça düşüş göstermiş, dolayısıyla partiküllerin kristalinitesi de azalmıştır. Bu sonuç, 6 ve 8 mmol kalay gibi düşük miktarda SnO₂ numuneleri ile karşılaştırıldığında, yüksek oranda kalay içeren SnO₂ tozlarında partikül büyümesi ve kristal kalitesinin arttığı görülmektedir [215].

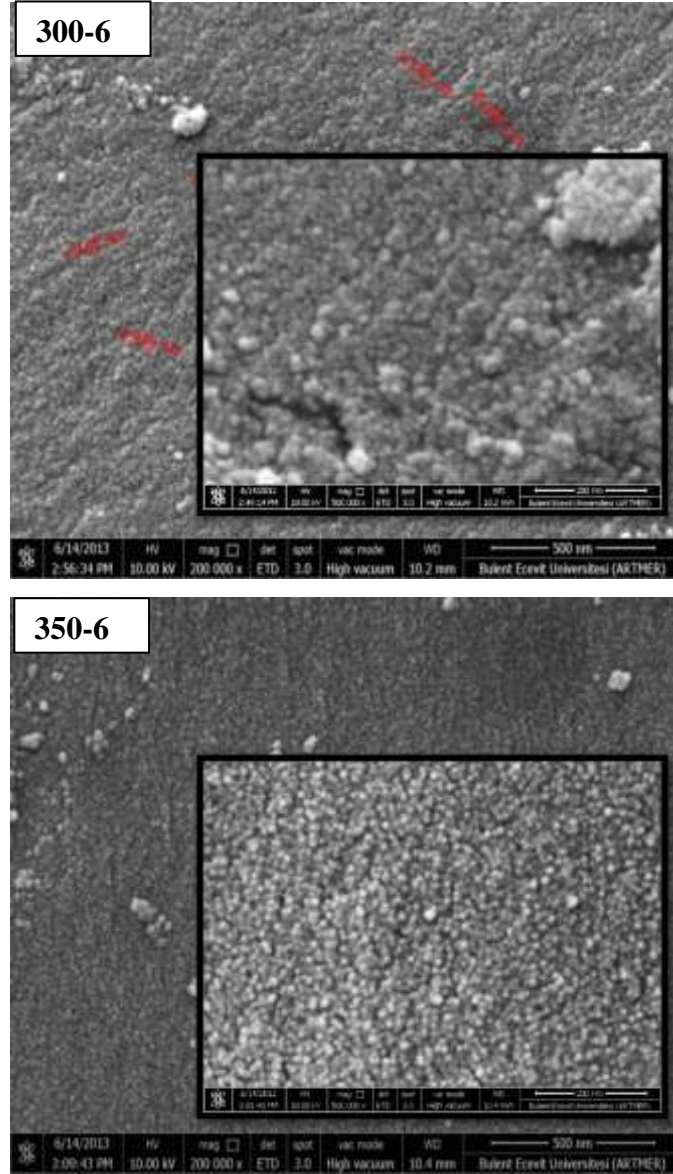


Şekil 6.4. 350 °C sıcaklıkta kalsine edilen 6-14 mmol SnO₂ numunelerinin XRD sonuçları

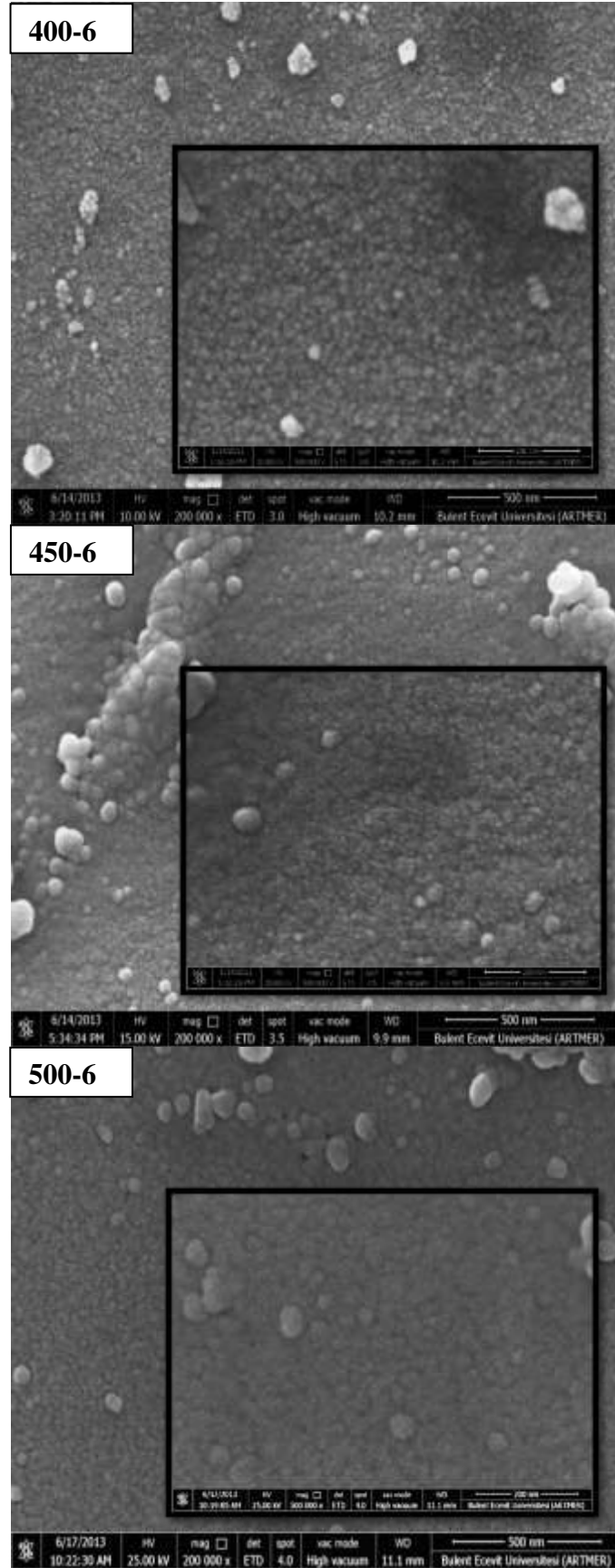
SnO₂ nanopartiküllerin yapısındaki morfolojik değişimi incelemek amacıyla farklı kalay içeriğine sahip olan ve 300-550 °C de işlem görmüş bütün numuneler için FEG-SEM mikrografları alınmıştır. SnO₂ numunelerinin aynı büyütmelerde alınan bu FEG-SEM görüntüleri farklı sıcaklıklarda kalsine edilen 6, 8, 10, 12 ve 14 mmol kalay içeriğine sahip her bir numune için sırasıyla Şekil 6.5, 6.6, 6.7, 6.8 ve 6.9'da verilmiştir.

6 mmol kalay miktarına sahip tozlar için 300, 350, 400, 450, 500 ve 550 °C sıcaklıklarda kalsine edilmiş numunelerin FEG-SEM görüntüleri Şekil 6.5 de görülmektedir. FEG-SEM görüntülerinden (Şekil 6.5) anlaşıldığı gibi, her bir numune için benzer morfolojiye sahip çok ince ve küresel SnO₂ nanopartikülleri elde edilmiştir. Burada 300 ve 350 °C sıcaklıkta kalsine edilmiş 300-6 ve 350-6 SnO₂ numuneleri çok ince, ortalama 10 nm boyutlu küresel taneciklerden oluşmuş olup homojen bir dağılım göstermiştir. 400-6 numunesi için de benzer bir morfoloji sözü konusu olup topaklanmaların arttığı söylenebilir. Özellikle 450 °C'den sonra elde edilen 450-6, 500-6 ve 550-6 numunelerinin FEG-SEM görüntülerinde tanecik

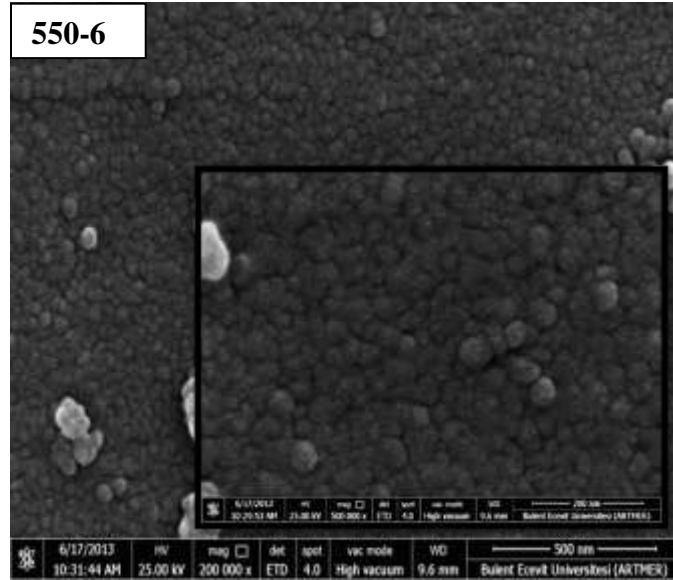
boyutundaki büyüme, kabalaşma ve aglomerasyon dikkat çekmektedir. Ayrıca, ince taneciklerden oluşan kümecikler söz konusudur.



Şekil 6.5. 6 mmol kalay içeren SnO₂ nanotuzlarının farklı sıcaklıklardaki FEG-SEM görüntüleri



Şekil 6.5. 6 mmol kalay içeren SnO₂ nanotuzlarının farklı sıcaklıklardaki FEG-SEM görüntüleri (Devamı)

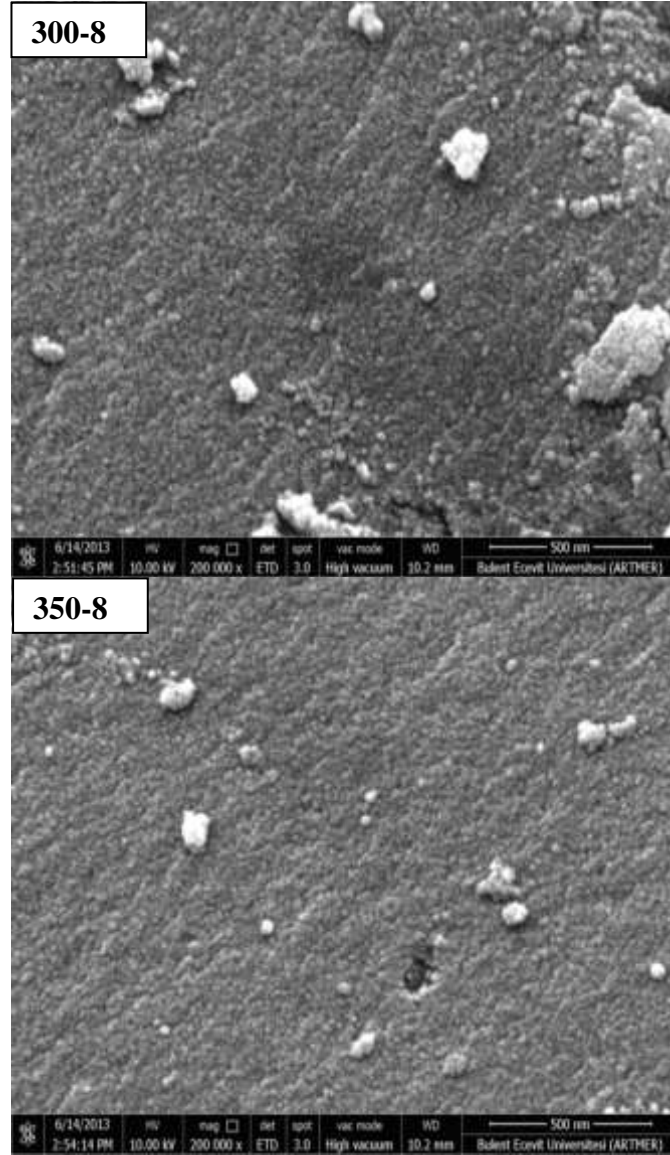


Şekil 6.5. 6 mmol kalay içeren SnO₂ nanotozlarının farklı sıcaklıklardaki FEG-SEM görüntüleri (Devamı)

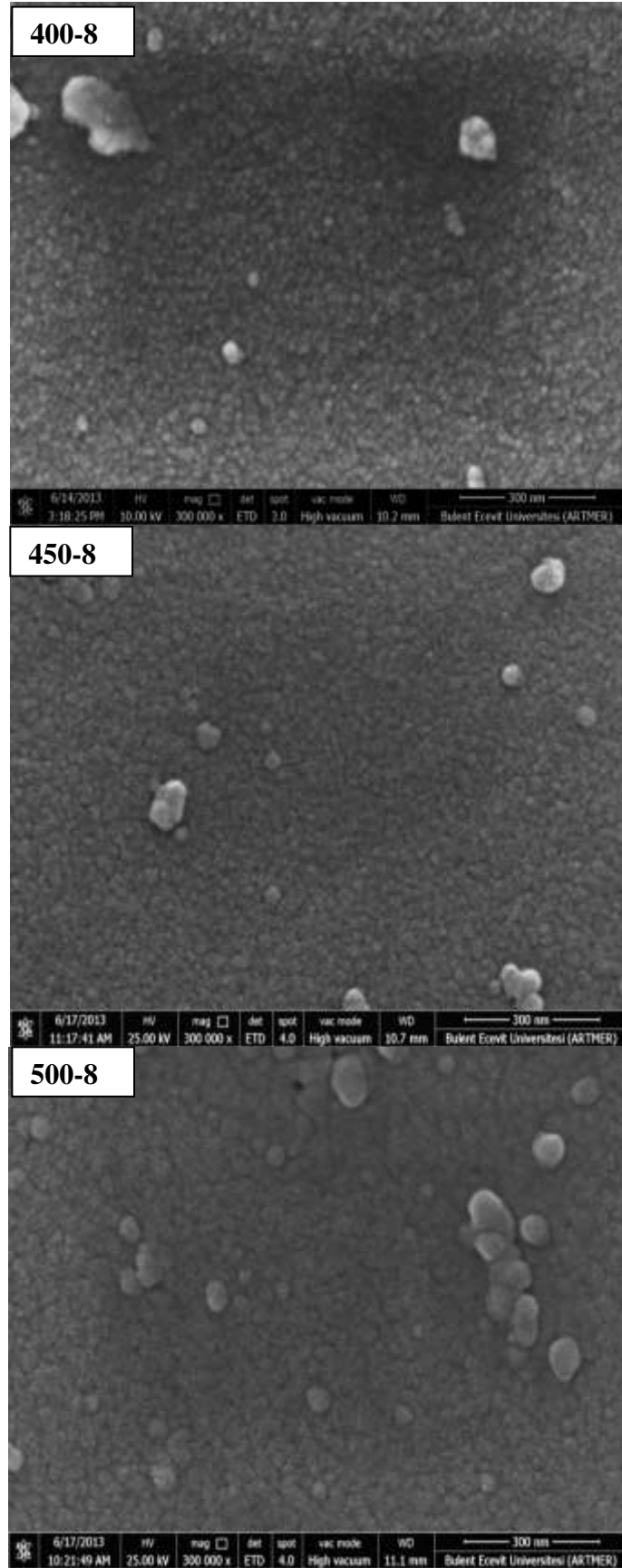
Şekil 6.6'daki 8 mmol kalay içeriğine sahip numunelerin FEG-SEM görüntüleri için de aynı değişimler söz konusu olup benzer morfoloji gözlenmektedir. Numuneler ortalama 10 nm tane boyutlu küresel taneciklerden oluşmaktadır. Sıcaklık arttıkça tane boyutu artmakta ve aglomerasyon gözlenmektedir [216].

10 mmol kalay miktarına sahip tozlar için (Şekil 6.7) 300-550 °C sıcaklıklarda kalsine edilmiş numunelerin FEG-SEM görüntüleri incelendiğinde, 300 °C'de kalsine edilen 300-10 numunesinin FEG-SEM görüntüsü çok küçük küresel 10-15 nm boyut aralığında nanopartiküller göstermektedir. 350-10 numunesinin FEG-SEM görüntüsünden görüldüğü gibi 350 °C'de kalsine edilen SnO₂ tozları çok küçük tanecikli, homojen dağılım gösteren küresel nanopartiküllerden oluşmaktadır. 300-10 ve 350-10 numuneleri kıyaslandığında taneciklerin amorfuktan kristal faza geçmesiyle beraber daha homojen bir yapı oluştuğu söylenebilir. 400-10 numunesinde morfoloji değişim göstermeye başlamış ve küresel tanecikler kümeleşme göstermiştir. 450 °C'den itibaren ise yani 450-10, 500-10 ve 550-10 numuneleri için tane sınırlarında giderek büyüme görülmektedir. 550 °C den çok daha yüksek sıcaklıklara çıkıldığında yüzey morfolojisinin nasıl değişeceğini incelemek amacıyla sadece 10 mmol kalay içerikli numune için 750 °C'de kalsinasyon yapılmıştır. 750-10 numunesine ait FEG-SEM görüntüsü incelendiğinde morfolojinin oldukça değiştiği, tane boyutunun gözle görünür derecede arttığı

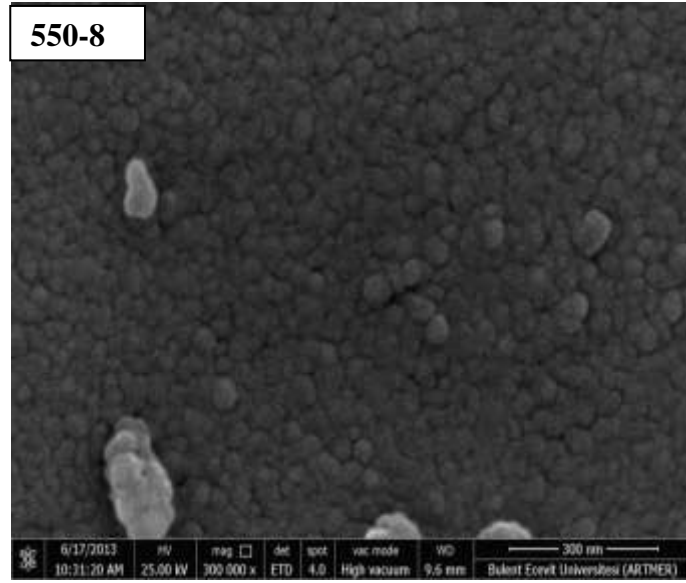
(yaklaşık 30 nm) ve homojen dağılım gösteren eş eksenli ve iri taneciklerin birleşerek aglomera olduğu söylenebilir.



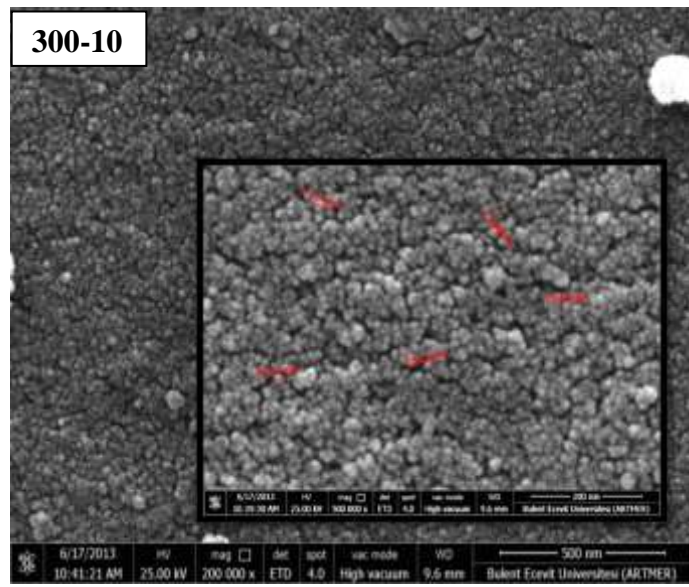
Şekil 6.6. 8 mmol kalay içeren SnO₂ nanotozlarının farklı sıcaklıklardaki FEG-SEM görüntüleri



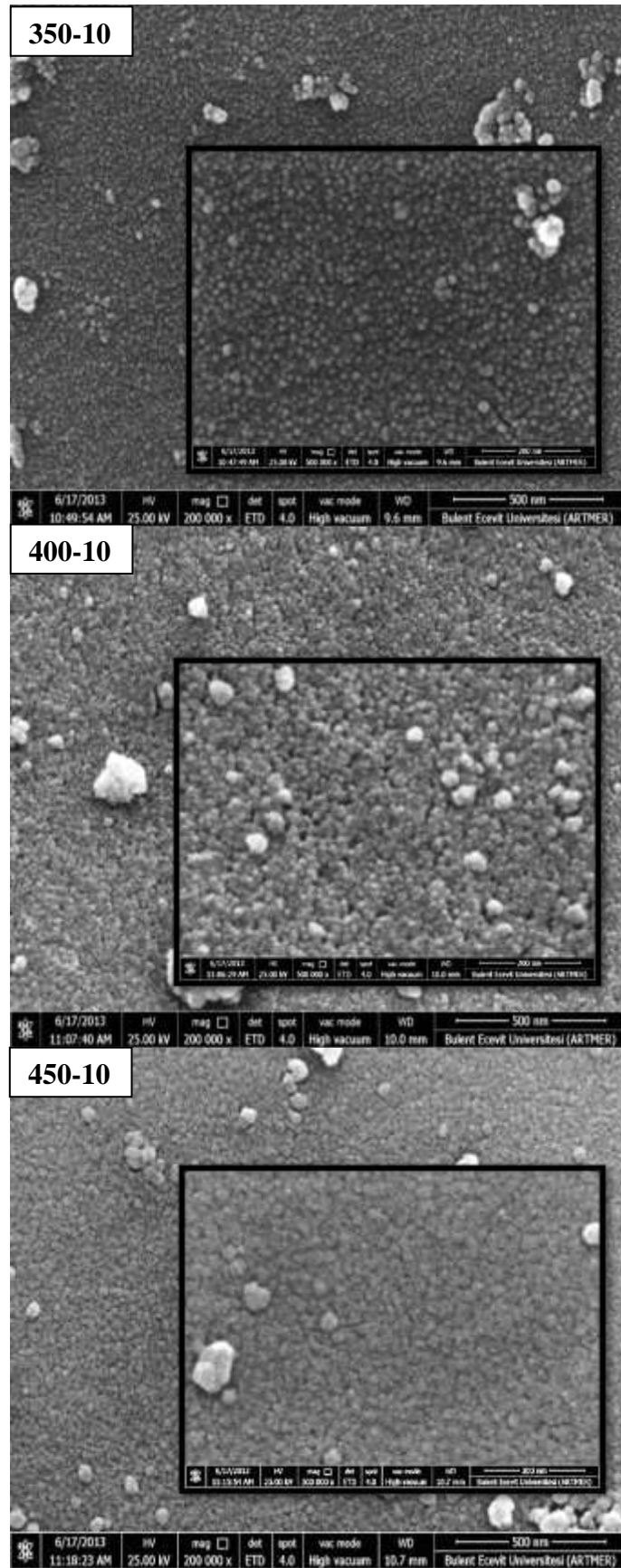
Şekil 6.6. 8 mmol kalay içeren SnO₂ nanotozlarının farklı sıcaklıklardaki FEG-SEM görüntüleri (Devamı)



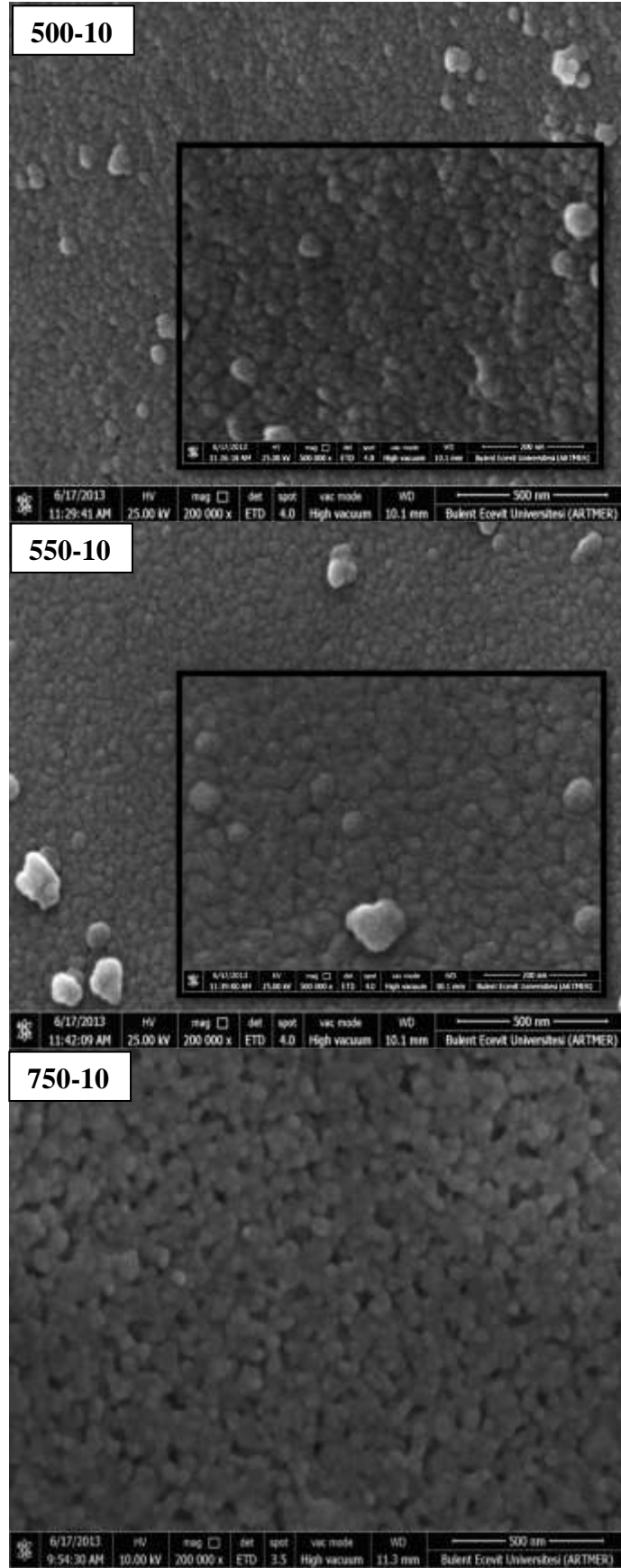
Şekil 6.6. 8 mmol kalay içeren SnO₂ nanotozlarının farklı sıcaklıklardaki FEG-SEM görüntüleri (Devamı)



Şekil 6.7. 10 mmol kalay içeren SnO₂ nanotozlarının farklı sıcaklıklardaki FEG-SEM görüntüleri

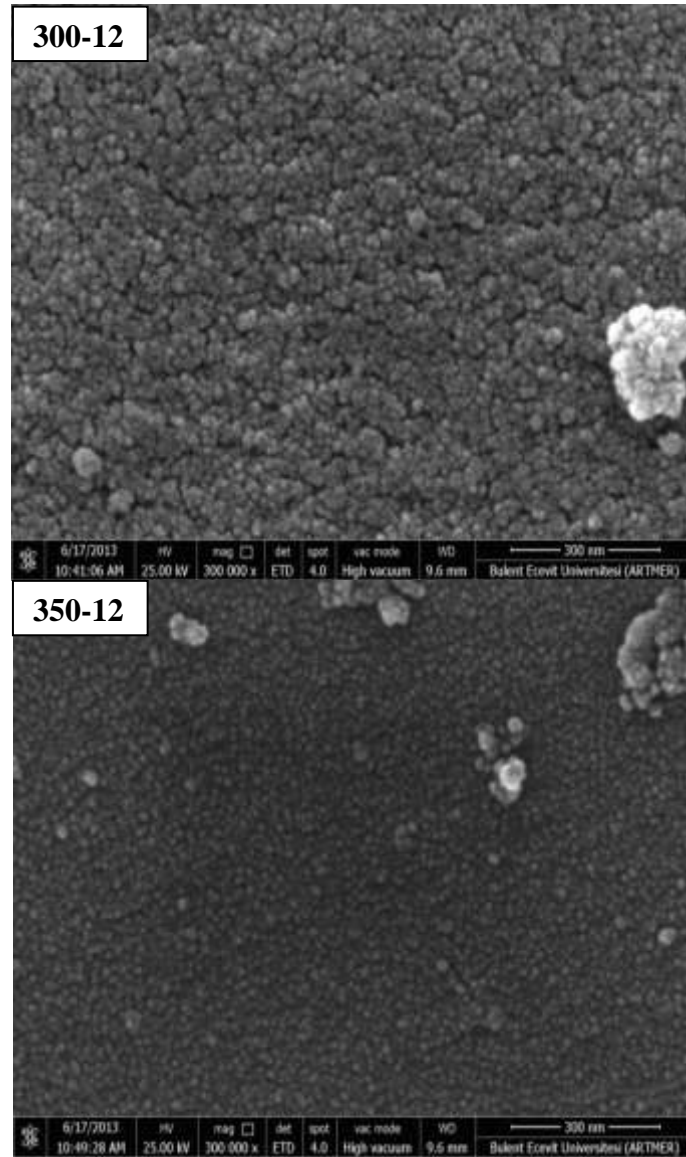


Şekil 6.7. 10 mmol kalay içeren SnO₂ nanotuzlarının farklı sıcaklıklardaki FEG-SEM görüntüleri (Devamı)

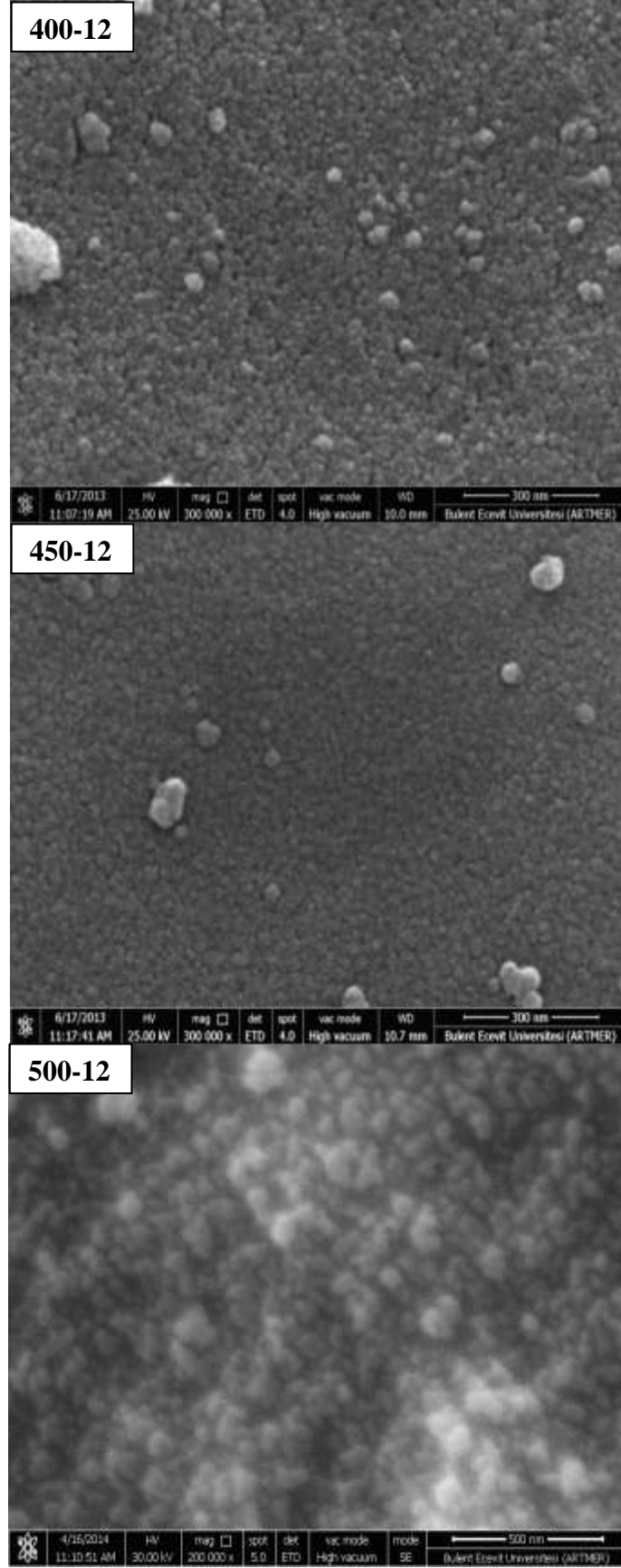


Şekil 6.7. 10 mmol kalay içeren SnO₂ nanotuzlarının farklı sıcaklıklardaki FEG-SEM görüntüleri (Devamı)

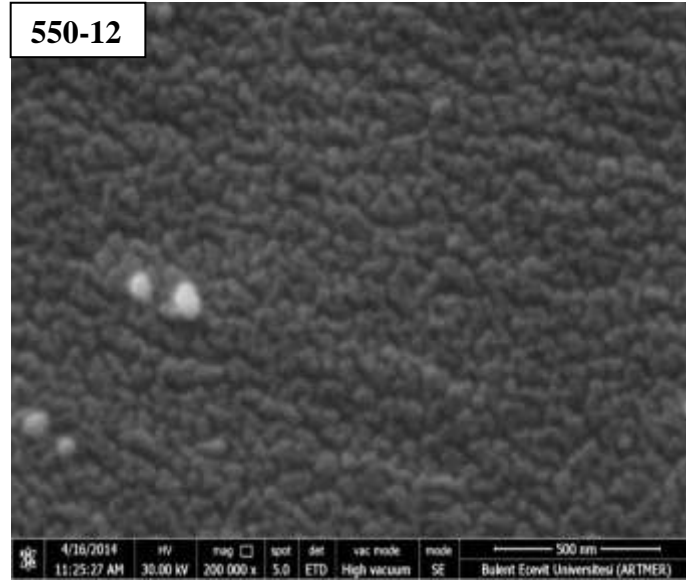
Şekil 6.8’de verilen 12 mmol kalay içeriğine sahip SnO₂ numunelerine ait FEG-SEM görüntüleri incelendiğinde 10 mmol kalay içerenler ile aynı değişimler gözlenmiştir. Farklı kalay içeriğine sahip tüm numuneler için 300 ve 350 °C deki tane boyutu ve morfoloji değişimi hemen hemen gözlenmemiştir. 400 °C ve sonrasında tanecik boyutu değişimi daha net hale gelmiştir. 14 mmol kalay miktarına sahip numunelerde (Şekil 6.9) aynı değişim söz konusu olup sıcaklık arttıkça taneler arası kümeleşme ve aglomerasyon artmıştır.



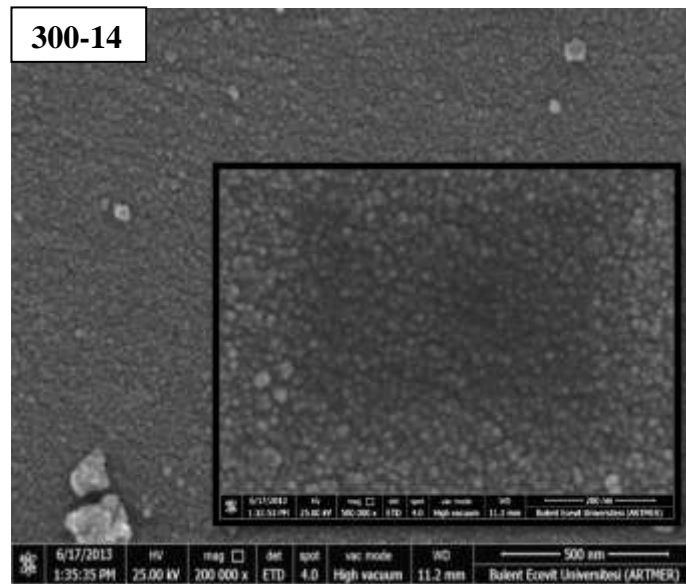
Şekil 6.8. 12 mmol kalay içeren SnO₂ nanotozlarının farklı sıcaklıklardaki FEG-SEM görüntüleri



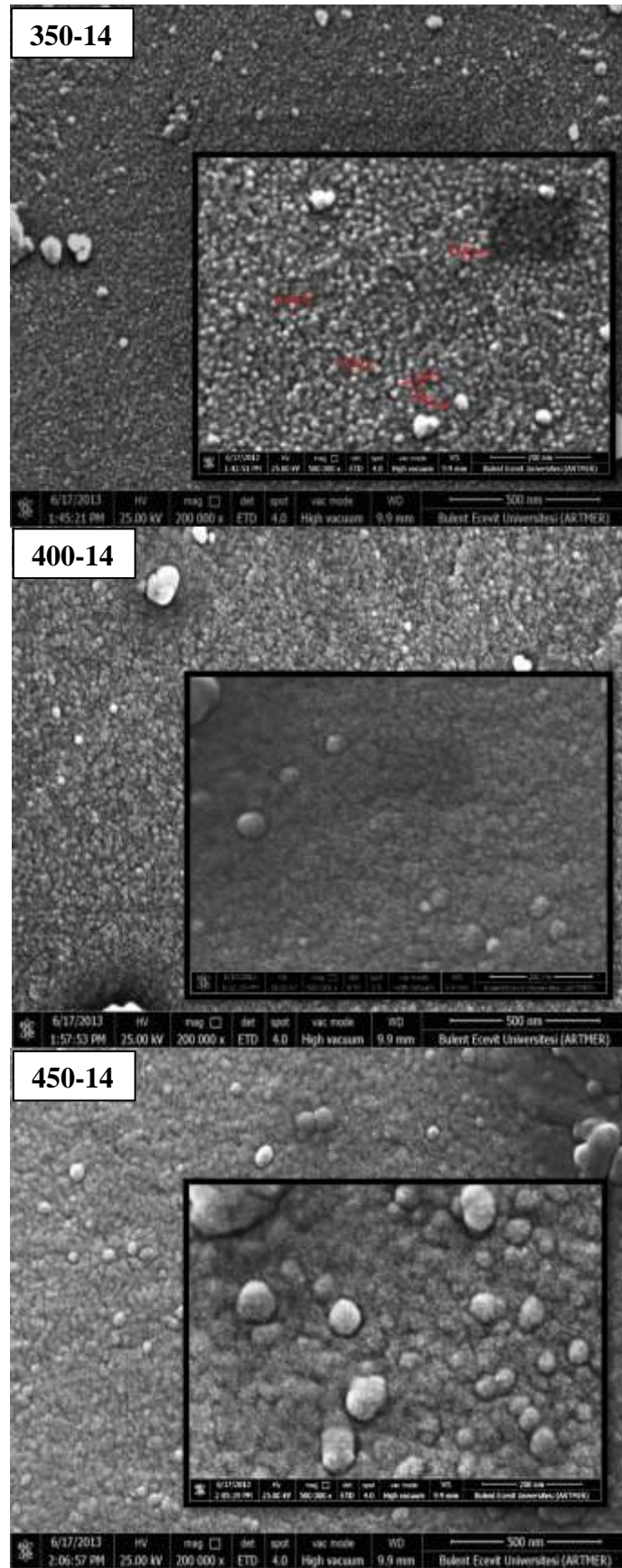
Şekil 6.8. 12 mmol kalay içeren SnO₂ nanotuzlarının farklı sıcaklıklardaki FEG-SEM görüntüleri (Devamı)



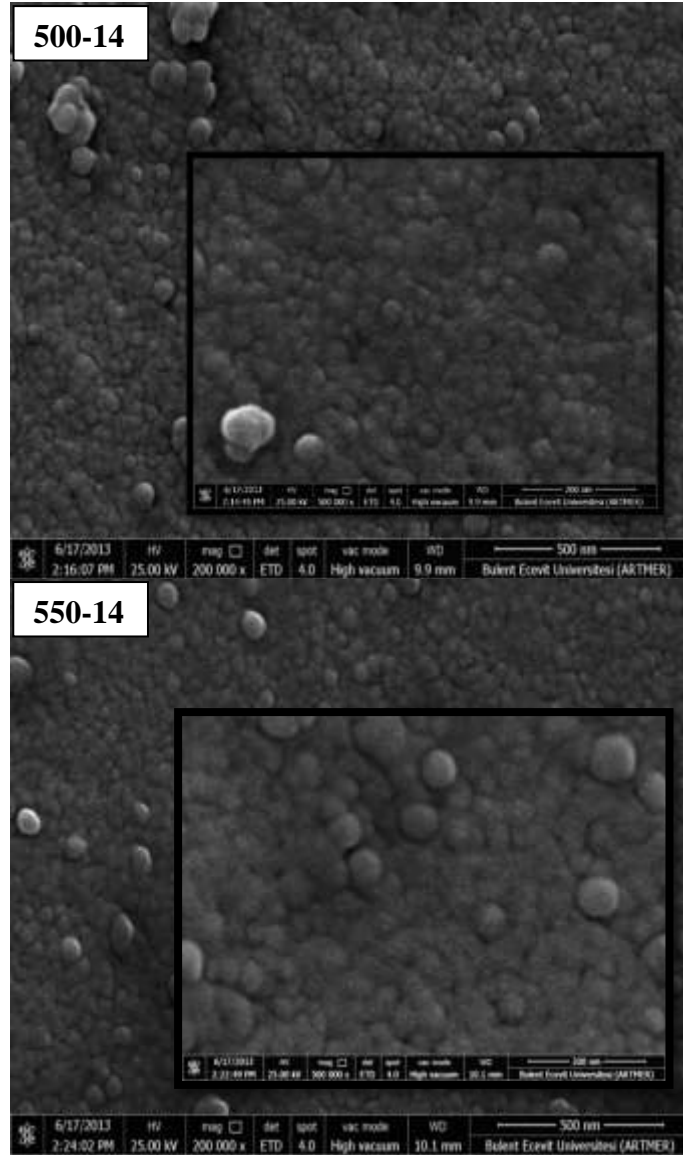
Şekil 6.8. 12 mmol kalay içeren SnO₂ nanotozlarının farklı sıcaklıklardaki FEG-SEM görüntüleri (Devamı)



Şekil 6.9. 14 mmol kalay içeren SnO₂ nanotozlarının farklı sıcaklıklardaki FEG-SEM görüntüleri



Şekil 6.9. 14 mmol kalay içeren SnO₂ nanotuzlarının farklı sıcaklıklardaki FEG-SEM görüntüleri (Devamı)

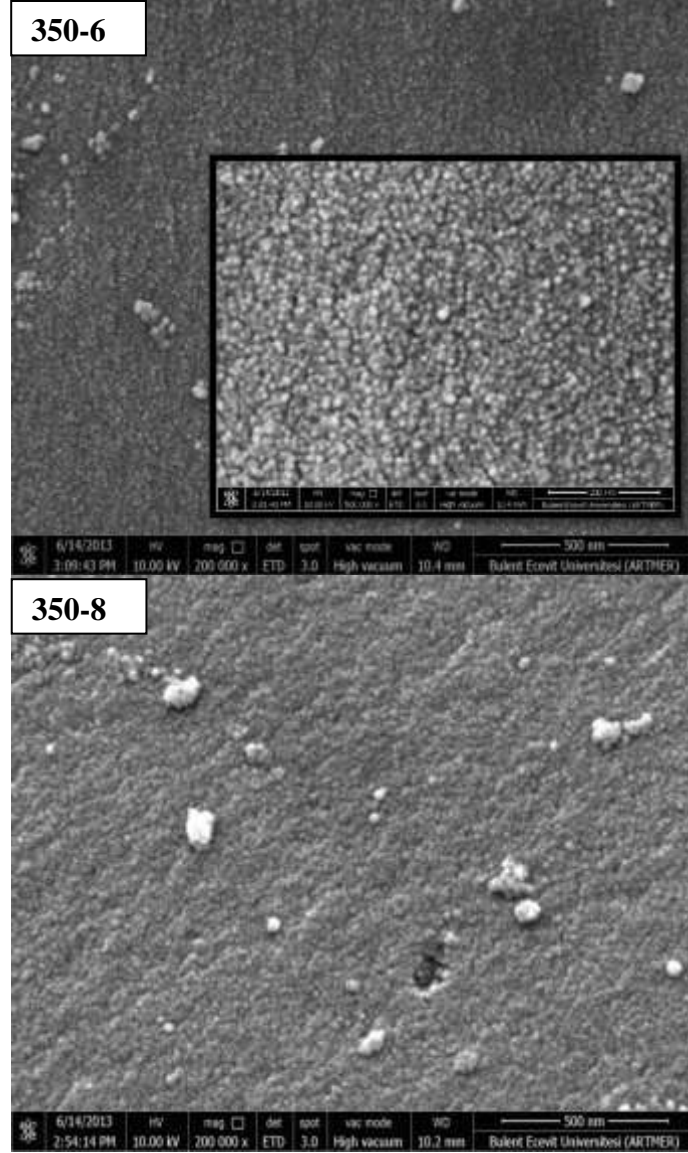


Şekil 6.9. 14 mmol kalay içeren SnO₂ nanotozlarının farklı sıcaklıklardaki FEG-SEM görüntüleri (Devamı)

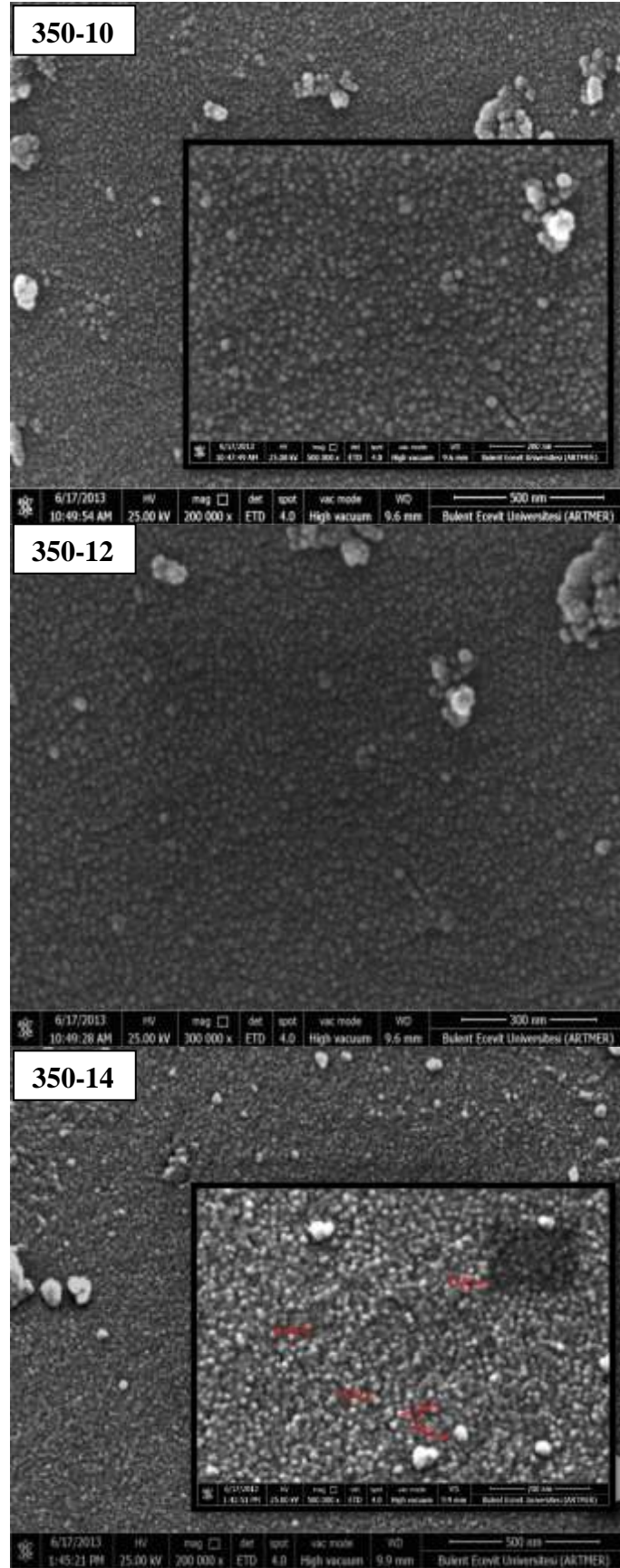
Sonuç olarak, SnO₂ numunelerine ait FEG-SEM görüntüleri kalsinasyon sıcaklığının artışıyla tozların tane boyutunun arttığını açık bir şekilde göstermiştir [216]. Ayrıca, elde edilen görüntüler XRD sonuçları ve Williamson-Hall metodu ile yapılan hesaplamalar ile de uyumlu sonuçlar vermiştir.

SnO₂ nanotozlarının kalay içeriği ya da başlangıç sol konsantrasyonunun değişimiyle tane boyutunun nasıl değiştiği Şekil 6.5-6.9'da verilen FEG-SEM görüntüleri ile kısmen anlaşılmaktadır. SnO₂ nanotozlarının kalay içeriği arttıkça tane boyutundaki büyüme açık bir şekilde daha düşük sıcaklıklara kaymıştır. Bu değişimin daha iyi

anlaşılması için 350 °C'de kalsine edilen farklı kalay içeriklerine sahip numunelerin FEG-SEM görüntüleri Şekil 6.10 ile verilmektedir.



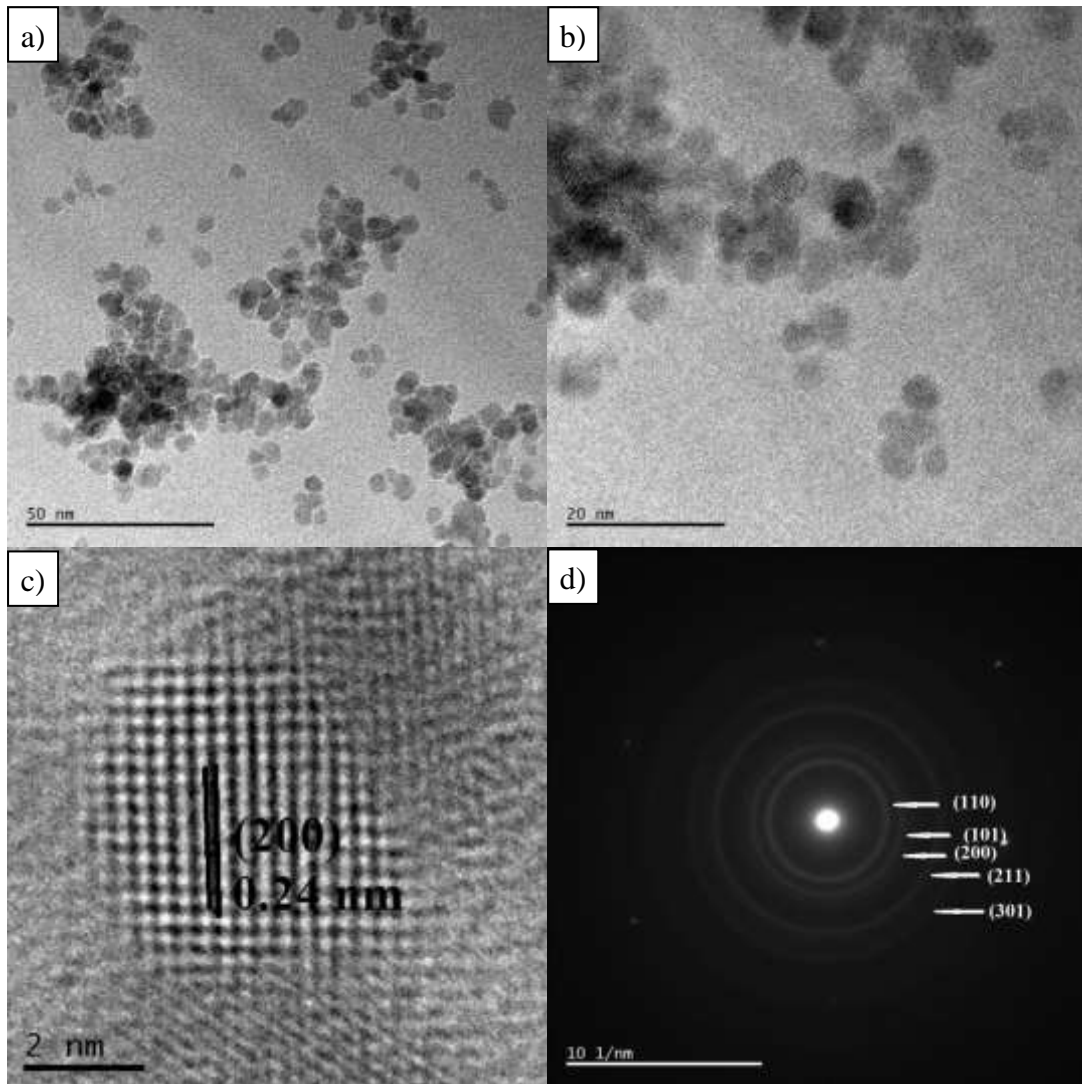
Şekil 6.10. 350 °C'de kalsine edilen 6-14 mmol kalay içeren SnO₂ numunelerinin FEG-SEM görüntüleri



Şekil 6.10. 350 °C'de kalsine edilen 6-14 mmol kalay içeren SnO₂ numunelerinin FEG-SEM görüntüleri (Devamı)

Şekil 6.10'dan anlaşıldığı gibi 350-6 mmol numunesi daha homojen dağılımlı partiküller ve daha ince tanecikler göstermiştir. Kalay içeriği arttıkça numunelerin tanecik boyutu göreceli olarak artmış, bazı bölgelerde aglomerasyon belirmeye başlamış ve partiküller daha kaba hale gelmiştir.

SnO_2 nanotozlarının morfolojisini ve boyut dağılımını daha ayrıntılı incelemek amacıyla HRTEM analizi yapılmıştır. Şekil 6.11.a-c'de HRTEM görüntüleri, Şekil 6.11.d'de ise SAED (seçili alan elektron difraksiyonu) paterni verilmektedir.



Şekil 6.11. (a-c) SnO_2 partiküllerine ait farklı büyütmelerde alınan HRTEM görüntüleri, (d) SnO_2 nanoyapısının SAED paterni.

Şekil 6.11.a-c'de verilen ve SnO_2 nanopartiküllerine ait farklı büyütmelerde alınmış HRTEM görüntüleri ortalama 5 nm tane boyutuna sahip çok küçük küresel SnO_2

partiküllerini göstermektedir. Şekil 6.11.c’de görülen HRTEM görüntüsünden hesaplanan kafes mesafesi 0,24 nm civarında olup (200) yönlenmesine sahip kristalografik düzleme aittir. Şekil 6.11.d’de verilen SAED paterni ise SnO₂ yapısının rutil fazıyla ilgili düzlem halkalarını göstermekte ve SnO₂ nanopartiküllerinin polikristal bir doğaya sahip olduğunu kanıtlamaktadır. SAED paterninden elde edilen kafes mesafeleri 0,33, 0,26, 0,24, 0,17 ve 0,14 nm olup sırasıyla (110), (101), (200), (211) ve (301) kristal kafes düzlemlerine aittir. TEM analizinden elde edilen kafes düzlemleri XRD analizi sonucunda elde edilen düzlem pikleriyle tamamen uyumlu sonuçlar vermiştir.

Sonuç olarak, FEG-SEM ve HRTEM görüntüleri açık bir şekilde göstermektedir ki SnO₂ tozlarının tane boyutu kalay içeriği arttıkça artmakta ve bu görüntüler, XRD analizleri, tane boyutu ve kafes distorsiyon hesaplamalarıyla (Tablo 6.1) uyumlu sonuçlar vermektedir.

Sentezlenen SnO₂ anot aktif materyallerinin tabakalar arası mesafe (d), miller indisleri (hkl), yarı yükseklikteki tam genişlik (FWHM) ve 2θ değerleri gibi XRD verilerinden yararlanarak kristal boyutu, kafes parametresi, kafes hacmi ve kafes distorsiyonları gibi değerler hesaplanmıştır.

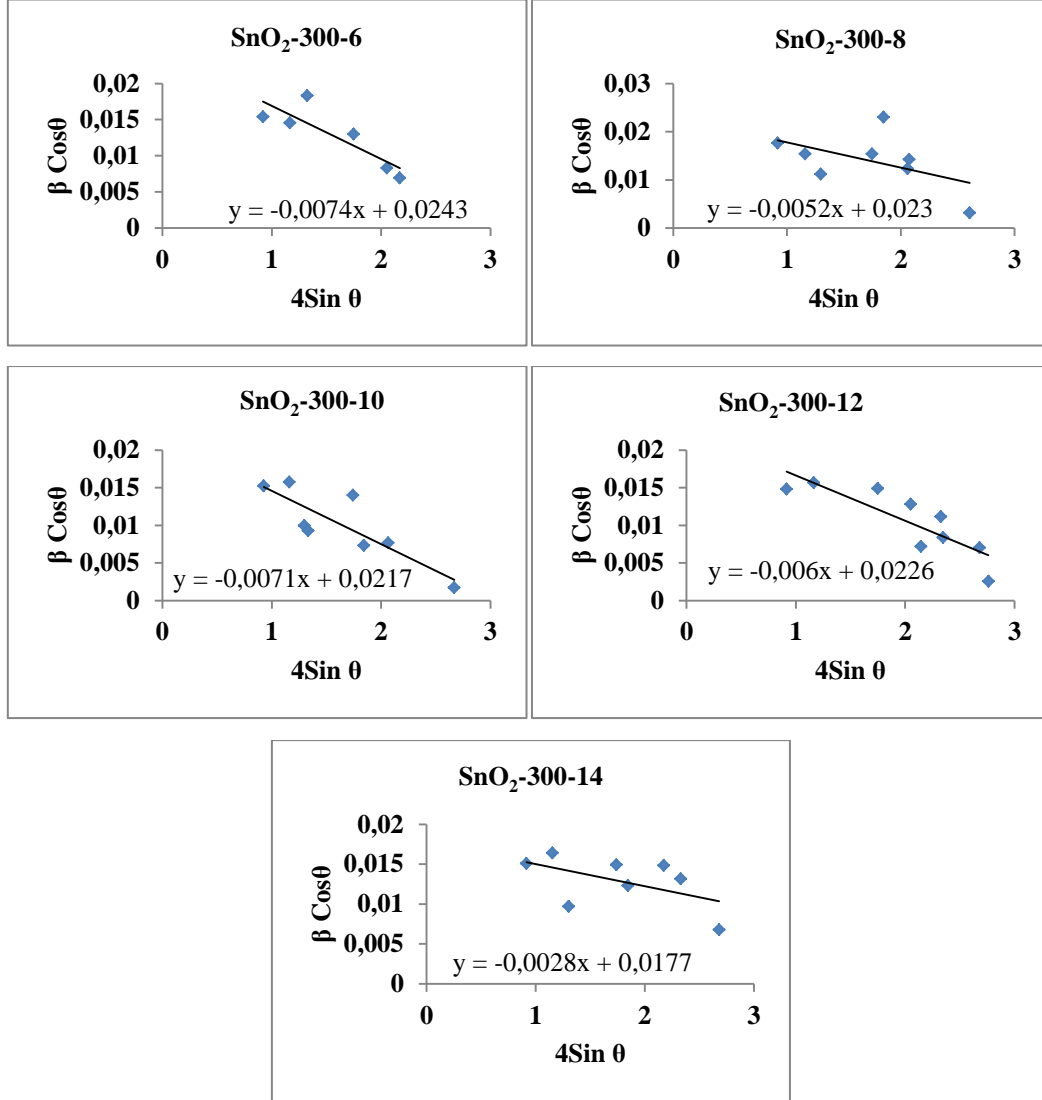
Kalay dioksit anot aktif maddelerin kristal boyutu ve kafes distorsiyonu Williamson-Hall metodu kullanılarak aşağıda verilen eşitlik (6.6) yardımıyla hesaplanmış olup Williamson-Hall grafikleri Şekil 6.12-6.17’de verilmektedir [217-219].

$$\beta \cdot \cos \theta = \frac{K \cdot \lambda}{D} + 4\varepsilon \cdot \sin \theta \quad (6.6)$$

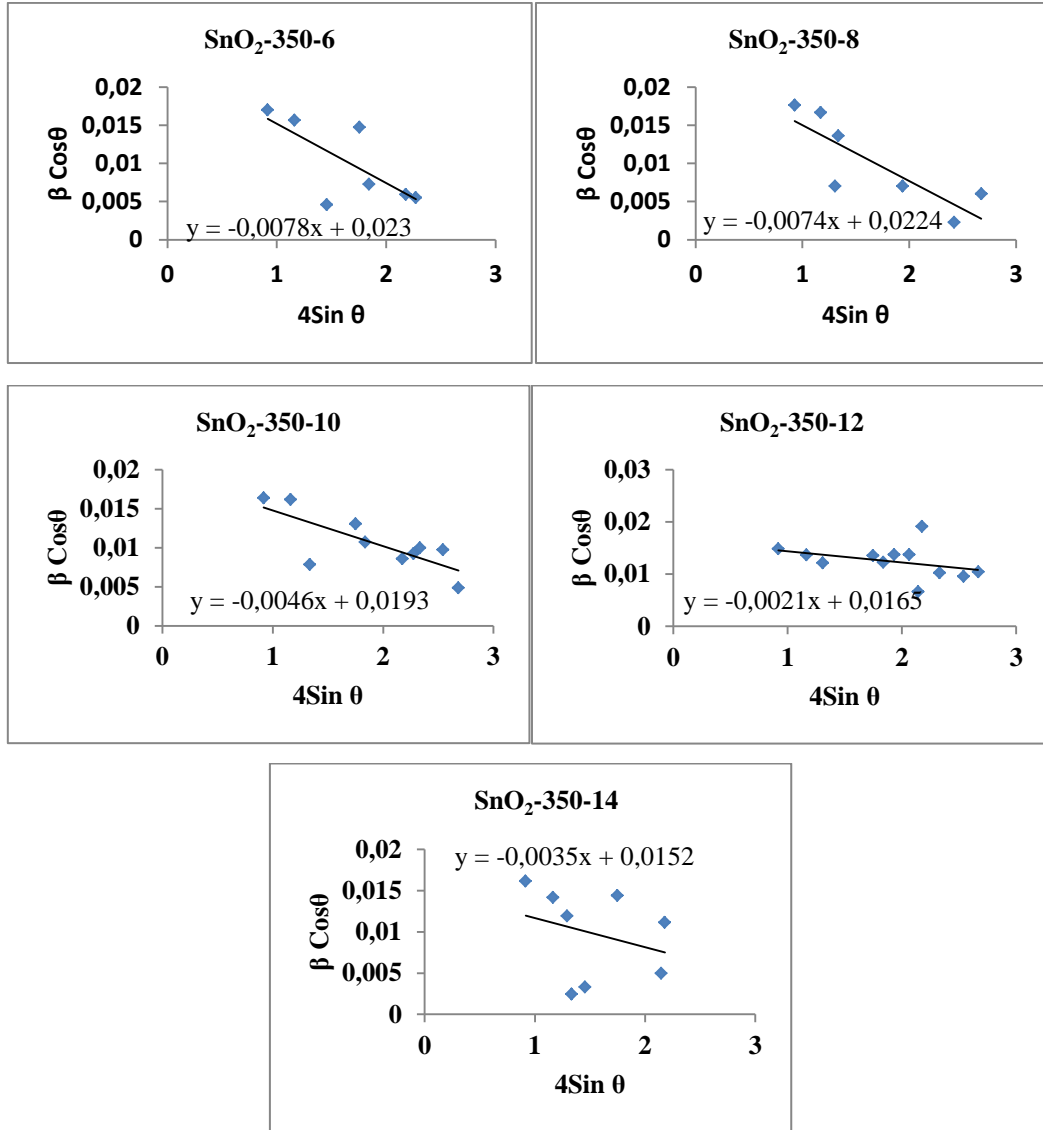
Bu formülde, β FWHM değerini, θ kırılma açısını, λ gelen x-ışını dalgası (1,54059 Å), D ortalama kristal boyutunu, K şekil sabitini (0,90) ve ε mikro distorsiyonu ifade etmektedir.

Bu metotta “β·cosθ” fonksiyonu olarak “4sinθ” grafiğinde ε mikro distorsiyonu, K·λ/D kristal boyutunu vermektedir. 6-14 mmol kalay içeriğine göre hazırlanan SnO₂

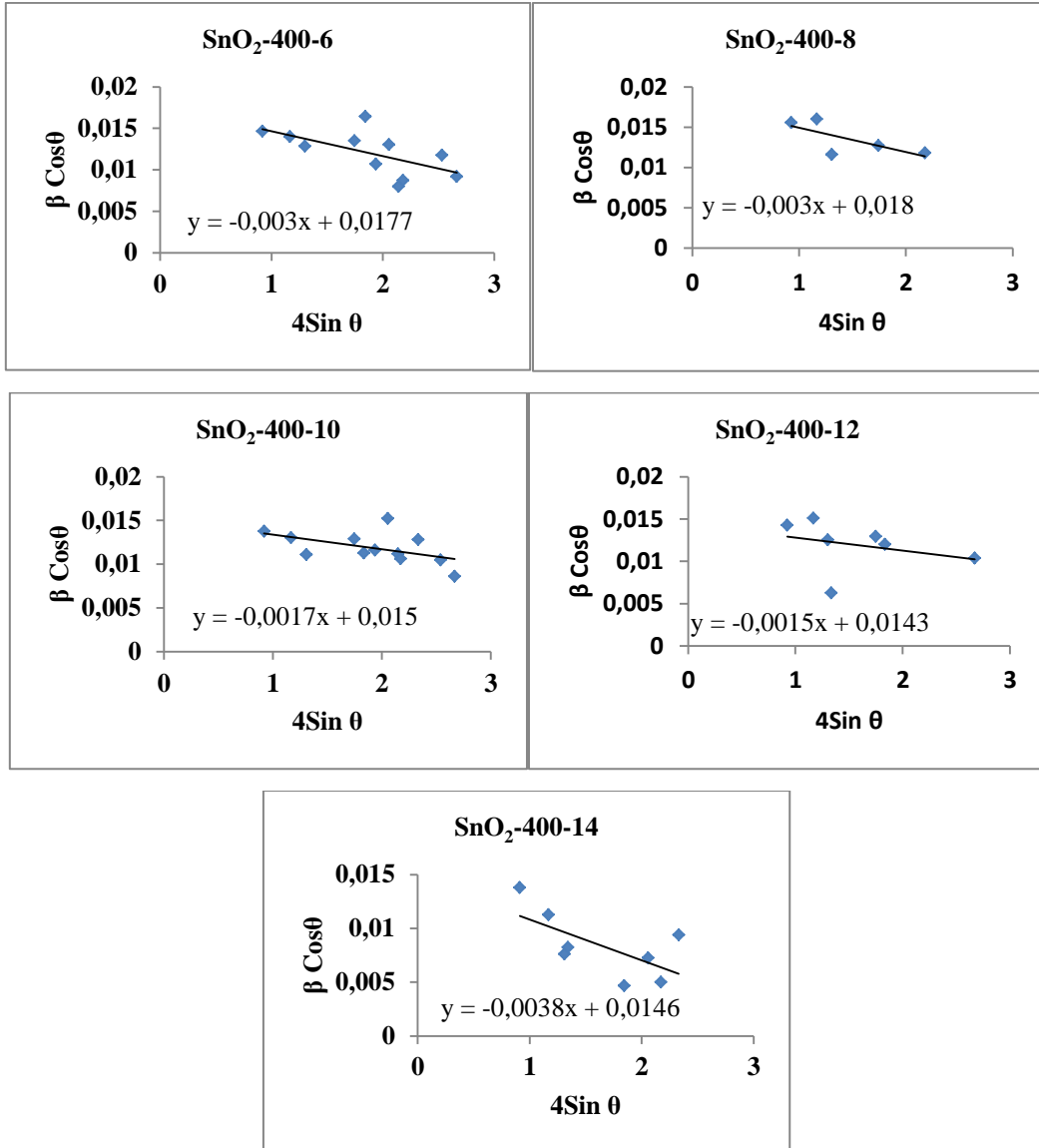
nanotozların farklı kalsinasyon sıcaklıkları (300-550 °C) için çizilen W-H grafikleri sırasıyla Şekil 6.12, 6.13, 6.14, 6.15, 6.16 ve 6.17’de gösterilmektedir.



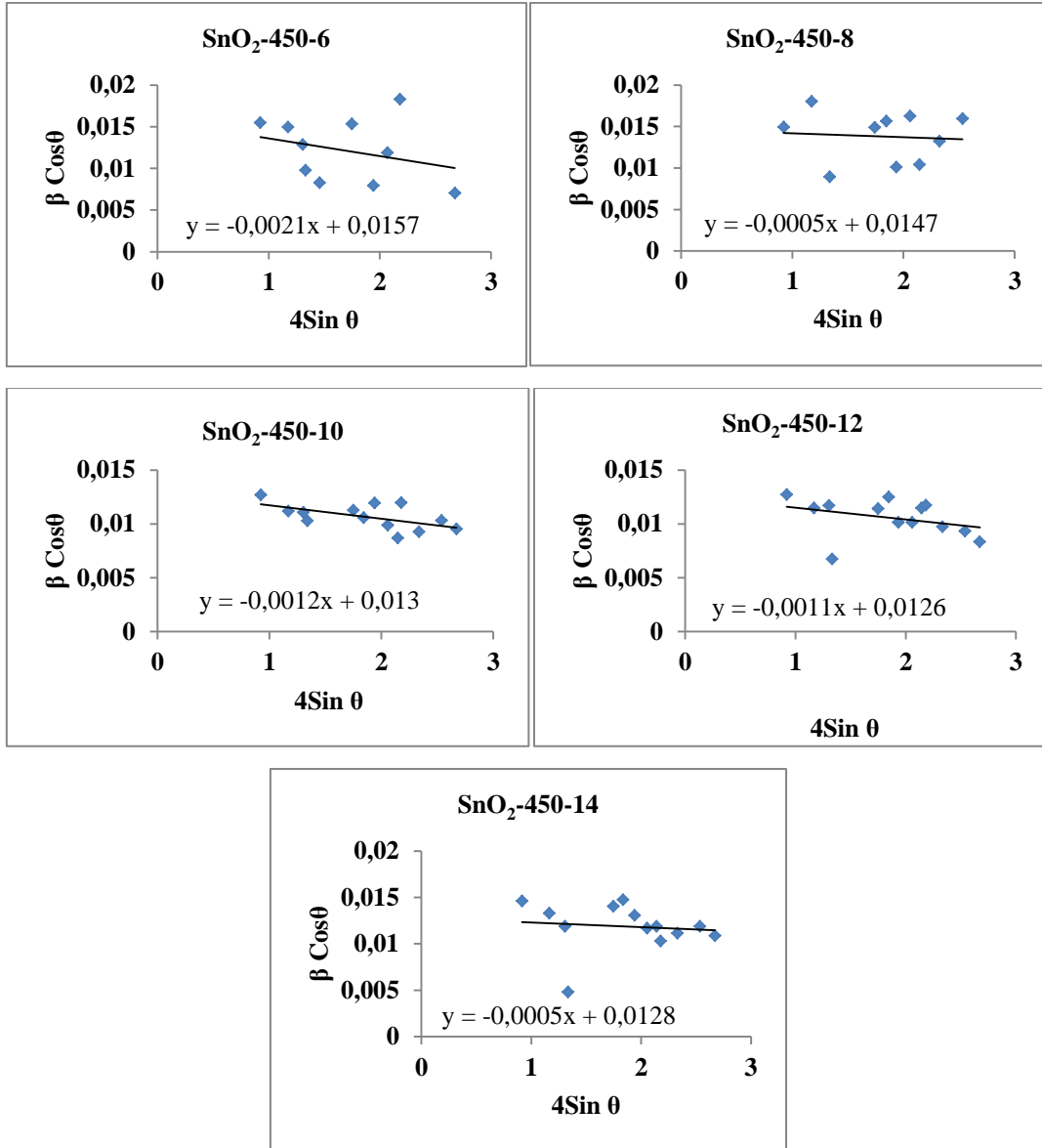
Şekil 6.12. 300 °C sıcaklıklarda kalsine edilen SnO₂ anot aktif nanopartiküllerin W-H metodu ile kristal boyutu ve distorsiyon analizi



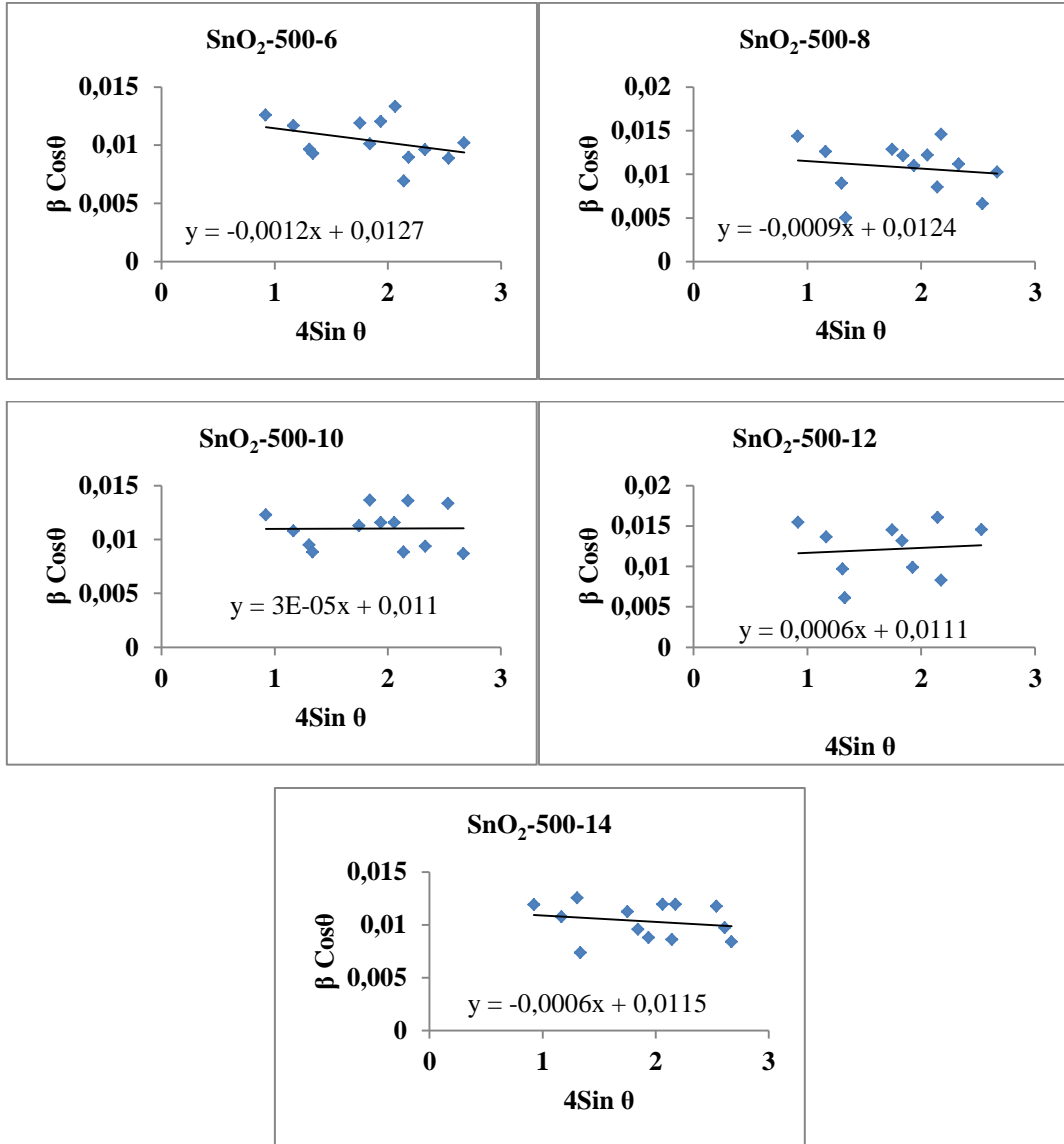
Şekil 6.13. 350 °C sıcaklıklarda kalsine edilen SnO₂ anot aktif nanopartiküllerin W-H metodu ile kristal boyutu ve distorsiyon analizi



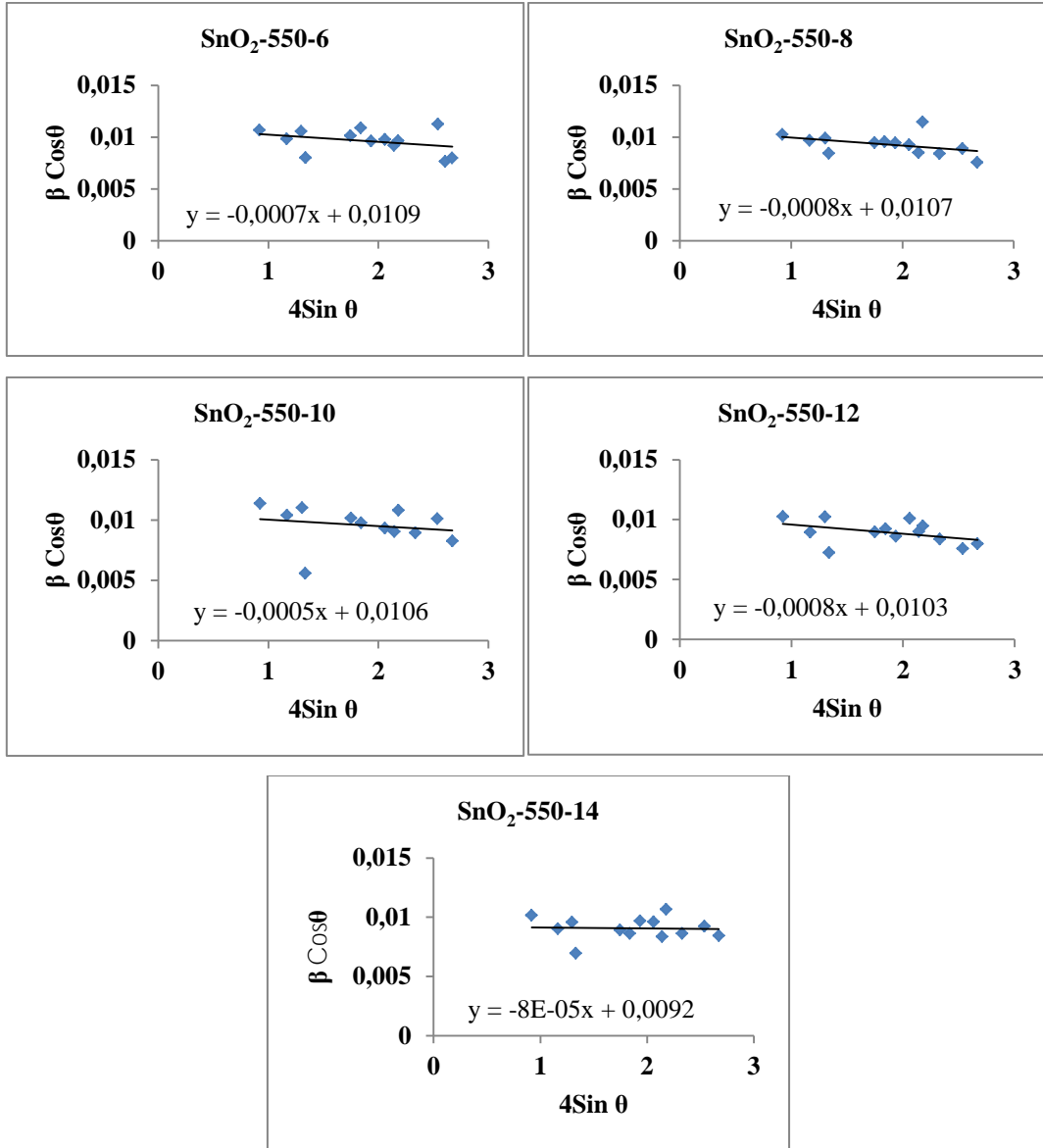
Şekil 6.14. 400 °C sıcaklıklarda kalsine edilen SnO₂ anot aktif nanopartiküllerin W-H metodu ile kristal boyutu ve distorsiyon analizi



Şekil 6.15. 450 °C sıcaklıklarda kalsine edilen SnO₂ anot aktif nanopartiküllerin W-H metodu ile kristal boyutu ve distorsiyon analizi



Şekil 6.16. 500 °C sıcaklıklarda kalsine edilen SnO₂ anot aktif nanopartiküllerin W-H metodu ile kristal boyutu ve distorsiyon analizi

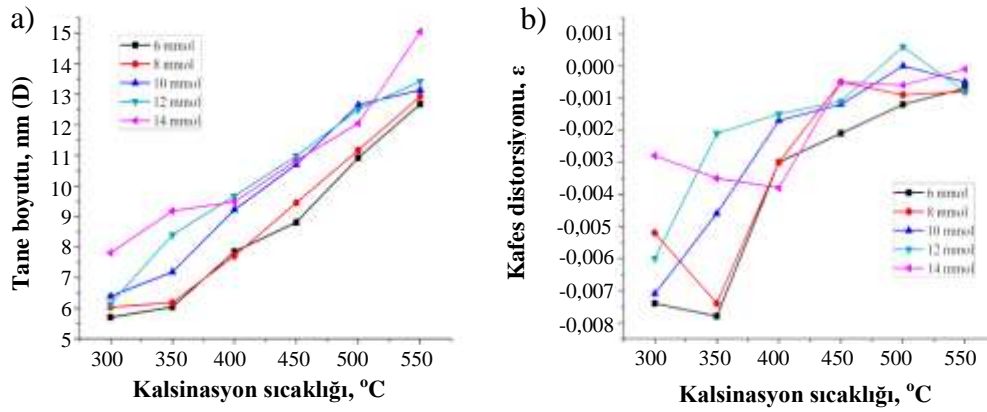


Şekil 6.17. 550 °C sıcaklıklarda kalsine edilen SnO₂ anot aktif nanopartiküllerin W-H metodu ile kristal boyutu ve distorsiyon analizi

6-14 mmol kalay içeren jellerden 300-550 °C sıcaklıklarda kalsine edilerek sentezlenen SnO₂ anot aktif materyallerinin tane boyutu ve kafes distorsiyon değerleri Tablo 6.1’de gösterilmektedir. Ayrıca, farklı kalay içeriğine sahip numunelerin kalsinasyon sıcaklığına göre tane boyutu ve kafes distorsiyonundaki değişimler Şekil 6.18’de grafik olarak sunulmuştur.

Tablo 6.1. 6-14 mmol kalay içeren ve 300-550 °C sıcaklıklarda kalsine edilen SnO₂ anot aktif materyallerinin tane boyutları ve kafes distorsiyonları

Kalsine edilen sıcaklık °C	6 mmol Sn		8 mmol Sn		10 mmol Sn		12 mmol Sn		14 mmol Sn	
	D,nm	E	D,nm	ε	D,nm	ε	D,nm	ε	D,nm	ε
300	5,71	0,0074	6,03	0,0052	6,39	0,0071	6,13	0,0060	7,81	0,0028
350	6,04	0,0078	6,18	0,0074	7,18	0,0046	8,42	0,0021	9,18	0,0035
400	7,85	0,0030	7,71	0,0030	9,22	0,0017	9,67	0,0015	9,48	0,0038
450	8,81	0,0021	9,45	0,0005	10,7	0,0012	10,98	0,0011	10,83	0,0005
500	10,92	0,0012	11,17	0,0009	12,65	0	12,53	0,0006	12,05	0,0006
550	12,68	0,0007	12,93	0,0008	13,14	0,0005	13,42	0,0008	15,05	0,0001



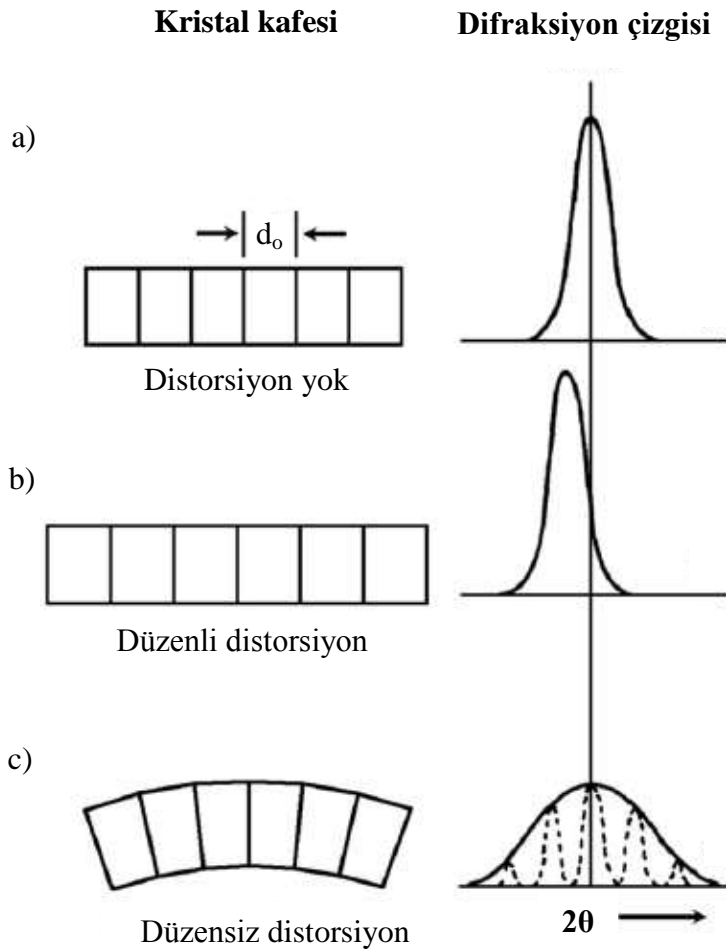
Şekil 6.18. 6-14 mmol kalay içeren jellerden 300-550 °C sıcaklıklarda kalsine edilerek sentezlenen SnO₂ anot aktif materyallerinin a) tane boyutu ve b) kafes distorsiyon grafikleri

Tablo 6.1 ve Şekil 6.18.a'da açıkça görüldüğü gibi sentezlenen bütün SnO₂ anot aktif materyalleri için tane boyutları 5-15 nm arasında değişim göstermiştir. Farklı kalay miktarıyla hazırlanan her bir numunenin partikül boyutu kalsinasyon sıcaklığı arttıkça açık bir şekilde büyüme göstermektedir. Bunun sebebi yüksek sıcaklıklardaki büyüme hızının çekirdeklenme hızına göre daha büyük olmasıdır [220,221]. Dolayısıyla sıcaklık arttıkça tanecikler daha hızlı büyümekte ve kaynaşarak bir araya gelmektedir. Ayrıca sol konsantrasyonun artışı ile de tane boyutunda genel itibarıyla bir artış görülmektedir [222]. Özellikle kalay miktarı en düşük olan 6 mmol ile en yüksek olan 14 mmol numuneleri her bir kalsinasyon sıcaklığı için incelendiğinde tane boyutundaki artış daha net bir şekilde görülmektedir. Bilindiği gibi, sol-jel sentezinin son aşamasında kullanılan etilen glikol hem stabilizör olarak hem de partikül büyümesini sınırlayıcı ve aglomerasyonu önleyici olarak kullanılmaktadır [223]. Farklı kalay

konsantrasyonlarında sollar hazırlanırken kullanılan etilen glikol hacimleri sabit tutularak kalay miktarları değiştirilmiştir. Kalay miktarı azaldıkça etilen glikolün tane boyutunu sınırlayıcı özelliği daha etkili olmaktadır. Sonuç olarak, düşük kalsinasyon sıcaklığı ve kalay konsantrasyonu daha küçük partikül boyutu elde edilmesini sağlamıştır. En küçük tane boyutu 300 °C’de kalsine edilen minimum kalay miktarına (6 mmol) sahip numuneden elde edilmiş olup tane boyutları sol konsantrasyonu ve kalsinasyon sıcaklığı değişiminden direkt olarak etkilenmiştir.

Şekil 6.12 – 6.17’de kasiterit tetragonal SnO₂ nanokristallerin tercihli yönlenmiş pikleri için $\beta \cdot \cos\theta$ değerine karşılık $4 \cdot \sin\theta$ değeri kullanılarak çizilen W-H grafiklerindeki doğru denklemlerinden yararlanarak, her bir SnO₂ anot aktif materyali için hesaplanan kafes distorsiyonları Tablo 6.1’de ve bu değerler yardımıyla çizilen grafikler Şekil 6.18.b’de verilmektedir. Elde edilen kafes distorsiyonları bütün kristalografik düzlemler için aynı varsayılmaktadır; böylece kristalin izotropik doğası düşünüldüğünde ölçülen bütün materyal özellikleri kristal yönlenmelerinden bağımsızdır. Buna göre, eğim ve çizilen doğrunun y eksenini kestiği nokta sırasıyla distorsiyon ve partikül boyutunu vermektedir. Grafik denklemlerinde görülen eğim SnO₂ nanopartikülleri için negatif distorsiyon göstermiştir ve bu negatif distorsiyon kafes büzüşmesinden ileri gelmektedir [190,224].

Kafes distorsiyon kafes bozulmaları gibi kristal kusurlarından kaynaklanan kafes sabitlerinin dağılımının bir ölçüsüdür. Distorsiyon oluşumunun diğer sebepleri taneler arası temas ya da sinterleşme distorsiyonları, istiflenme hataları ve uyum streslerini içeren tane sınırındaki bağlantılardır. Kristal boyutu ve kafes distorsiyonu Bragg pikini farklı yollarla etkilemektedir. Bu etkilerin her biri pik genişliği ve şiddetini değiştirmekte olup buna bağlı olarak 2θ pik pozisyonunu kaydırmaktadır. Hem düzenli hem de düzensiz distorsiyonun x-ışını yansımalarının yönü üzerine etkisi Şekil 6.19’da örneklendirilmiştir [190].



Şekil 6.19. Kafes distorsiyonları; a) Distorsiyon olmayan tanecik, b) düzenli malzeme distorsiyonu, c) düzensiz distorsiyon

Tanecikleri arasında distorsiyon olmayan bir malzemeye ait kafes distorsiyon durumu Şekil 6.19.a'da sol tarafta görülmektedir. Bu örnekte bir grup enine yansıma düzlemi düzenli d_0 denge mesafesine sahiptir. Bu düzlemlerin difraksiyon çizgisi ise sağda görülmektedir. Şekil 6.19.b'de görüldüğü gibi yansıma düzlemleri için taneciğe düzenli bir distorsiyon uygulanırsa düzlemler arası mesafe d_0 değerinden daha büyük hale gelir ve difraksiyon piki daha küçük açılara kayar. Şekil 6.19.c'de tane bükülmüş halde olup distorsiyon düzensizdir. Gerilen üst bölgede düzlem mesafesi d_0 değerini aşmakta alt kısımda ise d_0 değerinin altında kalmaktadır [190].

Kristal boyutundan kaynaklanan pik genişliği $1/\cos\theta$ ile bağlantılı olarak değişirken distorsiyon $\tan\theta$ ile değişmektedir. Bu davranış farklılığı pik genişliği üzerine boyut ve distorsiyon etkilerini ayırt etmeyi sağlamaktadır. Kristal boyutunun Bragg genişliğine katkısı kristal boyutu ile ters orantılıdır. Şekil 6.19'a göre düzenli

distorsiyon pik pozisyonunu ve düzensiz distorsiyon pik genişliği ile şiddetini etkilemektedir.

Tablo 6.1’de SnO₂ anot aktif maddelerin kafes distorsiyon değerleri arasında ufak farklılıklar olduğu görülmektedir. Ayrıca, kafes distorsiyon değerleri ile tane boyutu ters orantılıdır [215]. Tane boyutunun daha büyük olduğu yüksek kalsinasyon sıcaklıklarında elde edilen numunelerin kafes distorsiyon değerleri Tablo 6.1’de de görüldüğü gibi daha küçüktür. Diğer taraftan, özellikle tane boyutu en küçük olan 300-6, 300-8 ve 350-6 numunelerinde daha yüksek kafes distorsiyonu görülmektedir. Daha büyük distorsiyon iç stres tarafından tetiklenmektedir. Özgün nanoyapının sürdürülmesinden kaynaklı iç stresin sebep olduğu büyük gerginlik pik genişlemesine neden olabilmektedir [213]. Kafes distorsiyonu ve tane boyutu ile bağlantılı pik genişlemesi Şekil 6.3 ve 6.4’deki XRD difraktogramlarından açık bir şekilde görülmüştür. Sadece 500-10 numunesi sıfır distorsiyon göstererek standart bir örnek gibi davranış göstermiştir.

Tablo 6.2’de tetragonal yapılu bileşiklerin XRD piki ile en küçük kareler metoduna göre hesaplanmış kafes parametreleri (*a* ve *c* değeri) ve kafes hacimleri (*V*) gösterilmiştir. SnO₂ yapısı için sabit kafes parametreleri literatürde *a* = *b* = 4,7374 ve *c* = 3,1864 Å olarak belirlenmiştir [58]. Bu durumda sabit hücre hacmi de 71,5122 Å³ olmaktadır.

Tetragonal yapıya sahip SnO₂ kristali için kafes parametreleri Eşitlik (6.7) ile de hesaplanmaktadır. Burada *h*, *k* ve *l* tam sayılar olup (*hkl*) kafes düzlemi endeksidir ve *a* ile *c* ise kafes sabitleridir.

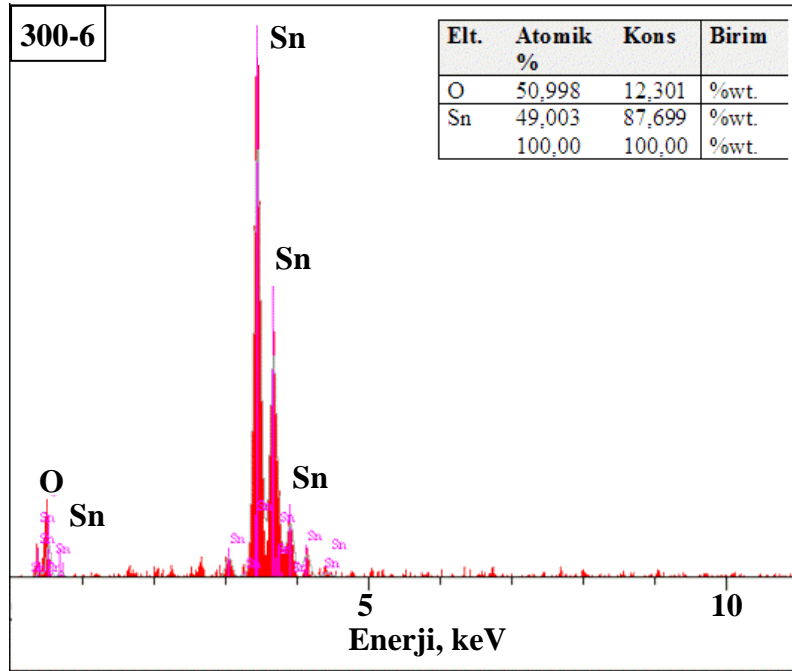
$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (6.7)$$

Tablo 6.2. 6-14 mmol kalay içeren jellerden hazırlanan ve 300-550 °C sıcaklıklarda kalsine edilen SnO₂ anot aktif materyallerinin geometrik parametreleri

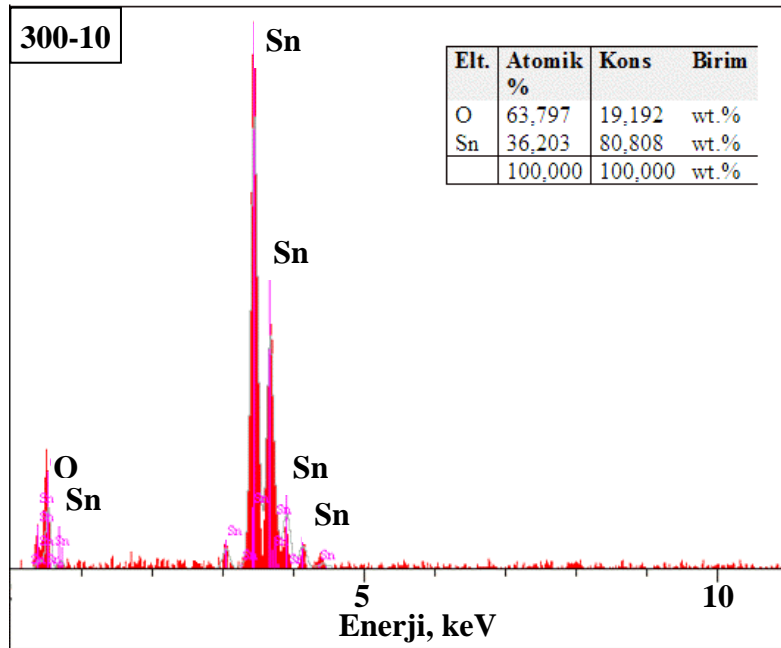
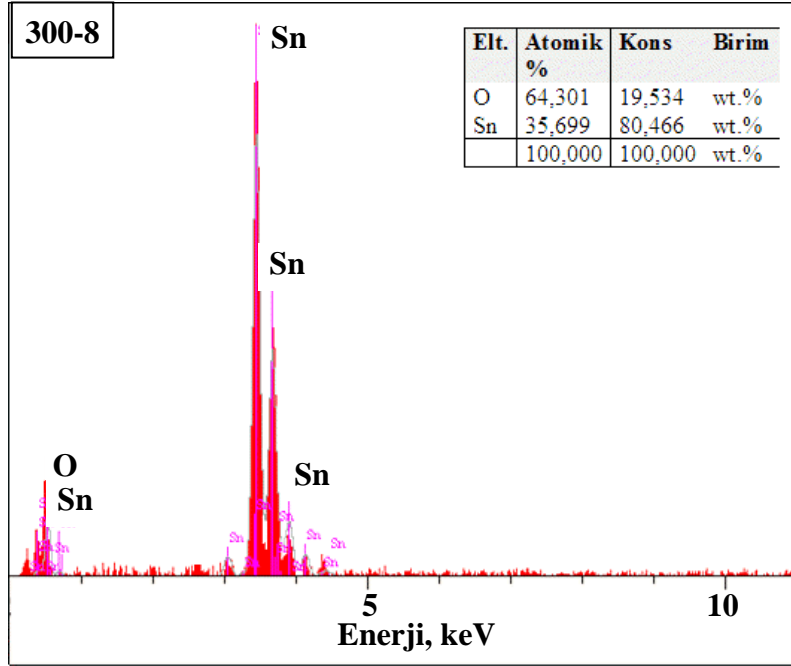
Numune adı	Kafes parametresi, (Å)		Kafes hacmi (Å ³), V	Numune adı	Kafes parametresi, (Å)		Kafes hacmi (Å ³), V
	a	c			a	c	
300-6	4,7468	3,1983	72,0366	450-6	4,7210	3,1859	71,0100
300-8	4,7322	3,2073	71,8264	450-8	4,7307	3,1839	71,2561
300-10	4,7274	3,2143	71,8345	450-10	4,7375	3,1797	71,3671
300-12	4,7528	3,1841	71,9285	450-12	4,7263	3,1836	71,1179
300-14	4,7294	3,2327	72,3092	450-14	4,7392	3,1862	71,5646
350-6	4,7301	3,1879	71,3259	500-6	4,7215	3,1867	71,0434
350-8	4,7230	3,1822	70,9863	500-8	4,7433	3,1871	71,7101
350-10	4,7418	3,1868	71,6555	500-10	4,7296	3,1859	71,2675
350-12	4,7325	3,1883	71,4095	500-12	4,7470	3,1855	71,7845
350-14	4,7453	3,1750	71,4945	500-14	4,7301	3,1847	71,2571
400-6	4,7358	3,1883	71,5071	550-6	4,7350	3,1821	71,3457
400-8	4,7215	3,2057	71,4661	550-8	4,7347	3,1852	71,4070
400-10	4,7475	3,1787	71,6471	550-10	4,7253	3,1811	71,0304
400-12	4,7404	3,1785	71,4268	550-12	4,7317	3,1878	71,3749
400-14	4,7358	3,1961	71,6833	550-14	4,7362	3,1889	71,5340

Gerçek bir kristal için, hesaplanan a ve c değerleri farklı kristal düzlemlerine göre aynıdır. Fakat, çok sayıda boş kafes bölgesi ve lokal kafes bozukluklarının varlığı Şekil 6.3 ve 6.4’de verilen XRD sonuçlarında da görüldüğü gibi kafes düzlemleri ile alakalı XRD piklerinin şiddetinde ciddi bir düşüşe (ya da hemen hemen ortadan kalkmasına) neden olabilmektedir. Çok sayıda oksijen boşlukları, boşluk grupları ve lokal örgü bozuklukları c değerinin artmasına ve a değeri ile birim hücre hacminin düşmesine neden olmaktadır [212]. Nanoyapılı kristallerin a değerinin daha küçük olmasının sebebi yüzeydeki atom veya iyonların kristaldeki toplam atom ve iyonlara oranla artmasıdır. Sentezi gerçekleştirilen SnO₂ nanopartikül numunelerinin c eksen kafes parametrelerinde bu eksen boyunca meydana gelen uzamadan kaynaklanan distorsiyonun sebep olabileceği bir büyüme görülmüştür. Sonuç olarak birbiriyle uyumlu sonuçlar elde edilmiş olup Tablo 6.1 ve 6.2’de verilen değerlere göre elde edilen SnO₂ yapılarının nanokristalin olduğu söylenebilmektedir.

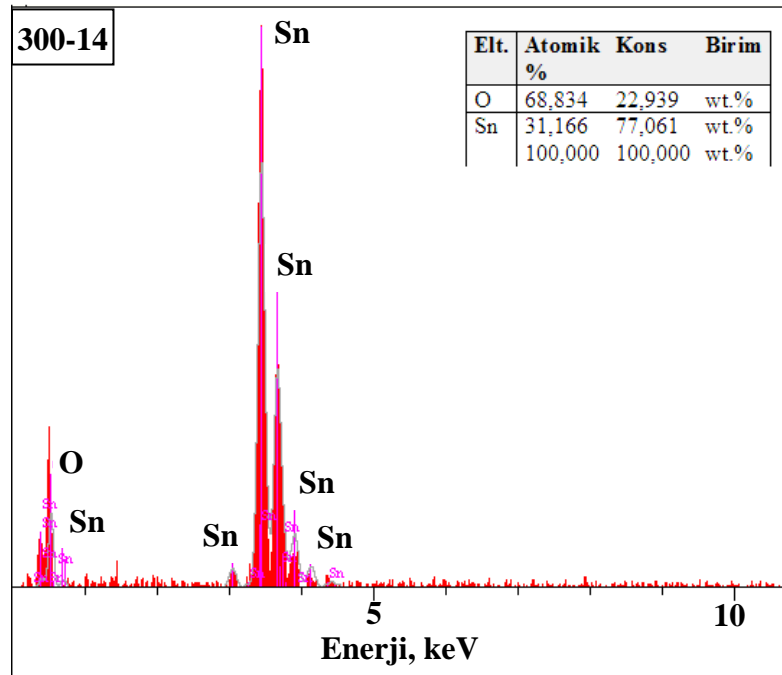
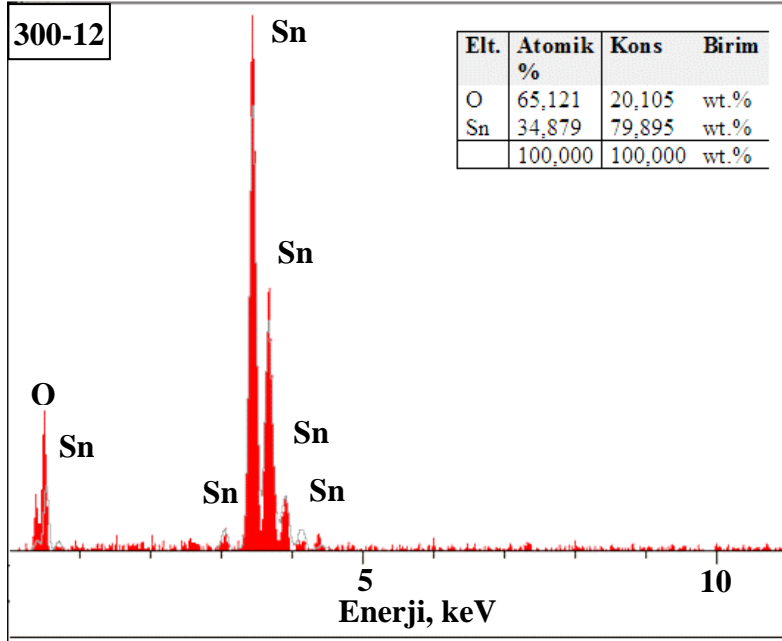
SnO₂ nanopartiküllerinin kimyasal kompozisyonunu belirlemek ve 300 °C gibi düşük kalsinasyon sıcaklığı kullanıldığında bile son ürünün yapısında klorür iyonunun gözlenmediğini kanıtlamak amacıyla EDS analizi yapılmıştır. 300 °C’de kalsine edilerek üretilen 6-14 mmol kalay içeren jeller ile hazırlanan SnO₂ nanoboyutlu anot aktif maddelere ait EDS spektrumları Şekil 6.20’de verilmektedir. Bu EDS spektrumlarından görüldüğü gibi numuneler önemli bir safsızlık içermemektedir. Sentez aşamasında kalay hidroksit çökeltisinin seyreltik NH₃ çözeltisi ile üç kez yıkanması sebebiyle klorür iyonuna rastlanmamıştır. İlave olarak, numune bileşimindeki Sn ve O atomik yüzdeleri SnO₂ yapısıyla uyum göstermektedir. Sonuç olarak, EDS analizi istenmeyen klorür iyonlarının giderildiği göstermekte ve uygulanan metodu doğrulamaktadır.



Şekil 6.20. 300 °C’de kalsine edilen nanoboyutlu SnO₂ anot aktif maddelerin EDS spektrumları



Şekil 6.20. 300 °C’de kalsine edilen nanoboyutlu SnO₂ anot aktif maddelerin EDS spektrumları (Devamı)



Şekil 6.20. 300 °C’de kalsine edilen nanoboyutlu SnO₂ anot aktif maddelerin EDS spektrumları (Devamı)

Sonuç olarak, farklı konsantrasyon ve kalsinasyon sıcaklıklarında üretilen SnO₂ anot aktif maddelerine ait yapısal ve morfolojik analizler incelendiğinde 5-15 nm arasında nanoboyutlu ve çok sayıda boş kafes bölgelerine sahip SnO₂ nanopartikülleri elde edilmiştir. Bu özelliklere sahip SnO₂ anot aktif maddeler Li-iyon pil uygulamalarında etkili bir şekilde kullanılabilir. Çünkü ince nanotaneler mezoporöz yapı ile birlikte gelişen şarj-deşarj kabiliyeti sağlamaktadır. Sonuç olarak, düşük sol

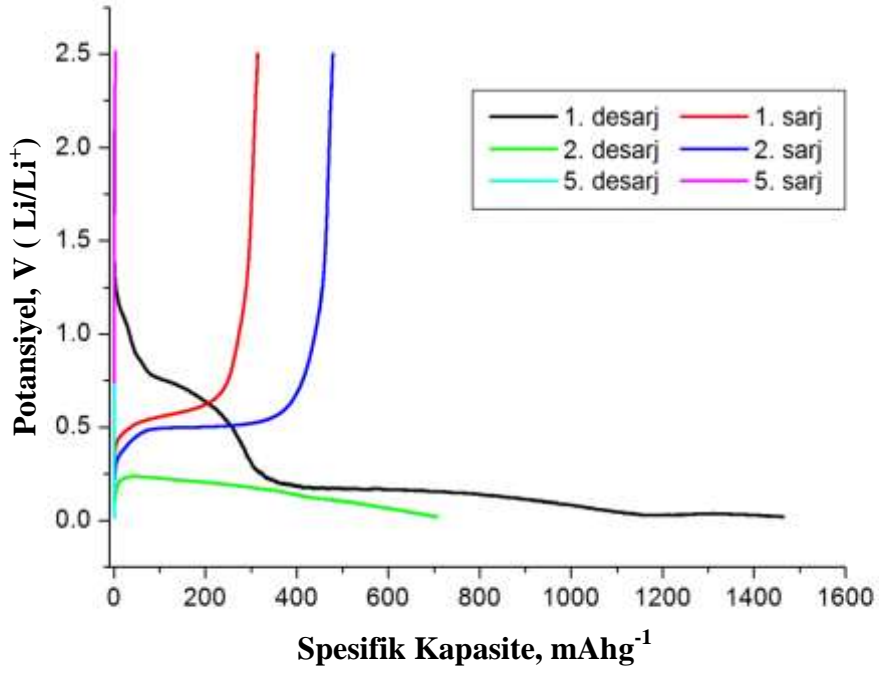
konsantrasyonları ve kalsinasyon sıcaklıkları ile elde edilen daha küçük tane boyutu ve mezoporöz yapıya sahip SnO₂ partikülleri birçok uygulama için etkili bir şekilde kullanılabilir.

6.2.2. Nanoboyutlu SnO₂ anotlarının elektrokimyasal analizi

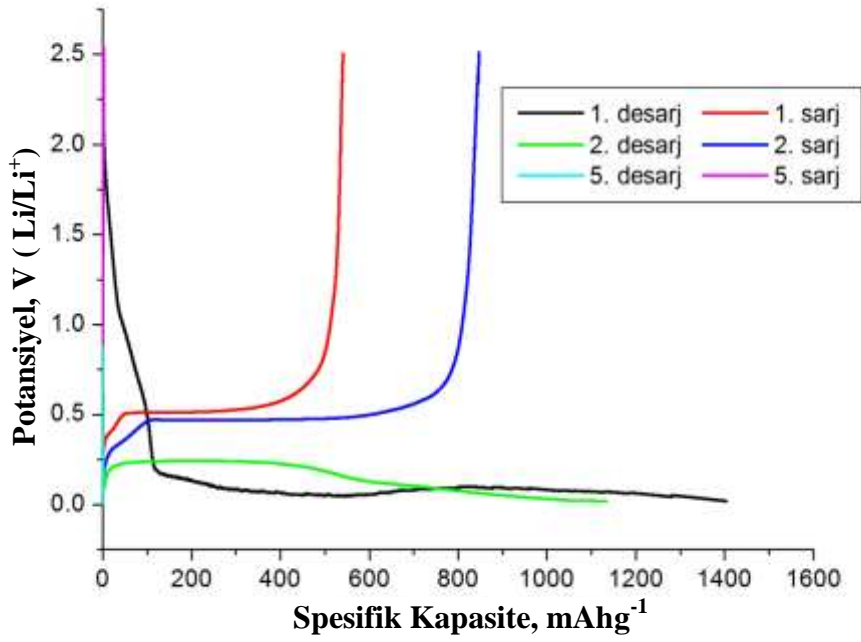
6-14 mmol kalay içeriğine sahip jellerden hazırlanan 300-550 °C arasında kalsine edilerek üretilen SnO₂ tozlarından yüksek ve düşük konsantrasyona sahip numunelerin pil şarj-deşarj kabiliyetine etkisini incelemek için 350, 450 ve 550 °C sıcaklıklarda işlem gören 6 ve 14 mmol kalay içeren SnO₂ numuneleri seçilerek hazırlanan çamurlar ile anotlar üretilmiştir. CR2016 düğme tipi hücreler içine bu anotlar yerleştirilerek hazırlanan pillerin 50 mA^g⁻¹ (0,2 C) sabitdeşarj akımında 0,02 ve 2,5 V aralığında Li⁺/Li elektrotu karşı galvanostatik şarj-deşarj eğrileri incelenmiştir. Söz konusu kalay içeriğine sahip ve 350, 450 ve 550 °C de kalsine edilen SnO₂ materyallerinin kullanıldığı pillere ait şarj-deşarj değişimleri sırasıyla Şekil 6.21, 6.22 ve 6.23'de verilmiştir.

Şekil 6.21, 6.22 ve 6.23'de verilen şarj-deşarj eğrileri incelendiğinde 350-6, 350-14, 450-6, 450-14, 550-6, 550-14 numuneleri için ilkdeşarj kapasiteleri sırasıyla 1463, 1403, 1460, 1447, 1412 ve 1437 mA^h^g⁻¹ değerinde, ikincideşarj kapasiteleri ise 706, 1134, 884, 843, 681 ve 723 mA^h^g⁻¹ olduğu görülmektedir. İlkdeşarjdan sonra meydana gelen kapasite düşüşü tersinmez kapasiteyi vermektedir ve kapasite kayıpları 350-6, 350-14, 450-6, 450-14, 550-6, 550-14 numuneleri için sırasıyla % 51, 19, 39, 41, 51 ve 49 olarak hesaplanmıştır.

a) 350-6

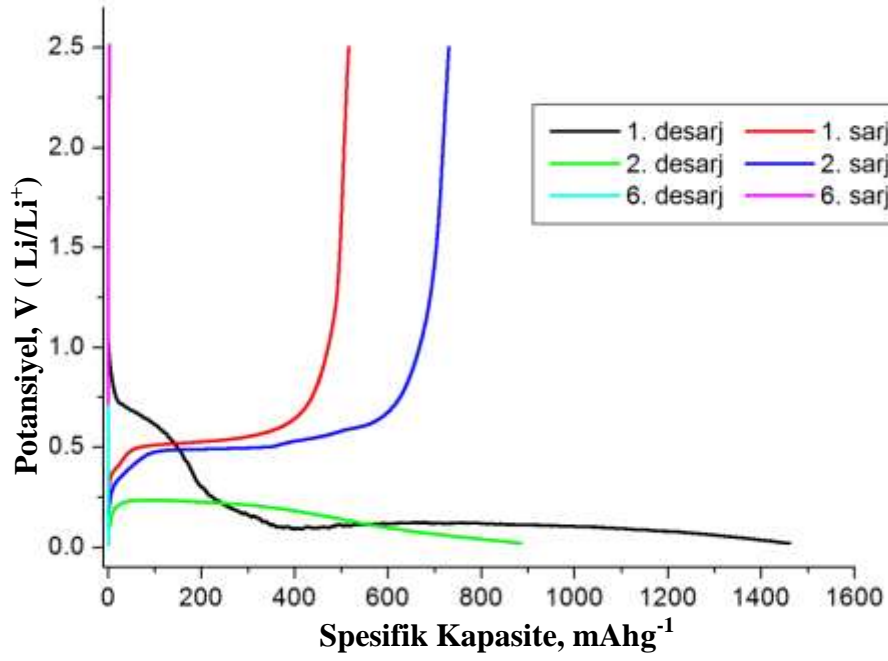


b) 350-14

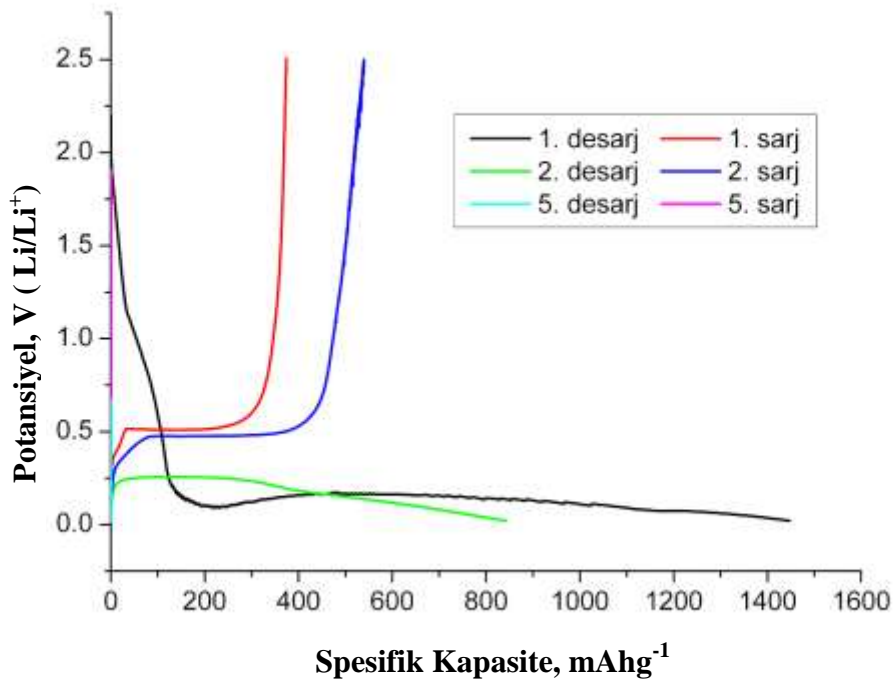


Şekil 6.21. a) 350-6 ve b) 350-14 anot numunelerinin 0,02 ve 2,5 V arasındaki galvanostatik şarj-deşarj eğrileri

a) 450-6

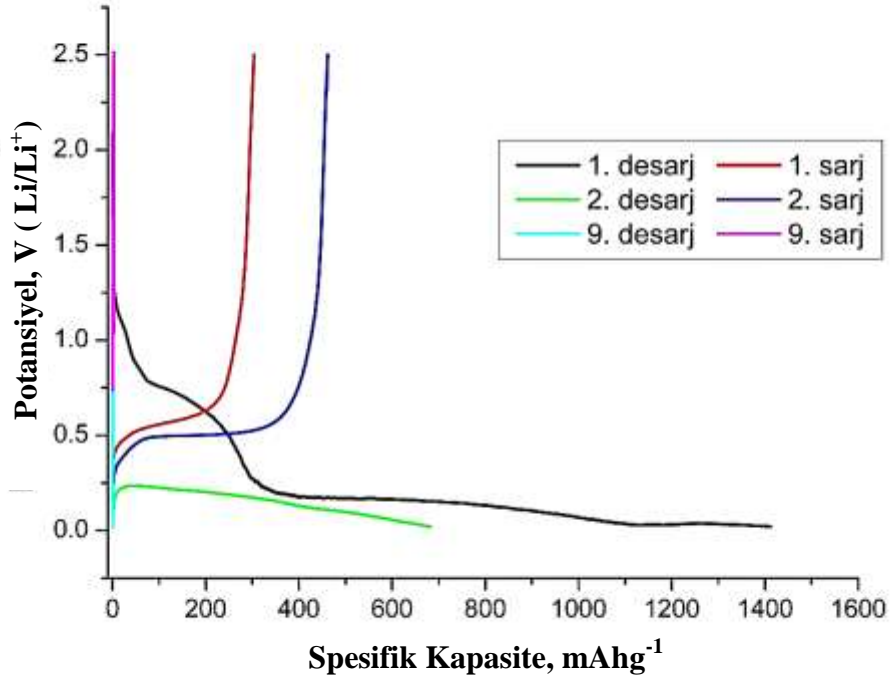


b) 450-14

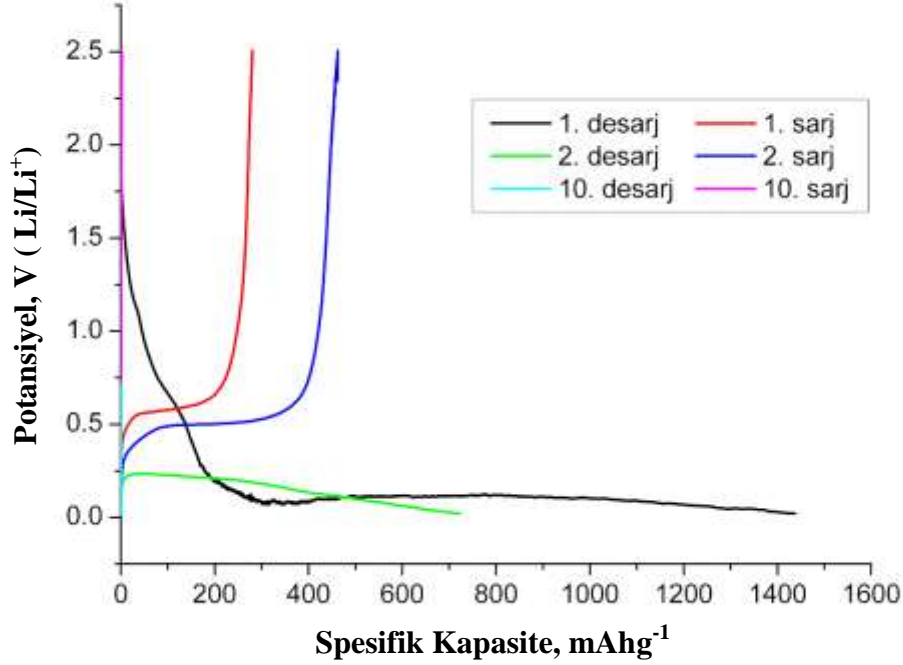


Şekil 6.22. a) 450-6 ve b) 450-14 anot numunelerinin 0,02 ve 2,5 V arasındaki galvanostatik şarj-deşarj eğrileri

a) 550-6



b) 550-14

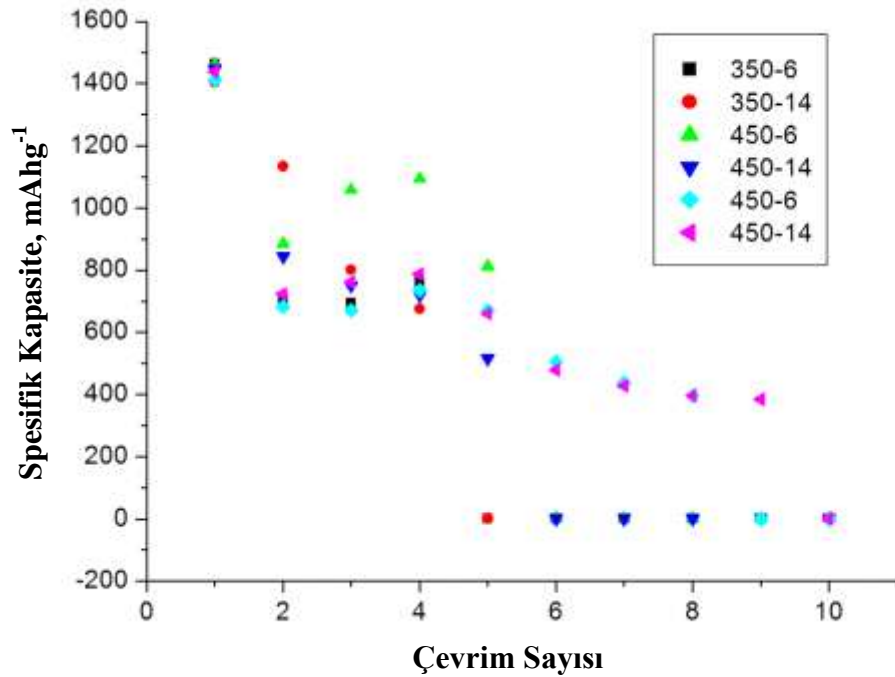


Şekil 6.23. a) 550-6 ve b) 550-14 anot numunelerinin 0,02 ve 2,5 V arasındaki galvanostatik şarj-deşarj eğrileri

İlkdeşarj sonrası görülen tersinmez kapasite SnO₂'in metalik Sn'a tersinmez reaksiyonuna, elektrolit çözeltisinin bozulması ve katı elektrolit ara yüzeyi

tabakasının oluşmasına dayandırılabilir [102]. SnO₂ anotlarından elde edilen elektrokimyasal deşarj kapasiteleri SnO₂ materyallerinin teorik spesifik kapasitesine (1491 mAhg⁻¹) göre düşük değerlerdedir. Anot numunelerine kalsinasyon sıcaklığı ve/veya konsantrasyon şartlarının önemli bir etkisi olmamıştır. Sonuç olarak analizi yapılan SnO₂ anot numuneleri kısa ömürlü olup 5-10 döngü sonra kapasiteleri tükenmiştir. Bunun sebebi, şarj-deşarj çevrimleri esnasında meydana gelen % 250-300 oranında büyük hacim genişlemesidir [6].

Üretilen SnO₂ anotlarının çevrim sayısına karşılık elde edilen deşarj kapasiteleri Şekil 6.24'de verilmiştir. 5. çevrimde 350-6 ve 350-14, 450-6, 450-14 anotları büyük bir kapasite kaybına uğrayarak tükenmiştir. Aynı şekilde 550-6 ve 550-14 anotları sırasıyla 9. ve 10. çevrimde büyük kapasite kaybına uğramıştır.



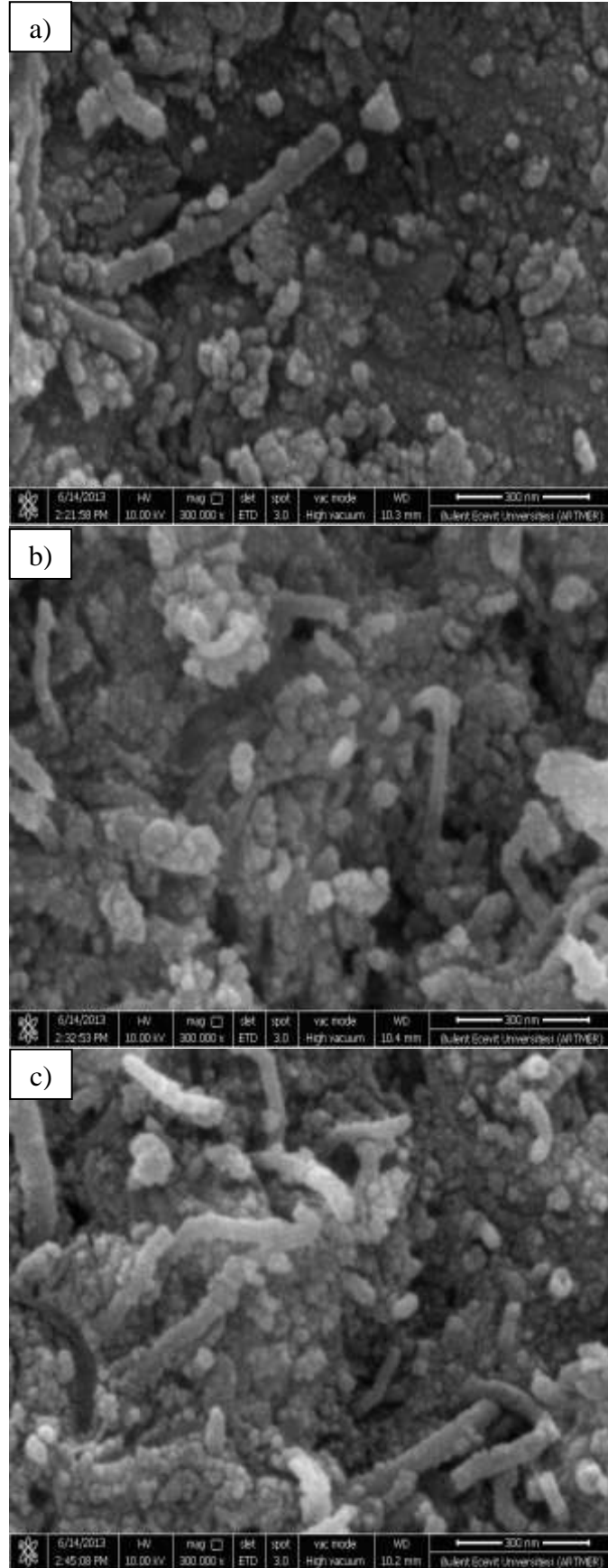
Şekil 6.24. SnO₂ anotlarının elektrokimyasal deşarj performansları

6.3. SnO₂-ÇDKNT Nanokompozit Toz ve Anotların Analizi

6.3.1. SnO₂-ÇDKNT nanokompozit tozların yapısal ve morfolojik analizi

Üretimi gerçekleşen katkısız SnO₂ tozlarının elektrokimyasal analizleri sonucunda yüksek ve uzun ömürlü kapasite elde edilememiştir. Literatürde de belirtildiği gibi Li-iyon pillerde alaşımlama/dealaşımlama sırasında meydana gelen büyük hacim değişimi anoda mekanik hasar vermektedir. Bunun da sonucu olarak pil kısa ömürlü olmaktadır [89-91]. Kararlılığı ve çevrim ömrünü arttırmak için ise birçok yöntem denenmiştir [92-99]. Hem hacim genişlemesini azaltıp hem de elektrotların elektriksel iletkenliğini arttırmak için KNT ile SnO₂ kompozitinin oluşturulması en iyi yöntemlerden biridir [7,102]. Bu nedenle, öncelikle SnO₂-ÇDKNT nanokompozit tozların sentezi hedeflenmiştir.

Kısım 5.3'de anlatıldığı gibi 14 mmol kalay içeren sollar ile H₂SO₄/HNO₃ (v/v, 3/1) asit karışımında fonksiyonelleştirilmiş ÇDKNT'ler mol oranı (C:Sn) 3:1 olacak şekilde karıştırılarak SnO₂-ÇDKNT nanokompozit tozları sentezlenmiştir. Kalay miktarı olarak 14 mmol seçilmesinin nedeni bu miktarla sentezlenmiş SnO₂ tozlarının mezoporozitesinin daha küçük mmol değerlerine sahip numunelerden daha fazla olmasıdır. Ayrıca numunelerin nano mertebedeki tane boyutları arasında önemli derecede bir fark da bulunmamaktadır. Farklı sıcaklıklarda ve argon atmosferinde kalsine edilerek üretilen anot aktif SnO₂-ÇDKNT nanokompozit tozlarının FEG-SEM görüntüleri Şekil 6.25'de verilmektedir.

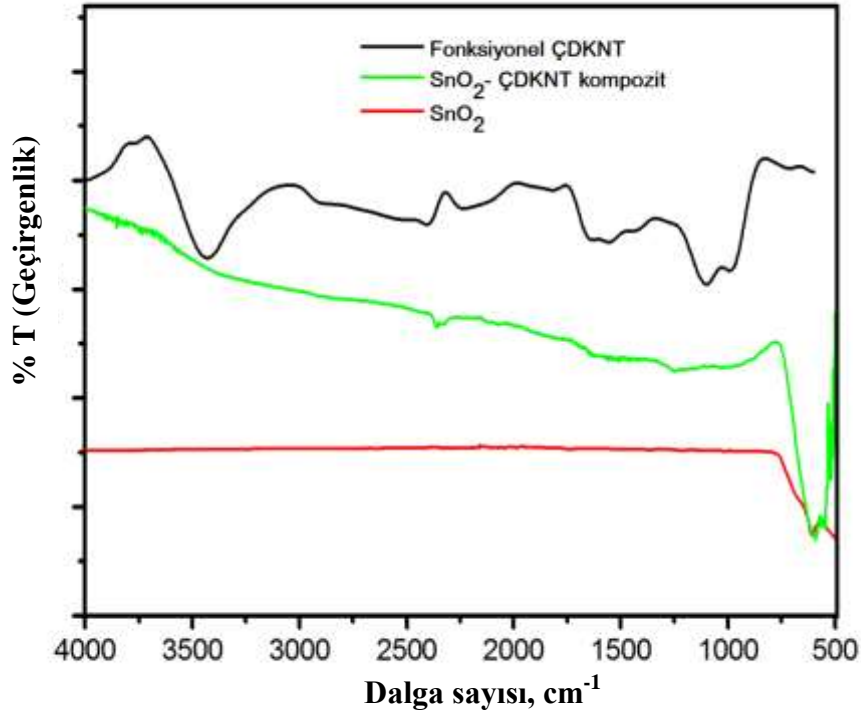


Şekil 6.25. SnO_2 -ÇDKNT nanokompozit anot aktif toz maddelerin FEG-SEM görüntüleri, a) SnO_2 -ÇDKNT-350, b) SnO_2 -ÇDKNT-450, c) SnO_2 -ÇDKNT-550

Şekil 6.25.a, b ve c’de sırasıyla 350, 450 ve 550 °C’de kalsine edilen SnO₂-ÇDKNT nanokompozit tozlarının FEG-SEM görüntüleri görülmektedir. Görüntülerden anlaşılacağı gibi farklı sıcaklıklarda kalsine edilen SnO₂-ÇDKNT nanokompozit tozları morfolojik açıdan önemli bir değişikliğe uğramamıştır. SnO₂ oluşumu fonksiyonelleştirilmiş KNT yüzeyindeki aktif bölgelerde çekirdeklenme ve büyüme göstermiştir. Bu sebepten tanecik boyutu kalsinasyon sıcaklığından fazla etkilenmemiş ve görüntülerde 10-20 nm boyutlu nanopartiküller şeklinde kendini göstermiştir. Görüntülerde dikkat çeken taraf KNT’lerin yoğun bir SnO₂ yapısı içine gömülmüş olmasıdır. SnO₂ partikülleri arasında kaynaşma ve aglomerasyon görülmektedir. Yüzeyde bulunan SnO₂’in KNT ile irtibatının kalmaması mezoporöz yapının oluşumunu engellemektedir. Anot olarak kullanılacak aktif nanokompozit madde için KNT’lerin yük taşıma kapasitesinden yararlanmak isteniyorsa KNT yüzeyine kaplanan SnO₂ kalınlığının kontrollü bir şekilde ayarlanması ve boşluklu yapının muhafaza edilmesi gereklidir.

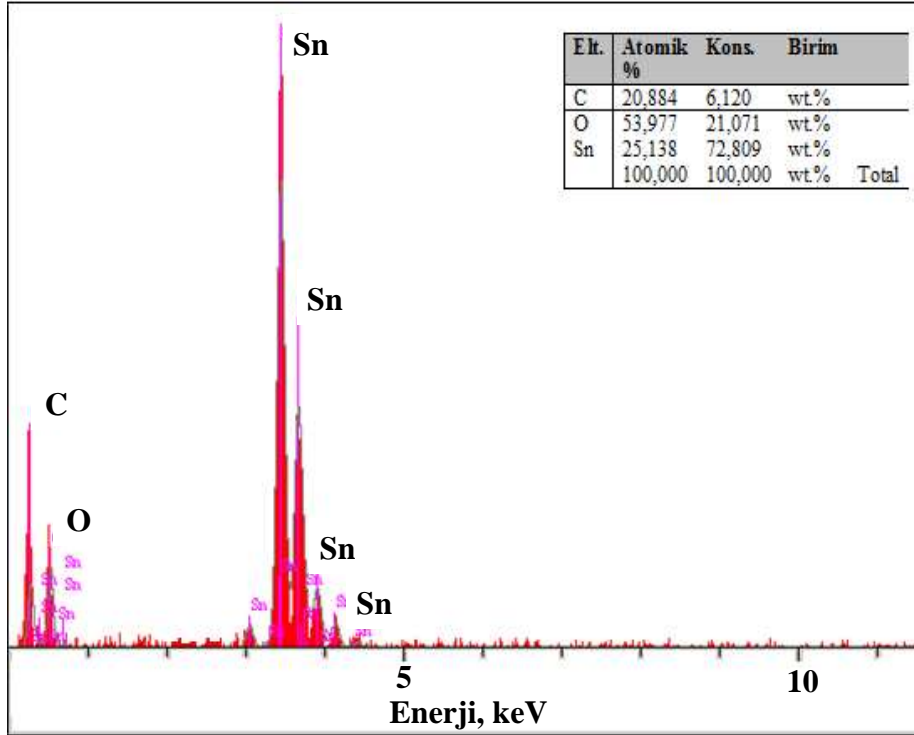
Nanokompozit toz üretiminde kullanılan ÇDKNT’lerin muamele edildiği asit karışımında etkili bir şekilde fonksiyonelleştiği FTIR spektrumları alınarak incelenmiştir. Şekil 6.26 fonksiyonelleştirilmiş ÇDKNT, üretilen saf SnO₂ ve SnO₂-ÇDKNT nanokompozit toz numunelerinden alınan FTIR spektrumlarını göstermektedir. Fonksiyonelleştirilmiş ÇDKNT ve SnO₂-ÇDKNT kompozit numuneleri için yaklaşık 1600 cm⁻¹’de görülen pik karbon iskeletinin varlığını işaret etmektedir. 3431 cm⁻¹ dalga sayısındaki spektrum –OH piki olup karboksil grubuna aittir ve üzerinde SnO₂ büyümesi olan asit ile oksidasyona uğramış ÇDKNT’lerden kaynaklanmaktadır. 1640 cm⁻¹ dalga sayısında karşımıza çıkan pikler karbonil gruplarının varlığından ileri gelmektedir. 2800-3000 cm⁻¹ aralığındaki karakteristik pikler C–H gruplarının esnemesinden, 1200-970 cm⁻¹ aralığındaki titreşim bantları ise –C–O gruplarından kaynaklanmaktadır [205,206]. 1400 cm⁻¹ civarında görülen pik HNO₃ ile okside edilen ÇDKNT üzerine adsorbe olan nitrat anyonundan ileri gelebilir. Saf SnO₂ ve SnO₂-ÇDKNT kompozit numunelerinde 500 ve 750 cm⁻¹ arasında görülen geniş pikler Sn-O-Sn bağlarının simetrik ve asimetrik gerilmelerinden ileri gelmektedir [208,225]. FTIR analizi sonucunda görüldüğü gibi, kimyasal oksidasyon işlemi sonrasında ÇDKNT yüzeylerinde oluşturulan hatalı

bölgelerde çeşitli fonksiyonel gruplar bulunmakta olup ÇDKNT'ler kalay dioksit çekirdeklenmesi için etkili bir şekilde fonksiyonelleştirilmiştir.



Şekil 6.26. SnO₂-ÇDKNT, SnO₂ toz ve fonksiyonelleştirilmiş ÇDKNT FTIR spektrumları

Klorür iyonu giderilerek hazırlanan sollar ile üretimi gerçekleştirilen SnO₂-ÇDKNT nanokompozit tozlarından en düşük sıcaklıkta (350 °C) sentezlenen SnO₂-ÇDKNT-350 numunesinin yapısında klorür iyonu kalıp kalmadığını anlamak amacıyla EDS analizi yapılmıştır. Şekil 6.27'de verilen EDS spektrumu C, Sn ve O bileşimini göstermektedir. EDS analizi sonucunda bu üç element haricinde bir türe rastlanmamış olup Sn ve O atomik yüzdesi SnO₂ yapısı ile uyumlu sonuçlar vermiştir.

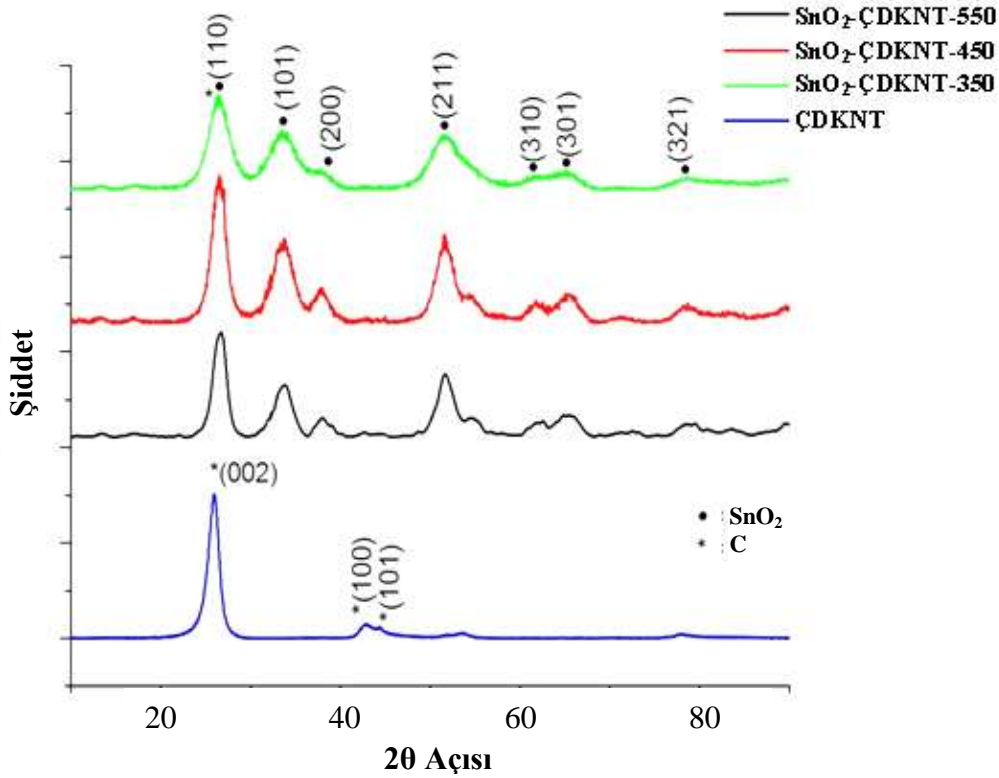


Şekil 6.27. 350 °C’de kalsine edilerek sentezlenen SnO₂-ÇDKNT-350 anot aktif numunesinin EDS spektrumu

SnO₂-ÇDKNT nanokompozit tozların kristal yapısını incelemek amacıyla XRD analizi yapılmıştır. Şekil 6.28 saf ÇDKNT, SnO₂-ÇDKNT-350, SnO₂-ÇDKNT-450, SnO₂-ÇDKNT-550 numunelerinin XRD difraktogramlarını göstermektedir. ÇDKNT’lerin XRD analizinde sırasıyla $2\theta \approx 26^\circ$, $2\theta = 42,86^\circ$ ve $44,48^\circ$ de görülen (002), (100) ve (101) ana pikleri literatürle tamamen uyumludur [111]. Yine Şekil 6.28’de SnO₂-ÇDKNT nanokompozit numuneleri için verilen XRD analizleri sonucunda yaklaşık $2\theta = 26,5^\circ$ de görülen geniş difraksiyon piki hem SnO₂ (JCPDS, 00-041-1445) (110) düzlemine hem de karbonun (JCPDS, 00-026-1080) (002) düzlemine aittir [226]. Bu iki difraksiyon piki çakıştığı için C piki ayrıca gözlenmemektedir. Bu numuneler için gözlenen diğer bütün geniş difraksiyon pikleri kasiterit yapısında SnO₂ düzlemlerine aittir ve her durumda (110) düzlemi en güçlü piki vermektedir. Diğer SnO₂ pikleri (101), (200), (211), (310), (301), (321) düzlemleri için yaklaşık olarak sırasıyla $2\theta = 33,9$, $39,0$, $51,7$, $61,7$, $66,0$ ve $78,7^\circ$ ’lerde gözlenmiştir.

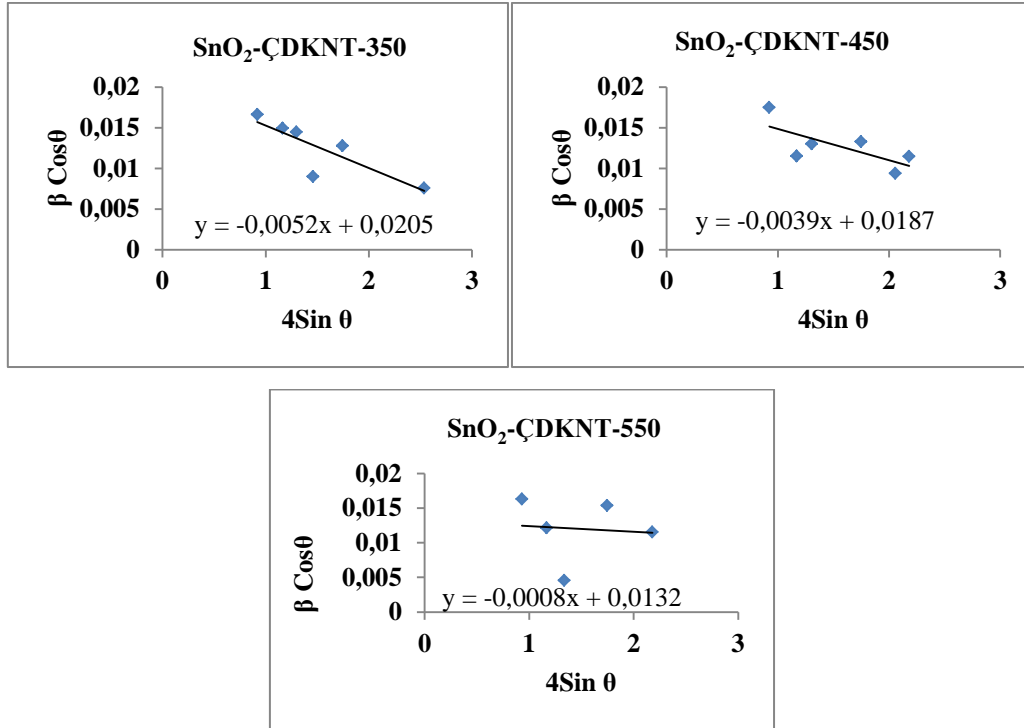
SnO₂-ÇDKNT nanokompozit numunelerine ait XRD difraktogramları (Şekil 6.28) geniş difraksiyon pikleri vermektedir ve pik genişliği tane boyutunun

nanoderecelerde olduğunu kanıtlamaktadır. Ayrıca SnO_2 ve KNT bileşenleri haricinde herhangi bir kristal pikine rastlanmamıştır. Bütün kompozit numuneler aynı kristal yönelmelerini göstermiş olup pik şiddetleri birbirine yakındır.



Şekil 6.28. SnO_2 -ÇDKNT nanokompozit toz anot aktif maddelerinin XRD difraktogramları

XRD verilerinden faydalanarak tane boyutu ve kafes distorsiyonu analizlerini yapmak amacıyla Williamson-Hall metodu kullanılmış olup SnO_2 -ÇDKNT nanokompozit toz anot aktif maddelerin W-H grafikleri Şekil 6.29’da verilmiştir. Grafikler incelendiğinde eğimlerin negatif değerli olduğu görülmüştür. Daha önce de belirtildiği gibi distorsiyonun negatif olması kafes büzüşmesinden ileri gelebilmektedir [190,224]. Ayrıca XRD verilerinden kafes parametre ve hacimleri de en küçük kareler metodu ile hesaplanmıştır. Şekil 6.29’daki SnO_2 -ÇDKNT nanokompozit numunelere ait W-H grafiklerinden yararlanılarak hesaplanan tane boyutu ve kafes distorsiyon değerleri ile bu numunelere ait geometrik parametreler Tablo 6.3’de verilmiştir.



Şekil 6.29. SnO₂-ÇDKNT nanokompozit toz aktif anot maddelerin Williamson-Hall grafikleri

Tablo 6.3. SnO₂-ÇDKNT nanokompozit toz aktif anot maddelerin tane boyutları, kafes distorsiyonları ve geometrik parametreleri

Numune adı	D, nm	ϵ	Kafes parametresi, Å		Kafes hacmi, Å ³
			a	c	
SnO ₂ -ÇDKNT-350	6,75	0,0052	4,7384	3,1890	71,6008
SnO ₂ -ÇDKNT-450	7,41	0,0039	4,7337	3,1734	71,1126
SnO ₂ -ÇDKNT-550	10,54	0,0008	4,7261	3,1910	71,2770
350-14	9,18	0,0035	4,7453	3,1750	71,4945
450-14	10,83	0,0005	4,7392	3,1862	71,5646
550-14	15,05	0,0001	4,7362	3,1889	71,5340

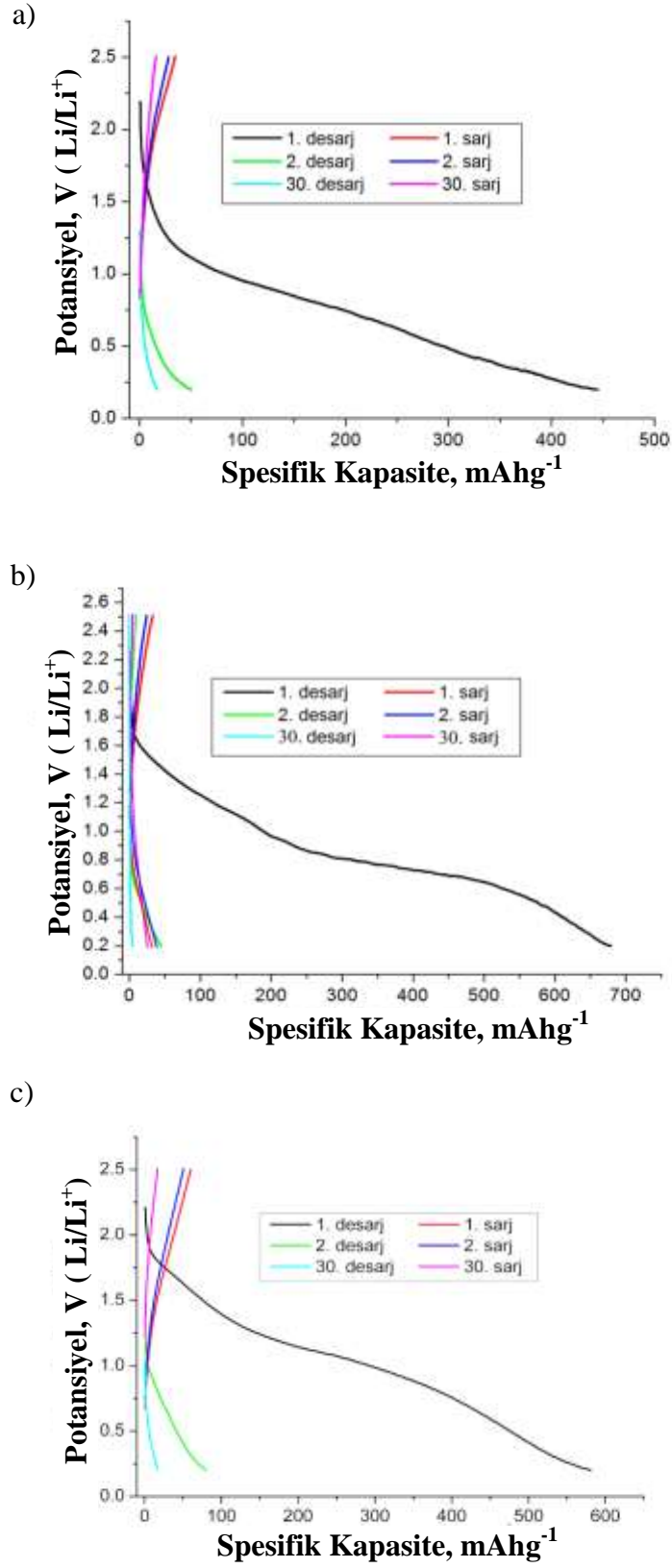
Tablo 6.3’de SnO₂-ÇDKNT nanokompozit numunelere ait değerlerin yanı sıra aynı şartlarda KNT katılmadan sentezlenen SnO₂ tozlarının da tane boyutu, kafes distorsiyonu ve geometrik parametreleri verilmiştir. Aynı şartlarda sentezlenen SnO₂ tozları ile kompozit tozlar (Örneğin, SnO₂-ÇDKNT-350 ile 350-14 numuneleri) karşılaştırıldığında, KNT ile oluşturulan nanokompozitlerde tane boyutunun azalıp kafes distorsiyonunun arttığı görülmektedir. Kafes distorsiyonunda ortaya çıkan bu artış fonksiyonelleşmiş KNT ile SnO₂’in çok iyi bağ kurmasından ileri gelmektedir. Tane boyutunun azalması da KNT yüzeyinde aktif bölgelerde yani sınırlı alanda

taneciklerin çekirdeklenip büyüme gösterebilmesindedir. Tane boyutu azaldıkça kafes distorsiyonunda artış görülmüştür [215]. Ayrıca, SnO₂-ÇDKNT nanokompozit numuneleri ile aynı sıcaklıkta kalsine edilen ve aynı kalay miktarına sahip katkısız SnO₂ toz numunelerinin kafes parametreleri karşılaştırıldığında KNT ile kompozit oluşturarak sentezlenen tozların daha küçük a değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Bu sonuç da tane boyutunun küçüldüğünü kanıtlamaktadır.

6.3.2. SnO₂-ÇDKNT nanokompozit tozlarının elektrokimyasal analizi

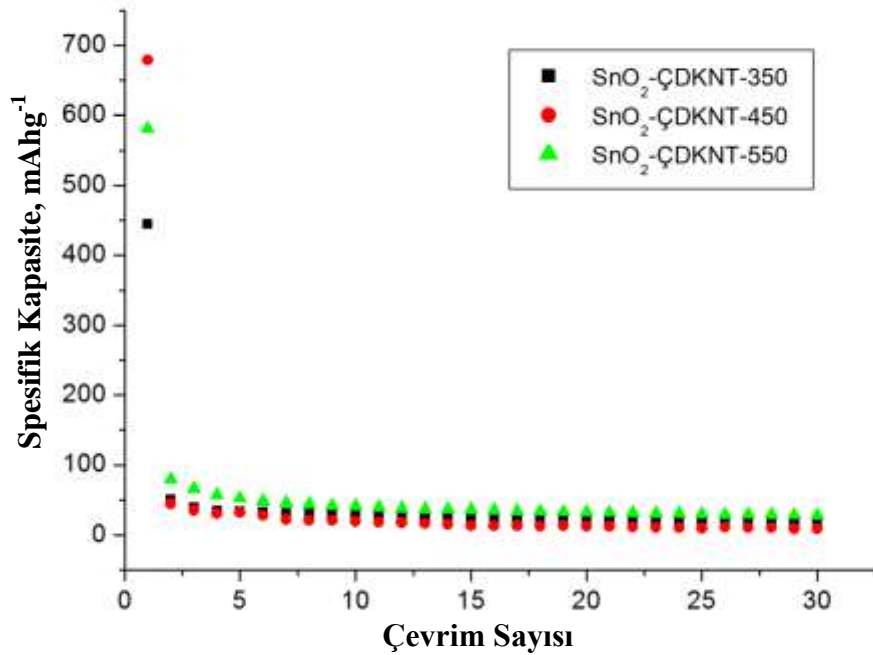
350, 450 ve 550 °C sıcaklıklarda kalsine edilerek sentezlenen 3:1 (C:Sn) mol oranına sahip SnO₂-ÇDKNT nanokompozit tozlarından çamur hazırlanarak üretilen anotlar CR2016 düğme tipi hücreler içine yerleştirilmiştir. SnO₂-ÇDKNT anotları ile hazırlanan pillerin sabit deşarj akımında, 0,2 C hızında ve 0,2-2,5 V aralığında Li⁺/Li elektrota karşı galvanostatik şarj-deşarj eğrileri Şekil 6.30'da verilmektedir.

Şekil 6.30.a-c'de verilen şarj deşarj eğrileri incelendiğinde SnO₂-ÇDKNT-350, SnO₂-ÇDKNT-450, SnO₂-ÇDKNT-550 anotları için ilk deşarj kapasiteleri sırasıyla 445, 679, ve 581 mAhg⁻¹ olup ikinci deşarj kapasiteleri 50, 45 ve 79 mAhg⁻¹ olarak görülmüştür. İlk deşarjdan sonra meydana gelen kapasite düşüşü tersinmez kapasiteyi vermektedir ve kapasite kayıpları Şekil 6.30.a-c için sırasıyla % 88, 93 ve 84 olarak hesaplanmıştır. Üretilen anotlar nanokompozit yapıda olmasına rağmen yapılan elektrokimyasal analizler sonucunda anotların ilk deşarj kapasitesi çok düşük çıkmıştır. İkinci deşarjdan sonra ise kapasite tamamen düşüş göstermiştir. İlerleyen çevrimlerde de çok düşük değerlerde kapasite görülmesi ikinci çevrimden itibaren pillerin tükendiğini göstermektedir. Bu şekilde düşük kapasite elde edilmesinin sebebi FEG-SEM ile yapılan morfolojik analizde gözlemlenen ve KNT yüzeyine kalın ve mezoporöz olmayan şekilde kaplanan yapı dolayısıyladır. Bu yapı sebebiyle KNT'ler SnO₂ üzerindeki stresi üzerine alamamıştır.



Şekil 6.30. a) SnO₂-ÇDKNT-350, b) SnO₂-ÇDKNT-450, c) SnO₂-ÇDKNT-550 nanokompozit anot numunelerinin 0,2 ve 2,5 V galvanostatik şarj-deşarj eğrileri

Üretilen SnO₂ anotlarının çevrim sayısına karşılık elde edilen deşarj kapasiteleri Şekil 6.31’de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi SnO₂-ÇDKNT-350, SnO₂-ÇDKNT-450, SnO₂-ÇDKNT-550 nanokompozit anot numuneleri 1. çevrimden sonra büyük bir kapasite kaybına uğrayarak tükenmiştir.

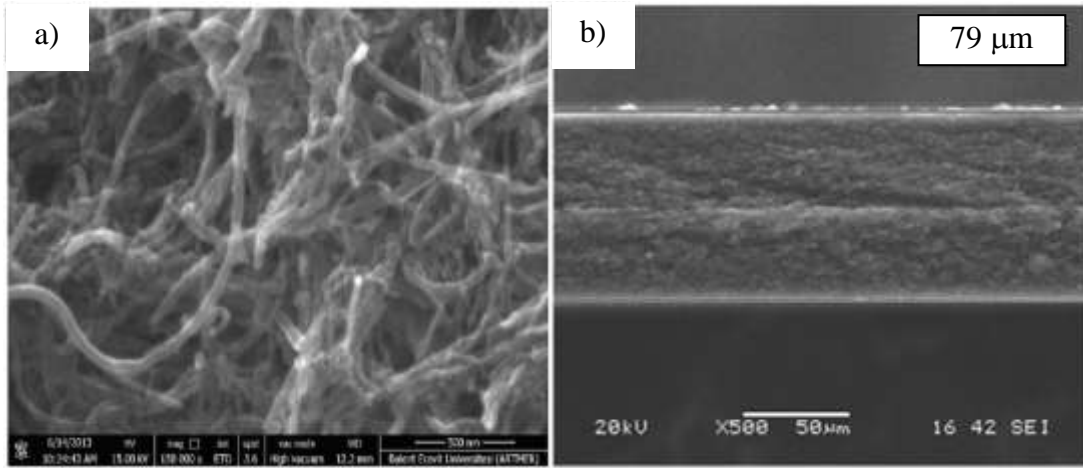


Şekil 6.31. SnO₂-ÇDKNT nanokompozit anot numunelerinin elektrokimyasal deşarj performansları

6.4. Sol-Jel Döndürerek Kaplama Yöntemiyle Üretilen SnO₂-ÇDKNT Nanokompozit İnce Filmlerin ve Serbest Anotların Analizi

SnO₂-ÇDKNT nanokompozit ince film anotların üretimi için öncelikle Bölüm 5’de (Şekil 5.1) üretim şeması verilen ve üzerine SnO₂ başlangıç solü kaplanacak olan ÇDKNT kağıt altlıklar üretilmiştir. Kağıt altlıkların üretimi için fonksiyonelleştirilmiş ÇDKNT’ler kullanılmıştır. KNT’lerin oksidasyonu için piranha (H₂SO₄/H₂O₂), HNO₃ ve asit-permanganat (H₂SO₄/KMnO₄) karışımı gibi asidik ya da NH₄OH/H₂O₂ gibi bazik reaktifler kullanılabilir [227]. Bu çalışmada yüzeylerde hata oluşturarak ÇDKNT’leri fonksiyonelleştirmek için daha etkili olduğu belirlenen HNO₃ (% 65) / H₂SO₄ (% 98) (1/3, v/v) asit karışımı kullanılmıştır [181,228].

Vakum filtrasyon yapılarak gerçekleştirilen bu üretim yöntemi ile esnek, düzenli, pürüzsüz ve çatlak oluşturmeyen diskler elde edilmiştir [229]. Şekil 6.32’de üretilen ÇDKNT kağıt altlıkların FEG-SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 6.32.a’da verilen ve yüzeyden alınan FEG-SEM görüntüsü ÇDKNT kağıtların poröz ve 3 boyutlu ağ yapısına sahip olduğunu göstermektedir. ÇDKNT kağıdın kesitinden alınan görüntü ise kağıt kalınlığının yaklaşık 80 μm olduğunu kanıtlamaktadır (Şekil 6.32.b).

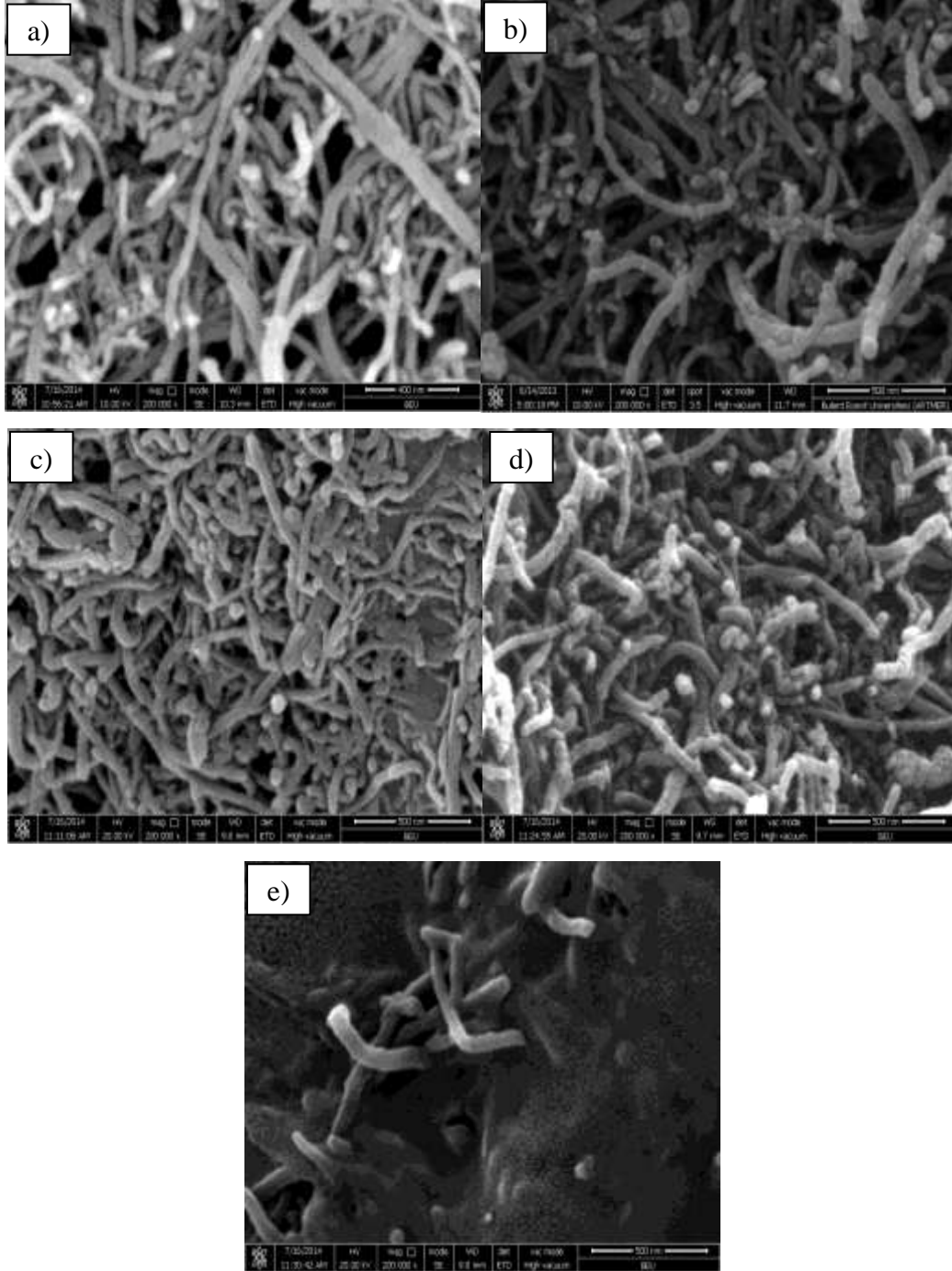


Şekil 6.32. ÇDKNT kağıt altlıkların (a) yüzeyden, (b) kesitten alınan FEG-SEM görüntüleri

6.4.1. Farklı kalay içeriğine sahip sollar ile hazırlanan SnO_2 -ÇDKNT nanokompozit film anotların yapısal, morfolojik ve elektrokimyasal analizi

Uzun ömürlü ve yüksek şarj-deşarj kabiliyetine sahip SnO_2 anotları üretmek amacıyla SnO_2 -ÇDKNT nanokompozit serbest film anotlar üzerine çalışılmıştır. Bu amaçla, klorür iyonu uzaklaştırılan 6, 8, 10, 12 ve 14 mmol kalay miktarına sahip sollar ile ÇDKNT kağıt altlıklar kaplanarak pil kapasitesi için öncelikle uygun sol konsantrasyonunu belirlenmiştir. ÇDKNT kağıtlar üzerine döndürerek kaplama cihazıyla 3000 rpm hız ve 30 sn süre ile 1 kat (0,1 mL hacimli) yapılan kaplamalar kurutulduktan sonra 400 $^\circ\text{C}$ 'de kalsine edilmiştir. Üretilen serbest SnO_2 -ÇDKNT nanokompozit filmler CR2016 pillerinde anot olarak kullanılmıştır. 6-14 mmol kalay solları ile 1 kat kaplanarak elde edilen SnO_2 -ÇDKNT nanokompozit filmlerin FEG-SEM görüntüleri ise Şekil 6.33.a-e’de sırasıyla verilmektedir. Şekil 6.33.a-d’de verilen FEG-SEM görüntülerinde, özellikle 6 ve 8 mmol, kalay solü ile hazırlanan filmlerin çok ince ve nano boyutlu SnO_2 ile kaplandığı görülmektedir. 10, 12 ve 14

mmol sol ile hazırlanan filmlerde (Şekil 6.33.c-e) ise aglomerasyon gözlenmeye başlanmıştır.



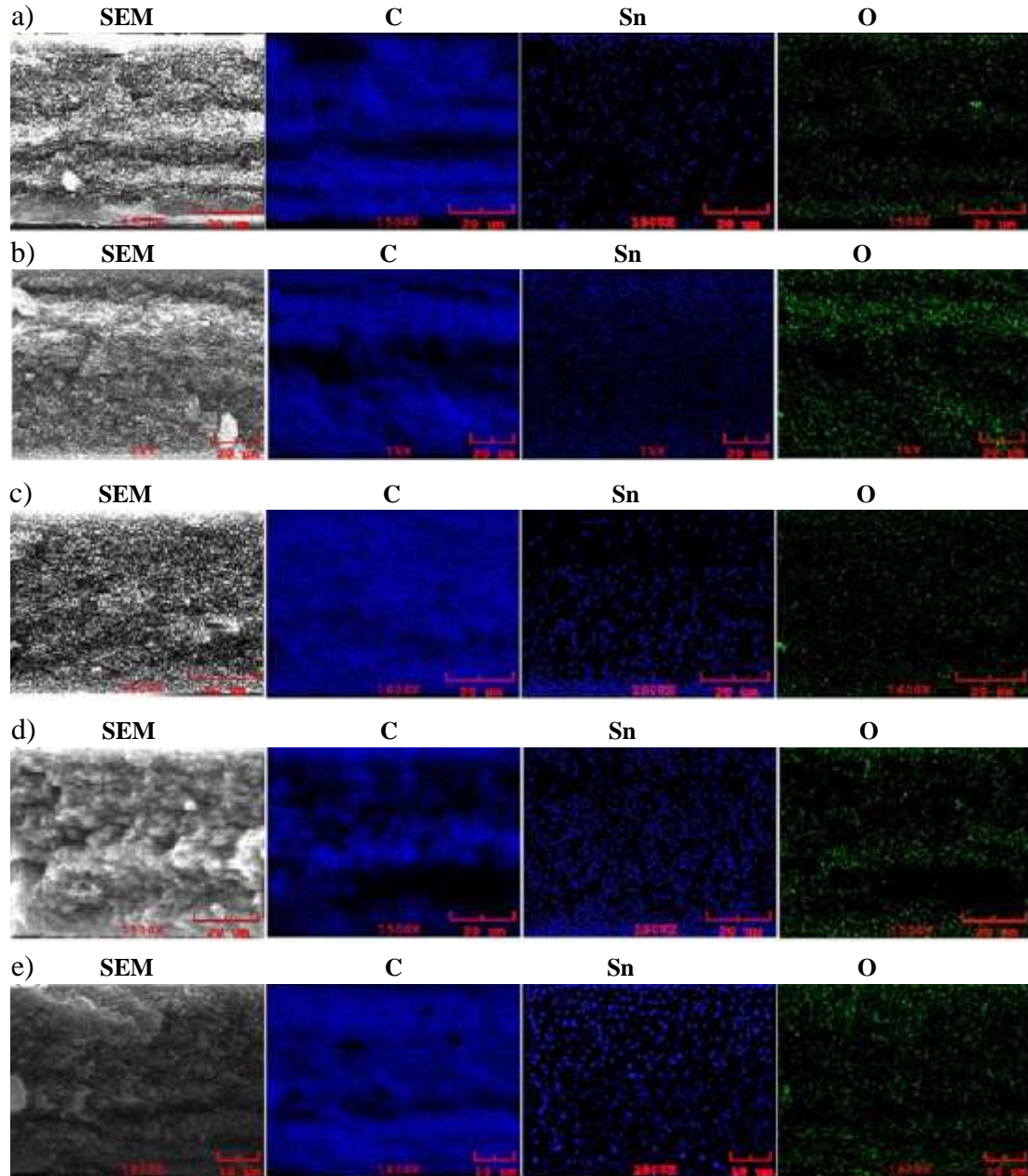
Şekil 6.33. a) 6, b) 8, c) 10, d) 12, e) 14 mmol kalay miktarına sahip sollar ile kaplanarak üretilen SnO₂-ÇDKNT nanokompozit film anotların aynı büyütmeye alınmış FEG-SEM görüntüleri

FEG-SEM görüntüleri incelendiğinde soldeki kalay miktarının artışıyla KNT yüzeyindeki kaplama kalınlığının arttığı ve mezoporöz yapının bozulup boşlukların

kapandığı açık bir şekilde görülmektedir. Özellikle 14 mmol'lük sol ile kaplanarak hazırlanan 14-3000-1 numunesi Şekil 6.33.e'de de görüldüğü gibi neredeyse tamamen KNT yüzeyini örterek mezoporöz yapıyı ortadan kaldırmıştır. Oysaki Li-iyon pil anotlarının üretimi için mezoporöz bir doğaya ve homojen dağılıma sahip SnO₂-ÇDKNT üretimi hedeflenmektedir [78]. Bunun sebebi, literatürdeki çalışmalarda da belirtilen, ÇDKNT'lerin oluşturduğu 3D ağ yapısının şarj-deşarj döngüsü sırasında dağılmayı önlemesi ve iyi elektriksel iletim sağlamasıdır [182,230].

FEG-SEM görüntülerinden de anlaşılacağı gibi SnO₂ partikülleri sadece yüzeyde değil aynı zamanda film yüzeyinin altındaki ÇDKNT'lerin üzerinde de çekirdeklenip büyüme göstermektedir. Bu durum beklenen bir sonuçtur, çünkü SnO₂ partikülleri ÇDKNT'lerin yüzeyindeki aktif bölgelerde çökelti oluşturmaya meyillidir. Çekirdeklenme heterojen çekirdeklenme şeklinde gerçekleşmekte olup ÇDKNT yüzeyinde HNO₃ (% 65) / H₂SO₄ (% 98) (1:3, v/v) asit karışımının fonksiyonelleştirme ile oluşturduğu kusurlar tarafından desteklenmektedir [181,231].

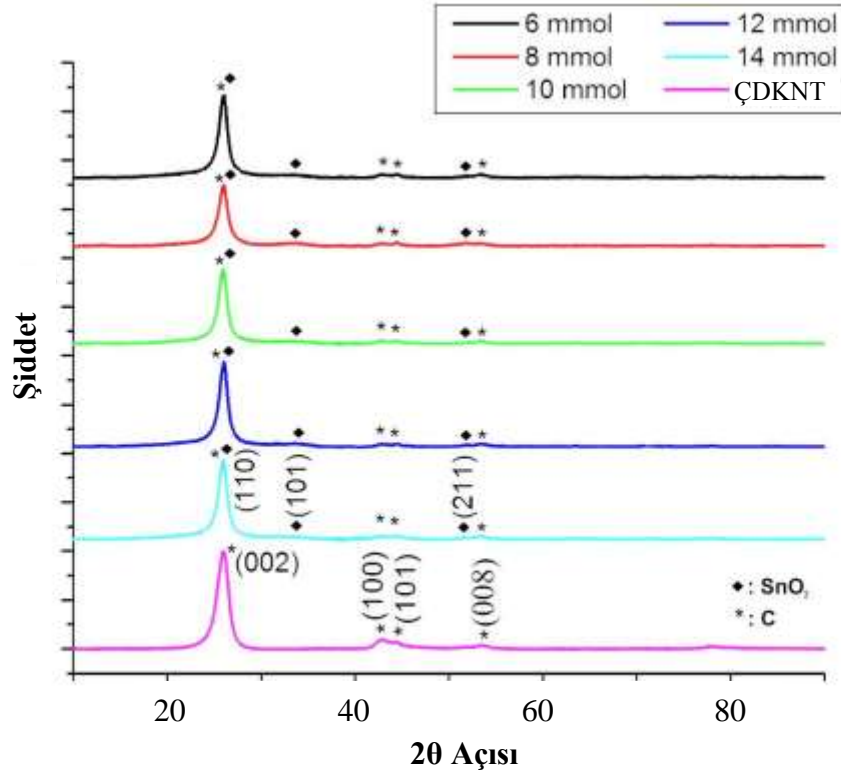
FEG-SEM görüntülerindeki tabakalardan SnO₂ türlerini ayırt etmek, ÇDKNT kağıt üzerindeki dağılımını daha iyi anlamak ve uygun sol içeriğini belirlemek amacıyla EDS analizi ile elementel haritalama yapılmıştır [114]. Şekil 6.34.a-e, sırasıyla 6, 8, 10, 12 ve 14 mmol kalay solü ile kaplanarak üretilen 6-3000-1, 8-3000-1, 10-3000-1, 12-3000-1 ve 14-3000-1 SnO₂-ÇDKNT serbest anot numunelerinin kesit SEM görüntüsü ile C, Sn ve O içeriğini gösteren elementel haritalarını göstermektedir. Serbest anot numunelerinin kesitinden yapılan elementel haritalarda Sn, O ve C dağılımı incelendiğinde bütün anot numuneleri için sadece KNT kağıt yüzeylerinin değil iç kısımlarının da tamamen SnO₂ ile kaplandığı görülmektedir. En az Sn element sinyalini özellikle Şekil 6.34.a'daki 6-3000-1 nanokompozit filmi göstermiştir. 8-3000-1 numunesi (Şekil 6.34.b) ise diğer numunelere göre daha düzenli ve homojen dağılım sergilemiştir. Yine elementel kalay sinyali incelendiğinde, sol konsantrasyonun artışıyla birlikte bölgesel birikmelerin arttığı (Şekil 6.34.c,d) ve özellikle 14-3000-1 numunesi (Şekil 6.34.e) için yüzeydeki SnO₂ tabakasının daha kalın olması sebebiyle yüzey sinyalinin belirgin bir artış gösterdiği görülmüştür.



Şekil 6.34. a) 6-3000-1, b) 8-3000-1, c) 10-3000-1, d) 12-3000-1 ve e) 14-3000-1 SnO₂-ÇDKNT nanokompozit anot kesitlerinden alınan elementel haritalama

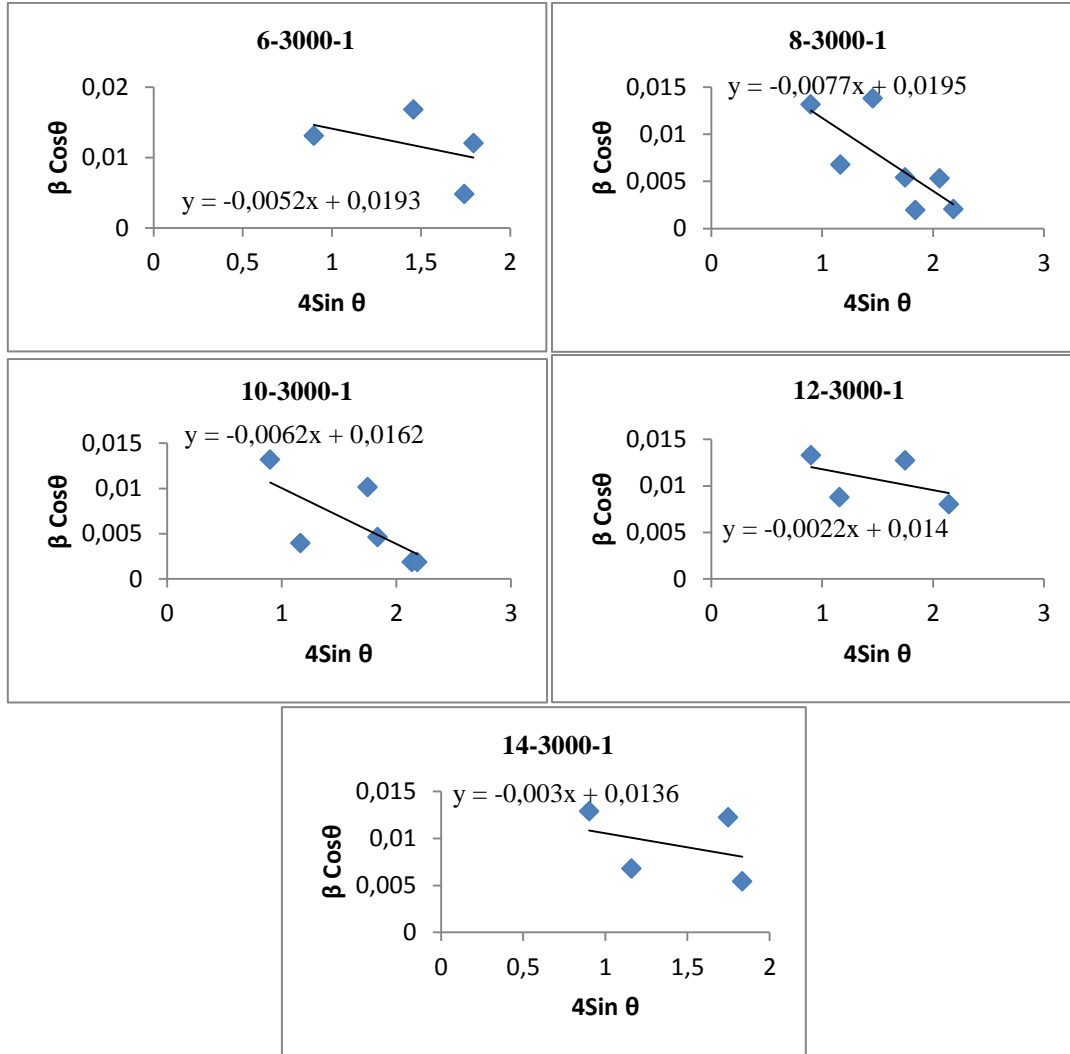
Üretilen SnO₂-ÇDKNT nanokompozit filmlerin kristal yapısı ise XRD analizi ile incelenmiştir. Saf ÇDKNT, 6-3000-1, 8-3000-1, 10-3000-1, 12-3000-1 ve 14-3000-1 numuneleri için difraksiyon pikleri Şekil 6.35’de verilmektedir. ÇDKNT için gözlenen ana pikler sırasıyla $2\theta \approx 26^\circ$, $2\theta = 42,86^\circ$ ve $44,48^\circ$ de görülen (002), (100) ve (101) düzlemlerine ait olup literatürle uyumludur [111]. Yaklaşık $2\theta \approx 26,5^\circ$ de gözlenen geniş difraksiyon piki ise hem SnO₂ (JCPDS, 00-041-1445) hem de karbona (JCPDS, 00-026-1080) aittir [226]. SnO₂ (110) düzlemi ve C (002)

düzlemine ait difraksiyon pikleri çakışmaktadır. Bu numuneler için yaklaşık $2\theta \approx 33$ ve 51° 'de gözlenen diğer küçük difraksiyon pikleri kasiterit yapısındaki SnO_2 düzlemlerine aittir ve her durumda (110) düzlemi en güçlü piki vermektedir. Serbest film anot numunelerinin XRD piklerinin şiddetinde çok belirgin bir farklılık görülememektedir, fakat kaplamada kullanılan solların kalay miktarı arttıkça SnO_2 pik şiddetlerinin arttığı söylenebilir.



Şekil 6.35. Farklı kalay miktarına sahip SnO_2 -ÇDKNT nanokompozit filmlerinin XRD analizleri

SnO_2 -ÇDKNT nanokompozit film serbest anotların XRD verilerinden faydalanarak tane boyutu ve kafes distorsiyon değerleri Williamson-Hall metodu kullanılarak hesaplanmış ve elde edilen grafikler Şekil 6.36'da verilmiştir. Grafiklerde elde edilen doğruların negatif değerde eğim vermesi yani distorsiyonun negatif olması kafes büzüşmesinden ileri gelebilmektedir [190,224].



Şekil 6.36. SnO₂-ÇDKNT nanokompozit film anot numunelerin Williamson-Hall grafikleri

W-H grafiklerinden yararlanılarak hesaplanan tane boyutu ve kafes distorsiyon değerleri ile XRD verilerinden hesaplanan kafes parametre ve hacimleri Tablo 6.4'de görülmektedir. SnO₂-ÇDKNT nanokompozit film anotlara ait değerlerin yanı sıra aynı kalay miktarına sahip ve aynı sıcaklıkta kalsine edilen katkısız SnO₂ tozunun tane boyutu, kafes distorsiyonu ve geometrik parametreleri de Tablo 6.4'de verilmiştir. Tane boyutu değerleri karşılaştırıldığında soldeki kalay miktarı arttıkça tane boyutunda artış görülmüştür. Bu durum, kaplama kalınlığının artışı ve mezoporöz yapının bozulmasıyla doğru orantılıdır. Kafes distorsiyon değerleri ise tane boyutuyla ters orantılı bir değişime sahiptir.

Tablo 6.4. SnO₂-ÇDKNT nanokompozit film ile katkısız SnO₂ tozlarına ait tane boyutu, kafes distorsiyonu ve geometrik parametreleri

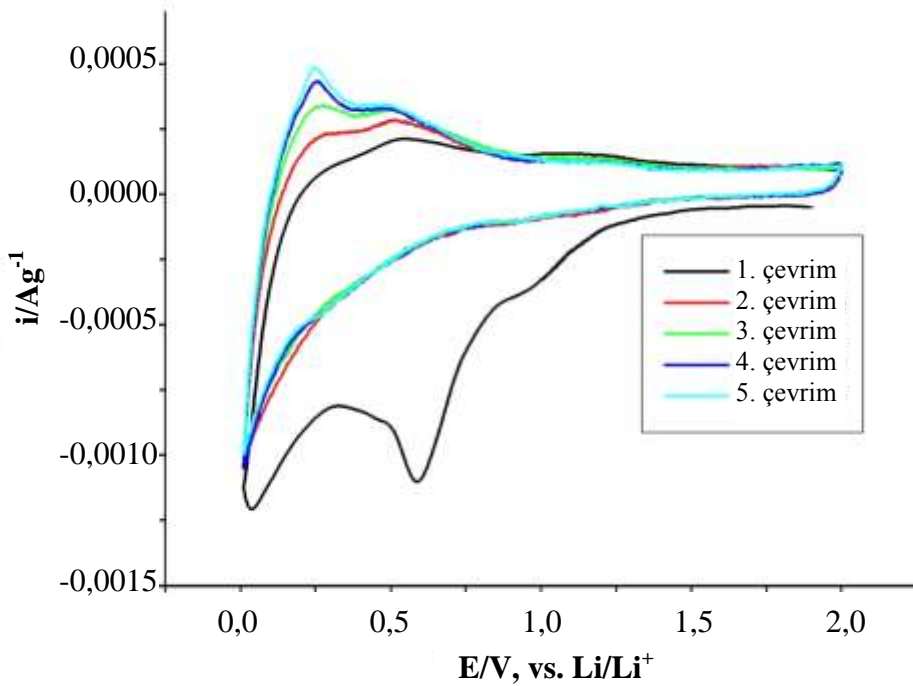
Numune adı	D, nm	ϵ	Kafes parametresi, Å		Kafes hacmi, Å ³
			a	c	
6-3000-1	7,18	0,0052	4,8119	3,1043	71,8802
8-3000-1	7,12	0,0077	4,7389	3,1748	71,3000
10-3000-1	8,55	0,0062	4,7371	3,1911	71,6112
12-3000-1	9,89	0,0022	4,7848	3,1768	72,7336
14-3000-1	10,22	0,0030	4,7588	3,1858	72,1504
400-6	7,85	0,0030	4,7358	3,1883	71,5071
400-8	7,71	0,0030	4,7215	3,2057	71,4661
400-10	9,22	0,0017	4,7475	3,1787	71,6471
400-12	9,67	0,0015	4,7404	3,1785	71,4268
400-14	9,48	0,0038	4,7358	3,1961	71,6833

Aynı şartlarda sentezlenen SnO₂ tozları ile nanokompozit filmlerin değerleri karşılaştırıldığında, ÇDKNT ile oluşturulan nanokompozitlerin tane boyutunda fazla bir değişiklik görülmemiş olup 14-3000-1 hariç kafes distorsiyonunun arttığı gözlenmiştir. Kafes distorsiyonundaki artış fonksiyonelleşmiş KNT ile SnO₂'in yüzey etkileşim sınırlarının çokluğundan ve iyi etkileşiminden ileri gelebilmektedir. Tane boyutunun küçük olması da KNT yüzeyindeki aktif bölgelerde yani sınırlı alanda taneciklerin çekirdeklenip büyüme gösterebilmesindedir. SnO₂-ÇDKNT nanokompozit filmlerin geometrik parametreleri incelendiğinde, muadil saf SnO₂ tozlarına göre 8-3000-1 ve 10-3000-1 numunelerinin kafes distorsiyonunda görülen negatif değerli büyük artış kafes büzülmesinin daha fazla olduğunu göstermektedir [232].

Li-iyon pil uygulamalarında ÇDKNT'lerin destek tabakası ya da kılıf görevi görerek elektrot dağılımını önlemesi umulmaktadır. SnO₂ anot materyalleri için KNT'lerin bu özelliğinden yararlanan birçok çalışma mevcuttur [102,163]. Bu amaçla kullanılan ÇDKNT'ler ile elde edilen iki fazlı hibrit nanokompozit yapı elektrot uygulamaları için yarar sağlamak ve XRD sonuçları bu yapının üretildiğini göstermektedir.

Dönüşümlü voltametri (CV) ölçümleri SnO₂-ÇDKNT nanokompozit film elektrotun şarj-deşarj prosesi sırasında elektrokimyasal özelliklerini incelemek amacıyla

gerçekleştirilmiştir. 2,0-0,01 V aralığında Li/Li⁺ elektrota karşı 0,1 mVs⁻¹ tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramlarda lityumun SnO₂ ve ÇDKNT ile alaşımlama-dealaşımlama prosesleri Şekil 6.37'de incelenmiştir.

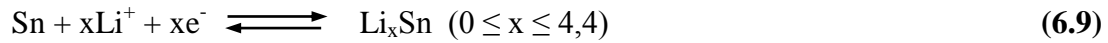


Şekil 6.37. 2,0-0,01 V potansiyel aralığında 5 çevrim için 8-3000-1 SnO₂-ÇDKNT nanokompozit film elektrotun dönüşümlü voltamogramı, tarama hızı 0,1 mVs⁻¹

CV eğrilerine bakıldığında sırasıyla SnO₂'den metalik Sn'a indirgenme reaksiyonu (> 1 V), katı-elektrolit arayüzeyi (SEI) oluşumu (0,9-0,5 V) ve Sn'dan Li_xSn alaşımlanması (< 0,5 V) ile ilgili pikler görülmektedir. Li ile SnO₂ arasındaki reaksiyon (6.8) amorf Li₂O ve metalik kalay vererek sadece ilk deşarjda meydana gelen bir redüksiyon piki (> 1 V) oluşturmaktadır. Oluşan Li₂O fazı elektrokimyasal olarak inaktif olup ilerleyen çevrimlerde anot kapasitesini düşürmektedir. 0,6 V civarında keskin ve geniş redüksiyon piki sadece ilk çevrimde gözlenmekte olup, elektrot yüzeyinde lityum tuzları ve elektrolitin bozunması sebebiyle oluşan SEI filmi ile alakalıdır [111]. Lityumun dahil olduğu ileriki çevrimler için lityum ile kalay arasındaki alaşım reaksiyonu (6.9) 0,5 V altında redüksiyon piki vermekte olup tersinirdir. Li_xSn yapısından kalayın dealaşımlanması ise 0,4-0,7 V arasında oksidasyon piki olarak meydana gelmektedir. Bu pikler tersinir Li_xSn alaşımlarının oluşumu ile ilgilidir (0 ≤ x ≤ 4,4) [147]. Anodik pikin şiddetinin artması ilerleyen

çevrimlerde materyalin aktivitesinin arttığını gösterirken, piklerin tekrarlanabilir olması da çevrim kabiliyetinin iyi olduğunu göstermektedir [226].

Bir SnO₂/Li hücreinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonun mekanizması şu şekilde tanımlanmıştır [147].



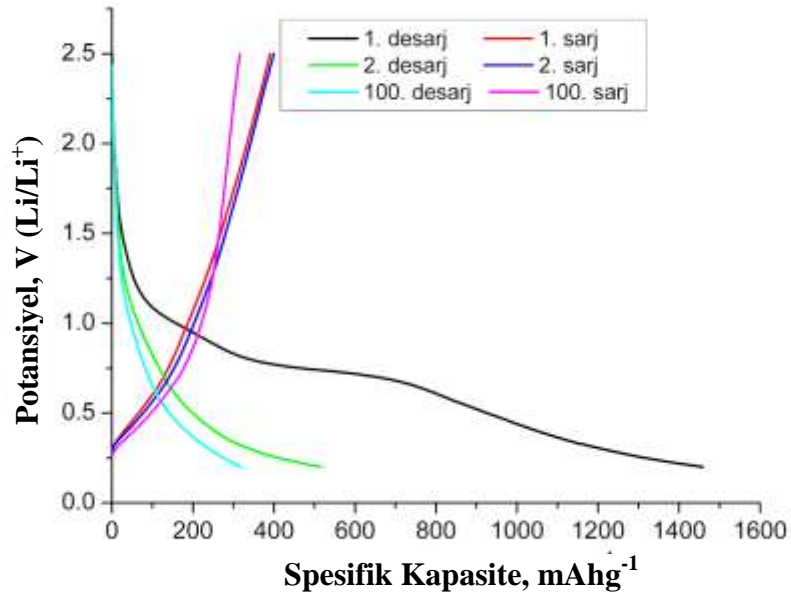
Voltamogramda 0,2 V'da görülen oksidasyon piki Li iyonlarının grafit tabakalarından ekstraksiyonu ile alakalıdır. Grafit tabakalarına Li⁺ interkalasyonu ise 0,02 V'ta çok belirgin olmayan redüksiyon piki vermektedir. Bu durum, ÇDKNT'lerin çok ince SnO₂ kaplama tabakasına sahip bölgeleri ile Li alaşımlama-dealaşımlama reaksiyonuna kısmen katkıda bulunabileceğini göstermektedir. 1,2 V civarında görülen geniş oksidasyon pikin ilerleyen çevrimlerde kaybolmaması Li₂O reaksiyonunun kısmen tersinir olduğunu gösterebilir [111].

Lityumun yığın (bulk) metalik Sn içerisine alaşımlanması büyük hacim genişlemesi oluşturduğu için içyapı zarar görmektedir. Bu durum anot kapasitesini ve tekrar şarj kabiliyetini düşürmektedir. Li₂O fazı çevrimler esnasında oluşan Sn-Li alaşımları yüzünden meydana gelen büyük hacim genişlemesinin tetiklediği elektrot kırılmalarına direnç gösteren bağlayıcı bir ortam görevi görse de [233] KNT'ler hacim genişlemesine karşı asıl koruyucu olarak rol almaktadır.

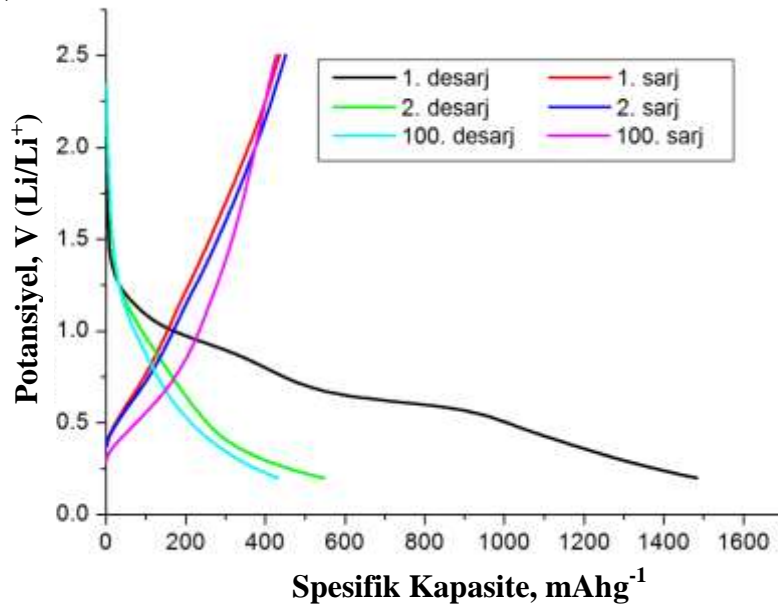
Farklı kalay miktarına sahip sollarle kaplanarak hazırlanan serbest SnO₂-ÇDKNT nanokompozit film anotların sabit deşarj akımında 0,2 ve 2,5 V aralığında Li⁺/Li elektrota karşı galvanostatik şarj-deşarj eğrileri Şekil 6.38.a-e'de gösterilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi, ilk çevrimlerde elde edilen spesifik deşarj kapasiteleri sırasıyla 6-3000-1, 8-3000-1, 10-3000-1, 12-3000-1 ve 14-3000-1 serbest anot numuneleri için 1459, 1482, 1479, 1470 ve 1476 mAhg⁻¹ olarak bulunmuştur. Bu değerler nanoyapılı SnO₂ materyallerinin teorik spesifik kapasitesine (1491 mAhg⁻¹) yakındır. Bu anotlar için birinci, ikinci, onuncu ve sonuncu (100.) çevrime ait deşarj kapasiteleri ve % kapasite korunumları Tablo 6.5'de verilmiştir. Şekil 6.38 ve Tablo

6.5'den görüldüğü gibi birinci ve ikinci deşarj prosesi arasında oldukça büyük kapasite kaybı meydana gelmiştir. Bu geniş tersinmez kapasitenin iki sebebi vardır. Birincisi, iki Li^+ iyonunun bir oksijen atomu ile Li_2O oluşturması yüzünden geri dönüşümsüz bağlanması; ikincisi ise oluşan Sn metali ve ÇDKNT'lerin yüzeyinde elektrolit çözeltisinin indirgenerek bozunması sonucu SEI tabakasının oluşumu ile açıklanabilir [95,230]. İlerleyen şarj-deşarj çevrimlerinde ise kalay partikülünün mekanik bozulmasından kaynaklanan kapasite düşüşü görülmektedir. Şekil 6.38.e'de galvanostatik şarj-deşarj eğrileri verilen 14-1000-1 anot numunesi mezoporöz özelliğini kaybeden yüzeydeki kalın SnO_2 kaplamasının sebep olduğu stres ve hacimsel genişleme yüzünden maksimum tersinmez kapasite göstermiştir. 14-3000-1 elektrotun yanı sıra 12-3000-1 anotu da, 6-3000-1, 8-3000-1 ve 10-3000-1 anotlarından daha yüksek tersinmez kapasiteye uğramıştır. Şekil 6.38'deki her bir numuneye ait galvanostatik şarj-deşarj eğrileri ilk lityum girişi sırasında potansiyelde hızlı bir düşüş gösterdikten sonra bir plato oluşturmuş ve ardından düşüşe devam etmiştir. 1,1 V civarında oluşan bu plato SnO_2 yapısından Sn ve Li_2O fazının oluşumu ile ilgilidir. Oluşan ikinci plato ise 0,6-0,8 V bölgesinde olup SEI oluşumu ile alakalıdır. Bu platolar sadece ilk çevrime özgü reaksiyon ve oluşumlar olduğundan ileriki çevrimlerde görülmemektedir. Bundan sonra potansiyelde hızlı bir düşüş meydana gelerek düşük potansiyelde ($< 0,5$ V) düz bir plato meydana gelmektedir. Bu plato ise Li_xSn oluşumunu veren bölgedir. Aynı şekilde, Li_xSn yapısından lityum çıkışı ile meydana gelen bozunma sebebiyle 0,5 V civarında şarj eğrisinde de bir plato gözlenmektedir [95,233]. Sonuç olarak, Şekil 6.38'de verilen şarj-deşarj profillerine ait platolar Şekil 6.37'deki CV eğrilerinde görülen pikler ile uyum içerisindedir.

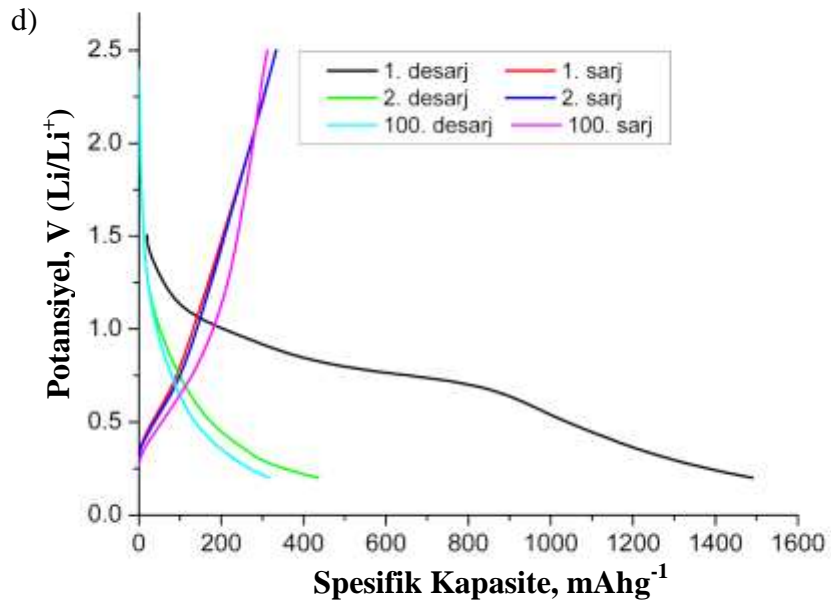
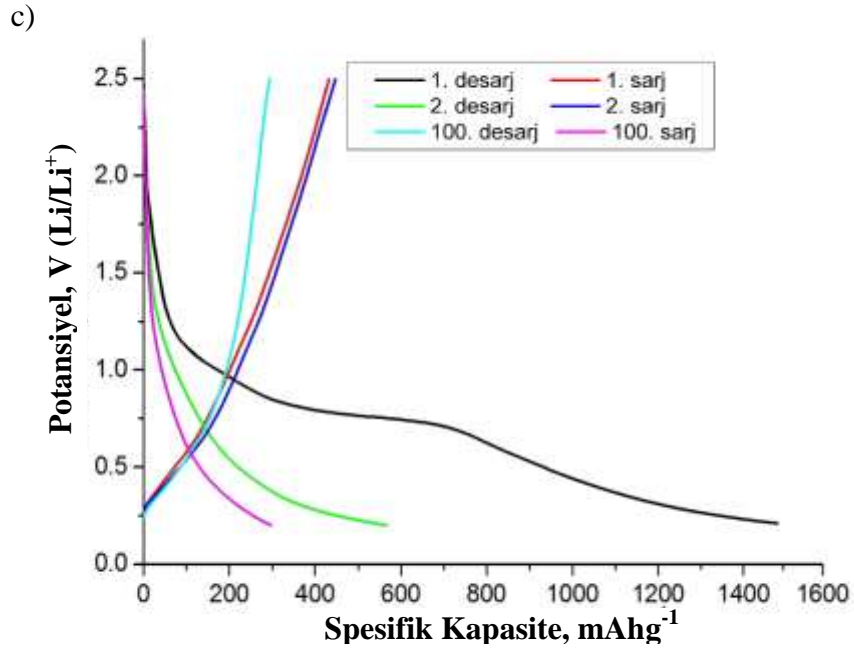
a)



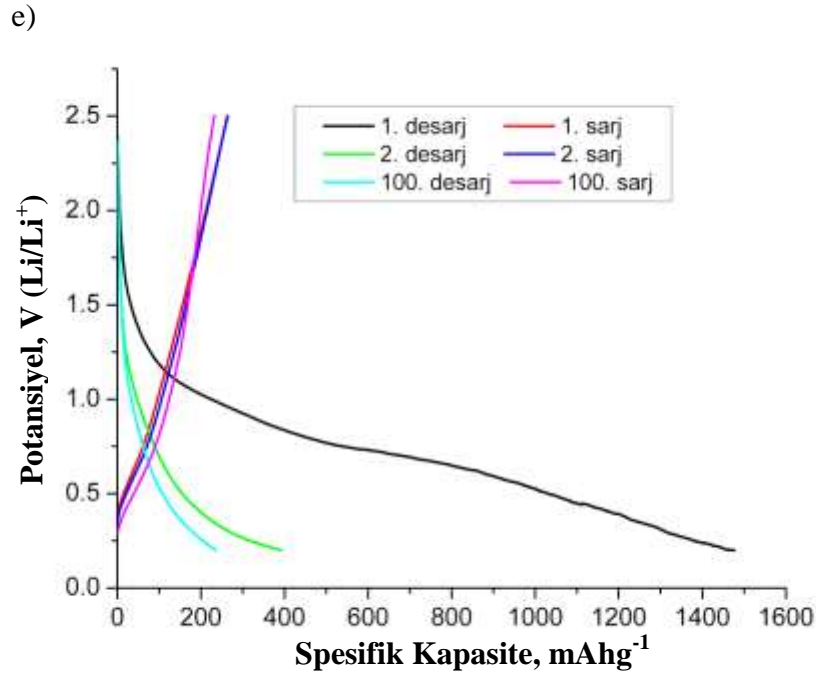
b)



Şekil 6.38. SnO₂-ÇDKNT nanokompozit serbest anotların 0,2 ve 2,5 V aralığındaki galvanostatik voltaj profilleri;
a) 6-3000-1, b) 8-3000-1, c) 10-3000-1, d) 12-3000-1, e) 14-3000-1



Şekil 6.38. SnO₂-ÇDKNT nanokompozit serbest anotların 0,2 ve 2,5 V aralığındaki galvanostatik voltaj profilleri; a) 6-3000-1, b) 8-3000-1, c) 10-3000-1, d) 12-3000-1, e) 14-3000-1 (Devamı)



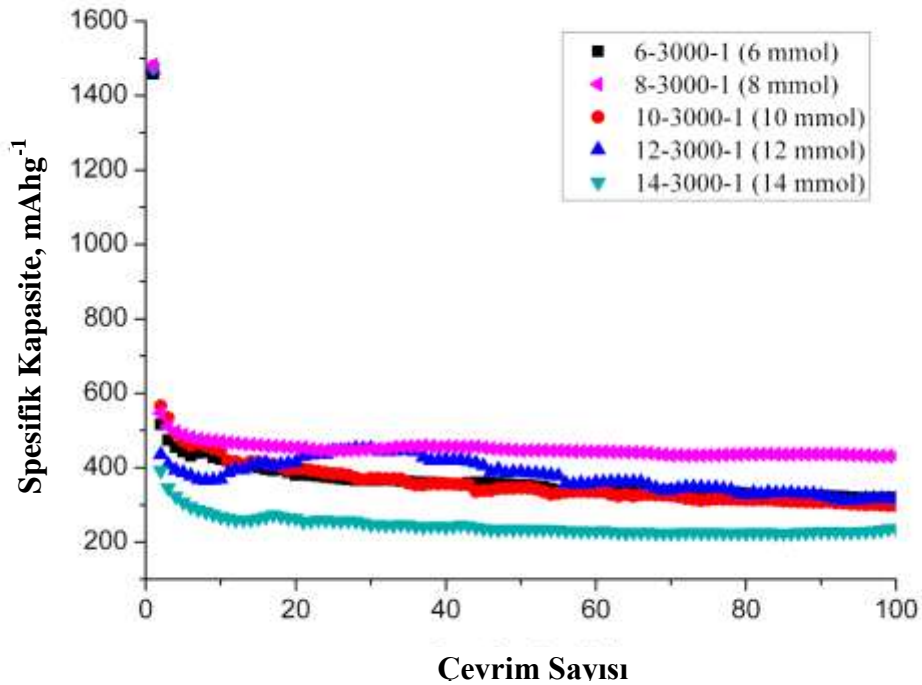
Şekil 6.38. SnO₂-ÇDKNT nanokompozit serbest anotların 0,2 ve 2,5 V aralığındaki galvanostatik voltaj profilleri; a) 6-3000-1, b) 8-3000-1, c) 10-3000-1, d) 12-3000-1, e) 14-3000-1 (Devamı)

Tablo 6.5. Serbest SnO₂-ÇDKNT kağıt nanokompozit anotların kapasite korunumu ve deşarj kapasitelerinin karşılaştırılması

Numune Adı	Spesifik Deşarj Kapasitesi (mAhg ⁻¹)				Kapasite Korunumu (%)		Tersinir Kapasite Korunumu (%) 2-100 Çevrim
	1. Çevrim	2. Çevrim	10. Çevrim	100. Çevrim	10. Çevrim	100. Çevrim	
6-3000-1	1459	516	423	319	28	22	62
8-3000-1	1482	546	470	431	32	29	79
10-3000-1	1479	566	444	297	30	20	52
12-3000-1	1470	435	369	315	25	21	72
14-3000-1	1476	392	267	237	18	16	60

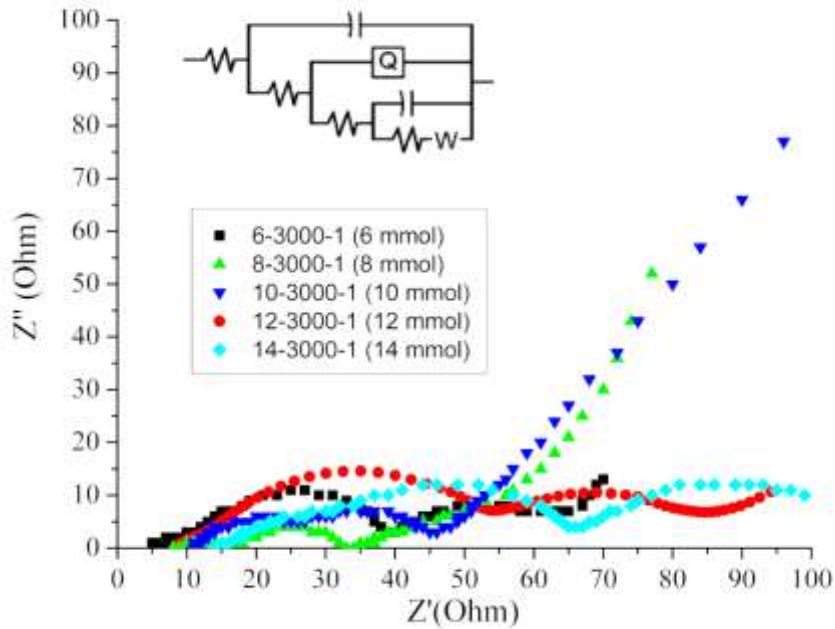
6-14 mmol kalay sollarıyla kaplanarak hazırlanan serbest SnO₂-ÇDKNT nanokompozit film anotların 100 çevrim için deşarj kapasiteleri ise Şekil 6.39'da karşılaştırılmıştır. 8-3000-1 numunesi için kapasite korunumu 100 çevrim sonunda diğer numunelere nazaran daha fazladır ve minimum kapasite 14-3000-1 numunesinden elde edilmiştir. Şekil 6.39 ve Tablo 6.5'de görüldüğü gibi, 100 çevrim sonunda 8-3000-1 numunesinin kapasitesi 431 mAhg⁻¹ iken 14-3000-1 numunesinin kapasitesi 237 mAhg⁻¹ civarındadır. Ayrıca Tablo 6.5'de 10 ve 100. çevrimden sonraki % kapasite korunumları incelendiğinde de en iyi sonucu 8-3000-1 numunesi

sağlamış olup 10. çevrim sonrası % 29 ve 100. çevrim sonrası % 32 kapasite korunumu elde edilmiştir. Ayrıca 2. çevrimden itibaren elde edilen tersinir kapasite korunumu da %79 ile en yüksek sonucu vermiştir. En kötü sonucu ise 100 çevrim sonunda % 16 kapasite korunumu ile yine 14-3000-1 numunesi göstermiştir. Bunun nedeni daha önce de belirtildiği gibi kalın SnO₂ kaplaması yüzünden mezoporöz yapının zarar görmesi ve KNT'lerin yük taşıma işlevini yerine getirememesidir. 100 çevrim sonunda elde edilen kapasite değerlerine ve korunumuna bakılırsa 8-3000-1 anot numunesinden sonra 6-3000-1 anot en iyi sonucu vermiştir. Üretilen anotlarda 2. çevrimden sonra kayda değer bir kapasite düşüşü gözlenmemiştir. Sonuç olarak, fonksiyonelleştirilmiş ÇDKNT'ler tampon görevi görmekte ve boşlukları SnO₂ grupları ile iç bağlantı kurarak kapasite kaybını azaltmaktadır [234]. Ayrıca, boşluklu ve tüpümsü yapısı sayesinde yüksek spesifik yüzey alanına ve ticari ya da nanokristal tozlardan daha küçük çapa sahip olan KNT esaslı kağıtlar ince tüp duvarlarının içerisinde daha kısa Li⁺ difüzyon mesafesi sağlayarak kapasitede artışa sebep olmaktadır [230].



Şekil 6.39. 6-14 mmol kalay solü ile kaplanarak hazırlanan SnO₂-ÇDKNT kağıt nanokompozit film anotların 100 çevrim için elektrokimyasal deşarj performansları

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri Gamry cihazı ile alternatif akımda (AC) 10 mV şiddet ve 1000 kHz-0,01 Hz frekans aralığında SnO₂-ÇDKNT elektrotun elektronik iletkenliğini doğrulamak amacıyla uygulanmıştır. Farklı kalay miktarına sahip sollar ile kaplanarak üretilen filmlerden oluşan anotların şarj transfer direncinin 100 çevrim sonunda ne şekilde değiştiğini incelemek için SnO₂-ÇDKNT anotlarından elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 6.40'da görülmektedir. Verilen eşdeğer devre modeli (Şekil 6.40) ise empedans spektrasını analiz etmek için kullanılmış olup bütün ölçümler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.40. Farklı kalay miktarına sahip sollarla kaplanarak hazırlanan SnO₂-ÇDKNT nanokompozit serbest anotların 100 çevrim sonrası Nyquist eğrileri ve eşdeğer devresi

Bu R değerlerinden elektrokimyasal hücreye ait elektrolit arayüzey empedansı R_s yüksek frekans bölgesinde görülmektedir. R_s çalışan elektrot yüzeyi ile karşıt elektrot arasındaki çözelti ile karakterize edilir. Orta frekanslı bölgede elektrotun elektron transfer ya da şarj transfer direnci (R_{ct}), diğer bir ifadeyle hesaplanan empedans değerini veren Z, çalışan elektrotun elektron transfer kabiliyetini göstermektedir. R_{ct} yüzeyin yalın direnci olarak kabul edilemez; bu direnç alternatif akım ve elektrolit çözeltisi ile elektrot arasındaki etkileşime bağlı olarak değişmektedir [200].

Nyquist eğrileri (Şekil 6.40) incelendiğinde empedansın sıfır noktasından başlamadığı görülmektedir. Bu durum, elektrotun R_s elektrolit direncine sahip olduğunu göstermektedir. Bunun yanı sıra, eğrilerde gözlenen iki yarıdaire bu yapının iki farklı tabakadan oluştuğunu yani elektrot üzerinde iç ve dış tabaka bulunduğunu ya da porlu yapının varlığını göstermektedir. Bu iki yarıdairesel durum elektrot kısmen kaplandığında meydana gelmektedir. Sonuç olarak, elde edilen yapının ÇDKNT ve SnO_2 'den oluşan ve kısmen kaplanmış hibrit film olduğu empedans eğrileri ile kanıtlanmaktadır. Düşük frekans bölgesindeki eğimli eğri ise kütle transferini gösteren Warburg empedansı (W) olup Li iyonlarının SnO_2 partikülleri arasındaki difüzyonunu ile ilgilidir [200].

Okside edilen ÇDKNT'ler tarafından oluşturulan 3 boyutlu ağ yapıları aktif materyaller için bağlantı alanlarını arttırmakta ve etkili bir şekilde yük direncini düşürmektedir [235]. SnO_2 -ÇDKNT anot numuneleri için alınan empedans spektrumlarına ait yarıdairesel eğrilerin çapı ile uyumlu bir devre belirlendikten sonra elde edilen eşdeğer devre parametrelerini Tablo 6.6 göstermektedir. Şekil 6.40'a göre 100 çevrim şarj-deşarj testinden sonra 8-3000-1 SnO_2 -ÇDKNT nanokompozit anot daha düşük şarj transfer direnci ($R_{ct}=12,68 \Omega$) göstermiştir (Tablo 6.6).

Tablo 6.6. SnO_2 -ÇDKNT nanokompozit serbest anotların 100 çevrim sonrası Nyquist eğrilerine $R(C(R(Q(R(C(RW))))))$ devresinin uygulanmasından sonra hesaplanan parametreler

Anot numunesi	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)
6-3000-1	5,909	16,880
8-3000-1	7,693	12,680
10-3000-1	11,760	17,980
12-3000-1	7,188	18,710
14-3000-1	14,450	21,080

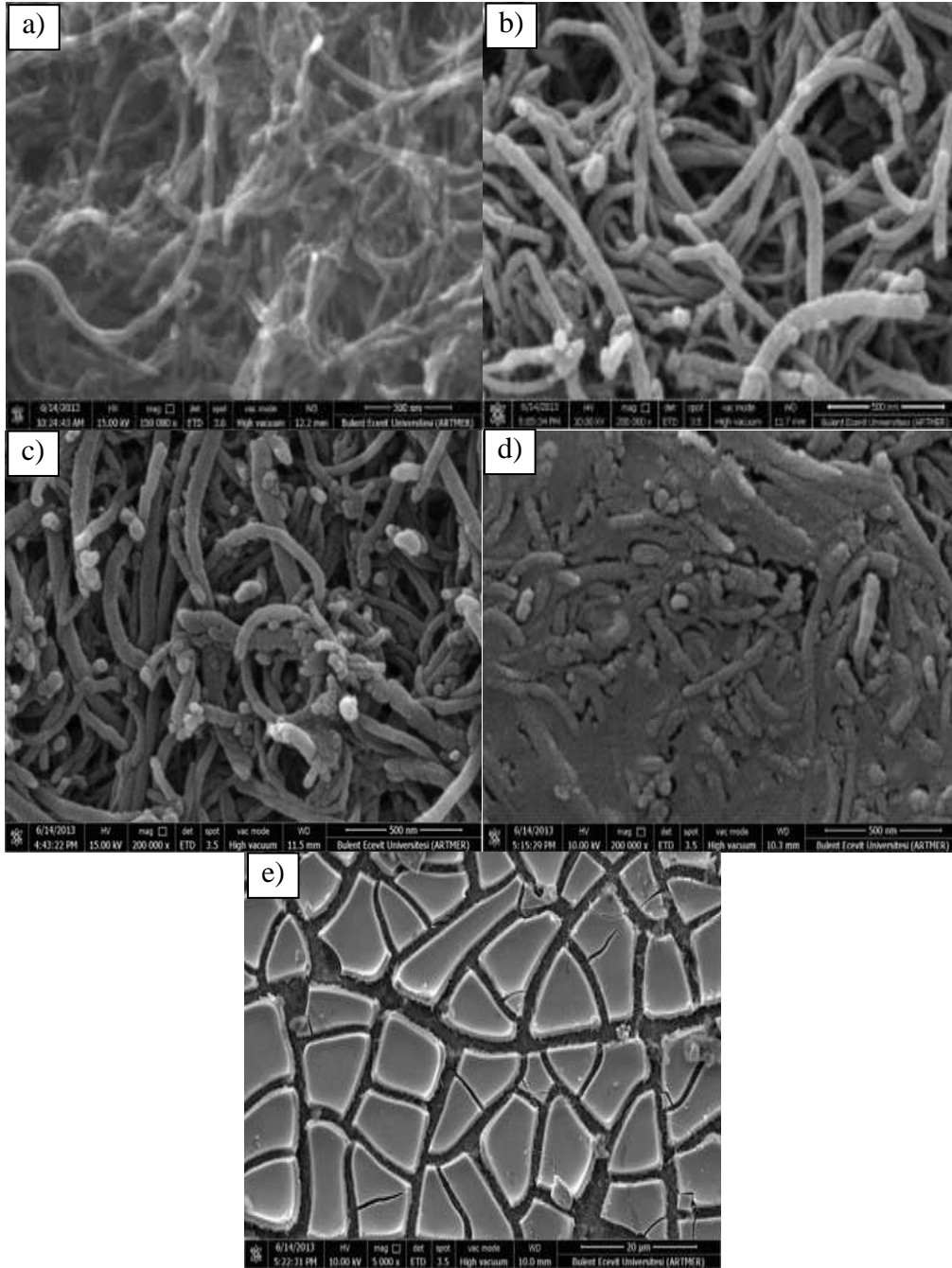
8-3000-1 anodun elektriksel iletkenliği kaplama kalınlığı ve mezoporöziteye bağlı olarak ÇDKNT'ler tarafından daha iyi korunmuştur. ÇDKNT yüzeyindeki Sn partiküllerinin iyi dağılım göstermesi aglomerasyonu da önlemiştir. ÇDKNT'lerin yüzeyindeki Sn partiküllerinin bağlantı yüzey alanının azalması sebebiyle aglomera partiküllerin küçük ölçekte oluşumu 100 çevrimden sonra SnO_2 -ÇDKNT anot

numunelerinin yüksek elektriksel iletkenlik göstermesini sağlamıştır. Ayrıca, elde edilen elektriksel iletkenlik sonuçları SnO₂-ÇDKNT elektrotların elektrokimyasal performansıyla doğru orantılı sonuçlar göstermiştir [95].

ÇDKNT kağıt altlıklar üzerine farklı konsantrasyona sahip sollar ile kaplanan filmlerden elde edilen anotların elektrokimyasal analizi sonucunda en iyi kapasite ve uzun çevrim ömrünü 8-3000-1 anot numunesi vermiştir. Sonuç olarak, uygun kalay solü miktarı 8 mmol olarak belirlenmiş olup devam eden çalışmalar bu miktara sahip sol kullanılarak yapılmıştır.

6.4.2. Farklı kaplama sayısı ile hazırlanan SnO₂-ÇDKNT nanokompozit film anotların yapısal, morfolojik ve elektrokimyasal analizi

Uygun sol bileşimi 8 mmol olarak belirlendikten sonra klorür iyonu uzaklaştırılarak 8 mmol kalay prekursoru ile hazırlanan sol ÇDKNT kağıt altlıklar üzerine 3000 rpm döndürme hızı ile 1, 3, 5 ve 10 kat olacak şekilde kaplanmıştır. Üretilen SnO₂-ÇDKNT nanokompozit serbest film anotlarından alınan FEG-SEM görüntüleri Şekil 6.41'de verilmektedir. Şekil 6.41.a kaplama yapılmamış ÇDKNT kağıt altlığın, Şekil 6.41.b, c, d ve e ise 8 mmol SnO₂ başlangıç solü ile sırasıyla 1 kat, 3 kat, 5 kat ve 10 kat kaplanarak hazırlanan serbest anotların FEG-SEM görüntülerine aittir. Her bir kaplama 0,1 mL hacimde sol kullanılarak yapılmıştır. Üretilen SnO₂-ÇDKNT nanokompozit filmlerin aynı büyütmeye alınan FEG-SEM görüntüleri kıyaslandığında kaplama sayısı arttıkça ÇDKNT yüzeyindeki kaplama kalınlığının ve ÇDKNT çapının arttığı açıkça görülmektedir. Yine görüntülerden anlaşılacağı gibi 1 ve 3 kat kaplanarak hazırlanan 8-3000-1 ve 8-3000-3 numuneleri ÇDKNT yüzeyinde çok ince bir SnO₂ tabakasına sahip olup mezoporöz yapısını korurken 5 ve 10 kat kaplanan numunelerde KNT yüzeyleri tamamen örtülmüştür. 8-3000-5 serbest anot numunesinde mezoporözite kaybolmaya başlamış ve 8-3000-10 numunesinde de tamamen ortadan kalkmıştır. Başlangıç solü ile 10 kat kaplanan numunede kaplama kalınlığı çok fazla olduğundan, kalsinasyon işlemine de tabi tutulunca KNT yüzeyini tamamen kaplayan film tabakası yüzeyinde çatlaklar oluşmuştur. Çatlakların varlığı temas kaybı yüzünden elektrotun iyon iletimi sırasında tahribatına yol açarak hücrenin iç direncini arttırmaktadır [147].

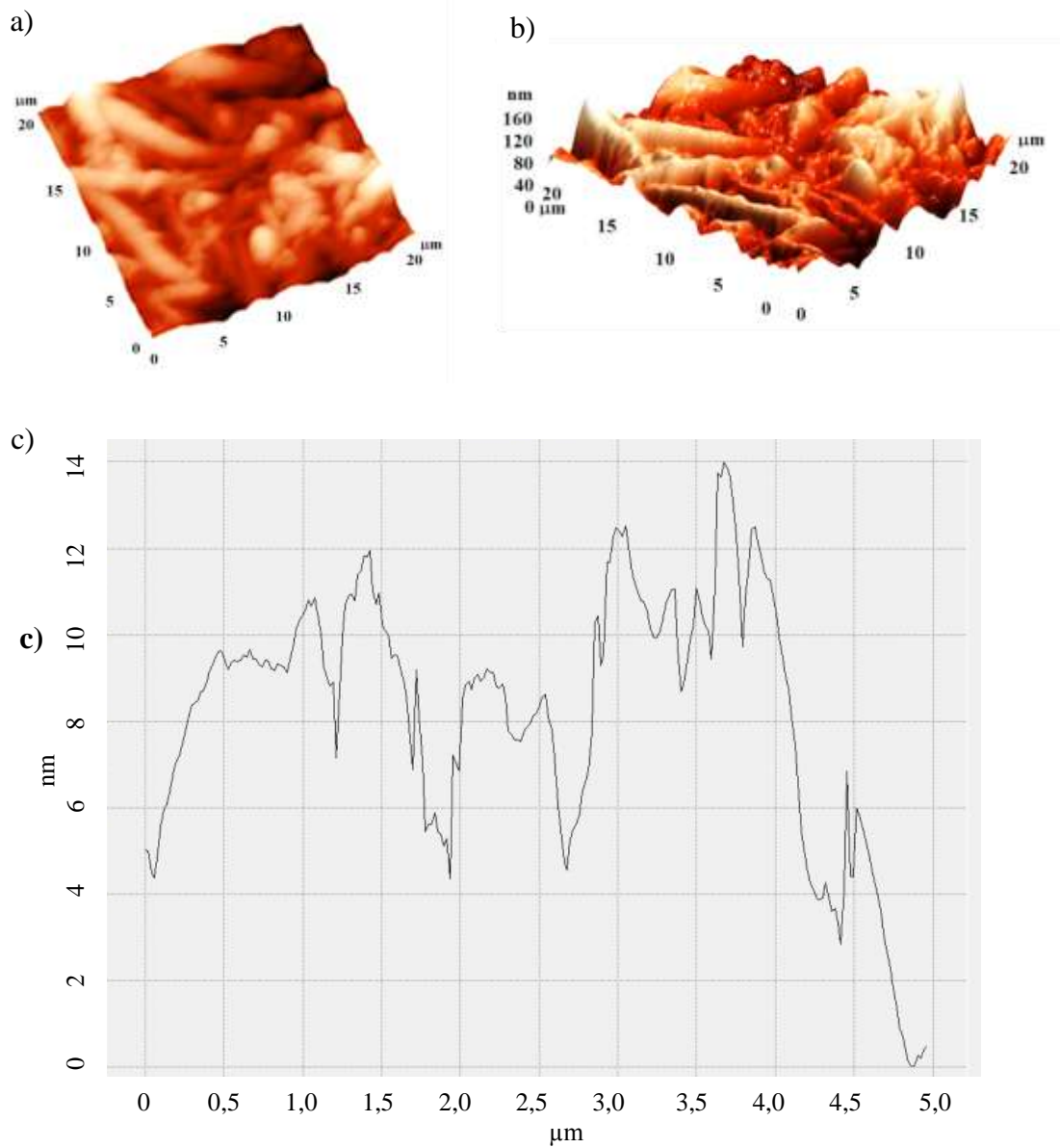


Şekil 6.41. a) ÇDKNT kağıt, b) 1 kat (8-3000-1), c) 3 kat (8-3000-3), d) 5 kat (8-3000-5) ve e) 10 kat (8-3000-10) kaplama yapılan numunelerin aynı büyümedeki FEG-SEM görüntüleri

Sonuç olarak oluşan çatlaklar, sonucu olumsuz etkilediği için istenmemektedir. Daha önce de belirtildiği gibi, SnO_2 distorsiyonunun KNT'lerin üzerine aktarılması ve KNT'lerin yük taşıma kapasitesinden yararlanılmak isteniyorsa KNT yüzeyine kaplama kalınlığının kontrollü yapılması ve ince olması gerekmektedir. Bu durumda 5 ve 10 kat kaplama Li-iyon pillerde anot olarak kullanım için uygun

görünmemektedir. Buna karşılık, 8-3000-1 ve 8-3000-3 numuneleri Li-iyon pil anotlarının üretimi için hedeflenen homojen dağılıma sahip porlar ile mezoporöz bir doğaya sahiptir [78].

ÇDKNT kağıt üzerine üç kat kaplanan SnO₂ nanokompozit filminin yüzey morfolojisi ve pürüzlülüğü AFM ile analiz edilmiştir. Şekil 6.42.a, b ve c’de 8-3000-3 numunesi için sırasıyla 2 ve 3 boyutlu AFM görüntüsü ile bölgesel yüzey analizi verilmiştir.

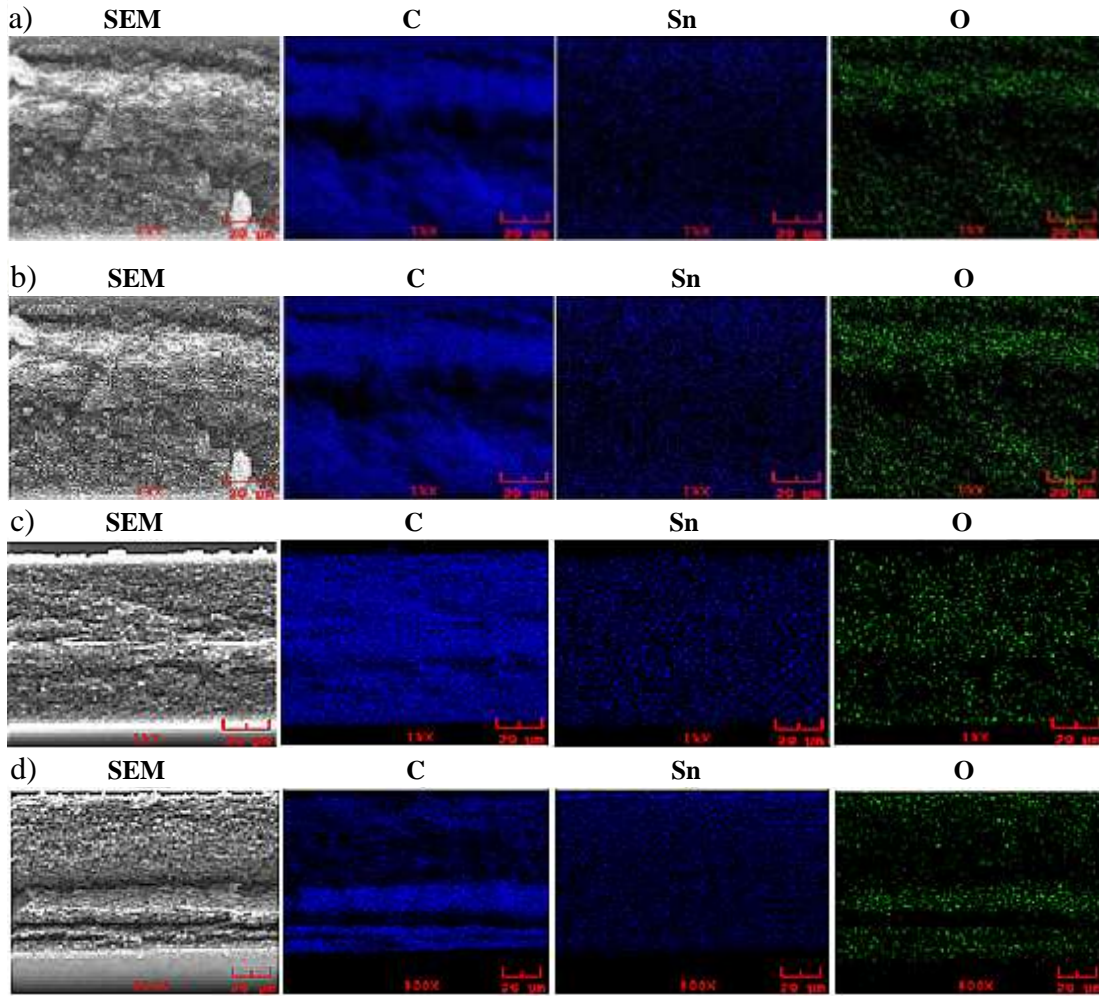


Şekil 6.42. SnO₂-ÇDKNT nanokompozit filminin a) 2 boyutlu, b) 3 boyutlu AFM görüntüsü ve c) yüzey analizi

SnO₂ kaplı ÇDKNT yüzeyinin 20 µm x 20 µm lik bir alanından alınan Şekil 6.42.a ve b'deki görüntüler homojen dağılımlı mezoporöz yapıyı göstermektedir. Şekil 6.42.c'de ise AFM görüntülerinin bölgesel yüzey analizi yükseklik profili şeklinde alınmıştır. Yüzeydeki kabalığın ölçüsünü veren yükseklik profilinde maksimum 14 nm kaplama kalınlığı görülmektedir. Yapılan çalışmalar, AFM görüntülerinin FEG-SEM görüntüleri ile uyumlu olduğunun göstermiştir.

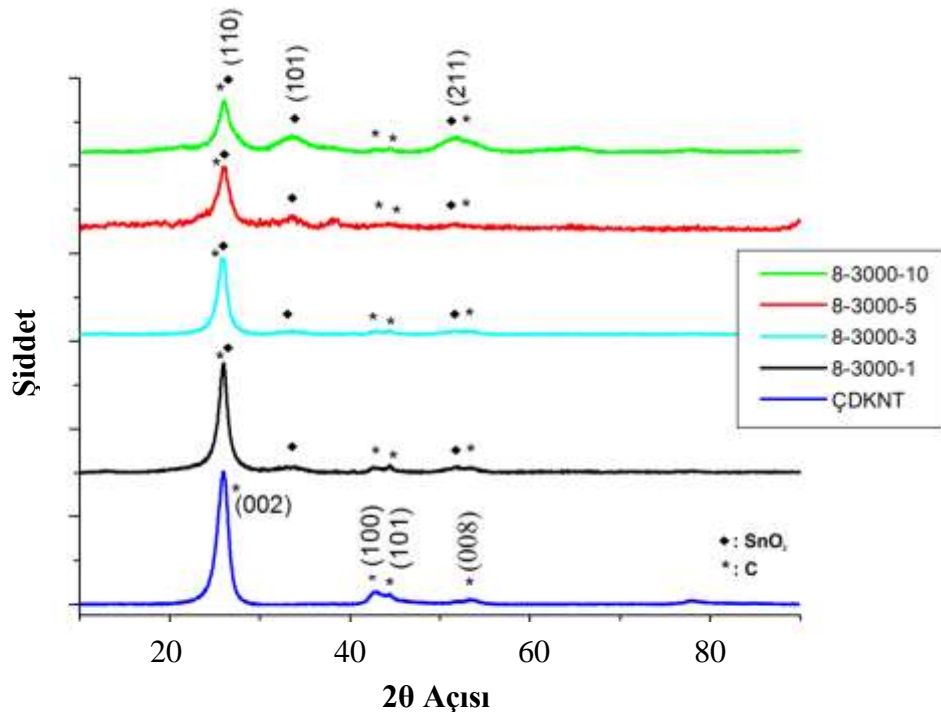
FEG-SEM ve AFM ile alınan yüzey görüntülerinden KNT kağıdın iç yüzeylerinde çekirdeklenen SnO₂ varlığını ayırt etmek mümkün olamamaktadır. Bu sebeple, ÇDKNT kağıt bünyesindeki SnO₂ dağılımını daha iyi anlamak ve uygun kaplama sayısını belirlemek amacıyla EDS analizi ile elementel haritalama yapılmıştır. Şekil 6.43.a, b, c ve d sırasıyla 1, 3, 5 ve 10 kat sol ile kaplanarak hazırlanan 8-3000-1, 8-3000-3, 8-3000-5 ve 8-3000-10 SnO₂-ÇDKNT serbest anot numunelerinin kesit SEM görüntüsü ile elementel C, Sn ve O içeriğini veren element haritalarını göstermektedir.

Sonuçlar incelendiğinde Sn, O ve C dağılımının düzenli ve homojen olduğu fakat kaplama sayısının artmasıyla Sn ve O sinyallerinde artış meydana geldiği açık bir şekilde görülmektedir. Özellikle 10 kat kaplama yapılan nanokompozit film numunesinin yüzeyindeki kalın SnO₂ kaplaması, yüzeydeki Sn sinyalinde oldukça yüksek bir artış göstermiştir (Şekil 6.43.d). Anot numunelerinin kesitinden yapılan elementel haritalama sadece KNT kağıt yüzeylerinin değil iç kısımlarının da tamamen SnO₂ ile kaplandığını göstermiştir.



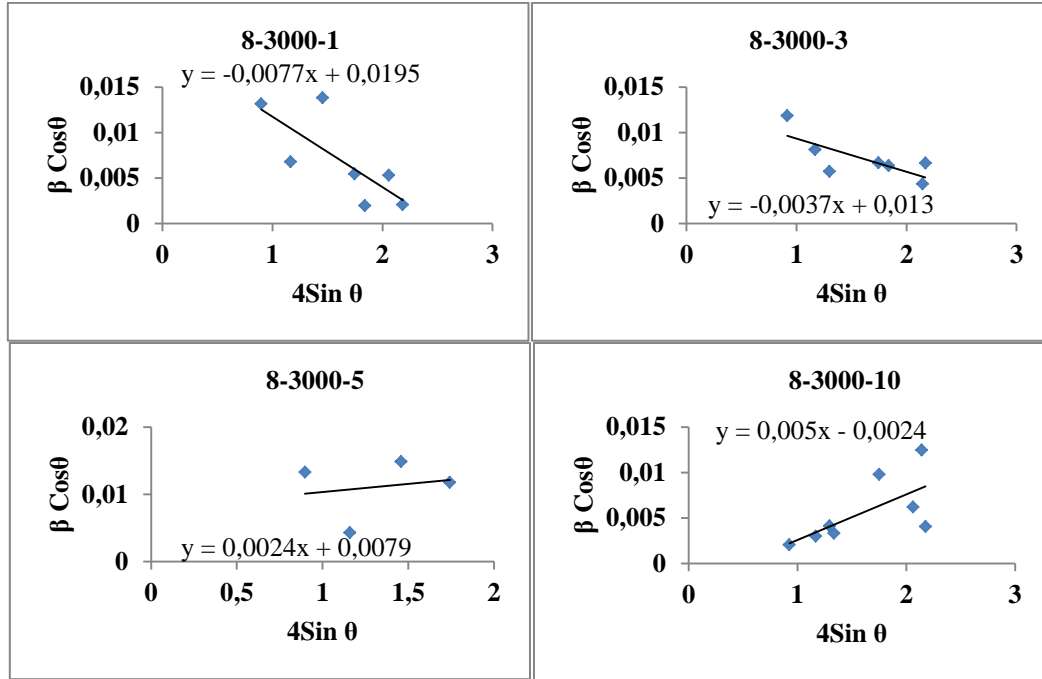
Şekil 6.43. a) 8-3000-1, b) 8-3000-3, c) 8-3000-5 ve d) 8-3000-10 SnO₂-ÇDKNT nanokompozit anot kesitlerinden alınan elementel haritalama

Üretilen SnO₂-ÇDKNT nanokompozit filmlerin kristal yapısını incelemek amacıyla XRD analizi yapılmıştır. Şekil 6.44 saf ÇDKNT, 8-3000-1, 8-3000-3, 8-3000-5 ve 8-3000-10 numuneleri için difraksiyon piklerini göstermektedir. ÇDKNT için $2\theta \approx 26^\circ$, $2\theta = 42,86^\circ$ ve $44,48^\circ$ de sırasıyla (002), (100) ve (101) düzlemlerine ait ana pikler görülmektedir [111]. SnO₂-ÇDKNT nanokompozit numuneleri için alınan XRD difraktogramlarında yaklaşık $2\theta = 26,5^\circ$ de görülen geniş difraksiyon piki SnO₂ (110) düzlemi ve C (002) düzlemine ait olup hem SnO₂ (JCPDS, 00-041-1445) hem de karbona (JCPDS, 00-026-1080) aittir [226]. Bu numuneler için yaklaşık $2\theta \approx 33$ ve 51° de gözlenen diğer difraksiyon pikleri kasiterit yapısındaki SnO₂ düzlemlerine aittir ve her durumda (110) düzlemi en güçlü piki vermektedir. XRD piklerinden rahatlıkla görülebildiği gibi kaplama sayısı arttıkça SnO₂ pik şiddetleri artmakta ve $2\theta \approx 26,5^\circ$ de gözlenen SnO₂ ile C piki genişlemektedir. Bunun sebebi SnO₂ miktarı arttıkça SnO₂ (110) düzlemine ait pikin C (002) pikini örtmesidir.



Şekil 6.44. Farklı kaplama sayısına sahip SnO₂-ÇDKNT nanokompozit filmlerinin ve ÇDKNT kağıt altlığın XRD analizleri

SnO₂-ÇDKNT nanokompozit film anotların XRD verilerinden faydalanarak tane boyutu ve kafes distorsiyon analizleri Williamson-Hall metodu ile yapılmıştır. SnO₂-ÇDKNT nanokompozit film anotlara ait Williamson-Hall grafikleri Şekil 6.45’de verilmiştir. Grafiklerdeki doğru denklemlerinden elde edilen eğimler numunelere ait kafes distorsiyonunu vermekte olup 8-3000-1 ve 8-3000-3 numuneleri için negatif, 8-3000-5 ve 8-3000-10 numuneleri için pozitif değerdedir. Pozitif değerde distorsiyon gösteren ve kalın SnO₂ kaplamasına sahip bu numunelerin kafes büzüşmesi göstermediği, diğer numunelere göre farklı bir davranış gösterdiği görülmektedir. Bu durum, tane boyutunun daha büyük olması ile alakalı olabilir.



Şekil 6.45. Farklı kaplama sayısına sahip SnO₂-ÇDKNT nanokompozit serbest anotların Williamson-Hall grafikleri

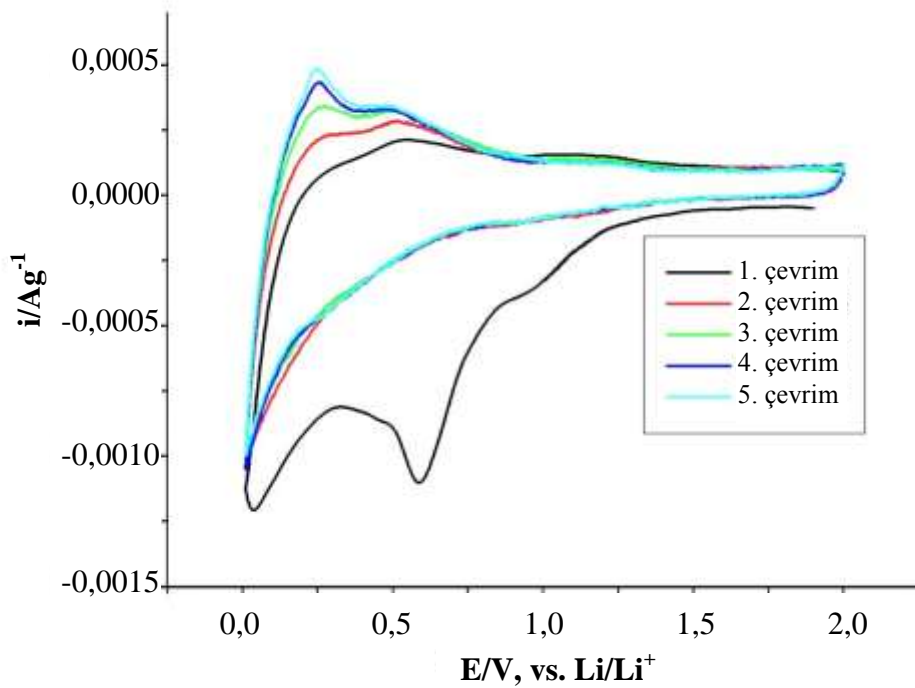
W-H grafiklerinden yararlanılarak hesaplanan tane boyutu ve kafes distorsiyon değerlerinin yanı sıra XRD verilerinden hesaplanan kafes parametre ve hacimleri de Tablo 6.7’de görülmektedir. SnO₂-ÇDKNT nanokompozit film anotlara ait değerlerin yanı sıra aynı kalay miktarına sahip ve aynı sıcaklıkta kalsine edilen katkısız SnO₂ tozunun da tane boyutu, kafes distorsiyonu ve geometrik parametreleri Tablo 6.7’de verilmiştir. Tane boyutu değerleri karşılaştırıldığında SnO₂ kaplama sayısı arttıkça aglomerasyonla da doğru orantılı olarak tane boyutunda artış görülmüştür. Ayrıca, tane boyutu arttıkça kafes distorsiyonlarında azalma olmuştur.

Tablo 6.7. SnO₂-ÇDKNT nanokompozit film anotların tane boyutları, kafes distorsiyonları ve geometrik parametreleri

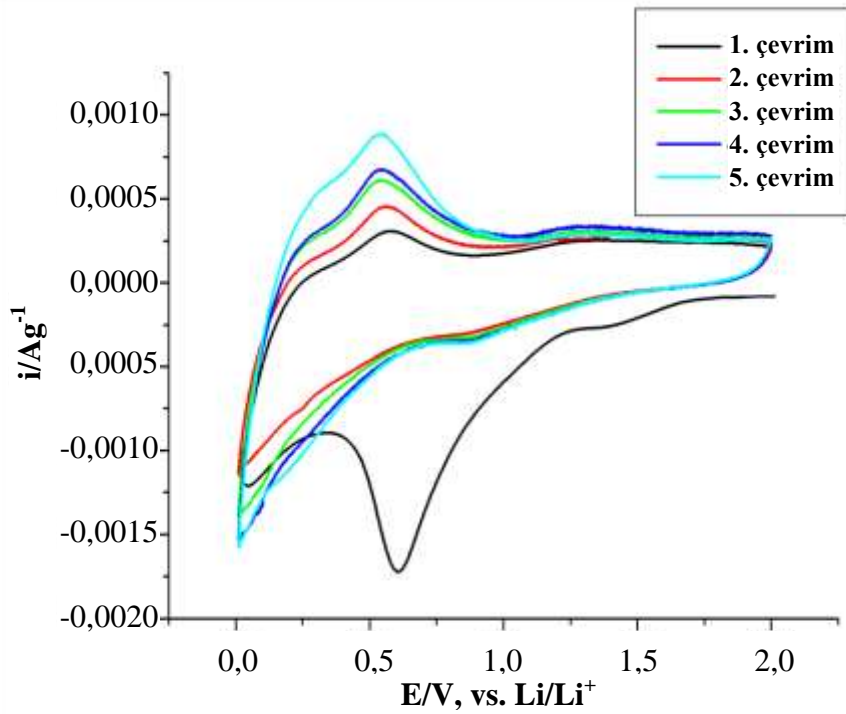
Numune adı	D, nm	ϵ	Kafes parametresi, Å		Kafes hacmi, Å ³
			a	c	
8-3000-1	7,12	0,0077	4,7389	3,1748	71,3000
8-3000-3	10,68	0,0037	4,7272	3,1823	71,1134
8-3000-5	17,54	0,0024	4,8893	3,1661	75,6881
8-3000-10	57	0,0005	4,7491	3,1810	71,7443
400-8	7,71	0,0030	4,7215	3,2057	71,4661

Aynı şartlarda sentezlenen SnO₂ tozu ile nanokompozit filmlerin değerleri karşılaştırıldığında, KNT ile oluşturulan nanokompozitlerden özellikle 8-3000-1 numunesinin tane boyutunun azalıp kafes distorsiyonunun arttığı görülmektedir. Kafes distorsiyonundaki artış fonksiyonelleşmiş KNT ile SnO₂'in iyi bağ kurduğunu göstermektedir. Kafes parametreleri ve hacmi incelendiğinde ise 8-3000-1 ve özellikle 8-3000-3 numunesi küçük kafes hacmi göstermektedir.

SnO₂-ÇDKNT nanokompozit film elektrotun şarj-deşarj prosesi sırasında elektrokimyasal özelliklerini incelemek amacıyla dönüşümlü voltametri (CV) ölçümleri gerçekleştirilmiştir. 1 kat kaplama yapılan 8-3000-1 anot numunesine ait voltamogram Şekil 6.46'da ve 5 kat kaplama yapılan 8-3000-5 anot numunesine ait voltamogram da Şekil 6.47'de verilmiştir. 2,0-0,01 V aralığında Li/Li⁺ elektrota karşı 0,1 mVs⁻¹ tarama hızında alınan bu dönüşümlü voltamogramlar ile lityumun SnO₂ ve ÇDKNT ile alaşımlama-dealaşımlama prosesleri incelenmiştir.



Şekil 6.46. 8-3000-1 numunesi için 2,0-0,01 V potansiyel aralığında 0,1 mVs⁻¹ tarama hızı ile 5 çevrim için alınan dönüşümlü voltamogramı



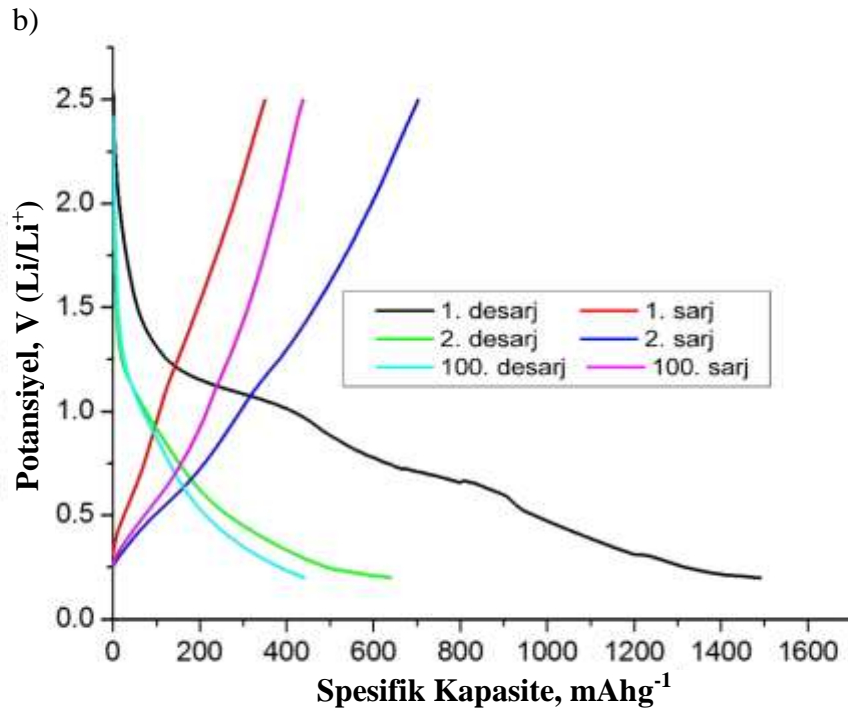
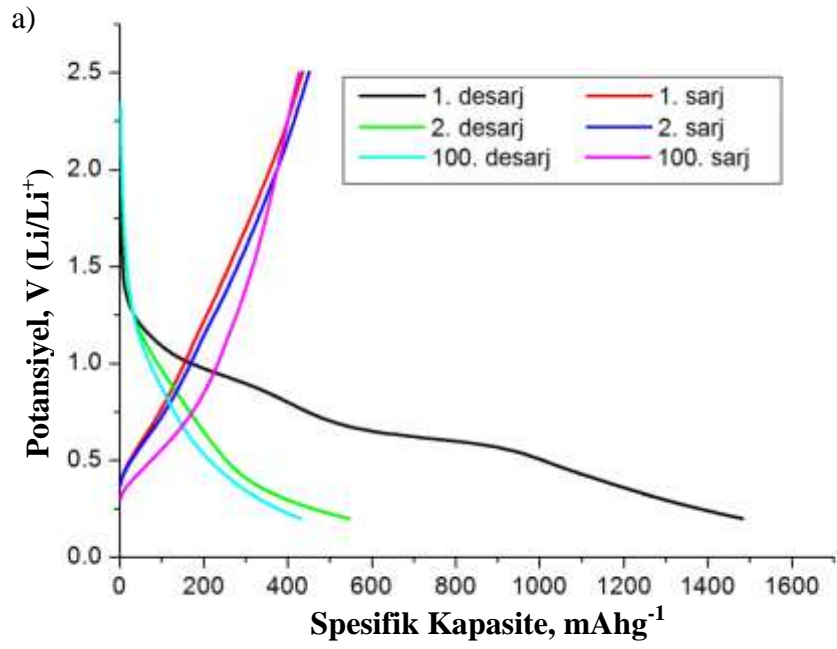
Şekil 6.47. 8-3000-5 numunesi için 2,0-0,01 V potansiyel aralığında $0,1 \text{ mVs}^{-1}$ tarama hızı ile 5 çevrim için alınan dönüşümlü voltamogramı

CV eğrilerine bakıldığında her iki numunenin voltamogramında sırasıyla SnO_2 'den metalik Sn'a indirgenme reaksiyonu 1 V üzerinde, SEI oluşumu 0,6-0,7 V aralığında ve Sn'dan Li_xSn alaşımlanması 0,5 V altında pik vermektedir. Li ile SnO_2 arasındaki reaksiyon sonucu oluşan amorf Li_2O ve metalik kalay için görülen redüksiyon piki ile SEI oluşumuna ait pik sadece ilk deşarjda meydana gelerek gözlenmektedir. İleriki çevrimlerde ise lityum ile kalay arasındaki alaşımlama-dealaşımlama reaksiyonuna ait redüksiyon ve oksidasyon pikleri görülmektedir. Bu pikler tersinir Li_xSn alaşımlarının oluşumu ile uyum içindedir ($0 \leq x \leq 4,4$) [147]. Ayrıca 0,2 V'da görülen oksidasyon piki Li iyonlarının grafit tabakalarından ekstraksiyonu ile alakalı olup grafit tabakalarına Li^+ interkalasyonu ise 0,02 V'ta redüksiyon piki olarak görülmektedir. Çok ince SnO_2 kaplama tabakasına sahip ÇDKNT bölgeleri Li ile alaşımlama-dealaşımlama reaksiyonuna kısmen katkıda bulunabilmektedir. Şekil 6.46 ve Şekil 6.47 kıyaslandığında ise aradaki en önemli fark KNT'lerin yapısına Li giriş-çıkışı gösteren bu piklerdeki değişimdir. 8-3000-1 anot numunesinin (Şekil 6.46) 0,2 V'ta görülen ve grafit tabakalarına Li^+ interkalasyonunu veren anodik piki 8-3000-5 anoduna göre (Şekil 6.47) daha büyüktür. Aynı zamanda, 8-3000-5 anodu daha büyük Li_xSn dealaşımlama oksidasyon piki vermektedir. Bunun sebebi, 8-3000-

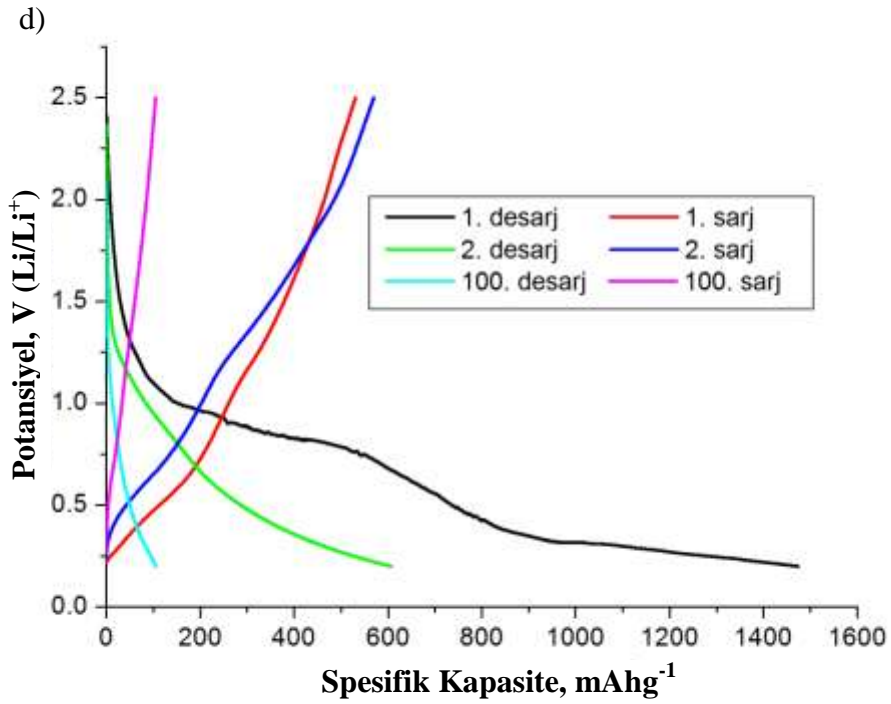
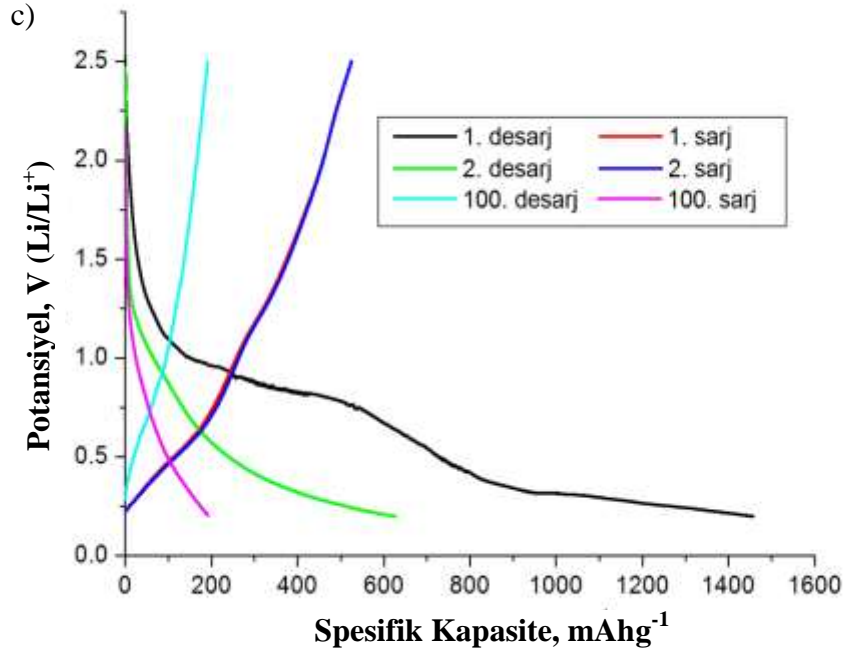
5 numunesinin yüzeyinde daha kalın SnO₂ tabakası bulundurması ve KNT yapısına Li⁺ giriş-çıkış prosesine kısmen engel olmasıdır. Sonuç olarak, CV piklerinin şiddeti madde miktarıyla doğru orantılı olarak artmaktadır [226]. Ayrıca, 1,2 V civarında görülen geniş oksidasyon pikinin ilerleyen çevrimlerde kaybolmaması Li₂O reaksiyonunun kısmen tersinir olduğunu göstermektedir [111].

SnO₂-ÇDKNT nanokompozit film anotlarının (8-3000-1, 8-3000-3, 8-3000-5, 8-3000-10) sabit deşarj akımında 0,2 C hız ile 0,2 ve 2,5 V aralığında Li⁺/Li elektrota karşı galvanostatik şarj-deşarj eğrileri Şekil 6.48.a-d'de verilmiştir. Bu şekiller incelendiğinde, SnO₂-ÇDKNT nanokompozit film anotlarının ilk deşarj prosesinde geniş tersinmez kapasite görülmektedir. En geniş tersinmez kapasiteyi 1 kat SnO₂ başlangıç solü ile kaplanarak hazırlanan 8-3000-1 anot numunesi göstermiştir. Ardından 8-3000-10, 8-3000-3 ve 8-3000-5 anotları en fazla kapasite kaybına uğramıştır. Aslında 8-3000-3 numunesi Tablo 6.8 ve Şekil 6.48'de görüldüğü gibi 2. çevrimden 5. çevrime kadar artış göstermiş ve sonra tekrar kapasite kaybına uğramaya başlamıştır. Bunun sebebi, 8-3000-3 anot numunesindeki elektrolitin zamanla seperatörü daha iyi ıslatarak etkin ve kararlı hale gelmesinden kaynaklanabilir.

Şekil 6.48'de verilen her bir numuneye ait galvanostatik şarj-deşarj eğrileri 1,1 V civarında SnO₂ yapısından Sn ve Li₂O fazının oluşumu ile ilgili plato oluşturmaktadır. 0,6-0,8 V bölgesinde SEI oluşumu ile alakalı ikinci bir plato ve düşük potansiyelde (< 0,5 V) Li_xSn oluşumunu veren düz bir plato meydana gelmektedir [95]. Sonuç olarak, Şekil 6.48'de verilen şarj-deşarj profillerine ait platolar Şekil 6.46 ve 6.47'deki CV eğrilerinde görülen pikler ile uyum içerisindedir [233].



Şekil 6.48. SnO₂-ÇDKNT nanokompozit serbest anotların : 0,2 ve 2,5 V aralığındaki galvanostatik voltaj profilleri; a) 8-3000-1, b) 8-3000-3, c) 8-3000-5, d) 8-3000-10



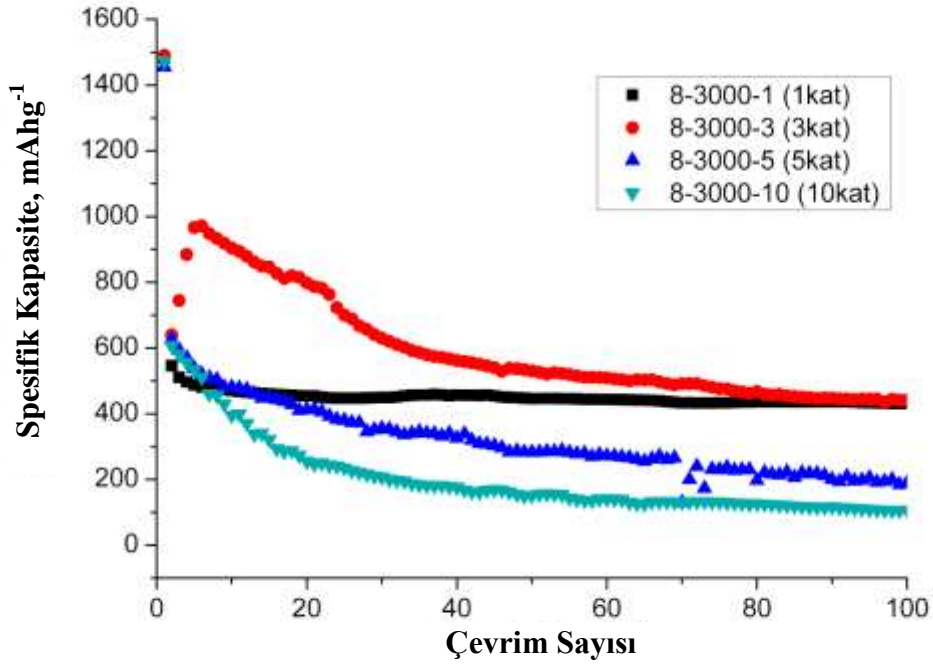
Şekil 6.48. SnO₂-ÇDKNT nanokompozit anotların : 0,2 ve 2,5 V aralığındaki galvanostatik voltaj profilleri; a) 8-3000-1, b) 8-3000-3, c) 8-3000-5, d) 8-3000-10 (Devamı)

Tablo 6.8. SnO₂-ÇDKNT nanokompozit film anotların deşarj kapasitelerinin karşılaştırılması

Numune Adı	Spesifik Deşarj Kapasitesi (mAhg ⁻¹)				Kapasite Korunumu (%)		Tersinir Kapasite Korunumu (%)
	1. Çevrim	2. Çevrim	10. Çevrim	100. Çevrim	10. Çevrim	100. Çevrim	2-100 Çevrim
8-3000-1	1482	546	470	431	32	29	79
8-3000-3	1491	640	904	441	60	30	69
8-3000-5	1456	626	481	189	33	13	30
8-3000-10	1474	607	395	107	26	7	18

Şekil 6.49’da 100 çevrim için SnO₂-ÇDKNT nanokompozit serbest anotların deşarj kapasite korunumu görülmektedir. Tablo 6.8’de ise 1, 10, 50 ve 100 çevrim için spesifik deşarj kapasiteleri ile 10 ve 100 çevrim sonunda elde edilen % kapasite korunumu verilmiştir. Şekil 6.49 ve Tablo 6.8’de verilen değerler incelendiğinde, ilk döngüde SnO₂-ÇDKNT nanokompozit serbest anotların spesifik kapasitesi 8-3000-1, 8-3000-3, 8-3000-5 ve 8-3000-10 numuneleri için sırasıyla 1482, 1491, 1456 ve 1474 mAhg⁻¹ olarak bulunmuştur. Bu değerler nanoboyutlu SnO₂ materyallerinin Li_{4,4}Sn kompozisyonu oluştuğunda görülen kalayın teorik değerine (1491 mAhg⁻¹) yakın değerlerdir. 1, 3, 5 ve 10 kat kaplanan ince film serbest anot numuneleri için ikinci çevrimde sırasıyla 546, 640, 626, 607 mAhg⁻¹ ve son çevrimde 431, 441, 189 ve 107 mAhg⁻¹ deşarj kapasitesi elde edilmiştir.

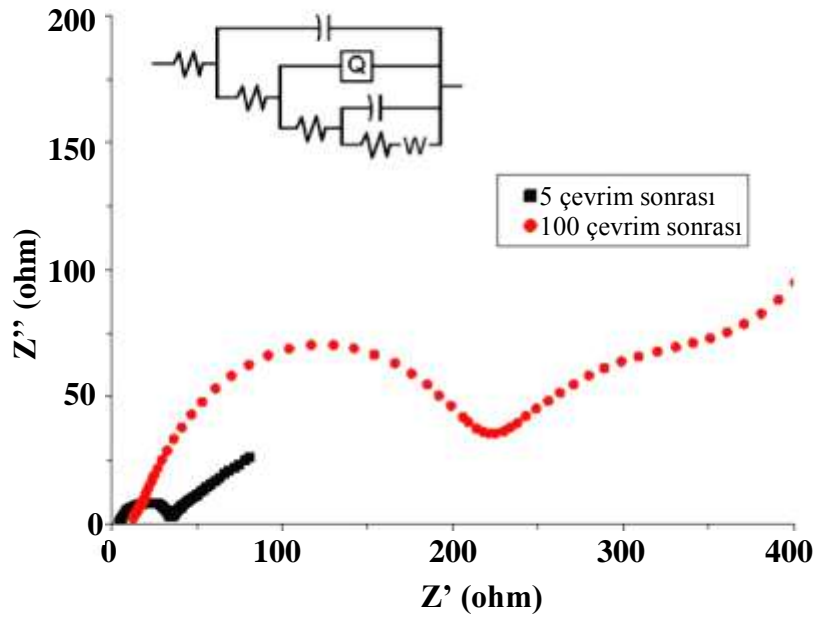
Sonuçlar incelendiğinde, ilk 10 ve 100 çevrim sonunda en çok kapasite korunumunu sırasıyla % 60 ve % 30 ile 8-3000-3 serbest anot numunesi sağlamıştır. İlk 10 çevrim sonunda bu anot diğer anot numunelerine göre çok yüksek kapasite korunumuna sahipken 100 çevrim sonunda kapasite değerleri birbirine yaklaşmıştır. 100 çevrim sonunda yine en yüksek kapasite değeri ve korunumu 8-3000-3 anodundan elde edilmiştir. Ardından 8-3000-1 anot yüksek kapasite değeri sağlamış olup 8-3000-5 ve 8-3000-10 anotlarına göre daha az kapasite kaybına uğramıştır. Dolayısıyla, SnO₂-ÇDKNT nanokompozit ince film serbest anotlarda SnO₂ kristalinin uğradığı büyük hacimsel genişlemeden kaynaklı mekanik hasar SnO₂ gruplarıyla içten bağlanan fonksiyonelleştirilmiş ÇDKNT’lerin tamponlayıcı özelliği sayesinde engellenmektedir [234].



Şekil 6.49. SnO₂-ÇDKNT nanokompozit film serbest anotların sabit akımda elektrokimyasal deşarj performansları

Sonuç olarak, 8-3000-3 elektrotu daha üstün sonuçlar vererek daha yüksek kapasiteli ve daha iyi kapasite koruması sağlayan anot materyali olarak elde edilmiştir. SnO₂-ÇDKNT nanokompozit film anotlar diğer birçok ticari grafit elektrota göre üstün kapasite koruması sağlamıştır [110].

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri Gamry cihazı ile alternatif akımda 10 mV şiddet ve 1000 kHz-0,01 Hz frekans aralığında 5 kat kaplanarak üretilen film anot için şarj transfer direncinin 5 ve 100 çevrim sonrası değişimini incelemek amacıyla alınan Nyquist eğrileri Şekil 6.50'de görülmektedir. Şekilde verilen eşdeğer devre modeli ise empedans spektrasını analiz etmek için kullanılmış olup bütün ölçümler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.50. 8-3000-5 SnO₂-ÇDKNT nanokompozit serbest anodun 5 ve 100 çevrim sonrası Nyquist eğrileri ve eşdeğer devresi

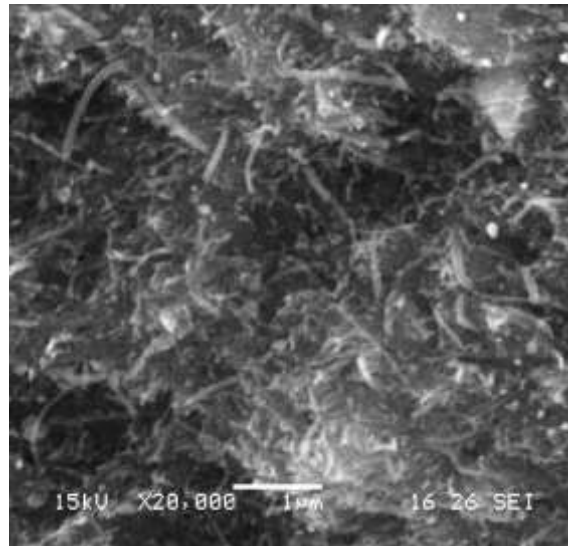
Nyquist eğrileri (Şekil 6.50) incelendiğinde 100 çevrim sonunda alınan empedansın sıfır noktasından başlamadığı görülmekte olup R_s elektrolit direncini vermektedir. Empedans eğrilerinde görülen iki yarıdaire ise iki farklı tabakadan oluşan ve SnO₂ ile kısmen kaplanmış ÇDKNT-SnO₂ hibrit film oluşumunu vermektedir. Düşük frekans bölgesindeki eğimli eğri ise kütle transferini gösteren Warburg empedansı (W) olup Li iyonlarının SnO₂ partikülleri arasındaki difüzyonu ile ilgilidir [200].

SnO₂-ÇDKNT anot numuneleri için alınan empedans spektrumlarına ait yarıdaireysel eğrilerin çapı ile uyumlu bir devre belirlendikten sonra elde edilen eşdeğer devre parametrelerini Tablo 6.9 göstermektedir. 8-3000-5 SnO₂-ÇDKNT nanokompozit anot 100 çevrim şarj-deşarj testinden sonra 5 çevrim sonrasına göre daha yüksek şarj transfer direnci (R_{ct}) göstermiştir (Şekil 6.50 ve Tablo 6.9). Bunun sebebi, beklenildiği gibi çevrim sayısının dolayısıyla Li⁺ iyon giriş-çıkışının artışıyla elektriksel iletkenliğin azalma göstermesidir. 5 çevrim sonrasında empedans alınmasının nedeni ise SEI oluşumunun tamamlanması ve pilin daha kararlı hale gelmesidir.

Tablo 6.9. SnO₂-ÇDKNT nanokompozit anodun Nyquist eğrilerine R(C(R(Q(R(C(RW)))))) devresinin uygulanmasından sonra hesaplanan parametreler

Anot numunesi	Çevrim sayısı	R _s (Ω)	R _{ct} (Ω)
8-3000-5	5	4,27	13,77
	100	11,88	81,95

100 çevrim sonunda 8-3000-5 pili sökölüp anot malzemesi temizlenip kurutulmuş ve Şekil 6.51’de görülen SEM görüntüsü alınmıştır. SEM mikrografında görüldüğü gibi yapıda herhangi bir dağılma, kırılma veya çatlama meydana gelmemiştir. Sadece ÇDKNT-SnO₂ yapısına Li⁺ iyonunun şarj-deşarjı sonucunda mezoporöziteyi bozan madde birikmeleri görülmektedir. Bu da KNT’lerin tampon görevini başarıyla tamamladığını ve kapasiteyi arttırarak uzun çevrim ömrü sağladığını göstermektedir.

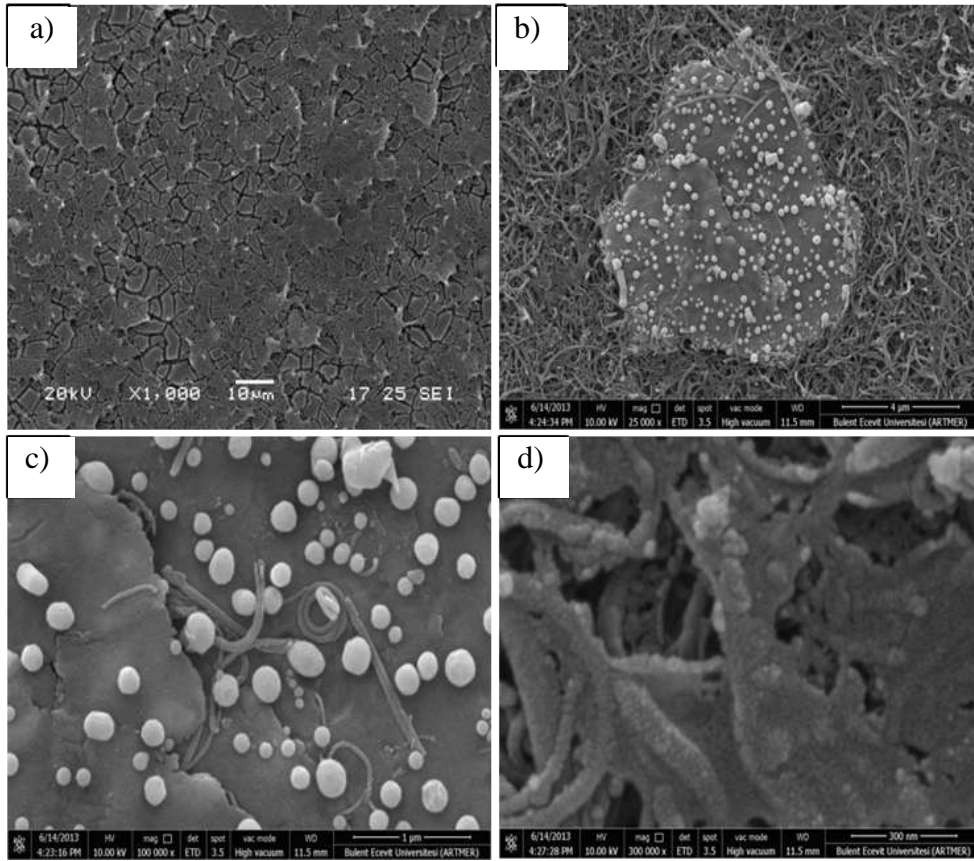


Şekil 6.51. 8-3000-5 SnO₂-ÇDKNT nanokompozit anodun 100 çevrim sonrası SEM görüntüsü

Yapılan çalışmalar sonucunda, ÇDKNT kağıt altlıklar üzerine farklı sayıda kaplama yapılarak üretilen filmlerden elde edilen anotlardan en iyi kapasite ve uzun çevrim ömrünü 8-3000-3 anot numunesi vermiştir. Dolayısıyla, uygun kalay solü miktarı 8 mmol ve kaplama sayısı 3 olarak belirlenmiş olup devam eden çalışmalar bu parametreler kullanılarak yapılmıştır.

6.4.3. Farklı döndürme hızı ile kaplanan SnO₂-ÇDKNT nanokompozit film anotların yapısal, morfolojik ve elektrokimyasal analizi

SnCl₂.2H₂O başlangıç maddesinden klorür iyonu giderilerek sol-jel yöntemiyle sentezlenen 8 mmol kalay miktarına sahip sol ÇDKNT kağıt altlıklar üzerine döndürerek kaplama cihazıyla 1000, 2000, 3000 ve 4000 rpm döndürme hızlarında 30 sn süre ile 3 kat kaplanmıştır. Yapılan çalışmalarda, 8 mmol kalay içeren sol ile 3 kat kaplanarak hazırlanan nanokompozit film anotlar en iyi sonucu vermiştir. Bu çalışmada ise amaç, kaplamada uygulanan farklı döndürme hızlarının SnO₂-ÇDKNT nanokompozit filminin yapısına ve anot kapasitesine etkisini incelemek ve uygun döndürme hızını belirlemektir. Materyal metot kısmında açıklandığı gibi her bir kaplama 400 °C'de 2 saat süre ile kalsine edilerek SnO₂-ÇDKNT nanokompozit filmleri üretilmiş ve daha sonra ürünlerin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Öncelikle elde edilen filmlerin döndürme hızına bağlı olarak değişen yüzey morfolojisini incelemek amacıyla FEG-SEM analizi yapılmıştır. Sentezlenen solün 1000 rpm hız ile ÇDKNT kağıt üzerine kaplanmasıyla elde edilen nanokompozit film yüzeyinin farklı bölgelerinden değişen büyütmelemlerle alınan FEG-SEM görüntüleri Şekil 6.52.a-d'de verilmektedir.

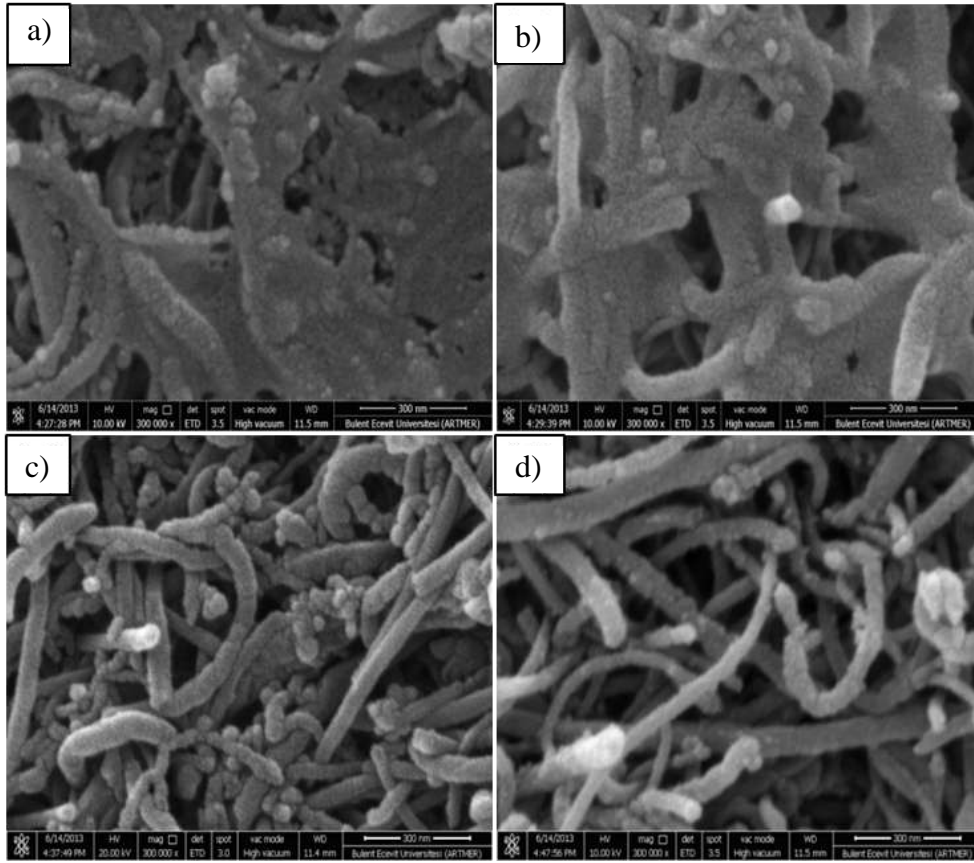


Şekil 6.52. 1000 rpm hız ile kaplanarak hazırlanan SnO_2 -ÇDKNT kağıt nanokompozit film yüzeyinin farklı bölgelerinden farklı büyütmeyle alınan FEG-SEM görüntüleri; a) 1 000 büyütmede genel görüntü, b) 25 000, c) 100 000, ve d) 300 000 büyütme

FEG-SEM görüntüleri incelendiğinde, film yüzeyinin en genel görüntüsünü veren Şekil 6.52.a yüzeydeki filmin oluşturduğu çatlakları açıkça göstermektedir. Şekil 6.52.b, c ve d ise 8-1000-3 numunesinin farklı bölgelerinin farklı morfolojiye sahip olduğunu kanıtlamaktadır. Bu durumun sebebi, özellikle Şekil 6.52.b’de görüldüğü gibi, altlık üzerine kaplanması için damlatılan solün düşük döndürme hızı sebebiyle iyi dağılamamasıdır. Bu bölgeden yüksek büyütme ile alınan görüntü ise kalın bir tabaka üzerinde oluşmuş iri partikülleri göstermektedir (Şekil 6.52.c). En yüksek büyütmede ve en homojen dağılıma sahip bölgeden alınan FEG-SEM görüntüsü ise küçük partiküllerden oluşan daha ince bir film tabakası göstermektedir (Şekil 6.52.d).

Şekil 6.53.a, b, c ve d sırasıyla 1000, 2000, 3000 ve 4000 rpm farklı döndürme hızlarıyla kaplanarak hazırlanan serbest anot numunelerinin yüksek büyütmedeki FEG-SEM görüntülerini vermektedir. SnO_2 kaplı ÇDKNT kağıt filmlerin aynı büyütmedeki bu FEG-SEM görüntüleri karşılaştırıldığında, 1000 rpm hızla

kaplanarak elde edilen numunenin düşük döndürme hızı sebebiyle homojen olmayan ve aglomerasyona uğramış bir yapı ortaya koyduğu görülmektedir (Şekil 6.53.a). 2000 rpm döndürme hızı ile hazırlanan anot numunesi yüzeyinde daha homojen bir kaplama olsa da aglomerasyona uğramış oldukça kalın bir film tabakası gözlenmiştir (Şekil 6.53.b). 3000 rpm döndürme hızı ile kaplanarak hazırlanan SnO₂-ÇDKNT film numunesinin FEG-SEM görüntüsünde ise film yüzeyi nanoboyutlu SnO₂ partiküllerden oluşan homojen dağılımlı çok ince bir tabaka ile kaplıdır ve aglomerasyon gözlenmemiştir (Şekil 6.53.c). Benzer şekilde, en yüksek döndürme hızına sahip 8-4000-3 numunesi de homojen ve çok ince SnO₂ tabakasına sahiptir (Şekil 6.53.d).

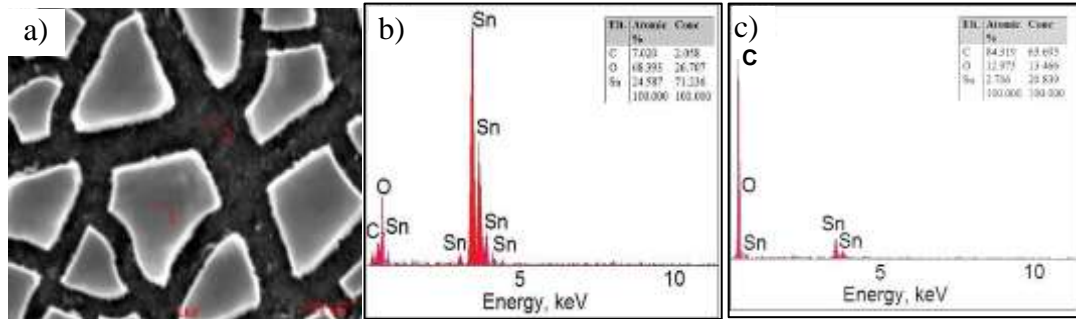


Şekil 6.53. a) 1000, b) 2000, c) 3000 ve d) 4000 rpm döndürme hızı ile kaplanan SnO₂-ÇDKNT kağıt nanokompozit filmlerin aynı büyütmeye alınmış FEG-SEM görüntüleri

FEG-SEM görüntülerinden anlaşıldığı gibi, yüksek döndürme hızlarında gerçekleştirilen SnO₂ kaplamaları kağıt altlıklar üzerine çok ince ve homojen bir şekilde dağılmaktadır. Döndürme hızı arttıkça yüzeyde büyüyen SnO₂ tabakası incelmekte ve aglomerasyon gözlenmemektedir. Ayrıca bu durum, yüzeyde birikme

ve çatlak oluşumunun önüne geçmektedir. Döndürme hızının azalmasıyla film yüzeyinde SnO₂ konsantrasyonu artmakta ve dolayısıyla aglomerasyon ve kabalaşmış SnO₂ tabakası gözlenmektedir. Yüzeydeki SnO₂ aşırısı sebebiyle de mezoporöz yapı zarar görmektedir.

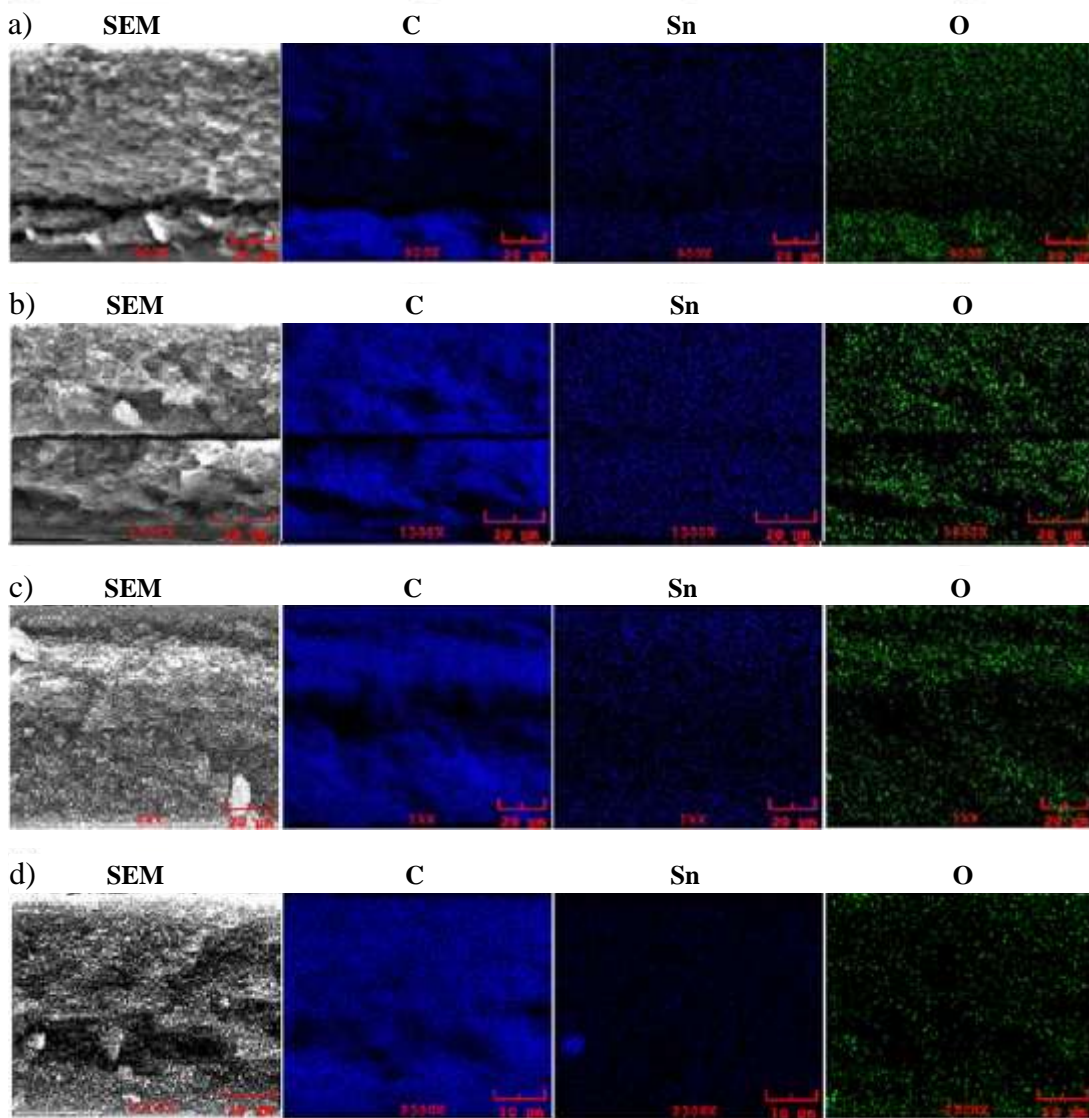
1000 rpm hız ile kaplanarak hazırlanan SnO₂-ÇDKNT nanokompozit filminin EDS analizleri bu metotla sentezlenen film yapısında klorür iyonu olup olmadığını göstermek amacıyla uygulanmıştır. Şekil 6.54.a 1000 rpm numunesinin SEM görüntüsünü, Şekil 6.54.b ve c ise 1 ve 2 kodlarıyla gösterilen morfolojisi farklı bölgelerden alınan EDS analizlerini göstermektedir. EDS analizinde KNT'lerin içerisine nüfuz eden veya yüzeyde bulunan elementlerin atomik yüzdelerinden kalay oksit türlerin oluşumu da tartışılabilmektedir. EDS spektrumları incelendiğinde yığın bölge dahil olmak üzere homojen olmayan film yüzeyinde klorür iyonuna rastlanmamıştır [236]. FEG-SEM görüntüleri (Şekil 6.53) ve EDS analizlerine (Şekil 6.54) göre, kalay dioksit bazlı partiküller ve ÇDKNT içeren filmlerin hibrit nanokompozit bir yapı oluşturduğu sonucuna varılabilir.



Şekil 6.54. 1000 rpm hızla kaplanan SnO₂-ÇDKNT kompozit filminin a) SEM görüntüsü, b) 1 nolu bölgesinden ve c) 2 nolu bölgesinden EDS analizi

EDS sonuçlarında Sn ve O varlığı görülmüş olsa da özellikle 3000 ve 4000 rpm numunelerinin FEG-SEM görüntülerinde kalay dioksit ait tanecikler net görülememektedir. Kalay dioksit partiküllerinin ÇDKNT kağıt içerisine ne kadar nüfuz ettiğini anlamak ve uygun döndürme hızını belirlemek amacıyla 1000, 2000, 3000 ve 4000 rpm hızda hazırlanan anot numunelerinde yapılan EDS ile elementel haritalama sonuçları Şekil 6.55.a-d'de verilmiştir. 1000 rpm hızla kaplanan 8-1000-3 numunesinin kesitinden alınan SEM görüntüsü, C, Sn ve O haritalarıyla beraber Şekil 6.55.a'da görülmektedir. Sonuçlar incelendiğinde, Sn, O ve C dağılımının

düzenli olduğu fakat sadece filmin en üst yüzeyinde Sn ve C sinyal yoğunluğunda farklılık olduğu gözlenmiştir. Düşük döndürme hızından dolayı film yüzeyinde Sn miktarının daha yoğun olduğu ve C sinyalinin gözden kaybolarak daha çok kaplamanın alt kısımlarında yoğunlaştığı açık bir şekilde görülmektedir. Dolayısıyla, 1000 rpm döndürme hızı yüzeydeki kalay konsantrasyonunu artırarak homojenliği bozmaktadır.

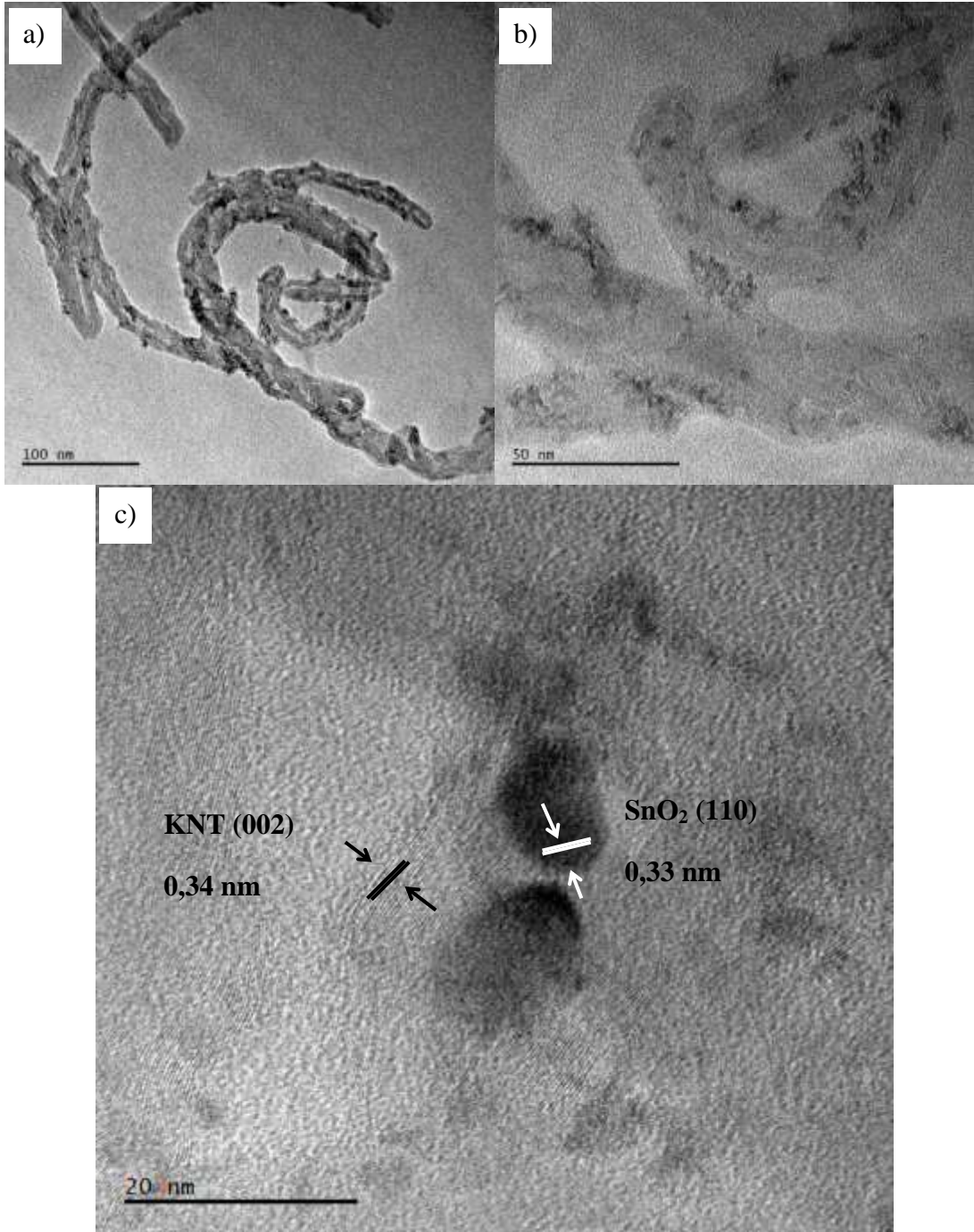


Şekil 6.55. a) 8-1000-3, b) 8-2000-3, c) 8-3000-3 ve d) 8-4000-3 anot numuneleri için SnO₂-ÇDKNT nanokompozit filmlerin kesitinden alınan SEM görüntüsü ve C, Sn, O element haritaları

2000 rpm hız ile kaplanan 8-2000-3 SnO₂-ÇDKNT nanokompozit filmlerin elementel haritalamasında (Şekil 6.55.b) ise daha düzenli ve homojen bir dağılım gözlenmektedir. 8-1000-3 ile 8-2000-3 film numunesi karşılaştırıldığında, 8-2000-3

numunesi için (Şekil 6.55.b) ÇDKNT kağıt içerisine kalayın daha iyi nüfuz ettiği görülmektedir. 3000 rpm hız ile kaplanan 8-3000-3 SnO₂-ÇDKNT nanokompozit filmlerin element haritası Şekil 6.55.c'de verilmektedir. 8-3000-3 numunesi için de homojen bir C, Sn ve O dağılımı ortaya çıkmıştır. Fakat daha yüksek kaplama hızı sebebiyle kalay içeriğinde azalma olduğu açıkça görülebilmektedir. 4000 rpm döndürme hızı ile kaplanan 8-4000-3 nanokompozit filmin element haritası (Şekil 6.55.d) element haritaları içinde en az kalay ve en fazla karbon içeriğine sahiptir. Sn ve O içeriği bu numune haritasında oldukça azalma göstermiştir. Sonuç olarak, 8-1000-3 numunesi hariç tüm numunelerde homojen bir şekilde Sn, C ve O dağılımı gözlenmiştir. Döndürme hızının artmasıyla kağıtlardaki kalay içeriği azalmıştır. Döndürme hızı düştüğünde ise FEG-SEM görüntüleriyle uyumlu şekilde kalay konsantrasyonu film yüzeyinde artış göstermiştir. Aynı zamanda, daha düşük döndürme hızına rağmen kağıt altlığın tamamen sol ile kaplanmış olduğu da görülmektedir.

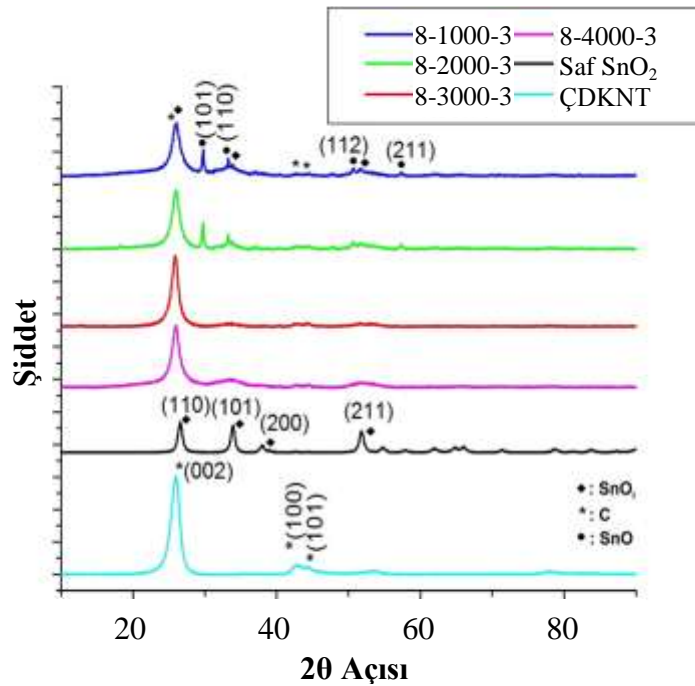
ÇDKNT yüzeyindeki SnO₂ dağılımı ve morfolojisini daha iyi anlamak amacıyla, hazırlanan SnO₂-ÇDKNT nanokompozit film geçirimli elektron mikroskobu (TEM) kullanılarak da incelenmiştir. Bunun için, KNT kağıt üzerinden kırılarak alınan küçük bir parça numune tutucuya yerleştirilmiştir. Yüzeyi kısmen veya tamamen kaplanmış 8-3000-3 numunesine ait düşük ve yüksek büyütmedeki TEM görüntüleri sırasıyla Şekil 6.56.a ve b'de gösterilmektedir. TEM görüntülerinden anlaşıldığı gibi SnO₂ nanopartikülleri KNT demeti üzerinde iyi bir dağılma göstermiştir. SnO₂ partikül boyutu genel itibariyle 5 nm civarı ve altı bir çapa sahip görülmektedir. KNT yüzeyine tutunmuş SnO₂ partikülleri karbon nanotüp yüzeyinde çok ince taneler halinde birikmiştir. Kaplanan SnO₂ yapısının hesaplanan tane boyutlarını kanıtlayacak biçimde çok küçük tane boyutuna sahip olduğu TEM görüntülerinden görülmektedir. KNT ve SnO₂'e ait hizalanmış kafes saçakları (lattice fringes) da Şekil 6.56.c'de görülebilir. ÇDKNT'ün (002) düzlemine ve kasiteritin (110) düzlemine ait düzlemler arası mesafesi sırasıyla 0,34 nm ve 0,33 nm olarak bulunmuştur [111,226].



Şekil 6.56. 8-3000-3 SnO₂-ÇDKNT nanokompozit film numunesinin a) düşük ve b) büyük büyütmede TEM fotoğrafı c) yüksek büyütmedeki TEM fotoğrafı ve örgü saçaklar

SnO₂-ÇDKNT nanokompozit filmlerin kristal yapısını incelemek amacıyla XRD analizi uygulanmıştır. Saf ÇDKNT, katkısız SnO₂, 1000, 2000, 3000 ve 4000 rpm hızla kaplanarak hazırlanan SnO₂-ÇDKNT kağıt nanokompozit filmlerin difraksiyon pikleri Şekil 6.57’de verilmektedir. 8-1000-3, 8-2000-3, 8-3000-3, 8-4000-3 SnO₂-ÇDKNT kompozit numuneleri için yaklaşık $2\theta \approx 26^\circ$ da gözlenen en güçlü pik hem

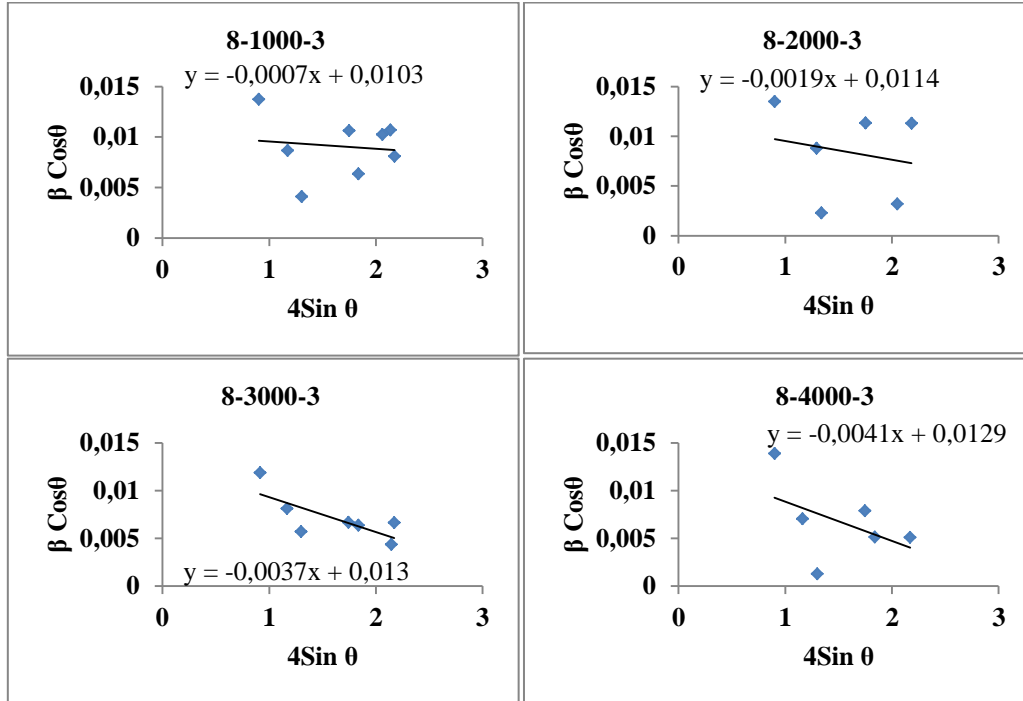
SnO₂ hem de karbona ait olup SnO₂ (110) düzlemi ile ÇDKNT (002) düzlemlerine ait piklerin birbiriyle örtüşmesinden kaynaklanmaktadır [226]. Diğer ÇDKNT (JCPDS, 00-026-1080) ana pikleri $2\theta = 42,86^\circ$ ve $44,48^\circ$ 'de gözlenen (100) ve (101) düzlemlerine ait zayıf piklerdir [111]. Saf SnO₂'e ait bütün difraksiyon pikleri ise kasiterit kristal yapısına sahip SnO₂ (JCPDS,00-041-1445) düzlemleriyle uyumludur [226]. Yalnızca 8-1000-3 ve 8-2000-3 numuneleri için SnO₂ ve C difraksiyon piklerinin yanı sıra SnO pikleri de gözlenmiştir. Kalay monoksitine ait olan bu pikler fonksiyonelleştirilmiş ÇDKNT'lerin oksijensiz ortamda kalsinasyonu sırasında oluşturduğu indirgen türlerin kalayı indirgemesi ve film yüzeyindeki yoğun kaplama tabakası sebebiyle açıklanabilir. SnO e ait ana pikler (JCPDS, 01-078-1913) romarchite kristal yapısıyla uyum göstermiştir ve yaklaşık $2\theta = 29,8^\circ$ ve $33,2^\circ$ 'de görülen pikler sırasıyla (101) ve (110) düzlemlerine aittir [237]. XRD diyagramlarından görüldüğü gibi 8-3000-3 ve 8-4000-3 numunelerinde SnO pikleri görülmemiştir.



Şekil 6.57. Saf ÇDKNT, katkısız SnO₂ ve 1000, 2000, 3000, 4000 rpm hızla kaplanarak hazırlanan SnO₂-ÇDKNT kağıt nanokompozit film numunelerinin XRD analizi

SnO₂-ÇDKNT nanokompozit film serbest anotların XRD verilerinden faydalanarak tane boyutu ve kafes distorsiyon analizleri Williamson-Hall metodu ile yapılmış ve elde edilen grafikler Şekil 6.58'de verilmiştir. Bu W-H grafiklerinden yararlanılarak

hesaplanan tane boyutu ve kafes distorsiyon değerlerinin yanı sıra XRD verilerinden hesaplanan kafes parametre ve hacimleri Tablo 6.10'da görülmektedir.



Şekil 6.58. Farklı döndürme hızları ile kaplanan SnO₂-ÇDKNT nanokompozit film anotların Williamson-Hall grafikleri

SnO₂-ÇDKNT nanokompozit film anotlara ait değerlerin yanı sıra aynı kalay miktarına sahip ve aynı sıcaklıkta kalsine edilen katkısız SnO₂ tozunun da tane boyutu, kafes distorsiyonu ve geometrik parametreleri de verilmiştir (Tablo 6.10). Tane boyutu değerleri karşılaştırıldığında döndürme hızı arttıkça daha ince SnO₂ kaplaması elde edilmiş ve tane boyutunda azalma gözlenmiştir. Tane boyutu azalmasıyla da kafes distorsiyonunda artış görülmüştür. Aynı şartlarda sentezlenen SnO₂ toz ile nanokompozit filmler karşılaştırıldığında, KNT ile oluşturulan nanokompozitlerin tane boyutunda azalma görülmesine de kafes distorsiyonunun arttığı görülmüştür. Kafes distorsiyonundaki artış KNT yüzeyindeki film kaplaması inceldikçe artış göstermekte olup fonksiyonelleşmiş KNT ile SnO₂'in iyi bağ kurmasından ileri gelmektedir. Bu sayede, SnO₂-ÇDKNT nanokompozit kristal kafesindeki artan distorsiyon Li iyonunun şarj-deşarjı esnasında KNT'lere aktarılabilir SnO₂ kristallerinin hacimsel genişlemesi bastırılmış olmaktadır.

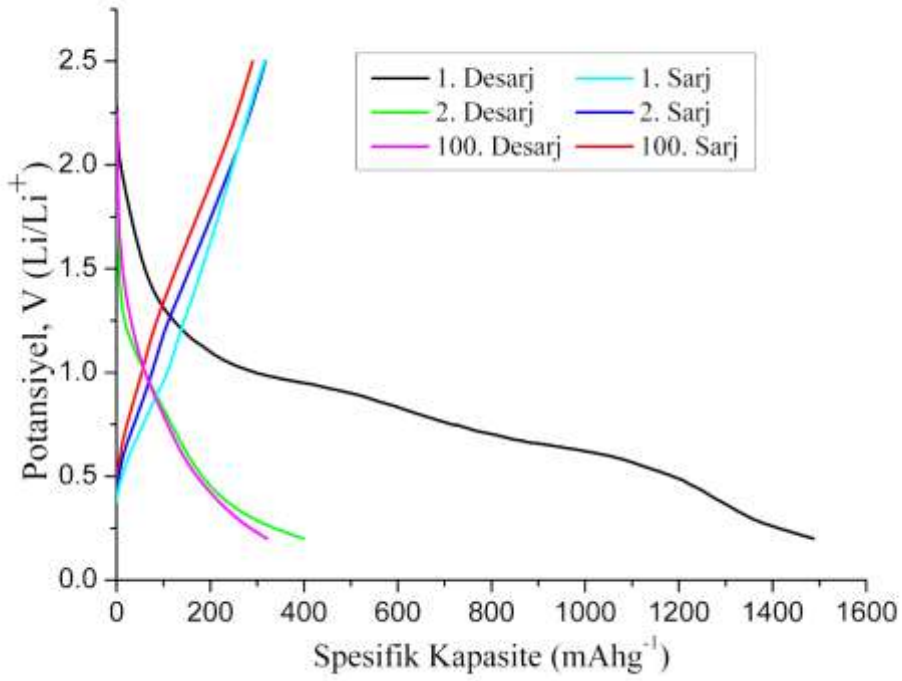
Tablo 6.10. Farklı döndürme hızı ile kaplanarak hazırlanan SnO₂-ÇDKNT nanokompozit film numunelerinin tane boyutu, kafes distorsiyonu ve geometrik parametreleri

Numune adı	D, nm	ϵ	Kafes parametresi, Å		Kafes hacmi, Å ³
			a	c	
8-1000-3	13,5	0,0007	4,7272	3,1880	71,5615
8-2000-3	12,18	0,0019	4,7569	3,1356	70,9555
8-3000-3	10,68	0,0037	4,7491	3,1810	71,7443
8-4000-3	10,72	0,0041	4,7530	3,1851	71,9572
400-8	7,71	0,0030	4,7215	3,2057	71,4661

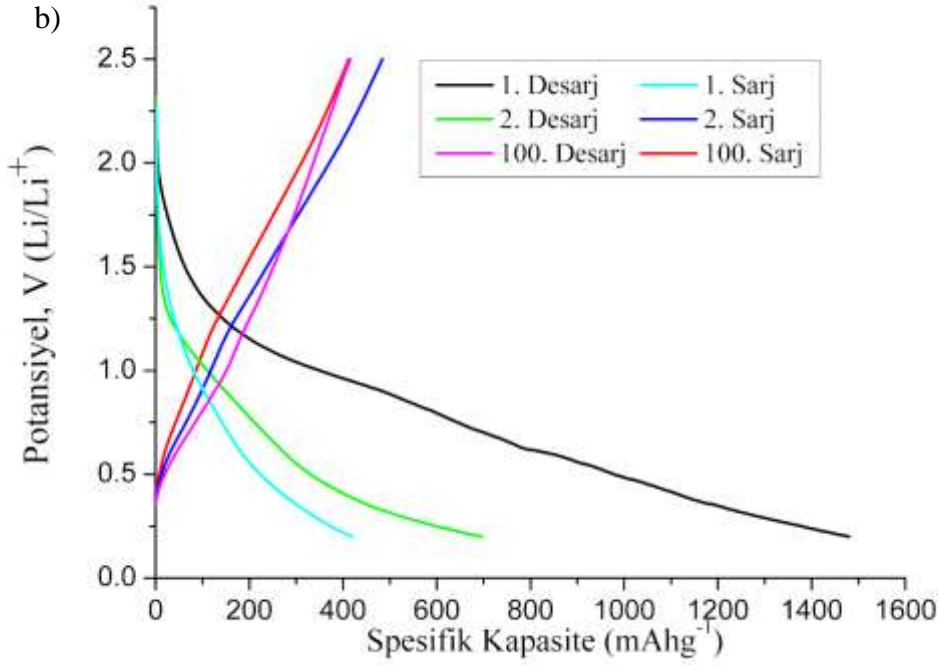
XRD analizi sonuçları SnO₂ ile ÇDKNT nanokompozit film bileşimini ortaya koymuştur. ÇDKNT'ler Li-iyon pillerde elektrot dağılımını önlemek amacıyla tampon tabakası gibi davranacağından iki fazlı hibrit nanokompozit yapının elektrot uygulamaları için faydalı olduğu umulmaktadır.

Üretilen 8-1000-3, 8-2000-3, 8-3000-3 ve 8-4000-3 serbest anotların elektrokimyasal testleri sabit deşarj akımında 0,2 ve 2,5 V aralığında Li⁺/Li elektrota karşı gerçekleştirildiğinde Şekil 6.59'daki galvanostatik şarj-deşarj eğrileri elde edilmektedir. Şekil 6.59.a, b, c ve d'de görüldüğü gibi, ilk çevrimlerde elde edilen spesifik deşarj kapasiteleri sırasıyla 8-1000-3, 8-2000-3, 8-3000-3 ve 8-4000-3 serbest anot numuneleri için 1487, 1480, 1491 ve 1479 mAhg⁻¹ olarak bulunmuştur. 8-1000-3 anot yüzeyindeki SnO₂ kaplamasında meydana gelen strese ve hacimsel genişlemeye sebep olan yüzeydeki çatlaklar sebebiyle Şekil 6.59.a'daki galvanostatik şarj-deşarj eğrileri 1. ve 2. deşarj arasında maksimum tersinmez kapasite göstermiştir. 8-2000-3 ve 8-3000-3 anotları (Şekil 6.59.b ve c), 8-1000-3 ve 8-4000-3 (Şekil 6.59.a ve d) anotlarından daha düşük tersinmez kapasite göstermiştir. Her bir numuneye ait galvanostatik şarj-deşarj eğrileri ilk lityum girişi sırasında potansiyelde hızlı bir düşüş gösterdikten sonra bir plato oluşturmuş ve ardından düşüğe devam etmiştir. 1 V üzerinde oluşan bu plato SnO₂ anodundan Li₂O fazının oluşum reaksiyonu sebebiyledir. 0,6-0,8 V bölgesinde SEI oluşumu ile alakalı ikinci bir plato ve düşük potansiyelde (< 0,5 V) Li_xSn oluşumunu veren üçüncü bir plato meydana gelmektedir [95].

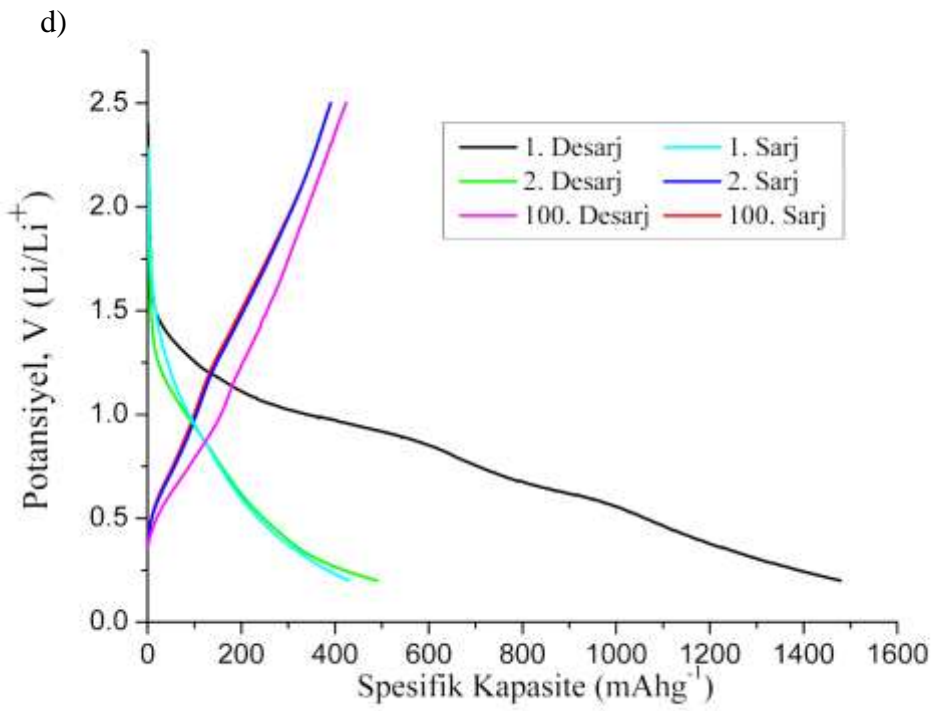
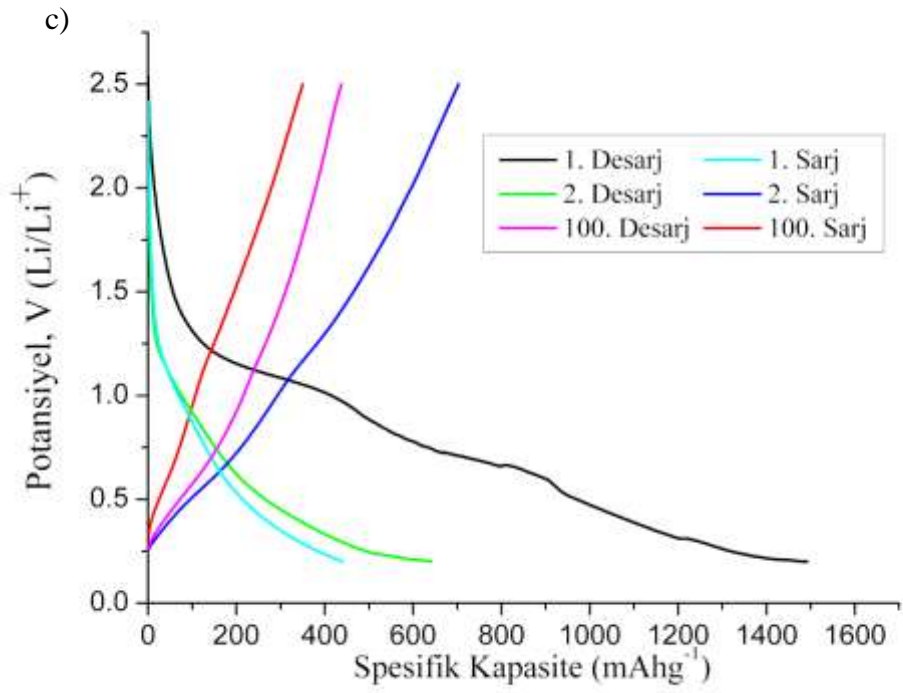
a)



b)

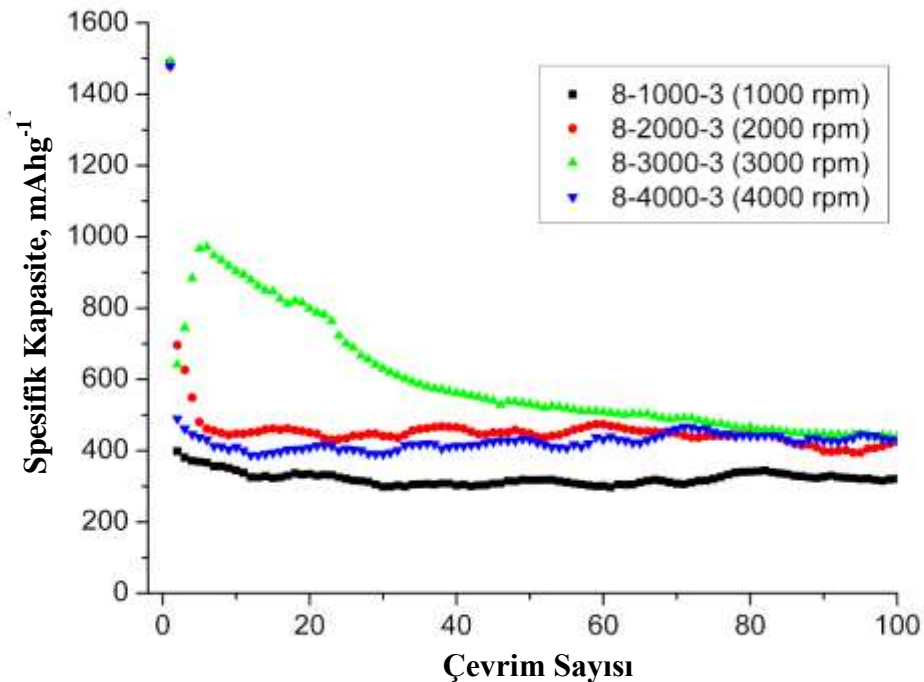


Şekil 6.59. a) 1000, b) 2000, c) 3000 ve d) 4000 rpm hızla kaplanarak hazırlanan SnO₂-ÇDKNT kağıt nanokompozit filmlerin 0,2 ve 2,5 V arasındaki anodik performansları



Şekil 6.59. a) 1000, b) 2000, c) 3000 ve d) 4000 rpm hızla kaplanarak hazırlanan SnO₂-ÇDKNT kağıt nanokompozit filmlerin 0,2 ve 2,5 V arasındaki anodik performansları. (Devamı)

8-1000-3, 8-2000-3, 8-3000-3 ve 8-4000-3 anotları için birinci, ikinci, onuncu ve yüzüncü çevrime ait deşarj kapasiteleri ve kapasite korunumu Tablo 6.11'de gösterilmiştir. Tablodaki değerlerden birinci ve ikinci deşarj prosesleri arasındaki kapasite kaybı görülmektedir. Ayrıca, Şekil 6.60'da 1000, 2000, 3000 ve 4000 rpm döndürme hızlarıyla kaplanarak hazırlanan serbest SnO₂-ÇDKNT nanokompozit film anotların deşarj kapasiteleri karşılaştırılmıştır. 8-3000-3 numunesi için kapasite korunumu 100 çevrim sonunda diğer numunelere nazaran daha fazladır ve minimum kapasite 8-1000-3 numunesinden elde edilmiştir. 100 çevrim sonunda 8-3000-3 numunesinin kapasitesi 438 mAhg⁻¹ iken 8-1000-3 numunesinin kapasitesi 321 mAhg⁻¹ civarındadır (Şekil 6.60 ve Tablo 6.11). 8-1000-3 anodun ilk deşarj kapasitesi 8-2000-3 ve 8-4000-3 elektrotlarından fazla olmasına rağmen yoğun SnO₂ tabakasının pulverizasyona uğraması sebebiyle birinci ve ikinci kapasite arasında çok hızlı bir düşüş görülmüş, fakat ikinci çevrimden sonra kapasite kararlı hale gelmiştir. İlk çevrimden yani tersinmez reaksiyondan sonra anot numuneleri kapasite kaybına uğramamıştır. SnO₂ gruplarıyla içten bağlanan fonksiyonelleştirilmiş ÇDKNT'lerin tamponlayıcı özelliği sayesinde kapasite kaybı azalmaktadır [234].

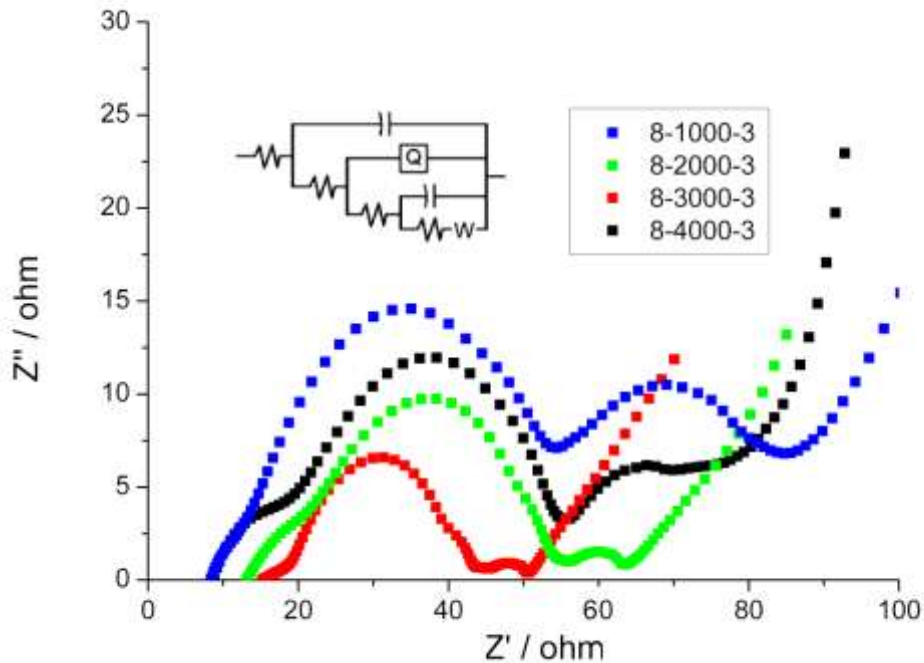


Şekil 6.60. 1000, 2000, 3000, 4000 rpm hızla kaplanarak hazırlanan SnO₂-ÇDKNT kağıt nanokompozit film anotlarının elektrokimyasal deşarj performansları

Tablo 6.11. Serbest SnO₂-ÇDKNT kağıt nanokompozit anotların deşarj kapasitelerinin karşılaştırılması

Numune Adı	Spesifik Deşarj Kapasitesi (mAhg ⁻¹)				Kapasite Korunumu (%)		Tersinir Kapasite Korunumu (%)
	1. Çevrim	2. Çevrim	10. Çevrim	100. Çevrim	10. Çevrim	100. Çevrim	
8-1000-3	1487	398	345	321	23	21	80
8-2000-3	1480	695	447	424	30	28	61
8-3000-3	1491	640	904	441	60	30	68
8-4000-3	1479	490	410	431	27	29	88

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri Gamry cihazı ile alternatif akımda 10 mV şiddet ve 1000 kHz-0,01 Hz frekans aralığında SnO₂-ÇDKNT elektrotun elektronik iletkenliğini doğrulamak amacıyla uygulanmıştır. Farklı döndürme hızı ile kaplanarak üretilen film anotların 100 çevrim sonundaki şarj transfer direncini incelemek için SnO₂-ÇDKNT anotlarından elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 6.61'de görülmektedir. Verilen eşdeğer devre modeli (Şekil 6.61) ise empedans spektrasını analiz etmek için kullanılmış olup bütün ölçümler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

Şekil 6.61. Farklı döndürme hızları ile kaplanarak hazırlanan SnO₂-ÇDKNT nanokompozit elektrotların 100 çevrim sonundaki Nyquist eğrileri ve eşdeğer devre modeli

Şekilden de görüldüğü gibi Nyquist eğrilerinin sıfır noktasından başlamaması R_s elektrolit direnci ile alakalıdır. Empedans eğrilerinde görülen iki yarıdaire ise iki farklı tabakadan oluşan ve SnO_2 ile kısmen kaplanmış ÇDKNT- SnO_2 hibrit film oluşumunu göstermektedir. Düşük frekans bölgesindeki eğimli eğri ise kütle transferini gösteren Warburg empedansı (W) olup Li iyonları ile SnO_2 partikülleri arasındaki difüzyon ile ilgilidir [200]. SnO_2 -ÇDKNT anot numuneleri için alınan empedans spektrumlarına ait yarıdairesel eğrilerin çapı ile yukarıda verilen devre uyarlandıktan sonra elde edilen eşdeğer devre parametreleri Tablo 6.12’de görülmektedir. 100 çevrim şarj-deşarj testinden sonra alınan elektrokimyasal empedans spektrumlarında en düşük şarj transfer direncini 8-3000-3 SnO_2 -ÇDKNT nanokompozit anot ($R_{ct} = 6,18 \Omega$) göstermiştir (Şekil 6.61 ve Tablo 6.12). Okside edilen ÇDKNT’ler tarafından oluşturulan 3 boyutlu ağ yapıları SnO_2 aktif materyalleri için bağlantı alanlarını arttırmakta ve etkili bir şekilde yük direncini düşürmektedir [235]. Bu sayede, ince tabaka SnO_2 kaplamasına sahip mezoporöz yapılı 8-3000-3 anodun elektriksel iletkenliği daha iyi korunmuştur. ÇDKNT yüzeyindeki Sn partiküllerinin iyi dağılım göstermesi aglomerasyonu önlemekte ve ÇDKNT’lerin sınırlı aktif yüzey alanlarında küçük boyutta partiküllerin oluşumu 100 çevrimden sonra SnO_2 -ÇDKNT anot numunelerinin yüksek elektriksel iletkenlik göstermesini sağlamaktadır [95]. Ayrıca, elde edilen elektriksel iletkenlik sonuçları SnO_2 -ÇDKNT elektrotların elektrokimyasal performansı ile doğru orantılı sonuçlar göstermiştir.

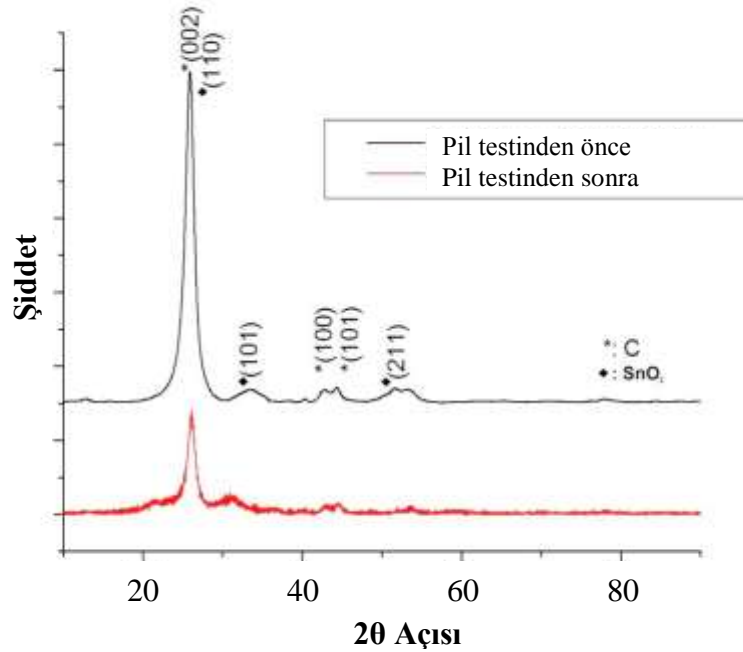
Tablo 6.12. SnO_2 -ÇDKNT nanokompozit anotların 100 çevrim sonrası Nyquist eğrilerine $R(C(R(Q(R(C(RW))))))$ devresi uygulanarak hesaplanan empedans parametreleri

Anot numunesi	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)
8-1000-3	7,15	20,52
8-2000-3	10,72	9,21
8-3000-3	11,54	6,18
8-4000-3	7,02	12,83

Sonuç olarak, SnO_2 -ÇDKNT nanokompozit film anotlar diğer birçok ticari grafit elektrota göre üstün kapasite korunumu sağlamıştır [147]. Lityum iyon pillerde kullanılan serbest anotlardan 8-3000-3 anot numunesi yapılan çalışmalar ve elektrokimyasal testler sonucunda daha iyi sonuçlar vermiştir. Bu numuneye ait ince

SnO₂ tabakası ve mezoporöz yapı ÇDKNT'lerin tampon desteği sayesinde daha yüksek kapasite ve uzun çevrim ömrü elde edilmesinde etkili olmuştur.

En iyi değerlerin elde edildiği 8-3000-3 anot ile basılan CR2016 pili 100 şarj-deşarj çevriminden sonra sökülerek serbest SnO₂-ÇDKNT nanokompozit anot filmi incelenmiştir. Alkol ile temizlenip kurutulmuş 8-3000-3 anodun yapısal değişimi ve yüzey morfolojisini incelemek amacıyla sırasıyla XRD ve SEM analizi yapılmıştır. 100 çevrimlik elektrokimyasal testten önce ve sonraki XRD datasının karşılaştırması Şekil 6.62'de verilmiştir.



Şekil 6.62. 3000 rpm hızla kaplanarak hazırlanan 8-3000-3 serbest film anodun 100 çevrim elektrokimyasal şarj-deşarj testinden önce ve sonraki XRD analizi

Şekil 6.62'de görüldüğü gibi 100 çevrimden sonra alınan XRD difraktogramında 8-3000-3 numunesinin pik yoğunluğu oldukça düşüş göstermiştir ve bu durum yapının kristalinitesinin azaldığını göster ortaya koymaktadır. Kristal indeksi, I_{max}/β , XRD datalarından faydalanarak numunelerin kristallenme derecesini vermektedir. Burada, I_{max} pikin maksimum şiddetini ve β FWHM değerini göstermektedir. Hesaplanan kristal indeksi 2θ , d_{hkl} ve distorsiyon (ϵ) ile beraber Tablo 6.13'de verilmektedir. d_{hkl} (hkl) Miller indisleriyle gösterilen ve birbirine komşu olan düzlemler arasındaki mesafedir. Tablo 6.13'de verilen ve 100 çevrimlik elektrokimyasal test uygulanan

serbest anot için hesaplanan kristal indeksi bu numunenin kristalinitesinin düştüğünü göstermektedir.

Tablo 6.13. 3000 rpm hızla kaplanarak hazırlanan serbest SnO₂-ÇDKNT nanokompozit anot filminin 100 çevrim test öncesi ve sonrası yapılan XRD analizinden (002) C düzlemi için elde edilen geometrik parametreler

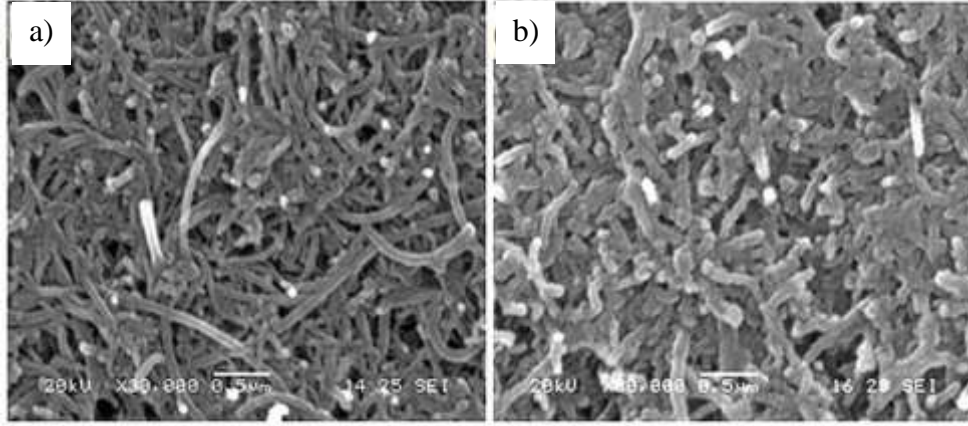
8-3000-3 numunesi	2θ	d_{hkl}	Distorsiyon	Kristal indeksi
Test öncesi	25,940	3,4321	0,01483	3192
Test sonrası	26,119	3,4089	0,01424	925

Kristal boyutu ve kafes distorsiyonu Bragg açısını (2θ) farklı şekillerde etkilemektedir. Bu iki parametre pik genişliğini ve şiddetini arttırmaktadır. Buna bağlı olarak da 2θ pik pozisyonunda kaymalar meydana gelir [190]. 8-3000-3 serbest SnO₂-ÇDKNT nanokompozit anot numunesinin C (002) düzlemine ait XRD parametrelerine bakıldığında 2θ açısının test sonrası numune için sağa kaydığı ve d mesafesinin sola kaydığı görülmektedir (Tablo 6.13).

Bunun dışında, Stokes-Wilson eşitliği ($\epsilon_{\text{distorsiyon}} = \beta / 4 \tan\theta$) ile distorsiyon hesaplanmış ve test öncesi ve sonrası numuneleri için önemli bir değişiklik görülmemiştir. Fakat Tablo 6.13'deki diğer verilere (2θ ve d_{hkl}) bakıldığında elektrokimyasal test az da olsa kafes distorsiyonuna sebep olmuştur. Sonuç olarak görülmektedir ki mekanik parçalanmanın önüne geçmek için kullanılan ÇDKNT'ler destek materyal görevini başarılı bir şekilde gerçekleştirmiştir. ÇDKNT'ler kafes distorsiyonunu uzaklaştırarak yapıdaki stresi hafifletmiştir. Böylece anot kapasitesindeki kapasite kaybını da önleyebilmiştir.

Ayrıca, SEM ile de yüzey morfolojisi ve elektrot ömrü hakkında bilgi edinilmiştir. 100 çevrim elektrokimyasal test öncesi ve sonrasında 3000 rpm hız ile kaplanan numunenin SEM görüntüleri Şekil 6.63'de verilmiştir. Şekil 6.63.a 8-3000-3 anodun CR2016 pili basılmadan önceki SEM görüntüsü olup homojen ve ince SnO₂ tabakası ile kaplı olduğu görülmektedir. Şekil 6.63.b ise 100 çevrim sonrası 8-3000-3 anoduna ait SEM görüntüsünü göstermektedir. Şekilde görüldüğü gibi Li iyonlarının alışımlanması ve oluşan SEI tabakası yüzünden KNT duvarlarının etrafında hafif bir

kalınlaşma ve hacimsel genişleme meydana gelmiştir. Fakat anot yapısı herhangi bir bozulma veya kırılmaya maruz kalmamıştır.



Şekil 6.63. 3000 rpm hızla kaplanarak hazırlanan anot filminin a) elektrokimyasal test öncesi, b) 100 çevrim şarj-deşarj sonrası aynı büyütmede alınan SEM görüntüleri

Yapılan çalışmalar ÇDKNT ile takviye edilen SnO_2 anot materyallerinin sol-jel yöntemiyle üretimi için faydalı çıktılar vermiştir. Bu çalışmada, SnO_2 anot yapısında Li interkalasyonu sırasında yaklaşık % 300 oranında oluşan hacim artışı sebebiyle meydana gelen mekanik parçalanma ve ardından oluşan dağılmanın önüne geçmek hedeflenmiştir. Bu amaca uygun olarak elektrot kusurunu önlemek için mekanik destek olarak ÇDKNT kağıt kullanılmıştır.

SnO_2 -ÇDKNT anotlardan elde edilen kararlı çevrim kabiliyeti ve yüksek tersinir kapasite korunumu 4 sebebe dayandırılmaktadır. Birincisi; KNT'ler serbest Li^+ ile SnO_2 ya da Sn arasında mükemmel elektron kontağı sağlayarak kompozitlerin elektriksel iletkenliğini genişletmektedir. İkincisi; KNT duvarlarındaki kusurlar (çukurlar, gözenekler, açılan uçlar) grafit tabakasında birçok boşluk ve geçit oluşumuna sebep olmaktadır. Üçüncüsü, genişletilmiş içi boş tüp yapısı yüksek verimli SnO_2 hapsedmede kullanışlı olmaktadır. Dördüncüsü ise SnO_2 yapısında meydana gelen büyük hacim genişlemesini KNT'lerin kompakt ve kalın duvarları kendi üzerine almaktadır. Bütün bunlara bağlı olarak, şarj-deşarj çevrimleri sırasında kalay agregasyonu yüzünden oluşan geniş iç strese karşı elektrot pulverizasyonunu önleyerek mükemmel çevrim devamlılığı sağlamaktadır [226].

BÖLÜM 7. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

7.1. Genel Sonuçlar

Bu tez çalışması kapsamında, Li-iyon pillerde anot olarak kullanılmak üzere SnO₂ esaslı elektrot malzemelerinin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Tez çalışması, sol-jel yöntemiyle SnO₂ toz ve SnO₂-ÇDKNT nanokompozit toz üretimi ile ÇDKNT kağıt altlıklar üzerine döndürerek kaplama yoluyla hazırlanan ve serbest anot olarak kullanılan SnO₂-ÇDKNT nanokompozit film üretimi aşamalarından oluşmaktadır.

Öncelikle klorür iyonu giderilerek sol-jel yöntemiyle sentezlenen sollardan üretilen SnO₂ tozların yapısal ve morfolojik karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. XRD ile yapılan analizlerde kasiterit yapısında SnO₂ üretiminin sağlandığı ve SEM analizi ile çok küçük tane boyutuna sahip nanopartiküllerin elde edildiği görülmüştür. Farklı sol konsantrasyonlarıyla hazırlanan sollardan farklı sıcaklıklarda kalsine edilerek sentezlenen SnO₂ nanopartiküllerinin tane boyutları kalsinasyon sıcaklığı ve sol konsantrasyonu azaldıkça küçülmüştür. W-H gerilme analizi sonuçları ise kafes gerilmesinin tane boyutu ile ters orantılı olarak değiştiğini göstermiştir. Üretilen toz numunelerinin anot olarak kullanılması için belli oranlarda PVDF ve grafit katılarak SnO₂ anot aktif maddelerinden çamur hazırlanmış ve alüminyum folyo üzerine sıvanmıştır. Yapılan elektrokimyasal testler sonucunda SnO₂ yapısındaki büyük hacimsel genişleme sebebiyle dağılan anotlar ilk 10 çevrimde tamamen tükenmiştir.

Bunun üzerine, SnO₂ elektrot yapısının dağılmasını önlemek ve Li⁺ şarj-deşarj prosesi esnasında meydana gelen hacimsel genişlemesini KNT'lerin kompakt ve kalın duvarları üzerine aktarmak amacıyla fonksiyonelleştirilmiş ÇDKNT'ler kullanılarak SnO₂-ÇDKNT nanokompozit toz üretimi yapılmıştır. Klorür iyonu giderilerek sol-jel yöntemiyle üretilen SnO₂ başlangıç solü içerisinde KNT:Sn oranı molce 3:1 olacak şekilde, H₂SO₄/HNO₃ (hacimce 3:1) asit karışımında

fonksiyonelleştirilen ÇDKNT'ler ilave edilerek ultrasonikasyonla homojen bir şekilde dağıtılmıştır. Argon atmosferinde farklı sıcaklıklarda kalsine edilen tozların XRD ile yapısal ve FEG-SEM ile morfolojik analizi yapılmıştır. Nanokompozit ürünlerin XRD analizinde karbona ve SnO₂ yapısına ait difraksiyon pikleri gözlenerek iki fazlı hibrit yapıların elde edildiği kanıtlanmıştır. FEG-SEM analizi ise KNT duvarlarının aktif bölgelerinde ve boşluklarında küçük tane boyutlu fakat kalın tabaka halinde SnO₂ biriktiğini ve aglomerasyon sonucu mezoporöz yapının bozulduğunu göstermiştir. SnO₂-ÇDKNT nanokompozit aktif anot maddesine PVDF ve grafit ilave edilerek hazırlanan çamurlar alüminyum folyo üzerine sıvanarak CR2016 Li-iyon pillerde anot olarak kullanılmıştır. Yapılan elektrokimyasal testler sonucunda, SnO₂-ÇDKNT nanokompozit anot ilk deşarjdan sonra çok düşük kapasite değerleri göstererek neredeyse tükenmiştir. Mezoporöz yapının bozulması ve KNT duvarlarının SnO₂ yapısındaki hacimsel genişleme ve mekanik parçalanmayı engelleyememesi SnO₂-ÇDKNT nanokompozit toz üretimi ile hedeflenen amaca ulaşamadığını göstermiştir.

Anot olarak kullanılacak aktif nanokompozit madde için KNT'lerin yük taşıma kapasitesinden yararlanmak isteniyorsa KNT yüzeyine kaplanan SnO₂ kalınlığının kontrollü bir şekilde ayarlanması ve boşluklu yapının muhafaza edilmesi gereklidir. Bunun için yapılması gereken SnO₂-ÇDKNT nanokompozit ince film kaplamalarının üretilmesidir. Sol-jel yöntemiyle SnO₂-ÇDKNT nanokompozit film üretimi için aynı yöntemle üretilen sollar vakum filtrasyon yöntemiyle fonksiyonelleştirilmiş ÇDKNT'lerden üretilen kağıt altlıklar üzerine döndürerek kaplama yöntemiyle kaplanmıştır. Bu şekilde "free-standing" olarak literatüre geçen ve herhangi bir başka destek ve/veya altlığa ihtiyaç duymayan serbest film elektrotların üretimi sağlanmıştır. Üretilen elektrotların herhangi bir altlık kullanılmadan serbest olarak ve esnek bir şekilde üretilmiş olması çok ince, bükülebilir ve hafif pillerin üretilmesi için önemli bir gelişme olarak görülmektedir. ÇDKNT kağıt altlıklar üzerine kaplanan solün konsantrasyonu, kaplama sayısı ve döndürme hızı gibi parametreler incelenerek en uygun sol miktarı (8 mmol), kaplama sayısı (3 kat) ve döndürme hızı (3000 rpm) belirlenmiştir. Üretilen her bir nanokompozit film anodun yapısal, morfolojik ve elektrokimyasal karakterizasyonu yapılmıştır. XRD analizleri sonucunda SnO₂ ve KNT yapısına ait pikler literatürle uyumlu olarak elde edilmiş ve

iki fazlı hibrit yapıların elde edildiği görülmüştür. SEM, AFM ve TEM gibi mikroskopik yöntemlerle SnO₂-ÇDKNT nanokompozit film yüzeylerinin homojenliği, mezoporözitesi, kaplama kalınlığı ve SnO₂ tane boyutları incelenmiştir. Solün kalay miktarı ile kaplama sayısının artması ve döndürme hızının azalmasıyla yüzeye kaplanan SnO₂ tabakasının kalınlığı artmış ve mezoporözite kaybolmaya başlamıştır. Bunun tam tersi durumunda ise arzu edildiği gibi küçük tane boyutlu, çok ince, homojen ve mezoporöz SnO₂ kaplamalar elde edilebilmiştir. HRTEM analizi ise mekanik destek veren ÇDKNT'lerin yüzeyinde çok küçük tanecikler halinde ve ince tabaka şeklinde SnO₂ kaplandığını göstermiş olup Li⁺ şarj-deşarj prosesi için çok avantajlı sonuçlar vermiştir. EDS elementel haritalama ile ÇDKNT kağıt bünyesindeki SnO₂ türlerinin içeriği ve dağılımı incelenmiş olup sadece ÇDKNT yüzeyinin birkaç mikrometre derinliğinde değil kağıt altlığın tamamında SnO₂ kaplamasının var olduğu kanıtlanmıştır. CV, EIS ve elektrokimyasal pil testleri sonucunda; uzun çevrim ömrü, yüksek kapasite korunumu, yüksekdeşarj kapasitesi ve elektronik iletkenlik sağlayan SnO₂-ÇDKNT nanokompozit anot yapısının elde edildiği görülmüştür. En iyi kapasite değerini veren 8-3000-3 anot numunesi ilkdeşarjda 1491 mAhg⁻¹ spesifik kapasite sağlamış olup, 100 çevrim sonunda % 30 kapasite korunumu, % 83 tersinir kapasite korunumu ile 441 mAhg⁻¹ spesifik kapasite değeri göstermiştir. Ayrıca, EIS analizi sonucunda bu numunenin 6,18 Ω gibi çok küçük şarj transfer direnci (R_{ct}) sağladığı görülmüştür. 8-3000-3 anot numunesinin 100 çevrim sonunda mekanik bozunma ve pulverizasyona uğrayıp uğramadığını incelemek amacıyla elektrokimyasal test bitiminde sökülen pilden anot alınıp temizlenerek XRD ve SEM analizi yapılmıştır. XRD analizi sonucunda ana difraksiyon pikleri d mesafesinde az miktarda kaymaya uğrayarak daha küçük şiddetle görülmüştür. SEM analizi sonucunda ise morfolojinin fazla değişmediği ve yapının herhangi bir hasara ve parçalanmaya maruz kalmadığı görülmüştür.

Sonuç olarak, ÇDKNT'lerin SnO₂ yapısında meydana gelen büyük hacimsel genişlemeyi kendi üzerine alarak tampon tabakası görevini başarıyla tamamladığı ve şarj-deşarj çevrimleri sırasında kalay agregasyonu yüzünden oluşan geniş iç strese karşı elektrot pulverizasyonunu önleyerek mükemmel çevrim devamlılığı sağladığı ispatlanmıştır. Bu tez çalışması kapsamında, serbest anot olarak kullanılan SnO₂-ÇDKNT nanokompozit anotlar ÇDKNT kağıt altlıklar üzerine sol-jel döndürerek

kaplama yöntemiyle ilk defa üretilmiştir. Böylelikle literatürde benzerine rastlanmayan bu çalışma ile yüksek spesifik kapasite, uzun çevrim ömrü, yüksek kapasite korunumu gibi verimli sonuçlar elde edilmiştir.

7.2. Öneriler

Şarj-deşarj çevrimi ardından açılan SnO₂-ÇDKNT nanokompozit filmin yapısal ve morfolojik değişiminin yanı sıra kimyasal değişimi de incelenebilir. Raman spektroskopisi kullanılarak elektrokimyasal çevrimler sonrası anotdaki kalayın lityum ile yaptığı alaşımlama ve dealaşımlamanın yapıya etkisi daha ayrıntılı incelenebilir.

SnO₂ yapısına Sb, F gibi elektrokimyasal kapasiteyi arttıran doplamalar yapılarak KNT kağıt üzerine kaplanabilir. Ayrıca lityum iyon pillerde anot olarak kullanılan ZnO gibi diğer yarımetal oksitler ile SnO₂ kompozitlerinin üretimi KNT kağıt üzerinde sağlanarak üçlü nanokompozit yapıların lityum iyon pil kapasitesine katkısı incelenebilir.

Oluşturulan Li-iyon hücrelerin elektrokimyasal testleri oda sıcaklığında yapılmıştır. Testler sıfırın altı sıcaklıklardan +80°C'ye kadar farklı sıcaklıklarda yapıp pilin farklı çalışma koşullarındaki davranışı incelenebilir.

SnO₂ anodun Li⁺ ile şarj-deşarj prosesine daha büyük katkı sağlayabilecek olan grafenin grafitten üretimi yapılarak SnO₂-grafen kompozit yapısı anot malzemesi olarak geliştirilebilir.

Mevcut tezin de bağlı bulunduğu enerji depolama sistemleri üzerine çalışan grup tarafından üretilen verimli katot ve elektrolit malzemeleri ile verimli anot malzemelerinden tam bir hücre oluşturularak elektrokimyasal testler gerçekleştirilebilir. Bu hücreler farklı sayılarda birbirlerine paralel ve seri bağlanarak enerji yoğunluğu özellikleri ve pil yönetimi özellikleri üzerine çalışmalar yapılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] SCROSATI, B., GARCHE, J., Lithium batteries: Status, prospects and future. *J. Power Sources*, 195:2419–2430, 2010.
- [2] AKBULUT, H., AYDIN, AO., ALP, A., ÖZACAR, M., GÜLER, MO., ALAF, M., AYDIN, Y., PARLAK, S., KÖSE, H., DOĞAN, F., Yeni nano yapılı metal oksit esaslı yarı iletken anotlar kullanılarak li iyon pillerin kapasitelerinin geliştirilmesi. TÜBİTAK, Proje No: 109M464, Ekim 2012, SAKARYA.
- [3] WINTER, M., BRODD, RJ., What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? *Chem. Revs.*, 104(10):4245–4269, 2004.
- [4] SHIN, HC., LIU, M., Three dimensional porous copper-tin alloy electrodes for lithium ion batteries. *Adv. Func. Mater.*, 15:582–586, 2005.
- [5] DU, G., ZHONG, C., ZHANG, P., GUO, Z., CHEN, Z., LIU, H., Tin dioxide/carbon nanotube composites with high uniform SnO₂ loading as anode materials for lithium ion batteries. *Electrochim. Acta*, 55:2582–2586, 2010.
- [6] ZHANG, WJ., A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 196:13–24, 2010.
- [7] AN, G., NA, N., ZHANG, X., MIAO, Z., MIAO, S., DING, K., et al., SnO₂/carbon nanotube nanocomposites synthesized in supercritical fluids: highly efficient materials for use as a chemical sensor and as the anode of a lithium-ion battery. *Nanotechnology*, 18:435707-1–435707-12, 2007.
- [8] KÖSE, H., AYDIN, AO., AKBULUT, H., Sol–gel synthesis of nanostructured SnO₂ thin film anodes for Li-ion batteries. *Acta Physica Polonica A*, 121(1):227–229, 2012.
- [9] YANG, Z., WANG, Q., WANG, J., LI, Z., SANG, S., Lithium insertion into the composites of acid-oxidized carbon nanotubes and tin oxide. *Mater. Lett.*, 61:3103–3105, 2007.

- [10] D'SOUZA, L., RICHARDS, R., Synthesis, properties, and applications of oxide nanomaterials. Rodríguez JA., Fernández-García M. (eds); JohnWiley & Sons: New Jersey, Chapter 3, pp. 94-98, 2007.
- [11] KLEIN, LC., Nanomaterials synthesis, properties and applications. Edelstein AS, Cammarata RC (eds); IOP Publishing Ltd: Bristol, Chapter 7, pp. 147-162, 1996.
- [12] AYDIN, AO., SEVİNÇ, V., ŞENGİL, İA., Temel kimya, Değişim yayınları: İstanbul, s. 291, 2010.
- [13] LINDEN, D., Handbook of batteries. Linden D, Reddy TB (eds); McGraw-Hill: New York, Chapter 1-3, 2002.
- [14] KUMAR, RV. SARAKONSRI, T., High energy density lithium batteries materials, engineering, applications. Aifantis KE, Hackney SA, Kumar RV (eds); Wiley: Weinheim, pp. 1-25, 2010.
- [15] BERNDT, D., Battery technology handbook. 2. ed. Kiehne HA (ed); Marcel Dekker, Inc.: New York, Chapter 1, 2003.
- [16] NIKOLIĆ, Z., ŽIVANOVIĆ, Z., New generation of electric vehicles. Stevic Z. (ed); InTech, Chapter 2, pp. 27-66, 2012.
- [17] BAZIN, L., MITRA, S., TABERNA, PL., POIZOT, P., GRESSIER, M., MENU, MJ., BARNABÉ, A., SIMON, P., TARASCON, JM., High rate capability pure Sn-based nano-architected electrode assembly for rechargeable lithium batteries. J. Power Sources, 188:578–582, 2009.
- [18] JACOBI, W., Battery technology handbook. Kiehne HA (ed); Marcel Dekker, Inc.: New York, Chapter 18, 2003.
- [19] LANDI, B.J., GANTER, M.J., CRESS, C.D., DILEO, R.A., RAFFAELLE, R.P., Carbon nanotubes for lithium ion batteries. Energy Environ. Sci., 2:638–654, 2009.
- [20] VINCENT, CA., Lithium batteries: a 50-year perspective ,1959–2009. Solid State Ionics, 134:159–167, 2000.
- [21] http://batteryuniversity.com/learn/article/lithium_based_batteries, Erişim Tarihi: 08.03.2014.
- [22] BRODD, RJ., Lithium-ion batteries science and technologies. Yoshio M, Brodd RJ., Kozawa A. (eds); Springer: New York, Chapter 1, pp. 1-4, 2009.
- [23] EHRLICH, GM., MARSH, C., Low-cost, lightweight rechargeable lithium ion batteries. J. Power Sources, 73:224–228, 1998.

- [24] DÍVYA, KC., ØSTERGAARD, J., Battery energy storage technology for power systems-An overview. *Electric Power Systems Research*, 79:511–520, 2009.
- [25] DUSTMANN, CH., *Battery technology handbook*. 2. ed. Kiehne HA (ed); Marcel Dekker, Inc.: New York, Chapter 10, 2003.
- [26] KIM, H., HAN, B., CHOO, J., CHO, J., Three-dimensional porous silicon particles for use in high-performance lithium secondary batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47:10151-10154, 2008.
- [27] REDDY, MV., SUBBA RAO GV., CHOWDARI, BVR., Metal oxides and oxysalts as anode materials for Li ion batteries. *Chem. Rev.*, 113(7):5364–5457, 2013.
- [28] http://batteryuniversity.com/learn/article/the_secrets_of_battery_runtime, Erişim Tarihi: 09.03.2014.
- [29] THACKERAY, MM., WOLVERTON, C., ISAACS, ED., Electrical energy storage for transportation—approaching the limits of, and going beyond, lithium-ion batteries. *Energy Environ. Sci.*, 5:7854–7863, 2012.
- [30] GÜLER, MO., Li-iyon pillere uygun nanokristal SnO₂ kaplamaların incelenmesi. Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ocak 2010.
- [31] COLCLASURE, AM., KEE, RJ., Thermodynamically consistent modeling of elementary electrochemistry in lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 55:8960–8973, 2010.
- [32] TARASCON, JM., ARMAND, M., Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, 414:359-367, 2001.
- [33] LIANG, C., GAO, M., PAN, H., LIU, Y., YAN, M., Lithium alloys and metal oxides as high-capacity anode materials for lithium-ion batteries. *J. Alloys Comp.*, 575:246–256, 2013.
- [34] WHITTINGHAM, MS., Lithium batteries and cathode materials, *Chem. Rev.*, 104:4271-4301, 2004.
- [35] KUMAGAI, N., KIKUCHI, Y., TANNO, K., Cycling behaviour of lithium-aluminium alloys formed on various aluminium substrates as negative electrodes in secondary lithium cells. *J. Appl. Electrochem.*, 22(7): 620-627, 1992.
- [36] NULI, YN., ZHAO, SL., QIN, QZ., Nanocrystalline tin oxides and nickel oxide film anodes for Li-ion batteries. *J. Power Sources*, 114:113-120, 2003.

- [37] ANANI, A., BAKER, SC., HUGGINS, RA., Investigation of a ternary lithium alloy mixed-conducting matrix electrode at ambient temperature. *J. Electrochem. Soc.*, 135:2103-2106, 1988.
- [38] BESENHARD, JO., KOMENDA, P., PAXINES, A., WUDY, E., JOSOWICS, M., Binary and ternary Li-alloys as anode materials in rechargeable organic electrolyte Li-batteries. *Solid State Ionics*, 18&19(2):823- 827, 1986.
- [39] YAZAMI, R., TOUZIN, P., A reversible graphite-lithium negative electrode for electrochemical generators. *J. Power Sources*, 9:365-371, 1983.
- [40] WU, J., ZHU, Z., ZHANG, H., FU, H., LI, H., WANG, A., ZHANG, A., HU, Z., A novel nano-structured interpenetrating phase composite of silicon/ graphite-tin for lithium-ion rechargeable batteries anode materials. *J. Alloys Comp.* 596:86–91, 2014.
- [41] MURPHY, DW., CHRISTIAN, PA., Solid state electrodes for high energy batteries. *Science*, 205:651-656, 1979.
- [42] WU, H., CUI, Y., Designing nanostructured Si anodes for high energy lithium ion batteries. *Nano Today*, 7:414-429, 2012.
- [43] BRYNGELSSON, H., ESKHULT, J., EDSTRÖM, K., NYHOLM, L., Electrodeposition and electrochemical characterisation of thick and thin coatings of Sb and Sb/Sb₂O₃ particles for Li-ion battery anodes. *Electrochim. Acta*, 53:1062–1073, 2007.
- [44] CHEN, J., Recent progress in advanced materials for lithium ion batteries. *Materials*, 6:156-183, 2013.
- [45] COURTNEY, IA., DAHN, JR., Electrochemical and in situ X-ray diffraction studies of the reaction of lithium with tin oxide composites. *J. Electrochem. Soc.*, 144:2045-2052, 1997.
- [46] NIMON, YS., CHU, M-Y., VISCO, SJ., Methods and reagents for enhancing the cycling efficiency of lithium polymer batteries. Patent No:US6017651, PolyPlus Battery Company, Inc., Berkeley, 2000.
- [47] MIZUSHIMA, K., JONES, PC., WISEMAN, PJ., GOODENOUGH, JB., Li_xCoO₂ (0<x<-1): A new cathode material for batteries of high energy density. *Mater. Res. Bull.*, 15:783-789, 1980.
- [48] THACKERAY, MM., DAVID, WIF., BRUCE, PG., Lithium insertion into manganese spinels. *Mater. Res. Bull.*, 18:461-462, 1983.

- [49] DING, CX., BAI, YC., FENG, XY., CHEN, CH., Improvement of electrochemical properties of layered $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ positive electrode material by zirconium doping. *Solid State Ionics*, 189:69–73, 2011.
- [50] HIBINO, M., Secondary batteries – lithium rechargeable systems positive electrodes: vanadium oxides. Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, 40–50, 2009.
- [51] PARK, B., KIM, YJ., CHO, J., Lithium batteries: science and technology. Nazri, G-A., Pistoia, G., (eds); Chapter 14, Springer, 2003.
- [52] ARORA, P., ZHANG, ZJ., Battery separators. *Chem. Rev.*, 104:4419-4462, 2004.
- [53] BRUCE, PG., SCROSATI, B., J-M., TARASCON, Nanomaterials for rechargeable lithium batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47:2930- 2946, 2008.
- [54] DHAMEJA, S., Electric vehicle battery systems. Newnes: USA, pp. 41, 2002.
- [55] CROMPTON, TR., Battery reference book, 3rd ed. Newnes: London, 2000.
- [56] KIM, Y., VEITH, GM., NANDA, J., UNOCIC, RR., , CHI, M., DUDNEY, NJ., High voltage stability of LiCoO_2 particles with a nanoscale Lipon coating. *Electrochim. Acta*, 56:6573– 6580, 2011.
- [57] BARD, AJ., FAULKNER, LR., Electrochemical methods fundamentals and applications. 2nd ed. John Wiley & Sons, Inc.: USA, 2001.
- [58] BATZILL, M., DIEBOLD, U., The surface and materials science of tin oxide. *Progress in Surface Science*, 79:47-154, 2005.
- [59] NOSE, K., SUZUKI, AY., ODA, N., KAMIKO, M., MITSUDA, Y., Oxidation of SnO to SnO_2 thin films in boiling water at atmospheric pressure. *Appl. Phys. Lett.*, 104:091905-1-091905-4, 2014.
- [60] FERKIDES, CS., MAMAZZA, R., BALASUBRAMANIAN, U., MOREL, DL., Transparent conductors and buffer layers for CdTe solar cells, *Thin Solid Films*. 480–481:224-229, 2005.

- [61] VELUCHAMY, P., TSUJİ, M., NISHİO, T., ARAMOTO, T., HIGUCHI, H., KUMAZAWA, S., SHIBUTANI, S., NAKAJIMA, J., ARITA, T., OHYAMA, H., HANAFUSA, A., HIBINO, T., OMURA, K., A pyrosol process to deposit large-area SnO₂:F thin films and its use as a transparent conducting substrate for CdTe solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 67:179-185, 2001.
- [62] MINAMI, T., *Semiconductors and semimetals*, volume 88. Svensson BG., Pearton, SJ., Jagadish C. (eds); Academic Press Elsevier Inc.: USA, Chapter Five, pp. 159–200, 2013.
- [63] DIMITROV, M., TSONCHEVA, T., SHAO, S., KÖHN, R., Novel preparation of nanosized mesoporous SnO₂ powders: Physicochemical and catalytic properties. *Applied Catalysis B: Environmental*, 94:158, 2010.
- [64] BERGER, F., SANCHEZ, J-B., HEINTZ, O., Detection of hydrogen fluoride using SnO₂-based gas sensors: Understanding of the reactional mechanism. *Sensors and Actuators B*, 143:152–157, 2009.
- [65] CHEN, YC., CHEN, JM., HUANG, YH., LEE, YR., SHIH HC., Size effect of tin oxide nanoparticles on high capacity lithium battery anode materials. *Surface & Coatings Technology*, 202:1313–1318, 2007.
- [66] SINNER, M. H., SnO₂(110) and nano-SnO₂: characterization by surface analytical techniques. *Philosophy of Doctorate Thesis*, Tübingen Universitat, Germany, 2000.
- [67] MOL, A. M. B. V., Chemical vapour deposition of tin oxide thin films. *Philosophy of Doctorate Thesis*, Eindhoven University, Germany 2003.
- [68] SIVASHANMUGAM, A., KUMAR, TP., RENGANATHAN, NG., GOPUKUMAR, S., WOHLFAHRT-MEHRENS, M., , GARCHE, J., Electrochemical behavior of Sn/SnO₂ mixtures for use as anode in lithium rechargeable batteries. *Journal of Power Sources*, 144:197–203, 2005.
- [69] WANG, Z., CHEN, G., XIA, D., Coating of multi-walled carbon nanotube with SnO₂ films of controlled thickness and its application for Li-ion battery. *Journal of Power Sources*, 184: 432–436, 2008.
- [70] YU, A., FRECH, R., Mesoporous tin oxide as lithium intercalation anode materials. *Journal of Power Sources*, 104: 97–100 2002.
- [71] SINGH, AK., JANOTTI, A., SCHEFFLER, M., VAN de WALLE, CG., Sources of electrical conductivity in SnO₂. *Phys. Rev. Lett.*, 101:055502-1-055502-4, 2008.

- [72] BOLZAN, AA., FONG, C., KENNEDY, BJ., HOWARD, CJ., Structural studies of rutile-type metal dioxides. *Acta Cryst.*, B53:373-380, 1997.
- [73] MARTÍNEZ, D-Y-T., PEREZ, RC., DELGADO, GT., ANGEL, OZ., Undoped tin oxide thin films obtained by the sol gel technique, starting from a simple precursor solution. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 22:684, 2011.
- [74] RUMYANTSEVA, MN., SAFONOVA, OV., BOULOVA, MN., RYABOVA, LI., GAS'KOV, AM., Dopants in nanocrystalline tin dioxide. *Russ. Chem. Bull.*, 52(6):1217-1238, 2003.
- [75] FAGLIA, G., BARATTO, C., SBERVEGLIERI, G., ZHA, M., APPETTINI, A., Adsorption effects of NO₂ at ppm level on visible photoluminescence response of SnO₂ nanobelts. *Appl. Phys. Lett.*, 86: 011923, 2005.
- [76] NING, Y., JIANHUA, W., YUZHONG, G., XIAOLONG, Z., SnO₂ nanofibers prepared by sol-gel template method. *Rare Metal Materials and Engineering*, 37(4):0694-0696, 2008.
- [77] HARRELD, JH., SAKAMOTO, J., DUNN, B., Non-hydrolytic sol-gel synthesis and electrochemical characterization of tin-based oxide aerogels. *J. Power Sources*, 115:19-26, 2003.
- [78] MUKHERJEE, R., KRISHNAN, R., LU, T., KORATKAR, N., Nanostructured electrodes for high-power lithium ion batteries. *Nano Energy*, 1:518-533, 2012.
- [79] CHEN, J., YANO, K. Highly monodispersed tin oxide/mesoporous starburst carbon composite as high-performance Li-ion battery anode. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5(16):7682-7687, 2013.
- [80] AHN, HJ., KIM, YS., SHIM, HS., KIM, CY., SEONG, TY., Improvement of the electrochemical properties of SnO₂ electrodes for lithium rechargeable battery using protective Ta₂O₅ thin films. *Solid State Ionics*, 176:699-702, 2005.
- [81] HAN, S., JANG, B., KIM, T., OH, SM., HYEON, T., Simple synthesis of hollow tin dioxide microspheres and their application to lithium-ion battery Anodes. *Adv. Func. Mater.*, 15:1845-1850, 2005.
- [82] XIE, JN., VARADAN, VK., Synthesis and characterization of high surface area tin oxide/functionalized carbon nanotubes composite as anode materials. *Material Chemistry Physics*, 91:274-280, 2005.

- [83] TIRADO, JL., Inorganic materials for the negative electrode of lithium-ion batteries: state-of-the-art and future prospects. *Mater. Sci. Eng. R*, 40:103-136, 2003.
- [84] KWON, CW., KIM, H., TOUPANCE, T., JOUSSEAUME, B., CAMPET, G., Fluorinated materials for energy conversion. Chapter 5, NAKAJIMA T., GROULT H. (eds); Elsevier: Oxford, pp. 104-105, 2005.
- [85] READ, J., FOSTER, D., WOLFENSTINE, J., BEHL, W., SnO₂ carbon composites for lithium-ion battery anodes. *J. Power Sources*, 96:277-281, 2001.
- [86] COURTNEY, IA., DAHN, JR., Key factors controlling the reversibility of the reaction of lithium with SnO₂ and Sn₂BPO₆ glass. *J. Electrochem. Soc.*, 144:2943-2948, 1997.
- [87] MAO, O., TURNER, RL., COURTNEY, IA., FREDERICKSEN, BD., BUCKETT, MI., KRAUSE, LJ., DAHN, JR., Active/inactive nanocomposites as anodes for Li-ion batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2:3-5, 1999.
- [88] COURTNEY, IA., TSE, JS., MAO, O., HAFNER, J., DAHN, JR., Ab initio calculation of the lithium-tin voltage profile. *Physical Review B*, 58:15583-15588, 1998.
- [89] LEE, JJ., KIM, SH., JEE, SH., YOON, YS., CHO, WI., YOON, SJ., CHOI, JW., NAM, SC., Characteristics of Sn/Li₂O multilayer composite anode for thin film microbattery. *Journal of Power Sources*, 178:434-438, 2008.
- [90] CUI, Z., HUANG, Y., GUO, X., Electrochemical properties of SnO₂ thin-film anodes improved by introduction of Cu intermediate and LiF coating layers. *Electrochimica Acta*, 60:7-12, 2012.
- [91] CHOI, SH., KIM, JS., YOON, YS., Fabrication and characterization of SnO₂-RuO₂ composite anode thin film for lithium ion batteries. *Electrochim. Acta*, 50:547-552, 2004.
- [92] KIM, C., NOH, M., CHOI, M., CHO, J., PARK, B., Critical size of a nano SnO₂ electrode for Li-secondary battery. *Chem. Mater.*, 17:3297-3301, 2005.
- [93] WANG, Y., LEE, JY., Preparation of SnO₂-graphite nanocomposite anodes by urea-mediated hydrolysis. *Electrochem. Commun.*, 5:292-296, 2003.

- [94] ZHAO, NH., YANG, LC., ZHANG, P., WANG, GJ., WANG, B., YAO, BD., WU, YP., Polycrystalline SnO₂ nanowires coated with amorphous carbon nanotube as anode material for lithium ion batteries. *Mater. Lett.*, 64:972–975, 2010.
- [95] NOEROCHIM, L., WANG, J.-Z., CHOU, S.-L., WEXLER, D., LIU, H.K., Free-standing single-walled carbon nanotube/SnO₂ anode paper for flexible lithium-ion batteries. *Carbon*, 50:1289-1297, 2012.
- [96] ZHANG, HX., FENG, C., ZHAI, YC., JIANG, KL., LI, Q-Q., FAN, SS., Cross-stacked carbon nanotube sheets uniformly loaded with SnO₂ nanoparticles: A novel binder-free and high-capacity anode material for lithium-ion batteries. *Adv. Mater.*, 21:2299–2304, 2009.
- [97] PARK, MS., WANG, GW., KANG, YM., WEXLER, D., DOU, SX., LIU, HK., Preparation and electrochemical properties of SnO₂ nanowires for application in lithium-ion batteries. *Angew. Chemie Inter. Ed.*, 46:750–753, 2007.
- [98] KIM, H., CHO, J., Hard templating synthesis of mesoporous and nanowire SnO₂ lithium battery anode materials. *J. Mater. Chem.*, 8:71–775, 2008.
- [99] IL-SEOK, K., Synthesis, structure and properties of electrochemically active nanocomposites. Philosophy of Doctorate Thesis, Carnegie Mellon University, USA, 2003.
- [100] KUANG, Q., LI, SF., XIE, ZX., LIN, SC., ZHANG, XH, XIE, SY., HUANG, RB., ZHENG, LS., Controllable fabrication of SnO₂-coated multiwalled carbon nanotubes by chemical vapor deposition. *Carbon*, 44:1166–1172, 2006.
- [101] UYSAL, M., ÇETİNKAYA, T., KARSLIOĞLU, R., ALP, A., AKBULUT, H., Production of Sn/MWCNT Nanocomposite anodes by pulse electrodeposition for Li-ion batteries. *Appl. Surf. Sci.*, 290:6–12, 2014.
- [102] FU, Y., MA, R., SHU, Y., CAO, Z., MA, X., Preparation and characterization of SnO₂/carbon nanotube composite for lithium ion battery applications. *Mater. Lett.*, 63:1946–1948, 2009.
- [103] CHANGKEUN, B., Carbon-based materials for energy storage. Doctor of Philosophy, Illinois Institute of Technology, Chicago, 2006.
- [104] CHARAN, M., Carbon nanotubes: synthesis, properties and applications in modern electronic devices. Doctor of Philosophy, University of Delaware, 2008.

- [105] SUMIO, L., Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354:56–58, 1991.
- [106] LIU, XM., HUANG, ZD., OH, SW., ZHANG, B., MA, P-C., MMF., YUEN, KIM, J-K., Carbon nanotube (CNT)-based composites as electrode material for rechargeable Li-ion batteries: A review. *Composites Science and Technology*, 72:121–144, 2012.
- [107] XIUYING, W., BAIYING, X., XINGFU, Z., JIESHENG, C., SHILUN, QI., JIXUE, L., Controlled modification of multiwalled carbon nanotubes with ZnO nanostructures. *J. Solid State Chem.*, 181:822–827, 2008.
- [108] O'CONNELL, MJ., (ed); Carbon nanotubes: properties and applications. Taylor & Francis Group: USA, 2006.
- [109] GULDI, D. M., MARTIN, N., (eds); Carbon nanotubes and related structures – synthesis, characterization, functionalization, and applications. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2010.
- [110] AHN, D., XIAO, X., LI, Y., SACHDEV, A.K., PARK, H.W., YU, A., CHEN, Z., Applying functionalized carbon nanotubes to enhance electrochemical performances of tin oxide composite electrodes for Li-ion battery. *J. Power Sources*, 212:66–72, 2012.
- [111] ZHANG, H., SONG, H., CHEN, X., ZHOU, J., ZHANG, H., Preparation and electrochemical performance of SnO₂@carbon nanotube core-shell structure composites as anode material for lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 59:160–167, 2012.
- [112] WANG, Y., ZENG, HC., LEE, JY., Highly reversible lithium storage in porous SnO₂ nanotubes with coaxially grown carbon nanotube overlayers. *Adv. Mater.*, 18:645–649, 2006.
- [113] WEN, Z., WANG, Q., ZHANG, Q., LI, J., In situ growth of mesoporous SnO₂ on multiwalled carbon nanotubes: a novel composite with porous-tube structure as anode for lithium batteries. *Adv. Funct. Mater.*, 17:2772–2778, 2007.
- [114] CHEN, G., WANG, Z., XIA, D., One-pot synthesis of carbon nanotube@SnO₂-Au coaxial nanocable for lithium-ion batteries with high rate capability. *Chem. Mater.*, 20:6951–6956, 2008.
- [115] ZHANG, B., ZHENG, QB., HUANG, ZD., OH, SW., KIM, JK., SnO₂-graphene-carbon nanotube mixture for anode material with improved rate capacities. *Carbon*, 49:4524–4534, 2011.

- [116] KÖSE, H., AYDIN, AO., AKBULUT, H., Sol-gel preparation and electrochemical characterization of SnO₂/MWCNTs anode materials for Li-ion batteries. *Appl. Surf. Sci.*, 275:160-167, 2013.
- [117] TABET-AOUL, A., SAÏDANI, F., ROCHEFORT, D., MOHAMEDİ, M., Pulsed laser synthesis of SnO₂-Pt nano-thin films onto carbon nanotubes and their electrocatalytic activity towards ethanol oxidation. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6:6385-6397, 2011.
- [118] GULER, MO., CEVHER, O., CETİNKAYA, T., TOCOGLU, U., AKBULUT, H., High capacity TiO₂ anode materials for Li-ion batteries. *Energy Convers. Manag.*, 72:111-116, 2013.
- [119] ALAF, M., GÜLTEKİN, D., AKBULUT, H., A new approach to synthesis of free-standing ZnO/MWCNT nanocomposites by vacuum infiltration. 3rd International Advances in Applied Physics and Materials Science / APMAS 2013, Antalya, 24-28 Nisan, 2013.
- [120] ALAF, M., GULTEKİN, D., AKBULUT, H.. Electrochemical properties of free-standing Sn/SnO₂/multi-walled carbon nano tube anode papers for Li-ion batteries. *Appl. Surf. Sci.*, 275:244-251, 2013.
- [121] GULER, MO., CEVHER, O., CETİNKAYA, T., TOCOGLU, U., AKBULUT, H., Nanocomposite anodes for lithium-ion batteries based on SnO₂ on multiwalled carbon nanotubes. *Int. J. Energy Res.*, 38:487–498, 2014.
- [122] KÖSE, H., AYDIN, AO., AKBULUT, H., Free-standing SnO₂/MWCNT nanocomposite anodes produced by different rate spin coatings for Li-ion batteries. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2014.
DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.01.212
- [123] ALAF, M., GULER, MO., GULTEKİN, D., UYSAL, M., ALP, A., AKBULUT, H., Effect of oxygen partial pressure on the microstructural and physical properties on nanocrystalline tin oxide films grown by plasma oxidation after thermal deposition from pure Sn targets. *Vacuum*, 83:292-301, 2009.
- [124] PAN, ZW., DAİ, ZR., WANG, ZL., Nanobelts of semiconducting oxides. *Science*, 291:1947, 2001.
- [125] CHİKHALE, LP., PATİL, JY., RAJGURE, AV., SHAIKH, FI., MULLA, IS., SURYAVANSHI, SS., Co-precipitation synthesis of nanocrystalline SnO₂: Effect of Fe doping on structural, morphological and ethanol vapor response properties. *Measurement*, 57:46–52, 2014.
- [126] LUPAN, O., CHOW, L., CHAI, G., HEINRICH, H., PARK, S., SCHULTE, A., Growth of tetragonal SnO₂ microcubes and their characterization. *Journal of Crystal Growth*, 311:152-155, 2008.

- [127] ZHU, W., WANG, W., XU, H., SHI, J., Fabrication of ordered SnO₂ nanotube arrays via a template route. *Materials Chemical Physics*, 99:127–130, 2006.
- [128] MAY, GS., SZE, SM., *Fundamentals of semiconductor fabrication*. Wiley Inc., pp. 145-167, 2004.
- [129] CHOW, GM., GONSALVES, KE., *Nanomaterials synthesis, properties and applications*. Edelstein AS, Cammarata RC (eds); IOP Publishing Ltd: Bristol, Chapter 3, pp. 55-58, 1996.
- [130] SCHÄF, O., GHOBARKAR, H., KNAUTH, P., *Nanostructured materials: selected synthesis methods, properties and applications*. KNAUTH P., SCHOONMAN J. (eds); Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, pp. 23-25, 2004.
- [131] BRINKER, C., SCHERER, C., *Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic Press, San Diego, 1990.
- [132] KOZUKA, H., *Handbook of sol-gel science and technology: processing, characterization and applications*. Sakka S. (ed); Vol. 1, Kluwer Academic Publishers: New York, pp. 89, 2005.
- [133] SANCHEZ, C., BELLEVILLE, P., POPALL, M., NICOLE, L., *Applications of advanced hybrid organic–inorganic nanomaterials: from laboratory to market*. *Chem. Soc. Rev.*, 40:696–753, 2011.
- [134] MYERS, D., *Surfaces, interfaces, and colloids: principles and applications*, 2. Ed., Wiley-VCH: New York, 1999.
- [135] ROLISON, DR., *Nanomaterials synthesis, properties and applications*. Edelstein AS, Cammarata RC (eds); IOP Publishing Ltd: Bristol, Chapter 12, pp.306, 1996.
- [136] HOLMBERG, K. (ed); *Handbook of applied surface and colloid chemistry*. Vol. 1-2, John Wiley & Sons Ltd.: England, 2002.
- [137] BRANDA, F., *Advances in nanocomposites - synthesis, characterization and industrial applications*. Reddy B. (ed); InTech, Chapter 14, pp. 324-338, 2011.
- [138] GOODWIN, JW., *Colloids and interfaces with surfactants and polymers– an introduction*. John Wiley & Sons Ltd.: England, 2004.
- [139] <http://www.hielscher.com/sonochemical-effects-on-sol-gel-processes.htm>, Erişim tarihi: 27 Ekim 2014.

- [140] YILMAZ, Y., ERZAN, A., PEKCAN, Ö., Critical exponents and fractal dimension at the sol-gel phase transition via in-situ fluorescence experiments. *Phys. Review E*, 58(6):7487-7491, 1998.
- [141] KHALEEL, A., RICHARDS, RM., *Nanoscale materials in chemistry*. Klabunde KJ. (ed); John Wiley & Sons: NewYork, pp. 95, 2001.
- [142] OKUYUCU, H., Yiterbiyum-baryum-bakır oksit süperiletken şeritlerin sol-jel metodu ile üretimi ve karakterizasyonu. Doktora tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2002.
- [143] http://www.zeepedia.com/read.php?sol-gel_techniques_definitions_general_mechanism_inorganic_route_synthetic_strategies_in_chemistry&b=132&c=5, Erişim tarihi: 27 Ekim 2014.
- [144] POMOGAİLO, AD., KESTELMAN, VN., *Metallopolymer Nanocomposites*. Springer Science & Business Media, pp. 273-400, 2006.
- [145] NİEDERBERGER, M., PİNNA, N., *Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents Synthesis, Formation, Assembly and Application Series: Engineering Materials and Processes*. Springer, Chapter 2, 2009.
- [146] AI-DAHOUDI, N., *Wet chemical deposition of transparent conducting coatings made of redispersable crystalline ITO nanoparticles on glass and polymeric substrates*. Thesis of doctorate, Germany, 2003.
- [147] KIM, MG., CHO, J., Reversible and high-capacity nanostructured electrode materials for Li-ion batteries. *Adv. Funct. Mater.*, 19:1497–1514, 2009.
- [148] WANG, C., Lİ, Q., WANG, RD., Synthesis and characterization of mesoporous TiO₂ with anatase wall. *Mater. Lett.*, 58(9):1424–1426, 2004.
- [149] SUN, H., QIN, X., ZAERA, F., Chemical nature of the thin films that form on SiO₂/Si(100) surfaces upon manganese deposition. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2(20):2525–2530, 2011.
- [150] PATEL, N., FERNANDES, R., BAZZANELLA, N., MİOTELLO, A, Co–P–B catalyst thin films prepared by electroless and pulsed laser deposition for hydrogen generation by hydrolysis of alkaline sodium borohydride: A comparison. *Thin Solid Films*, 518(17):4779–4785, 2010.

- [151] TAKAHASHI, T., MUSIC, D., SCHNEIDER, JM., γ' -ZnFe₃N thin films: A proposal for a moderately ductile, corrosion-protective coating on steel. *Scripta Materialia*, 65(5):380–383, 2011.
- [152] SHARMA, A., TOMAR, M., GUPTA, V., SnO₂ thin film sensor with enhanced response for NO₂ gas at lower temperatures. *Sensors and Actuators B:Chemical*, 156(2):743-752, 2011.
- [153] WANG, HJ., WANG, JM., FANG, WB., WAN, H., LIU, L., LIAN, HQ., SHAO, HB., CHEN, WX., ZHANG, JQ., CAO, CN., Structural and electrochemical properties of a porous nanostructured SnO₂ film electrode for lithium-ion batteries. *Electrochem. Commun.*, 12(2):194–197, 2010.
- [154] ALAM, MJ., CAMERON, DC., Characterization of transparent conductive ITO thin films deposited on titanium dioxide film by a sol-gel process. *Surf. Coat. Tech.*, 142-144:776-780, 2001.
- [155] PRAJAPATI, CS. SAHAY, PP., Effect of precursors on structure, optical and electrical properties of chemically deposited nanocrystalline ZnO thin films. *Appl. Surf. Sci.*, 258(7):2823–2828, 2012.
- [156] FAURE, B., SALAZAR-ALVAREZ, G., AHNİYAZ, A., VILLALUENGA, I., BERRIOZABAL, G., MÍGUEL de YR., BERGSTRÖM L., Dispersion and surface functionalization of oxide nanoparticles for transparent photocatalytic and UV-protecting coatings and sunscreens. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 14:023001-023023, 2013.
- [157] MARRION, A. (ed); *The chemistry and physics of coatings*, 2. Ed., The Royal Society of Chemistry: UK, 2004.
- [158] <http://large.stanford.edu/courses/2007/ph210/hellstrom1/images/f2big.jpg>, Erişim tarihi: 19 Ekim 2012.
- [159] <http://www.solgel.com/articles/Nov00/mennig.htm>
Erişim tarihi: 30.03.2014
- [160] HADJIPANAYİS, GC., KLABUNDE, KJ., SORENSEN, CM., *Nanomaterials synthesis, properties and applications*. Edelstein AS., Cammarata RC. (eds); IOP Publishing Ltd: Bristol, Chapter 15, 1996.
- [161] <http://www.iue.tuwien.ac.at/phd/filipovic/node56.html>
Erişim tarihi: 30.03.2014.
- [162] NING, Y., JIANHUA, W., YUZHONG, G., XIAOLONG, Z., SnO₂ nanofibers prepared by sol-gel template method. *Rare Metal Mater. Eng.*, 37(4):0694, 2008.

- [163] ZHAO, N., WANG, G., HUANG, Y., WANG, B., YAO, B., WU, Y., Preparation of nanowire arrays of amorphous carbon nanotube-coated single crystal SnO₂. *Chem. Mater.*, 20:2612–2614, 2008.
- [164] WU, YP., WAN, C., JIANG, C., LI, L., LI, YX., Research on anode materials of tin oxides for lithium ion secondary battery. *Chemistry*, 10:24-26, 1998.
- [165] ZHANG, R., LEE, JY., LIU, Z., Pechini process-derived tin oxide and tin oxide–graphite composites for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 112:596-605, 2002.
- [166] MARANCHI, JP., HEPP, AF., KUMTA, P.N., LiCoO₂ and SnO₂ thin film electrodes for lithium-ion battery applications, *Mater.Sci. Eng. B*, 116:327–340, 2005.
- [167] CANUT, B., BLANCHIN, MG., RAMOS-CANUT, S., TEODORESCU, V., TOULEMONDE, M., Incorporation of sol–gel SnO₂:Sb into nanoporous SiO₂. *Nuclear Inst. Methods Phys. Res. B*, 245:327–331, 2006.
- [168] GASPARRO, G., PÜTZ, J., GANZ, D., AEGERTER, MA., Parameters affecting the electrical conductivity of SnO₂ : Sb sol–gel coatings. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 54:287-296, 1998.
- [169] ZHANG, D., DENG, Z., ZHANG, J., CHEN, L., Microstructure and electrical properties of antimony-doped tin oxide thin film deposited by sol–gel process. *Materials Chemistry and Physics*, 98:353–357, 2006.
- [170] HA, HW, KIM, K., BORNÍOL de M., TOUPANCE, DT., Fluorine-doped nanocrystalline SnO₂ powders prepared via a single molecular precursor method as anode materials for li-ion batteries. *Journal of Solid State Chemistry*, 179:702-707, 2006.
- [171] ZHANG, J., GAO, L., Synthesis and characterization of nanocrystalline tin oxide by sol–gel method. *J. Solid State Chem.*, 177:1425-1430, 2004.
- [172] SENTHILKUMAR, V., VICKRAMAN, P., RAVIKUMAR, R., Synthesis of fluorine doped tin oxide nanoparticles by sol–gel technique and their characterization. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 53:316–321, 2010.

- [173] KWON, CW., CAMPET, G., PORTIERA, J., POQUETA, A., FOURNE'SA, L., LABRUGE'REA, C., JOUSSEAUME, B., TOUPANCE, T., CHOY, J.H., SUBRAMANIAN, MA., A new single molecular precursor route to fluorine-doped nanocrystalline tin oxide anodes for lithium batteries. *Inter. J. Inorganic Mater.*, 3:211–214, 2001.
- [174] SEKI, S., SAWADA, Y., NISHIDE, T., Indium-tin-oxide thin films prepared by dip-coating of indium diacetate monohydroxide and tin dichloride. *Thin Solid Films*, 388:22-26, 2001.
- [175] AL-DAHOUDI, N., AEGERTER, MA., Comparative study of transparent conductive $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO) coatings made using a sol and a nanoparticle suspension. *Thin Solid Films*, 502:193–197, 2006.
- [176] WANG, Y., DJERDJ, I., SMARSLY, B., ANTONIETTI, M., Antimony-doped SnO_2 nanopowders with high crystallinity for lithium-ion battery electrode. *Chem. Mater.*, 21:3202–3209, 2009.
- [177] WANG, Y., SU, F., LEE, JY., ZHAO, XS., Crystalline carbon hollow spheres, crystalline carbon-sno2 hollow spheres, and crystalline SnO_2 hollow spheres: Synthesis and performance in reversible li-ion storage. *Chem. Mater.*, 18:1347-1353, 2006.
- [178] NOH, M., KIM, Y., KIM, MG., LEE, H., KIM, H., KWON, Y., LE, Y., CHO, J., Monomer-capped tin metal nanoparticles for anode materials in lithium secondary batteries. *Chem. Mater.*, 17:3320-3324, 2005.
- [179] ZHANG, LQ., LIU, XH., LIU, Y., HUANG, S., ZHU, T., GUI, L., MAO, S.X., YE, ZZ., WANG, CM., SULLIVAN, JP., HUANG, JY., Controlling the lithiation-induced strain and charging rate in nanowire electrodes by coating. *ACS Nano*, 5(6):4800–4809, 2011.
- [180] KIM, WS., HWA, Y., JEUN, JH., SOHN, HJ., HONG, SH., Synthesis of SnO_2 nano hollow spheres and their size effects in lithium ion battery anode application. *J. Power Sources*, 225:108-112, 2013.
- [181] EOM, JY., KWON, HS., LIU, J., ZHOU, O., Lithium insertion into purified and etched multi-walled carbon nanotubes synthesized on supported catalysts by thermal CVD. *Carbon*, 42:2589–2596, 2004.
- [182] DING, S., CHEN, JS., LOU, XW., One-dimensional hierarchical structures composed of novel metal oxide nanosheets on a carbon nanotube backbone and their lithium-storage properties. *Adv. Funct. Mater.*, 21:4120-4125, 2011.

- [183] WANG, Y., WU, M., JIAO, Z., LEE, JY., Sn@CNT and Sn@C@CNT nanostructures for superior reversible lithium ion storage. *Chem. Mater.*, 21, 3210–3215, (2009).
- [184] WU, C., LI, J., DONG, G., GUAN, L., Removal of ferromagnetic metals for the large-scale purification of single-walled carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. C*, 113:3612–3616, 2009.
- [185] DATSYUK, V., KALYVA, M., PAPAGELIS, K., PARTHENIOS, J., TASIS, D., SIOKOU, A., KALLITSIS, I., GALIOTIS, C, Chemical Oxidation of Multiwalled Carbon Nanotubes. *Carbon*, 46:833–840, 2008.
- [186] SKOOG, DA., HOLLER, FJ., NIEMAN, TA., Elektroanalitik kimya, enstrümantal analiz ilkeleri. Çeviri: E. KILIÇ, F. KÖSEOĞLU, H. YILMAZ, Bilim Yayıncılık: Ankara, sf. 563-673, 1998.
- [187] SMALLMAN, RE., NGAN, AHW., Physical metallurgy and advanced materials. Elsevier:Oxford, 2007.
- [188] GÜNDÜZ, T., Instrumental Analiz. Bilge Yayıncılık: Ankara, 1997.
- [189] ERDİK, E. Organik kimyada spektroskopik yöntemler. 3. Baskı, Gazi Kitabevi: Ankara, s. 82, 2005.
- [190] ZAK, AK., Abd. MAJID, WH., ABRISHAMI, ME., YOUSEFI, R., X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson-Hall and size strain plot methods. *Solid State Sci.*, 13:251-256, 2011.
- [191] KHURSHEED, A., Scanning electron microscope optics and spectrometers. Chapter 1, World Scientific Publishing: Singapore, 2011.
- [192] WILLIAMS, DB., CARTER, CB., Transmission electron microscopy a textbook for materials science. 2nd Ed., Springer: USA, 2009.
- [193] CASSIDY, J.F., Analytical Voltammetry. Smyth M.R., Vos J.G., (Eds.); Chapter 1, Theory of Analytical Voltammetry, Elsevier: New York, 1992.
- [194] MALACHESKY, PA., Correlation of linear sweep voltammetric and chronoamperometric data for n-value determinations. *Anal. Chem.*, 41:1493, 1969.
- [195] COMPTON, RG., BANKS, CE., Understanding voltammetry. World Scientific Publishing Co.: London, pp.112-114, 2007.

- [196] ERBİL, M., TÜKEN, T., YALÇINKAYA, S., YAZICI, B., İletken polimerler yardımıyla korozyonun önlenmesi. KORSEM08, XI. Uluslararası Korozyon Sempozyumu, İzmir, 22-25 Ekim 2008.
- [197] PACİOS, M., MARTÍN-FERNÁNDEZ, I., VILLA, R., GODIGNON, P., DEL VALLE, M., BARTROLÍ, J., ESPLANDIU, MJ., nanotechnology and nanomaterials: Carbon nanotubes - growth and applications. Chapter 12, Naraghi M. (ed); InTech, 2011.
- [198] JESPERSEN, JL., TØNNESEN, AE., NØRREGAARD, K., OVERGAARD, L., ELEFSEN, F., Capacity measurements of Li-ion batteries using AC impedance spectroscopy. World Electric Vehicle Journal, 9:1-8, 2009.
- [199] WANG, L. et al. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) study of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for Li-ion batteries. Int. J. Electrochem. Sci., 7:345-353, 2012.
- [200] UYGUN, ZO., UYGUN, H. DE., A short footnote: Circuit design for faradaic impedimetric sensors and biosensors. Sensors and Actuators B, 202:448-453, 2014.
- [201] GAO, M., CHEN, X., PAN, H., XIANG, L., WU, F. LIU, Y., Ultrafine SnO_2 dispersed carbon matrix composites derived by a sol-gel method as anode materials for lithium ion batteries. Electrochim. Acta, 55:9067-9074, 2010.
- [202] SHEFFER, M., Tin and inorganic tin compounds. Concise international chemical assessment document 65, World Health Organization: Geneva, 2005.
- [203] BAYKUT, F., Anorganik kimya praktikumu, 3. Baskı, Kutulmuş Matbaası, İstanbul, 1970.
- [204] ÜN, R., Metal kimyası dersleri, Şirketi Mürettibiye Basımevi, İstanbul, 1968.
- [205] <http://www.chemguide.co.uk/analysis/ir/interpret.html>, Erişim tarihi: 15.10.2014.
- [206] Lİ, Y., ZHOU, P., DAI, Z., HU, Z., SUN, P., BAO, J., A facile synthesis of PdCo bimetallic hollow nanospheres and their application to Sonogashira reaction in aqueous media. New J. Chem., 30:832-837, 2006.
- [207] WANG, Y., JIANG, X., XIA, Y., A solution-phase, precursor route to poly-crystalline SnO_2 nanowires that can be used for gas sensing under ambient conditions. J. Am. Chem. Soc. 125:16176-16177, 2003.

- [208] UCHIYAMA, H., SHIRAI, Y., KOZUKA, H., Formation of spherical SnO₂ particles consisting of nanocrystals from aqueous solution of SnCl₄ containing citric acid via hydrothermal process. *J. Crystal Growth*, 319: 70–78, 2011.
- [209] UNGUREANU, A-M., OPREA, O., JITARU, I., Synthesis and characterization of a Fe³⁺ doped SnO₂ nanopowder. *Rev. Chim.*, 65(8):939-941, 2014.
- [210] GNANAM, S., RAJENDRAN, V., Influence of ethylene glycol on the nanostructured pure and V-doped SnO₂ nanoparticles via sol-gel process and application in photocatalysts. *J. Optoelect. Adv. Mater.* 12(11):2199–2207, 2010.
- [211] ZHANG, G., LIU, M., Preparation of nanostructured tin oxide using a sol-gel process based on tin tetrachloride and ethylene glycol. *J. Mater. Sci.*, 34:3213–3219, 1999.
- [212] HU, JQ., MA, XL. SHANG, NG., XIE, ZY. WONG, NB., LEE, CS., LEE, ST., Large-scale rapid oxidation synthesis of SnO₂ nanoribbons. *J. Phys. Chem. B*, 106:3823-3826, 2002.
- [213] LIAN, P., ZHU, X., LIANG, S., LI, Z., YANG, W., WANG, H., High reversible capacity of SnO₂/graphene nanocomposite as an anode material for lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 56(12):4532-4539, 2011.
- [214] BULUT, E., Lityum iyon piller için nano ölçekli spinel yapılı katot aktif materyallerinin sentezi ve karakterizasyonu, Sakarya Üniversitesi, Doktora tezi, Mart 2013.
- [215] YU, KN., XIONG, Y., LIU, Y., XIONG, C., Microstructural change of nano-SnO₂ grain assemblages with the annealing temperature. *Phys. Rev. B*, 55(4):2666-2671, 1997.
- [216] LIU, XM., WU, SL., CHU, PK., ZHENG, J., LI, SL., Characteristics of nano Ti-doped SnO₂ powders prepared by sol-gel method. *Mater. Sci. Eng. A*, 426:274–277, 2006.
- [217] BAUERMANN, LP., BILL, J., ALDINGER, F., Bio-friendly synthesis of ZnO nanoparticles in aqueous solution at near-neutral pH and low temperature. *J. Phys. Chem. B*, 110:5182-5185, 2006.
- [218] SHIN, Y., MANTHIRAM, A., Influence of the lattice parameter difference between the two cubic phases formed in the 4 V region on the capacity fading of spinel manganese oxides. *Chem. Mater.*, 15:2954-2961, 2003.

- [219] MOTE, VD., PURUSHOTHAM, Y., DOLE, BN., Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles. *J. Theoretical Appl. Phys.*, 6(6):1-8, 2012.
- [220] SINGH, P. et al. Preparation and characterization of lithium manganese oxide cubic spinel $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{1.97}\text{O}_4$ doped with Mg and Fe. *Physica B*, 405:649-654, 2010.
- [221] YANG, MC., et al. Electronic, structural, and electrochemical properties of $\text{LiNi}_x\text{Cu}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ ($0 < x < 0.5$, $0 < y < 0.5$) high-voltage spinel materials. *Chem. Mater.*, 23:2832-2841, 2011.
- [222] JİE, Z., Lİ-HUA, H., SHAN, G., HUI, Z., JİNG-GUI, Z., Alcohols and acetone sensing properties of SnO_2 thin films deposited by dip-coating. *Sensors and Actuators B*, 115:460–464, 2006.
- [223] REN, J., YANG, J., ABOUİMİRANE, A., WANG, D., AMİNE, K., SnO_2 nanocrystals deposited on multiwalled carbon nanotubes with superior stability as anode material for Li-ion batteries. *J. Power Sources*, 196: 8701–8705, 2011.
- [224] GÜRBÜZ, O., GÜNER, S., BÜYÜKBAKKAL, Ö., ÇALIŞKAN, S., Structural, optical, and conducting properties of crystalline ZnO:Co thin films grown by reactive electron beam deposition. *J. Magnetism and Magnetic Mater.*, 373:90-95, 2015.
- [225] ZHAO L., GAO L., Coating of multi-walled carbon nanotubes with thick layers of tin(IV) oxide. *Carbon*, 42:1858-1861, 2004.
- [226] NOEROCHEM, L., WANG, JZ., CHOU, SL., Lİ, HJ., LIU, HK., SnO_2 -coated multiwall carbon nanotube composite anode materials for rechargeable lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 56:314-320, 2010.
- [227] SPITALSKY, Z., AGGELOPOULOS, C., TSOUKLERI, G., SAKIROGLOU, C., PARTHENIOUS, J., GEORGA, S., et al. The effect of oxidation treatment on the properties of MWCNT thin films. *Mater. Sci. Eng. B.*, 165:135-138, 2009.
- [228] ALAF, M., Lityum iyon piller için Sn/ SnO_2 /KNT kompozit anotların geliştirilmesi. Doktora tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mart 2014.
- [229] WHITBY, RLD., FUKUDA, T., MAEKAWA, T., JAMES, SL., MIKHALOVSKY, SV., Geometric control and tuneable pore size distribution of buckypaper and buckydiscs. *Carbon*, 46: 949-956, 2008.

- [230] SONG, M. K., PARK, S., ALAMGIR, F. M., CHO, J., LIU, M. Nanostructured electrodes for lithium-ion and lithium-air batteries: the latest developments, challenges, and perspectives. *Mater. Sci. Engin. R*, 72:203-252, 2011.
- [231] SIMON, GK., GOSWAMI, T., Improving anodes for lithium ion batteries. *Metall. Mater. Trans. A*, 42A:231-238, 2011.
- [232] AMDOUNI, N. et al. $\text{LiMn}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_4$ ($0 \leq y \leq 1$) intercalation compounds synthesized from wet-chemical route. *Mater. Sci. Eng. B*, 129:64-75, 2006.
- [233] AHN, HJ., CHOI, HC., PARK, KW., KIM, SB., SUNG, YE., Investigation of the structural and electrochemical properties of size-controlled SnO_2 nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*, 108:9815-9820, 2004.
- [234] KIM, T., MO, YH., NAHM, KS., OH, SM., Carbon nanotubes (CNTs) as a buffer layer in silicon/CNTs composite electrodes for lithium secondary batteries. *J. Power Sources*, 162:1275-1281, 2006.
- [235] LIU, XM., DONG HUANG, Z., WOON OH, S., ZHANG, B., MA, PC., YUEN, MMF., KIM, JK., Carbon nanotube (CNT)-based composites as electrode material for rechargeable Li-ion batteries: A review. *Comp. Sci. Tech.*, 2012;72:121-144.
- [236] JOUHANNAUD, J., ROSSIGNOL, J., STUERGA, D., Rapid synthesis of tin(IV) oxide nanoparticles by microwave induced thermohydrolysis. *J. Solid State Chem.*, 181:1439-1444, 2008.
- [237] IQBAL, MZ., WANG, F., ZHAO, H., RAFIQUE, MY., WANG, J., LI, Q., Structural and electrochemical properties of SnO nanoflowers as an anode material for lithium ion batteries. *Scripta Materialia*, 67(7-8):665-668, 2012.

ÖZGEÇMİŞ

Hilal KÖSE 19.11.1984 tarihinde İstanbul'da doğdu. 2003 yılında Sakarya Anadolu Lisesinden mezun oldu. Aynı yıl Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde öğrenim görmeye başladı ve 2007 yılında bölüm birinciliğiyle mezun oldu. 2007 yılı güz döneminde Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Analitik Kimya bilim dalında yüksek lisansa başladı. Yüksek lisansını "Bileşik yarıiletken ince filmlerin elektrokimyasal sentezi ve karakterizasyonu" üzerine yaptığı çalışma ile tamamlayarak 2009 yılında Fen Bilimleri Enstitüsü birincisi olarak mezun oldu. 2009 yılı güz döneminde Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Analitik Kimya bilim dalında doktora eğitimine başladı. 2009 yılı Kasım ayında Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak başladığı görevine halen devam etmektedir.