

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**LİTYUM İYON PİLLER İÇİN FİZİKSEL BUHAR
BİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE METALOKSİT-KARBON
KOMPOZİT ANOTLARIN GELİŞTİRİLMESİ**

DOKTORA TEZİ
Özgür CEVHER

Enstitü Anabilim Dalı : **METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**
Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Hatem AKBULUT**

Kasım 2014

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

LİTYUM İYON PİLLER İÇİN FİZİKSEL BUHAR
BİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE METALOKSİT-KARBON
KOMPOZİT ANOTLARIN GELİŞTİRİLMESİ

DOKTORA TEZİ

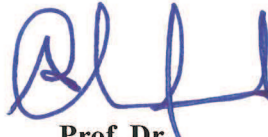
Özgür CEVHER

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 21 / 11 /2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.



Prof. Dr.
Hatem AKBULUT
Jüri Başkanı



Prof. Dr.
Ahmet ALP
Üye



Prof. Dr.
Mahmut ÖZACAR
Üye



Prof. Dr.
Ayhan MERGEN
Üye



Doç. Dr.
Özgül KELEŞ
Üye

TEŞEKKÜR

Doktora tez çalışmam boyunca bilgi birikimi ve deneyimleriyle çalışmalarımı yönlendirerek beni sürekli destekleyen tez danışmanım sayın Prof. Dr. Hatem AKBULUT'a, çalışmalarım boyunca yol gösterici ve destekleyici olan hocalarım sayın Prof. Dr. Ahmet ALP ve Prof. Dr. Mahmut ÖZACAR'a teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasını "Yeni nano yapılı metal oksit esaslı iletken anotlar kullanılarak Li-iyon pillerin kapasitelerinin geliŐtirmesi" baŐlıklı 109M464 numaralı proje kapsamında destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumuna (TÜBİTAK) teşekkür ederim.

Çalışmalarımda manevi katkısı olan arkadaŐlarım Dr. Ahmet Güleç'e, Dr. Miraç Alaf'a, AraŐ. Gör. Deniz GÜLTEKİN'e, AraŐ. Gör. Ubeyd TOOĞLU'na, AraŐ. Gör. Mehmet UYSAL'a, Uzman Fuat KAYIŐ'a ve Uzman Tuğrul ÇETİNKAYA'ya teşekkür ederim.

Beni yetiŐtiren anneme, babama ve beni her konuda teşvik edip, çalışmalarım süresince benden değerli anlayıŐ ve desteğini esirgemeyen sevgili eŐime sonsuz teşekkür ederim. Ayrıca en değerli varlıklarım kızlarım Ceylin CEVHER'e ve Ecem CEVHER'e teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
TABLolar LİSTESİ.....	xviii
ÖZET.....	xx
SUMMARY.....	xxi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
FİZİKSEL BUHAR BİRİKTİRME PROSESLERİ.....	4
2.1. Vakum Biriktirme.....	4
2.2. İyon Işın Biriktirme.....	5
2.3. Sıçratma Biriktirme.....	6
BÖLÜM 3.	
İNCE FİLM BÜYÜME PROSESİ	9
3.1. Çekirdeklenme ve Büyüme Evreleri	9
3.1.1. Frank-Van der Merve büyümesi (tabaka büyümesi).....	11
3.1.2. Volmer-Weber büyümesi (ada büyümesi).....	12
3.1.3. Stranski-Krastanov büyümesi (tabaka + ada büyümesi).....	13
3.2. Yapısal Zon Modelleri.....	13

BÖLÜM 4.

LİTYUM İYON PİLLER.....	16
4.1. Giriş.....	16
4.2. Li-iyon pillerin temel prensipleri.....	17
4.3. Lityum İyon Pillerde Kullanılan Malzemeler.....	18
4.3.1. Katot Malzemeler.....	19
4.3.2. Anot Malzemeler.....	19
4.3.3. Elektrolit.....	20
4.3.3.1. Çözücüler.....	20
4.3.3.2. Çözünenler.....	20
4.3.3.3. İlaveler.....	21
4.3.4. Seperatör.....	21
4.4. Katı elektrolit arayüzeyi (SEI) tabakasının oluşumu ve morfolojisi	21

BÖLÜM 5.

ANOT MALZEMELER.....	26
5.1. Karbon Esaslı Anot Malzemeler	28
5.1.1. Karbon nanotüp.....	30
5.1.2. Karbon nanofiber.....	32
5.1.3. Grafen.....	33
5.2. Kalay Esaslı Anot Malzemeler.....	34
5.2.1. Kalay-karbon kompozitler.....	38
5.2.2. Kalay oksit-karbon kompozitler.....	39
5.2.3. Antimon ilaveli kalay oksit anotlar.....	40
5.3. Silisyum Esaslı Anot Malzemeler.....	41

BÖLÜM 6.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	44
6.1. SnO ₂ ve SnO ₂ :Sb Kaplamaların Üretimi.....	44
6.2. Altlık Hazırlama ve Üretim İşlemleri	45
6.2.1. Vakum filtrasyon yöntemi ile ÇDKNT kağıt altlık üretimi...	45
6.3. ÇDKNT Kağıtların ve İnce Film Kaplamaların Karakterizasyonu..	47
6.3.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi.....	47

6.3.2. Raman spektroskopisi.....	49
6.3.3. Termogravimetrik analiz.....	51
6.3.4. Alan emisyon taramalı elektron mikroskop (FESEM) analizi	51
6.3.5. Geçirimli elektron mikroskop (TEM) analizi.....	53
6.3.6. Yüzey profilometresi.....	55
6.3.7. X-Işınlari kırınım (XRD) analizi.....	55
6.3.8. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM).....	57
6.3.9. Levhasal öz direnç testleri.....	59
6.3.10. Elektrokimyasal testler.....	60
6.3.10.1. Dönüşümlü voltametri.....	61
6.3.10.2. Galvanostatik çevrim.....	61
6.3.10.3. Elektrokimyasal empedans.....	62

BÖLÜM 7.

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR.....	68
7.1. Çok Duvarlı Karbon Nanotüp Kağıt (ÇDKNT) Analizleri.....	68
7.1.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR).....	68
7.1.2. Raman analizi.....	69
7.1.3. Termogravimetrik analiz.....	70
7.1.4. Alan emisyon taramalı elektron mikroskop analizi (FESEM)	71
7.2. SnO ₂ Kaplamaların Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Testleri.	73
7.2.1. Yüzey profilometresi ile biriktirme hızının belirlenmesi.....	73
7.2.2. X-Işınlari kırınım (XRD) analizi.....	74
7.2.3. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) analizleri.....	80
7.2.4. Levhasal öz direnç testleri.....	83
7.2.5. Elektrokimyasal testler.....	84
7.2.5.1. Dönüşümlü voltametri testleri.....	84
7.2.5.2. Galvanostatik çevrim testleri.....	86
7.3. SnO ₂ :Sb Kaplamaların Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal	
Testleri.....	94
7.3.1. Yüzey profilometresi ile biriktirme hızının belirlenmesi.....	94
7.3.2. X-Işınlari kırınım (XRD) analizi.....	94

7.3.3. Alan emisyon taramalı elektron mikroskop (FESEM) analizleri.....	99
7.3.4. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) analizleri.....	101
7.3.5. Levhasal öz direnç testleri.....	104
7.3.6. Elektrokimyasal testler.....	105
7.3.6.1. Dönüşümlü voltametri testleri.....	105
7.3.6.2. Galvanostatik çevrim testleri.....	106
7.4. ÇDKNT-SnO ₂ Kompozitlerin Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Testleri.....	111
7.4.1. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve alan emisyon taramalı elektron mikroskop (FESEM) analizleri.....	112
7.4.2. X-Işınları kırınım (XRD) analizi.....	117
7.4.3. Elektrokimyasal testler.....	121
7.4.3.1. Dönüşümlü voltametri testleri.....	121
7.4.3.2. Galvanostatik çevrim testleri.....	122
7.5. ÇDKNT-SnO ₂ :Sb Kompozitlerin Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Testleri.....	127
7.5.1. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve alan emisyon taramalı Elektron mikroskop (FESEM) analizleri.....	128
7.5.2. X-Işınları kırınım (XRD) analizi.....	133
7.5.3. Elektrokimyasal testler.....	136
7.5.3.1. Dönüşümlü voltametri testleri.....	136
7.5.3.2. Galvanostatik çevrim testleri.....	137
7.6. Karşılaştırmalı Kapasite-Çevrim Testleri.....	141
7.7. Karşılaştırmalı Elektrokimyasal Empedans Testleri.....	142
BÖLÜM 8.	
GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	147
8.1. Sonuçlar.....	145
8.2. Öneriler.....	148
KAYNAKLAR.....	151
ÖZGEÇMİŞ.....	172

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

FBB	: Fiziksel Buhar Biriktirme
ITO	: İndiyum kalay oksit
γ_I	: Arayüzey enerjisi
γ_F	: Film enerjisi
γ_S	: Altık yüzey enerjisi
T_S	: Altlık sıcaklığı
T_M	: Ergime noktası
V_c	: Çalışma voltajı
EC	: Etilen karbonat
PC	: Propilen karbonat
DEC	: Dietil karbonat
DMC	: Dimetil karbonat
EMC	: Etilmetil karbonat
$LiPF_6$: Lityum hekzaflorofosfat
SEI	: Katı elektrolit arayüzey fazı
VC	: Vinilen karbonat
PE	: Polietilen
PP	: Polipropilen
PVDF	: Poliviniliden florür
E^0	: Standart elektrot potansiyeli
i_0	: Akım yoğunluğu
OCV	: Açık devre voltajı
PEI	: Polimer elektrolit arayüzeyi
KNT	: Karbon nanotüp
ÇDKNT	: Çok duvarlı karbon nanotüp
TDKNT	: Tek duvarlı karbon nanotüp

E	: Enerji
W	: Dalga boyu
h	: Planck sabiti
C	: Işık hızı
KBr	: Potasyum bromür
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
LaB ₆	: Lantanyum hekzabromür
FESEM	: Alan emisyon taramalı elektron mikroskobu
TEM	: Geçirimli elektron mikroskobu
λ	: X-ışını radyasyonunun dalga boyu
d	: Düzlemler arası mesafe
θ	: Kırınım açısı
D	: Tane boyutu
B	: Maksimum piklerin yarı maksimumdaki genişlikleri
AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
R_s	: Ohm direnci
R_{CT}	: Aktivasyon polarizasyon direnci, şarj transfer direnci
C_{DL}	: Çift katmanlı kapasitans
R_w	: Warburg Empedansı
EIS	: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Vakum biriktirme sisteminin şematik diyagramı.....	5
Şekil 2.2.	İyon ışın biriktirme sisteminin şematik resmi.....	6
Şekil 2.3.	Manyetik sıçratma sisteminin şematik diyagramı.....	7
Şekil 3.1.	Temel büyüme modellerinin şematik resmi.....	11
Şekil 3.2.	Üç film büyüme modelinin kararlı bölgeleri.....	12
Şekil 3.3.	Sıçratma ile biriktirilen film yapılarının şematik gösterimi	14
Şekil 4.1.	Tipik bir lityum iyon pil hücresinin şematik olarak gösterimi.....	18
Şekil 4.2.	Lityum iyon pillerde kullanılan ve araştırılan çoğu anot ve katot malzemeleri için kapasite-potansiyel diyagramı.....	18
Şekil 4.3.	Polyhetero mikrofaz SEI tabakasının şematik görünümü.....	24
Şekil 5.1.	Grafite lityum girişinin şematik gösterimi.....	29
Şekil 5.2.	Şematik gösterim, a) yumuşak karbon, b) sert karbon.....	30
Şekil 5.3.	TDKNT ve ÇDKNT'nin şematik gösterimi.....	30
Şekil 5.4.	Karbon nanofiber büyümesi kesitinin şematik gösterimi.....	32
Şekil 5.5.	Grafenin şematik gösterimi.....	33
Şekil 5.6.	Li-Sn faz diyagramı.....	35
Şekil 5.7.	Li-Sn ve Li-Si sistemlerinde potansiyelinin kompozisyona bağımlılığı.....	36
Şekil 5.8.	Li-Sb faz diyagramı.....	41
Şekil 5.9.	Li-Si faz diyagramı.....	42
Şekil 6.1.	Çok fonksiyonlu ince film kaplama makinası.....	44
Şekil 6.2.	Vakum filtrasyon ünitesi ile ÇDKNT kağıt üretiminin şematik gösterimi.....	47
Şekil 6.3.	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi Cihazı.....	49
Şekil 6.4.	Sanal durumları (v_1 , v_0) içeren Raman ve Rayleigh saçılma prosesi.....	50

Şekil 6.5.	Raman spektroskopisi cihazı.....	50
Şekil 6.6.	Termogravimetrik analiz cihazı.....	51
Şekil 6.7.	Alan emisyon tabanca taramalı elektron mikroskobu.....	52
Şekil 6.8.	TEM çalışma prensibi.....	54
Şekil 6.9.	Geçirimli elektron mikroskobu.....	54
Şekil 6.10.	Yüzey profilometresi.....	55
Şekil 6.11.	Bir numunede X-ışını kırınımı.....	56
Şekil 6.12.	X-ışını kırınım cihazı.....	57
Şekil 6.13.	Atomik kuvvet mikroskobu.....	58
Şekil 6.14.	Dört noktalı prob ölçüm yönteminin şematik gösterimi.....	59
Şekil 6.15.	Levhasal öz direnç ölçüm cihazı.....	60
Şekil 6.16.	Buton hücre a) şematik gösterimi, b) fotoğrafı.....	60
Şekil 6.17.	Gamry marka Potentiostat/Galvanostat cihazı.....	61
Şekil 6.18.	8 kanal pil test cihazı.....	62
Şekil 6.19.	Tipik Nyquist diyagramı evreleri.....	63
Şekil 6.20.	Li-iyon piller için Randle eşdeğer devre modeli.....	64
Şekil 7.1.	Farklı asitler ile fonksiyonelleştirilmiş ÇDKNT' ler için FTIR spektrumu.....	68
Şekil 7.2.	Farklı asitler ile fonksiyonelleştirilmiş ÇDKNT'lerin Raman spektrumları.....	70
Şekil 7.3.	Farklı asitler ile fonksiyonelleştirilmiş ÇDKNT'ler için termogravimetrik analiz sonuçları.....	71
Şekil 7.4.	Farklı asitler ile fonksiyonelleştirilmiş ÇDKNT kağıtların farklı büyütmelerdeki FESEM görüntüleri, a) NH ₄ OH/H ₂ O ₂ , b) HNO ₃ , c) H ₂ SO ₄ +HNO ₃	72
Şekil 7.5.	Farklı RF güçlerinde ve oksijen kısmi basınçlarında üretilen SnO ₂ kaplamaların biriktirme hızı.....	73
Şekil 7.6.	75 W RF Gücü ve değişen oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan SnO ₂ ince filmlerin XRD paternleri.....	75
Şekil 7.7.	100 W RF Gücü ve değişen oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan SnO ₂ ince filmlerin XRD paternleri.....	76
Şekil 7.8.	125 W RF Gücü ve değişen oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan SnO ₂ ince filmlerin XRD paternleri.....	77

Şekil 7.9.	SnO ₂ ince filmlerin oksijen kısmi basıncı ve RF gücüne bağlı olarak ortalama kristalit boyutu değişimi.....	79
Şekil 7.10.	75 W RF gücünde üretilmiş SnO ₂ ince film kaplamaların AFM görüntüleri a) saf argon, b)%5 ve c) %10 oksijen kısmi basıncı...	80
Şekil 7.11.	100 W RF gücünde üretilmiş SnO ₂ ince film kaplamaların AFM görüntüleri a) saf argon, b)%5 ve c) %10 oksijen kısmi basıncı...	81
Şekil 7.12.	125W RF gücünde üretilmiş SnO ₂ ince film kaplamaların AFM görüntüleri a)saf argon, b)%5 ve c) %10 oksijen kısmi basıncı....	81
Şekil 7.13.	SnO ₂ ince filmlerin oksijen kısmi basıncı ve RF gücüne bağlı olarak yüzey pürüzlülüğü (R _a) değişimi.....	82
Şekil 7.14.	SnO ₂ ince filmlerin oksijen kısmi basıncı ve RF gücüne bağlı olarak özdirenç değişimi.....	83
Şekil 7.15.	Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak üretilen SnO ₂ anot malzemelerin dönüşümlü voltametri eğrileri.....	85
Şekil 7.16.	Saf SnO ₂ için dönüşümlü voltametri eğrileri.....	86
Şekil 7.17.	Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak 75W RF gücü ve saf argonda üretilen SnO ₂ anot malzemenin galvanostatik voltaj-kapasite şeması.....	86
Şekil 7.18.	Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak 100 W RF gücü ve saf argonda üretilen SnO ₂ anot malzemenin galvanostatik deşarj-şarj voltaj şeması.....	87
Şekil 7.19.	Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak 125W RF gücü ve saf argonda üretilen SnO ₂ anot malzemenin galvanostatik deşarj-şarj voltaj şeması.....	88
Şekil 7.20.	Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak 75W RF gücü ve %5 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO ₂ anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği.....	88
Şekil 7.21.	Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak 100 W RF gücü ve % 5 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO ₂ anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği.....	89
Şekil 7.22.	Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak 125 W RF gücü ve %10 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO ₂ anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği.....	90

Şekil 7.23.	Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak 75 W RF gücü ve %10 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO ₂ anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği.....	90
Şekil 7.24.	Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak 100 W RF gücü ve %10 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO ₂ anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği.....	91
Şekil 7.25.	Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak 125 W RF gücü ve %10 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO ₂ anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği.....	92
Şekil 7.26.	Saf SnO ₂ anot malzemenin çevrim performansı.....	93
Şekil 7.27.	Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak farklı RF güçleri ve oksijen kısmi basınçlarında üretilen SnO ₂ anot malzemelerin karşılaştırmalı kapasite-çevrim sayısı grafiği.....	93
Şekil 7.28.	Farklı RF güçlerinde ve oksijen kısmi basınçlarında üretilen SnO ₂ :Sb kaplamaların biriktirme hızı.....	94
Şekil 7.29.	75 W RF Gücü ve değişen oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan SnO ₂ :Sb ince filmlerin XRD paternleri.....	95
Şekil 7.30.	100 W RF Gücü ve değişen oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan SnO ₂ :Sb ince filmlerin XRD paternleri.....	96
Şekil 7.31.	125 W RF Gücü ve değişen oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan SnO ₂ :Sb ince filmlerin XRD paternleri.....	97
Şekil 7.32.	SnO ₂ :Sb ince filmlerin oksijen kısmi basıncı ve RF gücüne bağlı olarak ortalama kristalit boyutu değişimi.....	98
Şekil 7.33.	Farklı parametrelerde kaplanmış SnO ₂ :Sb ince film kaplamaların yüzey FESEM görüntüsü.....	100
Şekil 7.34.	Farklı parametrelerde kaplanmış SnO ₂ :Sb ince film kaplamaların kesitlerin FESEM görüntüsü.....	101
Şekil 7.35.	75 W RF gücünde üretilmiş SnO ₂ :Sb ince film kaplamaların AFM görüntüleri a) saf argon, b) %5 O ₂ ve c) %10 O ₂	102
Şekil 7.36.	100 W RF gücünde üretilmiş SnO ₂ :Sb ince film kaplamaların AFM görüntüleri a) saf argon, b) %5 O ₂ ve c) %10 O ₂	102

Şekil 7.37.	125 W RF gücünde üretilmiş SnO ₂ :Sb ince film kaplamaların AFM görüntüleri a) saf argon, b) %5 O ₂ ve c) %10 O ₂	103
Şekil 7.38.	SnO ₂ :Sb ince filmlerin oksijen kısmi basıncı ve RF gücüne bağlı olarak yüzey pürüzlülüğü (R _a) değişimi.....	103
Şekil 7.39.	SnO ₂ :Sb ince filmlerin oksijen kısmi basıncı ve RF gücüne bağlı olarak özdirenç değişimi.....	104
Şekil 7.40.	Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak üretilen SnO ₂ :Sb anot malzemelerin voltaj-akım grafiği.....	105
Şekil 7.41.	Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak 75 W RF gücü ve %5 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO ₂ :Sb anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği.....	106
Şekil 7.42.	Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak 75W RF gücü ve %10 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO ₂ :Sb anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği.....	107
Şekil 7.43.	Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak 100 W RF gücü ve %5 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO ₂ :Sb anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği.....	107
Şekil 7.44.	Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak 100 W RF gücü ve %10 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO ₂ :Sb anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği.....	108
Şekil 7.45.	Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak 125 W RF gücü ve %5 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO ₂ :Sb anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği.....	109
Şekil 7.46.	Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak 125 W RF gücü ve %10 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO ₂ :Sb anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği.....	109
Şekil 7.47.	Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak farklı RF güçleri ve oksijen kısmi basınçlarında üretilen SnO ₂ :Sb anot malzemenin karşılaştırmalı kapasite-çevrim sayısı grafiği.....	110
Şekil 7.48.	ÇDKNT-SnO ₂ kompozitinin TEM görüntüleri.....	112
Şekil 7.49.	Yüzey fonksiyonelleştirme ve ÇDKNT-SnO ₂ kompozitlerin şematik gösterimi.....	113

Şekil 7.50.	%10 oksijen kısmi basıncı ve farklı RF güçleri kullanarak üretilen ÇDKNT-SnO ₂ kompozit malzemelerin FESEM görüntüleri a) KNT Kağıt, b) (75W-%10 O ₂), c) (100W-%10 O ₂) ve d) (125W-%10 O ₂).....	114
Şekil 7.51.	Farklı RF güçleri ve %10 oksijen kısmi basıncı kullanılarak üretilen ÇDKNT-SnO ₂ kompozitlerin kesitleri ve harita görüntüleri.....	115
Şekil 7.52.	125 W RF gücü ve farklı oksijen kısmi basınçlarında üretilen ÇDKNT-SnO ₂ kompozit malzemelerin FESEM görüntüleri a) ÇDKNT Kağıt, b) (125W-Saf Ar), c) (125W-%5O ₂) ve d) (125W-%5O ₂).....	116
Şekil 7.53.	Farklı oksijen kısmi basınçları ve 125W RF gücü kullanılarak üretilen ÇDKNT-SnO ₂ kompozitlerin kesitleri ve harita görüntüleri.....	117
Şekil 7.54.	%10 oksijen kısmi basıncı ve farklı RF güçleri kullanarak üretilen ÇDKNT-SnO ₂ kompozit malzemelerin XRD paternleri.....	117
Şekil 7.55.	ÇDKNT-SnO ₂ filmlerin %10 oksijen kısmi basıncında farklı RF güçlerine bağlı olarak ortalama kristalit boyutu değişimi.....	118
Şekil 7.56.	125 W RF gücü ve farklı oksijen kısmi basınçlarında üretilen ÇDKNT-SnO ₂ kompozit malzemelerin XRD paternleri.....	119
Şekil 7.57.	ÇDKNT-SnO ₂ filmlerin 125 W RF gücü ve farklı oksijen kısmi basınçlarına bağlı olarak ortalama tane boyutu değişimi.....	120
Şekil 7.58.	a) ÇDKNT ve b) ÇDKNT-SnO ₂ kompozit anot malzemelerin dönüşümlü voltmetrisi.....	121
Şekil 7.59.	ÇDKNT anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği.....	122
Şekil 7.60.	ÇDKNT-SnO ₂ kompozit anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği (75 W RF gücü ve %10 oksijen kısmi basıncı).....	123
Şekil 7.61.	ÇDKNT-SnO ₂ kompozit anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği (100 W RF gücü ve %10 oksijen kısmi basıncı).....	123
Şekil 7.62.	ÇDKNT-SnO ₂ kompozit anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği (125 W RF gücü ve saf Ar).....	124
Şekil 7.63.	ÇDKNT-SnO ₂ kompozit anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği (125 W RF gücü ve %5 oksijen kısmi basıncı).....	124

Şekil 7.64.	ÇDKNT-SnO ₂ kompozit anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği (125 W RF gücü ve %10 oksijen kısmi basıncı).....	125
Şekil 7.65.	Farklı RF güçleri ve oksijen kısmi basınçlarında üretilen ÇDKNT-SnO ₂ kompozit anot malzemelerin karşılaştırmalı kapasite-çevrim sayısı grafiği.....	125
Şekil 7.66.	125 W RF gücü ve %10 oksijen kısmi basıncında üretilen ÇDKNT-SnO ₂ kompozit anodun hız kabiliyeti.....	126
Şekil 7.67.	ÇDKNT anot ve ÇDKNT-SnO ₂ :Sb kompozit anot malzemeler...	127
Şekil 7.68.	ÇDKNT-SnO ₂ :Sb kompozitin TEM görüntüleri.....	128
Şekil 7.69.	Farklı RF güçlerinde ve %5 oksijen kısmi basıncında üretilen ÇDKNT-SnO ₂ :Sb anot malzemelerin FESEM görüntüleri, ÇDKNT Kağıt, b) (75 W-%5 O ₂), c) (100 W-%5 O ₂), d) (125 W-%5 O ₂).....	129
Şekil 7.70.	Farklı RF güçleri ve %5 oksijen kısmi basıncı kullanılarak üretilen ÇDKNT-SnO ₂ kompozitlerin kesitleri ve harita görüntüleri.....	130
Şekil 7.71.	Farklı RF güçlerinde ve %10 oksijen kısmi basıncında üretilen ÇDKNT-SnO ₂ :Sb anot malzemelerin FESEM görüntüleri a) ÇDKNT Kağıt, b) (75 W-%10 O ₂), c) (100 W-%10 O ₂), d) (125 W-%10 O ₂).....	131
Şekil 7.72.	Farklı RF güçlerinde ve %10 oksijen kısmi basıncında üretilen ÇDKNT-SnO ₂ kompozitlerin kesitleri ve harita görüntüleri.....	132
Şekil 7.73.	ÇDKNT kağıt ve ÇDKNT kağıt üzerine %5 oksijen kısmi basıncı ve farklı RF güçleri kullanarak biriktirilen SnO ₂ :Sb kaplamaların XRD paternleri.....	133
Şekil 7.74.	ÇDKNT-SnO ₂ :Sb filmlerin %5 oksijen kısmi basıncında farklı RF güçlerine bağlı olarak ortalama kristalit boyutu değişimi.....	133
Şekil 7.75.	ÇDKNT kağıt ve ÇDKNT kağıt üzerine %10 oksijen kısmi basıncı ve farklı RF güçleri kullanarak biriktirilen SnO ₂ :Sb kaplamaların XRD paternleri.....	134
Şekil 7.76.	ÇDKNT-SnO ₂ :Sb filmlerin %10 oksijen kısmi basıncında farklı RF güçlerine bağlı olarak ortalama kristalit boyutu değişimi.....	135

Şekil 7.77.	ÇDKNT-SnO ₂ :Sb kompozit anot malzemelerin voltaj-akım grafiği.....	136
Şekil 7.78.	ÇDKNT-SnO ₂ :Sb kompozit anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği (75 W RF gücü ve %5 oksijen kısmi basıncı).....	137
Şekil 7.79.	ÇDKNT-SnO ₂ :Sb kompozit anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği (75 W RF gücü ve %10 oksijen kısmi basıncı).....	137
Şekil 7.80.	ÇDKNT-SnO ₂ :Sb kompozit anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği (100 W RF gücü ve %5 oksijen kısmi basıncı).....	138
Şekil 7.81.	ÇDKNT-SnO ₂ :Sb kompozit anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği (100 W RF gücü ve %10 oksijen kısmi basıncı).....	138
Şekil 7.82.	ÇDKNT-SnO ₂ :Sb kompozit anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği (125 W RF gücü ve %5 oksijen kısmi basıncı).....	139
Şekil 7.83.	ÇDKNT-SnO ₂ :Sb kompozit anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği (125 W RF gücü ve %10 oksijen kısmi basıncı).....	140
Şekil 7.84.	Farklı RF güçleri ve oksijen kısmi basınçlarında üretilen ÇDKNT-SnO ₂ kompozit anot malzemelerin karşılaştırmalı kapasite-çevrim sayısı grafiği.....	140
Şekil 7.85.	125 W RF gücü ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO ₂ , SnO ₂ :Sb, ÇDKNT-SnO ₂ ve ÇDKNT-SnO ₂ :Sb anot malzemelerin karşılaştırmalı kapasite-çevrim sayısı grafiği.....	141
Şekil 7.86.	Şematik gösterim, a) Cr kaplı paslanmaz çelik üzerine biriktirilen SnO ₂ kaplama ve çevrim sonrası, b) ÇDKNT üzerine biriktirilen SnO ₂ kaplama ve çevrim sonrası.....	142
Şekil 7.87.	SnO ₂ ve SnO ₂ :Sb anot malzemelerin 1. çevrim ve 50. çevrim sonrası empedans eğrileri ve eşdeğer devre modeli.....	143
Şekil 7.88.	ÇDKNT-SnO ₂ ve ÇDKNT-SnO ₂ :Sb kompozit anot malzemelerin 1. çevrim ve 50. çevrim sonrası empedans eğrileri ve eşdeğer devre modeli.....	144
Şekil 7.89.	SnO ₂ , SnO ₂ :Sb, ÇDKNT-SnO ₂ ve ÇDKNT-SnO ₂ :Sb anot malzemelerin 1. çevrim sonrası empedans eğrileri ve eşdeğer devre modeli.....	145

Şekil 7.90. SnO ₂ , SnO ₂ :Sb, ÇDKNT-SnO ₂ ve ÇDKNT-SnO ₂ :Sb anot malzemelerin 50. çevrim sonrası empedans eğrileri ve eşdeğer devre modeli.....	145
---	-----

TABLolar LİSTESİ

Tablo 3.1.	Buharlaştırılan ve sıçratılan kaplamaların zon yapıları.....	15
Tablo 6.1.	Üretilen SnO ₂ ve SnO ₂ :Sb ince film kaplamalarda kullanılan deney parametreleri.....	45
Tablo 7.1.	75 W RF gücü ile üretilmiş olan SnO ₂ ince film kaplamaların tekstür katsayıları.....	76
Tablo 7.2.	100 W RF gücü ile üretilmiş olan SnO ₂ ince film kaplamaların tekstür katsayıları.....	77
Tablo 7.3.	125W RF gücü ile üretilmiş olan SnO ₂ ince film kaplamaların tekstür katsayıları.....	78
Tablo 7.4.	75 W RF gücü ile üretilmiş olan SnO ₂ :Sb ince film kaplamaların tekstür katsayıları.....	95
Tablo 7.5.	100 W RF gücü ile üretilmiş olan SnO ₂ :Sb ince film kaplamaların tekstür katsayıları.....	96
Tablo 7.6.	125 W RF gücü ile üretilmiş olan SnO ₂ :Sb ince film kaplamaların tekstür katsayıları.....	97
Tablo 7.7.	ÇDKNT kağıt üzerine SnO ₂ film biriktirme parametreleri.....	111
Tablo 7.8.	% 10 oksijen kısmi basıncı ve farklı RF güçleri kullanarak üretilen ÇDKNT-SnO ₂ kompozit malzemelerin tekstür katsayıları.....	118
Tablo 7.9.	125 W RF gücü ve farklı oksijen kısmi basınçlarında üretilen ÇDKNT-SnO ₂ kompozit malzemelerin tekstür katsayıları.....	120
Tablo 7.10.	ÇDKNT kağıt üzerine SnO ₂ :Sb film biriktirme parametreleri.....	127
Tablo 7.11.	% 5 oksijen kısmi basıncında ve farklı RF güçlerinde üretilen ÇDKNT-SnO ₂ :Sb kompozit malzemelerin tekstür katsayıları.....	134
Tablo 7.12.	% 10 oksijen kısmi basıncında ve farklı RF güçlerinde üretilen ÇDKNT-SnO ₂ :Sb kompozit malzemelerin tekstür katsayıları.....	135

Tablo 7.13.	SnO ₂ ve SnO ₂ :Sb anot malzemelerin 1. ve 50. çevrim sonrası empedans parametreleri.....	143
Tablo 7.14.	ÇDKNT-SnO ₂ ve ÇDKNT-SnO ₂ :Sb anot malzemelerin 1. ve 50. çevrim sonrası empedans parametreleri.....	144
Tablo 7.15.	SnO ₂ , SnO ₂ :Sb, ÇDKNT-SnO ₂ ve ÇDKNT-SnO ₂ :Sb anot malzemelerin 1. ve 50. çevrim sonrası empedans parametreleri...	146

ÖZET

Anahtar kelimeler: Kalay oksit, Antimon ilaveli kalay oksit, Çok Duvarlı Karbon nanotüp, Manyetik Sıçratma, Lityum iyon pil

Grafit şu anda ticari şarj edilebilir Li-iyon pillerde negatif elektrot olarak kullanılmaktadır. Ancak düşük kapasiteye (372 mAh g^{-1}) sahip olması daha yüksek kapasiteye ve iyi çevrim kararlılığına sahip alternatif malzemeleri araştırmaya sebep olmuştur. Sn esaslı malzemeler Li-iyon pillerde negatif elektrot olarak grafitin yerini alabilecek umut verici adaylardır. Anot malzemeler arasında kalay oksit, $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ alaşımında 1494 mAh g^{-1} gibi çok yüksek teorik kapasite göstermesinden dolayı büyük dikkat çekmektedir. Ancak kalay oksidin yüksek teorik kapasitesi elektrotun çevrim ömrünü azaltan pulverizasyon ve delaminasyonuna yol açan %300 hacim değişimine sebep olur.

Teorik olarak elektrokimyasal çevrim sırasında hacim değişimi, kalay oksidin partikül boyutu nanometrik seviyede tutulduğunda lityum difüzyon mesafesi azalacağından kontrol edilebilir. Ayrıca karbon nanotüp (KNT) matris içinde kalay oksit partiküllerinin dağıtılmasıyla KNT'ler aşırı hacim değişiminde çok etkili bir tampon görevi görür. Nano boyutlu veya kompozit kalay esaslı anotlar daha yüksek çevrim ömrü ve performans göstermiştir. Karbon nanotüpler yüksek teorik elektriksel iletkenlik, yüksek en-boy oranı, önemli termal iletkenlik ve iyi mekanik özelliklerinden dolayı anot malzemeler için arzu edilen bir elektronik matris görevi sağlayabilir.

Bu çalışmada nano boyutlu kalay oksit ve antimon ilaveli kalay oksit filmler, çok duvarlı karbon nanotüp (ÇDKNT) ve Cr kaplı paslanmaz çelik altlıklar üzerinde Ar ve Ar-O₂ atmosferinde radyo frekansı (RF) sıçratma tekniği kullanılarak lityum iyon piller için anot malzeme olarak hazırlanmıştır. Nano boyutlu SnO₂, SnO₂:Sb, SnO₂-ÇDKNT ve SnO₂:Sb-ÇDKNT'lerin mikroyapı ve elektrokimyasal özellikleri detaylı bir şekilde araştırılmıştır.

125 W RF gücünde O₂/Ar (1/9) gaz karışımında üretilen SnO₂-ÇDKNT ve SnO₂:Sb-ÇDKNT nanokompozitlerin 100 çevrim sonunda deşarj kapasiteleri sırasıyla 790 mAh g^{-1} ve 753 mAh g^{-1} 'dir. Sonuçlar göstermiştir ki SnO₂-ÇDKNT ve SnO₂:Sb-ÇDKNT nanokompozitler, 100 çevrim sonunda 372 mAh g^{-1} 'dan çok daha yüksek tersinir kapasite ile lityum iyon piller için anot malzemesi adaydır.

DEVELOPMENT OF METALOXIDE-CARBON COMPOSITE ANODES BY PHYSICAL VAPOR DEPOSITION METHOD FOR LITHIUM ION BATTERIES

SUMMARY

Keywords: Tin oxide, Antimony doped tin oxide, Multi Wall Carbon nanotube, Magnetron Sputtering, Lithium-ion battery

Graphite is currently utilized as negative electrodes in commercial rechargeable Li-ion batteries. However, its low capacity (372 mAh g^{-1}) prompted search for alternative materials of higher capacity and good cycling stability. Sn-based materials are promising candidates to replace graphite material as negative electrode in Li-ion batteries. Among anode materials tin oxide has received great attention because of its very large theoretical capacity of 1494 mAh g^{-1} based on the alloy $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$. However, the large theoretical capacity of tin oxide also results in a 300% volume expansion which could lead to pulverization and delamination reducing the cycle life of the electrode.

Theoretically, the volume change during electrochemical cycling may be under control, and the lithium diffusion length can be greatly reduced when the tin oxide particle size is at a nanometric level. In addition, dispersion of the tin oxide particles in a CNT matrix is also very effective to buffer the large volume change. Tin-based anodes have demonstrated enhanced performance and improved cycle life with nanoscale or composite particles. It is well known that carbon nanotubes can provide a desirable electronic matrix for anode materials due to their high theoretical electrical conductivity, high aspect ratio, remarkable thermal conductivity, and good mechanical properties.

In this study, nanosized tin oxide and antimony doped tin oxide films were prepared as anode materials for lithium ion batteries by radio frequency (RF) sputtering technique in Ar and Ar- O_2 atmosphere on Cr coated stainless steel and multiwall carbon nanotube (MWCNT) substrates. The microstructure and electrochemical properties of nanosized SnO_2 , $\text{SnO}_2\text{:Sb}$, $\text{SnO}_2\text{-MWCNT}$ and $\text{SnO}_2\text{:Sb-MWCNT}$ were investigated in detail.

The discharge capacities of $\text{SnO}_2\text{-MWCNT}$ and $\text{SnO}_2\text{:Sb-MWCNT}$ nanocomposite electrodes produced under O_2/Ar (1/9) gas mixture at 125 W RF power were 790 mAh g^{-1} and 753 mAh g^{-1} after 100 cycles, respectively. The results show that $\text{SnO}_2\text{-MWCNT}$ and $\text{SnO}_2\text{:Sb-MWCNT}$ nanocomposites are good candidates as anode materials for lithium ion batteries with reversible capacity more than 372 mAh g^{-1} after 100 cycles.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Modern toplumun artan enerji ihtiyaçları, enerji depolama alanlarının kapsamlı bir şekilde araştırılmasına ve geliştirilmesine yol açmıştır. Ayrıca küresel ısınma, geleneksel fosil yakıt yerine güneş ve rüzgar gibi sürdürülebilir enerji kaynakları ve yeni araştırmalar için bilim adamlarının ilgisini çekmede baskı unsuru olmuştur. Düşük emisyon veya emisyonuz yenilenebilir enerjinin etkili kullanılması için yüksek verimli, uzun ömürlü ve düşük bakım ihtiyacı gibi şartları sağlaması gerekir [1].

Uzun yıllar boyunca taşınabilir cihazlarda (kablosuz iletişimde) sadece nikel kadmiyum pil mevcuttu. 1990'da daha yüksek kapasiteye sahip olan nikel metal hidrür ve lityum iyon piller ortaya çıkmıştır. Yüksek enerji yoğunluğu ve düşük ağırlıklarından dolayı lityum iyon piller taşınabilir ürünler için egemen güç kaynağı olmuştur. 1991'de Sony ilk lityum iyon pili ticarileştirmiş ve bugün lityum iyon dünyada en hızlı gelişen pil olmuştur. Lityum en yüksek elektrokimyasal potansiyele sahip en hafif metaldir ve en yüksek enerji içeriği sağlar [2].

Lityum iyon piller taşınabilir elektronikler için en popüler pillerden biridir. Çoğu zaman bir sistem incelendiğinde ekstra enerji içeriğini ve taşınabilirliğini düşünmek ekonomikliğinden daha ağır gelmektedir. Son yıllarda taşınabilir güç için ihtiyaç, elektronik cihazların minyatürleştirilmesinden dolayı hızlanmıştır [3]. Lityum iyon piller en iyi enerji/ağırlık oranına sahip olmasının yanı sıra hafıza etkisinin olmayışı, uzun çevrim ve raf ömrüne sahip olmaları başlıca avantajlarıdır. Tüketici elektroniklerinde kullanılmasına ek olarak lityum iyon piller yüksek enerji yoğunluklarından dolayı hava-uzay ve otomotiv uygulamaları içinde popülaritesi giderek artmaktadır [1].

Devam eden araştırmalar şarj-deşarj hızlarını, çevrim ömrünü ve pil kapasitesini arttırmak için inorganik malzemeler ve çeşitli karbon esaslı malzemelerden yararlanarak bilinen limitleri genişletmeye odaklanmıştır [4].

Karbon esaslı malzemeler uygun çalışma potansiyeli ve çevrim sırasındaki yapısal kararlılıklarından dolayı lityum iyon pillerde anot malzeme olarak yaygın şekilde kullanılırlar. Buna rağmen üretim maliyeti, teknik problemler, içerdđi elektrolitin reaktivitesi ve yapısal kararlılıktan kaynaklanan bazı engeller hala mevcuttur. Ayrıca grafit halindeyken kapasitesi 372 mAh g^{-1} ile sınırlıdır [5].

Lityum iyon pillerde anot malzeme olarak karbon nanotüplerin kullanımı araştırılmaya başlanmıştır [6]. Karbon nanotüpler çapları nanometre, uzunlukları mikrometre boyutunda olan tek boyutlu diye ifade edilen nano ölçekli malzemelerdir. Karbon nanotüpler mevcut malzemelerin üzerinde çok önemli avantajlar sunar ve nano ölçekli elektronik cihazlar, elektrokimyasal enerji dönüşümleri, hidrojen depolama ve kompozit yapma gibi çeşitli uygulamalarda kullanılırlar [7].

SnO_2 n-tipi bir yarı iletken olup oda sıcaklığında 3,6 eV gibi geniş bir bant aralığına sahiptir [8, 9]. Yüksek lityum depolama kapasitesi ve düşük lityum iyonu disperse etme özellikleri nedeniyle SnO_2 esaslı malzemelerin lityum iyon pillerinde yeni jenerasyon anot malzemesi olarak çok önemli bir aday olacağı vurgulanmakta ve dolayısıyla bu yarı iletkene ilgi artarak devam etmektedir [10, 11]. SnO_2 anotlu Li-pil hücrelerinin yüksek kapasitelerinden dolayı yakın gelecekte taşınabilir bilgisayarlar, yüksek güçte bataryalar, cep telefonları için çok önemli olacağı belirtilmektedir. Bununla beraber Li^+ iyonları ile alaşımlama ve alaşım bozulması sırasında kalay oksit partiküllerinin aglomerasyonu ve aşırı hacimsel genişmesi (% 300) çevrim prosesi esnasındaki en büyük problemlerdir.

Bu tez çalışmasında SnO_2 ve $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ filmler Cr kaplı paslanmaz çelik altlık üzerine ve ÇDKNT kağıt üzerine RF (radyo frekansı) manyetik sıçratma tekniği kullanılarak farklı RF güçleri ve oksijen kısmi basınçlarında biriktirilmiştir. Kalay oksidin aglomerasyonunu ve hacimsel genişmesini engellemek amacıyla üç farklı yöntem kullanılmıştır. İlk yöntem nano yapılı kalay oksit partiküllerin Cr kaplı paslanmaz çelik

altlıklar üzerine radyo frekansı manyetik sıçratma yöntemi kullanılarak elde edilmesidir. İkinci yöntem kalay oksit içine antimon ilave edilerek tane boyutunun küçültülmesi ve elektriksel iletkenliğin artırılması için Cr kaplı paslanmaz çelik altlıklar üzerine radyo frekansı manyetik sıçratma yöntemi kullanılarak üretilmesidir. Üçüncü yöntem olarak karbon nanotüp matris üzerinde kalay oksit ve antimon ilaveli kalay oksit nano partiküllerinin radyo frekansı manyetik sıçratma yöntemi kullanılarak büyütülmesidir.

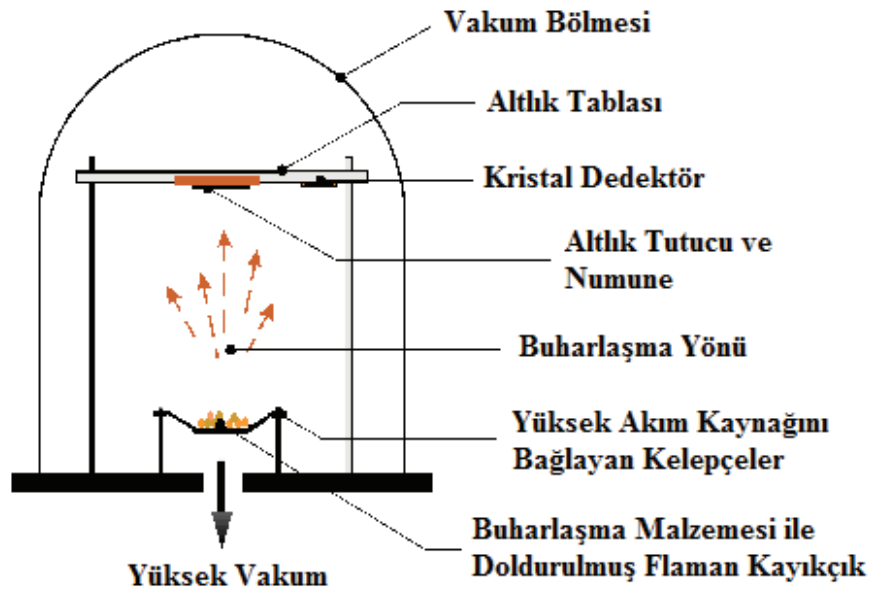
BÖLÜM 2. FİZİKSEL BUHAR BİRİKTİRME (FBB) PROSELERİ

Fiziksel buhar biriktirme prosesleri atomistik biriktirme prosesleridir. Malzeme atomlar veya moleküller formunda katı veya sıvı bir kaynaktan buharlaştırılır. Vakum veya düşük basınçlı gaz ortamında altlık yüzeyine birikinceye kadar buhar formunda taşınır. Tipik olarak FBB prosesleri birkaç nanometreden binlerce nanometreye kadar kalınlıkta filmlerin biriktirilmesinde kullanılır. Ayrıca çok katmanlı kaplamalar, dereceli (gradyan) kompozisyon biriktirmeler, çok kalın biriktirmeler ve serbest (freestanding) yapıların oluşturulmasında kullanılır. Altlıklar çok küçük veya çok büyük boyutlarda olabilir. Altlıklar düz şekilliden kompleks geometrilere kadar her türlü şekilde olabilir. Tipik FBB'de biriktirme hızı 1-10 nm/sn'dir. FBB prosesleri element ve alaşımların yanı sıra reaktif biriktirme prosesleri kullanılarak bileşiklerinde biriktirilmesinde kullanılır. Reaktif biriktirme proseslerinde bileşikler aktif gaz ortamında (azot gibi) gaz ile biriktirilen malzemenin reaksiyonu sonucu oluşurlar. Yarı reaktif (quasi-reactive) biriktirmede taşınım ve yoğunlaşma prosesi esnasında daha az reaktif türlerin veya daha çok uçucu türlerin, bileşik kaynağından buharlaştırılmasından bileşik bir malzeme filmi biriktirilir. Bu durum biriktirme ortamında reaktif gaz kısmi basıncı kullanılarak telafi edilir. Örneğin ITO (indiyum kalay oksit) sıçratma hedefinden yarı reaktif sıçratma ile biriktirilmesinde plazmada oksijen kısmi basıncı kullanılır.

2.1. Vakum Biriktirme

Vakum biriktirme bazen vakum buharlaştırma olarak da isimlendirilen bir FBB prosesidir (Şekil 2.1). Termal buharlaştırma kaynağından buharlaşan malzeme, altlık ve kaynak arasındaki boşluktaki gaz molekülleri ile hiç çarpışmadan veya çok az çarpışarak altlığa ulaşır. Buharlaşan malzemenin yörüngesi görüş mesafesidir (line of sight). Vakum ortamı ayrıca biriktirme sisteminin alt bölgelerindeki gaz kirliliğini azaltmayı da sağlar. Tipik olarak vakum biriktirme, sistemde tolere edilebilir gaz

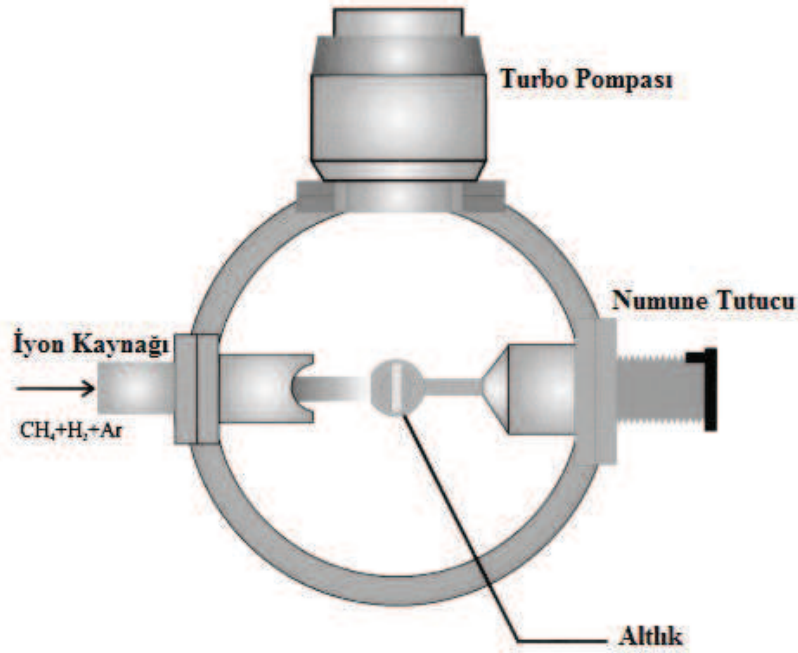
kirliliğine bağlı olarak 10^{-5} - 10^{-9} Torr gaz basıncı aralığında yapılır. Termal buharlaştırma hızı diğer buharlaştırma yöntemleri ile karşılaştırıldığında çok yüksek olabilir. Termal buharlaştırma genellikle termal olarak ısıtılan kaynaklar, örneğin tungsten kayıkçık veya kendi kaynak malzemesini ısıtan yüksek enerji elektron demeti kullanılarak yapılır. Genellikle altlıklar buharlaştırma kaynağından etkilenmemesi için buharlaştırma kaynağından uzak bir konuma yerleştirilir. Vakum buharlaştırma optik interferens kaplamalar, ayna kaplamalar, dekoratif kaplamalar, esnek altlık üzerine geçirgen bariyer kaplamalar, ambalaj malzemeleri, elektriksel olarak iletken filmler, aşınma dirençli kaplamalar ve korozyon koruyucu kaplamalar oluşturmada kullanılır [12].



Şekil 2.1. Bir vakum biriktirme sisteminin şematik diyagramı [13]

2.2. İyon Işın (beam) Biriktirme

İyon ışın biriktirmede (Şekil 2.2) akkor boşalmaya (glow discharge) karşı ayrı bir iyon ışın kaynağı hedefin yüzeyini aşındırmak için kullanılır. İyon ışınlarının enerjisi, yönlendirilmesi ve akım yoğunluğu bağımsız olarak kontrol edilebilir ve kullanılan diğer sıçratma biriktirme yöntemlerinden daha düşük basınçlarda çalışabilir. Mükemmel film özellikleri iyon ışın biriktirme kullanılarak elde edilebilir, fakat küçük alanları kaplamayla sınırlı olması ve düşük biriktirme hızı dezavantaj olarak karşımıza çıkmaktadır [14].

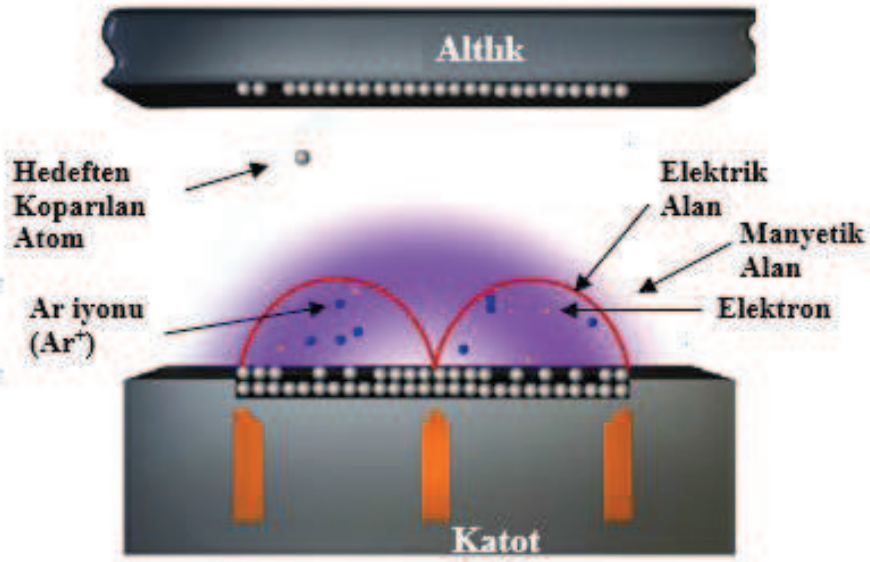


Şekil 2.2. İyon ışın biriktirme sisteminin şematik resmi [15]

2.3. Sıçratma Biriktirme

Sıçratma biriktirme, fiziksel sıçratma prosesiyle bir hedef malzeme yüzeyinden buharlaştırılan partiküllerin biriktirilmesidir. Fiziksel sıçratma termal buharlaştırma prosesi değildir. Burada hızlandırılmış gaz iyonları kullanarak atomik boyutlu enerjik bombardıman partikülünden momentum transferi yoluyla atomlar katı bir yüzeye fiziksel olarak bağlanır. Genellikle altlık-hedef malzeme arası vakum biriktirme ile karşılaştırıldığında kısadır. Sıçratma biriktirme bir iyon tabancası veya düşük basınç plazma (<5 mTorr) kullanarak vakum ortamında katı bir yüzeyden (hedef malzeme) enerjik iyon bombardımanıyla gerçekleştirilir. Burada sıçratılan partiküller hedef ve altlık arasındaki boşlukta birbirleri ile çok az çarpışır veya hiç çarpışmaz. Sıçratma aynı zamanda yüksek basınçlarda da (5-30 mTorr) yapılabilir. Burada sıçratma hedefinden yansıyan ve sıçratılan enerjik partiküller altlık yüzeyine ulaşmadan önce gaz partikülleri ile çarpışırlar. Sıçratmada kullanılan plazma, hedef ve altlık arasındaki mesafeyi doldurabilir veya sıçratma yüzeyine belirli yakınlıkta olabilir. Sıçratma kaynağı bir element, alaşım, karışım veya bir bileşik olabilir ve malzeme hedeften kütle (bulk) bileşimiyle buharlaştırılır. Bileşik malzemeler örneğin titanyum nitrür (TiN) ve zirkonyum nitrür (ZrN) yaygın olarak plazmada reaktif bir gaz kullanarak biriktirilir. Plazmada reaktif gazın mevcudiyeti kimyasal olarak onu çok reaktif yapar.

Sıçratma biriktirmeyi yaygın olarak yarıiletken malzeme üretiminde, mimari camların kaplanmasında, kompakt disklerin üzerini yansıtıcı kaplamada, manyetik film üretiminde, kuru film yağlayıcıları ve dekoratif kaplamalarda kullanmak mümkündür [12].



Şekil 2.3. Manyetik sıçratma sisteminin şematik diyagramı [16]

Radyo frekansı manyetik sıçratma prosesi yüksek voltaj altında hızlandırılan gaz iyonlarının hedef malzeme yüzeyini bombardıman etmesiyle meydana gelir. İyonlar hedef malzemeye çarptığında atomlar veya bazen tüm hedef malzeme molekülleri koparılır ve altlığa doğru itilir. Burada birleşerek bir film haline dönüşür (Şekil 2.3). Tipik bir plazma boşalmasında (deşarjında) gaz kaynağı olarak genellikle argon kullanılır. Enerjik iyonlarla yüzey bombardıman edildiğinde çeşitli etkiler meydana gelir [17]:

- Nötr (sıçratılan) partiküllerin yayınması
- İkincil elektronların yayınması
- Pozitif ve/veya negatif iyonların yayınması
- Yüklü partiküllerin yansınması
- Gazların desorpsiyonu
- Yüklü partiküllerin aşılınması (implantasyonu)
- Isınma
- Kimyasal ayrışma

Kütle (bulk) difüzyonu

Kristalografik değişimler

Hedef yüzeyinden geri saçılan partiküllerin yansması

Bu basit proses çok geniş bir malzeme grubunun biriktirilmesine izin verir. Sıçratılan atomların altlık yüzeyine göçü, etkileşimi ve çekirdeklenmesi birçok proses parametresine bağlıdır; altlık sıcaklığı, sıçratma gücü, sıçratma gazı ve basıncı vb. Film sentezinin genel olarak termodinamik dengeden uzak olarak gerçekleştiği Petrov [18] tarafından bildirilmiştir. Biriktirme esnasında film mikroyapısı kontrollü büyümeyi sağlayacak düşük sıcaklıklarda rekabetçi bir biçimde ve kinetik sınırlarda gelişir. Biriktirme esnasında film büyüme evrimindeki iki belirleyici faktör yüzey ve kütle (bulk) difüzyonudur. Bu faktörler (altlık sıcaklığı ile birlikte) enerjik partiküllerin bombardımanı ile etkilenir ve buda adatom hareketliliğini ve çekirdeklenme hızlarını etkiler. Aslında adatomlar enerjilerine bağlı olarak altlık yüzeyine yayınır. Hatalar ve yüzey değişimleri altlığa varan atomlar için enerji bölgeleri rolü oynar. Bu nedenle yüzey difüzyonu ve çekirdeklenme prosesinden dolayı sıçratma tercihen tabakalı (coat) ve düzgünleştirilmiş (alter) yüzeylerde kullanılır. Yüzey hatalarının yokluğunda atomlar kararlı bir küme (cluster) oluşturuncaya kadar altlık yüzeyine rastgele dağılacaktır. Bu küme çekirdeklenme bölgesi olarak rol oynar ve daha sonra tane büyümesi meydana gelir. Sürekli adatom ilavesi tane büyümesine ve tekstür gelişimine yol açar.

BÖLÜM 3. İNCE FİLM BÜYÜME PROSESİ

3.1. Çekirdeklenme ve Büyüme Evreleri

Herhangi bir ince film biriktirme prosesi üç ana adım içerir:

1. Uygun atomik, moleküler veya iyonik türlerin üretilmesi
2. Bu türlerin bir ortam yoluyla altlığa taşınması
3. Katı bir tabaka elde etmek için ya doğrudan ya da kimyasal veya elektrokimyasal reaksiyon yoluyla altlık üzerinde biriktirilmesi

İnce film oluşumu çekirdeklenme ve büyüme süreçleri vasıtasıyla gerçekleşir. Çeşitli deneysel ve teorik çalışmalardan çıkan adım adım büyüme prosesinin genel tablosu aşağıda sunulmuştur:

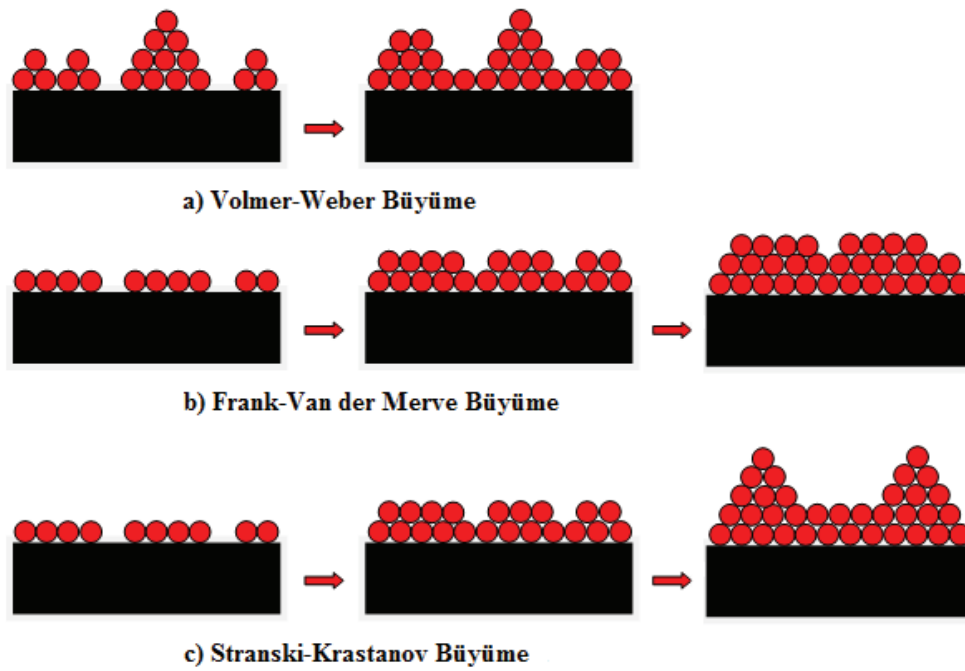
1. Bütün türler altlığa çarptığında kendi hızını kaybederler (elde edilen yüklü enerji çok yüksek değildir) ve fiziksel olarak altlık yüzeyine adsorbe olurlar.
2. Adsorbe olan türler başlangıçta altlık ile termal dengede değildir ve altlık üzerinde hareket ederler. Bu süreçte kendi aralarındaki etkileşim ile daha büyük kümeler oluşur.
3. Kümeler veya çekirdek termodinamik olarak kararlı değildir ve biriktirme parametrelerine bağlı olarak zamanla ayrılma (desord) eğilimindedir. Biriktirme parametreleri ayrışma olmadan önce diğer adsorbe olan türlerle bir kümeyi çarpıştırırsa tane büyümeye başlar. Belirli bir kritik boyuta ulaştıktan sonra çekirdek termodinamik olarak kararlı olur ve çekirdeklenme bariyerinin aşılmış olduğu söylenebilir. Bu adım kararlı, kritik boyuta ulaşmış çekirdeğin oluşumunu içeren çekirdeklenme evresidir.
4. Kritik çekirdek, doyma çekirdeklenme yoğunluğuna kadar boyutu ve sayısındaki artış ile büyür. Çekirdeklenme yoğunluğu ve ortalama çekirdek boyutu, çarpışan türlerin enerjisine, çarpma hızına, tutunma (adsorbsiyon) ve ayrışma (desorbsiyon)

aktivasyon enerjilerine, termal difüzyona ve sıcaklığa, topografya ve altlığın kimyasal doğası gibi birçok parametreye bağlı olarak değişir. Çekirdek, adsorbe olan türlerin yüzey difüzyonu ile altlığa paralel ve yüklü türlerin doğrudan çarpışmasıyla altlığa dik büyüyebilir. Bununla birlikte genel olarak bu evrede yan büyüme hızı dik büyümeden çok daha yüksektir. Büyüyen çekirdekler adalar olarak isimlendirilir.

5. Film oluşum prosesindeki gelecek evre, küçük adaların altlık yüzey alanını azaltmak amacı ile birbirleri ile birleşmeye başladığı birleşme evresidir. Daha büyük adaların oluşmasına yol açan bu eğilime aglomerasyon denir ve adsorbe olan türlerin yüzey hareketliliğinin artmasıyla (örneğin altlık sıcaklığındaki artış ile) gelişir. Bazı durumlarda birleşmenin bir sonucu olarak ortaya çıkan açık bölgelerde yeni çekirdek oluşumu meydana gelebilir.

6. Beraber büyüyen daha büyük adalar, kanallar ve boşlukların bulunduğu kaplanmamış bir altlık bırakır. Bu evrede filmin yapısı aralıklı ada türünden poroz ağ türüne dönüşür. Kanalların ve boşlukların doldurulması tamamen sürekli bir film oluşturur.

Büyüme prosesi böylece çekirdeklenme, üç boyutlu çekirdeklerin yüzey difüzyon kontrollü büyümesi ve bir ağ yapısının oluşturulması ve daha sonra sürekli bir film oluşumu için doldurulmasının istatistiksel prosesi olarak özetlenebilir. Altlık yüzeyi ve biriktirme parametrelerinin termodinamiğine bağlı olarak, başlangıç çekirdeklenme ve büyüme evreleri a) Frank-Van der Merve türü tabaka türü, b) Volmer-Weber türü olarak isimlendirilen ada türü ve c) Stranski-Krastanov türü olarak isimlendirilen karışık tür olarak tanımlanabilir. Bu büyüme türleri Şekil 3.1’de gösterilmiştir [19].



Şekil 3.1. Temel büyüme modellerinin şematik resmi

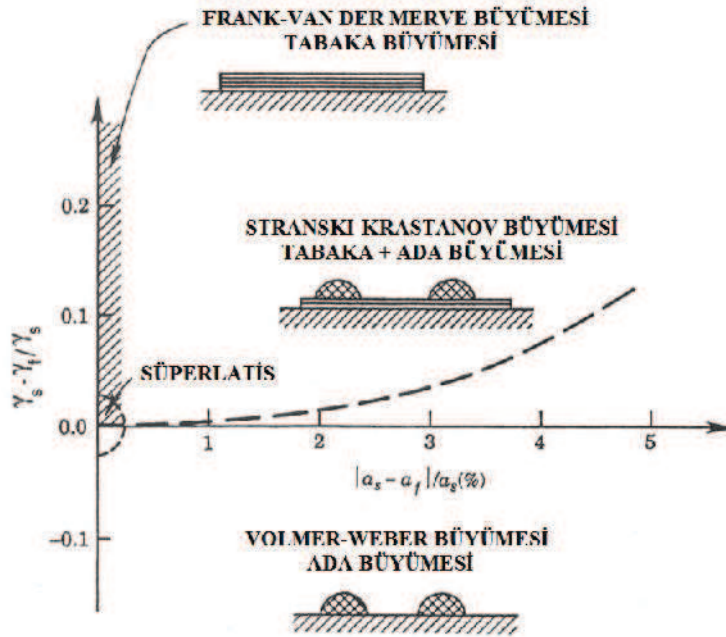
3.1.1. Frank-Van der Merve büyümesi (tabaka büyümesi)

Tek tabakalı büyüme Şekil 3.1 'de gösterildiği gibi atomların sürekli, eksiksiz ve tek tabakadan oluşmasıdır. Bu büyüme modelinde başlangıçta atomların bir tek tabaka kalınlığında adaları oluşur ve daha sonra tek ve sürekli bir tabaka oluşturmak için birbirlerinin içine büyürler. Burada çekirdeklenme homojendir. Büyümenin bu türü epitaksiyel büyümeye yol açar. Atomlar birbirlerine bağlandığından çok daha güçlü şekilde altlığa bağlıdır. Yarı iletken filmlerin, tek kristal eş eksenli büyümesi, bu büyüme modelinin en önemli örneğidir. Bu büyüme modelinde itici güç toplam yüzey enerjisindeki azalmadır;

$$\gamma_I + \gamma_F \leq \gamma_S \quad (3.1)$$

Burada γ_I , γ_F ve γ_S arayüzey, film ve altık yüzey enerjisidir. Aynı malzemenin temiz yüzeyi üzerine bir film biriktirmek için $\gamma_I = 0$ ve $\gamma_F = \gamma_S$ ve $\gamma_I + \gamma_F \leq \gamma_S$ olmalıdır. Farklı altlıklar üzerine filmlerin biriktirilmesi, altlık ve yüzey arasındaki güçlü bağlanma için düşük uyumsuzluklar kuvvetle tercih edilir (düşük γ_I). Buda düşük arayüzey enerjisi, düşük film yüzey enerjisi ve yüksek altlık yüzey enerjisi anlamına gelir. Yüzey enerji

oranına ve latis uyumuna bağlı film büyüme rejiminin değişimi Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.2. Üç film büyüme modelinin kararlı bölgeleri [20]

3.1.2. Volmer-Weber büyümesi (ada büyümesi)

Volmer-Weber büyümesinde küçük kümeler altlık yüzeyinde doğrudan çekirdeklenir ve daha sonra yoğunlaşan adaların içinde büyür. Burada çekirdeklenme heterojendir ve altlık hataları-tekstür ile ilişkilidir. Çekirdeğin büyümesi ada oluşumuna yol açar ve kolonsal veya izotropik mikroyapılı sürekli bir film oluşur. Atomlar (veya moleküller) birbirlerine bağlandığından çok daha güçlü şekilde altlığa bağlanırlar. Bu model özellikle oksit taban malzemeler üzerine biriktirilen metal ve yarı iletken filmlerde gözlenir.

Volmer-Weber büyüme modelinin sağlanma koşulu eşitlik 2’de verilmiştir.

$$\gamma_I + \gamma_F > \gamma_S \quad (3.2)$$

Üç boyutlu partiküllerin çekirdeklenmesi sıklıkla kristal hataları, atomik adım veya empüriteler gibi aktif bölgelerde atomların doğrudan çarpışmasıyla veya yüzey

difüzyonu ile meydana gelir. Bu bölgeler altlığa çekirdeklerin bağlanması veya çekirdeklenme için aktivasyon enerjisini azaltıcı bir işlev görür.

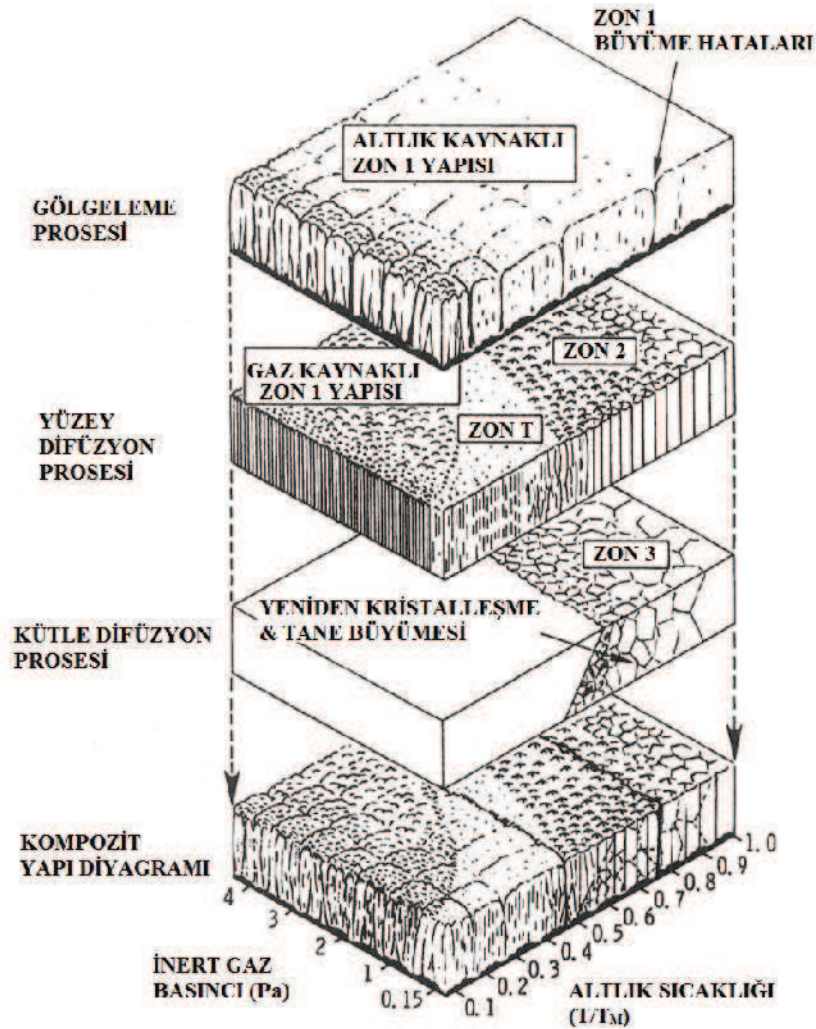
3.1.3. Stranski-Krastanov büyümesi (tabaka + ada büyümesi)

Ada oluşumundan önce sürekli katmanların oluştuğu yüksek gelişmiş ara modeldir. Bu büyüme modelinde bir veya iki katmanın oluşmasından sonra büyüme tek katmandan adaya doğru değişir. Bunun gerilim artışından dolayı olduğuna inanılmaktadır ve böylece latis boşluklarındaki uyumsuzluktan dolayı birkaç tek katmanın oluşmasından sonra gerilim azalır. Normalde bu büyüme modeli latis uyumsuzluğu %2'den çok olduğunda meydana gelme eğilimindedir ve gerilim enerjisinin yüzey enerjisinden çok daha büyük olması katkı sağlar. Bunların dışında bu modelin gerçekleşmesi için birçok olası neden vardır. Tabaka büyümesinin karakteristiği, bağ enerjisindeki azalma gibi monotonu bozan her faktör buna sebep olabilir. Bu büyüme modeli, metal-metal ve metal-yarı iletken sistemlerinde oldukça yaygındır [21].

3.2. Yapısal Zon Modelleri

Film-atom kümelenmesi üç aşamalı bir proses olarak açıklanmıştır. İlk olarak gelen atomlar latis kinetik enerjiyi transfer eder ve zayıf bağlı adatomlar oluşur. İkinci olarak adatomlar yüzey üzerine difüze olur ve enerji transferinden dolayı sonunda düşük enerjili latis bölgelerinde hapsolürler veya ayrışma (desorbe) olur. Üçüncü olarak birleşen atomlar kütle difüzyonu yoluyla latis içindeki son pozisyonlarına ulaşırlar. Bu atomik yolculuk dört temel proses içerir. 1) Gölgeleme (shadowing), 2) yüzey difüzyonu, 3) kütle difüzyonu ve 4) desorpsiyon (ayrışma). Son üçü karakteristik difüzyon ve süblimleştirme aktivasyon enerjileri ile ölçülür. Gölgeleme büyüyen filmin pürüzlülüğü ile etkilenen geometrik sınırlamadan doğan bir olaydır. Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak bu dört procesten birinin veya daha çoğunun hakimiyeti farklı yapısal morfolojiler ile kendini gösterir. Bu yapısal zon modellerinin temelidir. Bu sayede film ve kaplama tane yapılarının karakterizasyonu bulunabilir.

Sıçratma ile metal biriktirme için dört zonlu (1, T, 2, 3) benzer bir zon şeması Thornton [22] tarafından tanımlanmıştır. Bu yapısal model 5-2000 nm/dk arasında değişen hızlarda manyetik sıçratma ile 20-250 μm kalınlığında biriktirilen Ti, Cr, Fe, Cu, Mo ve Al kaplamaların gelişen morfolojilerine dayanır. Şekil 3.3'te yapı üzerine ayrı ayrı fiziksel proseslerin etkisi gösterilmiştir. Yapı morfolojisi altlık sıcaklığı, mevcut değişkenler ve inert gaz basıncına bağlıdır. Basınç çeşitli mekanizmalar yoluyla film mikroyapısını etkiler.



Şekil 3.3. Sıçratma ile biriktirilen film yapılarının şematik gösterimi [20]

Buharlaştırma ve sıçratma ile yapılan kaplamaların zon yapıları ve özellikleri arasındaki bir karşılaştırma Tablo 3.1'de verilmiştir. Genel olarak sıçratılan filmlerdeki benzer yapılar biraz daha düşük sıcaklıklarda buharlaştırılan filmlerde gelişir. Amorf ve kristalin biriktirmelerde görünen Zon 1 yapıları sınırlı atom yüzey

difüzyonunun aşılmasından dolayı gölgeleme ile sonuçlanır. Zon 2 rejimindeki yapılar yüzey difüzyon kontrollü büyümenin sonucudur. Latis ve tane sınırı difüzyonal prosesleri, zon 3 eşeksenli yeniden kristalleşmiş tanelere sebep olan en yüksek altlık sıcaklıklarında egemendir. Lifli (Fibrous) taneler olarak tanımlanmış yetersiz yoğunluktaki dizimden oluşan zon T bölgesi, zon 1 ve zon 2 arasındaki geçiş bölgesidir.

Tablo. 3.1. Buharlaştırılan ve sıçratılan kaplamaların zon yapıları [20]

Zon	T_s/T_M	Yapısal karakteristikler	Film Özellikleri
1(B)	<0,3	Konik kristal, kubbe üstletti, boş tane sınırları.	Yüksek dislokasyon yoğunluğu, sert
1(S)	<0,1 (0,15 Pa basınçta) <0,5 (4 Pa basınçta)	Boş tane sınırları, lifli (fibrous) taneler. Zon 1 altlık pürüzlülüğü ve eğimli biriktirme ile desteklenir.	Sert
T(S)	0,1-0,4 (0,15 Pa basınçta) 0,4-0,5 (4 Pa basınçta)	Lifli taneler, yoğun tane sınırı düzeni.	Yüksek dislokasyon yoğunluğu, sert. Yüksek mukavemet, düşük süneklik
2(B)	0,3-0,5	Kolonsal taneler, yoğun tane sınırları.	Sert, düşük süneklik
2(S)	0,4-0,7		
3(B)	0,5-1,0	Büyük eşeksenli taneler, parlak yüzey.	Düşük dislokasyon yoğunluğu,
2(S)	0,6-1,0		Yumuşak yeniden kristalleşen taneler

Not: (B) buharlaştırma, (S) sıçratma

Metallerin aksine seramik malzemeler düşük T_s/T_M (T_s = altlık sıcaklığı, T_M = ergime noktası) değerlerinde düşük sertliğe sahip olma eğilimindedirler. Seramikler Zon 2 ve Zon 3 bölgelerinde daha yüksek sıcaklıklara ısıtılmasına rağmen daha sert olur [20].

BÖLÜM 4. LİTYUM İYON PİLLER

4.1. Giriş

Bir pil elektrokimyasal oksidasyon-redüksiyon (redoks) reaksiyonu vasıtasıyla kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren elektrokimyasal ayardır. Elektrokimyasal hücreler ve piller elektriksel olarak şarj olabilmelerine bağı olarak birincil (şarj edilemeyen) ya da ikincil (şarj edilebilir) olarak tanımlanırlar. Bu sınıflar içindeki diğler sınıflandırmalar özel yapıları ve dizaynları tanımlamakta kullanılır.

Birincil piller kolay ve eltili şekilde elektriksel olarak yeniden şarj edilemezler. Bundan dolayı deşarj olduktan sonra atılırlar. Birincil piller çoğunlukla, taşınabilir elektronikler ve elektrikli cihazlar için paketlenmiş hafif kaynak, aydınlatma, fotoğraf ekipmanları, oyuncaklar, hafıza yedekleme gibi işlerde kullanılan ucuz bir enerji depolama kaynağıdır. Birincil pillerin genel avantajları olarak iyi raf ömrü, yüksek enerji yoğunluğu, düşük deşarj hızları, küçük ebatlar, bakım ihtiyacı olamaması ve kolay kullanımı sayılabilir.

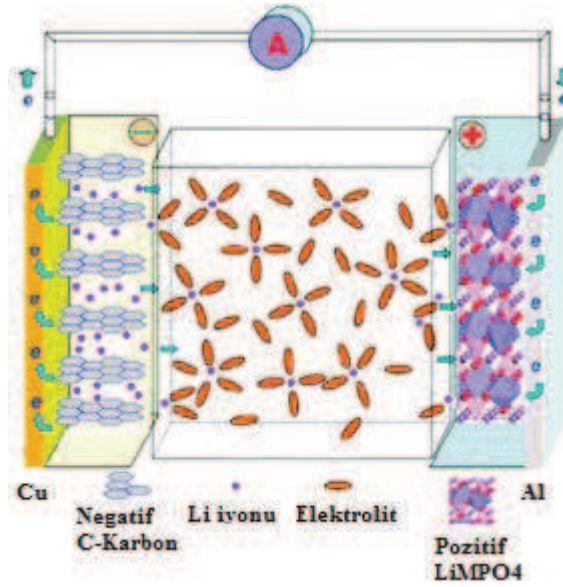
İkincil piller deşarjdan sonra elektriksel olarak tekrar şarj edilebilirler. İkincil piller yüksek güç yoğunluğu, yüksek deşarj hızı, düz şarj eğrileri ve düşük sıcaklıkta iyi performanslarıyla tanımlanırlar. Enerji yoğunlukları genel olarak birincil pillerden daha düşüktür [23]. Lityum iyon piller tüketici elektroniklerinde yaygın olarak kullanılan ikincil veya şarj edilebilir bir pil türüdür.

Lityum tüm metaller içinde en düşük ağırlığa, en yüksek voltaja ve en yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir. Lityum pillerine ilk ilgi 1958'de yayınlanan Harris'in çalışmasıyla başlamıştır. Bu çalışma 1970'lerin sonlarında çeşitli birincil lityum hücrelerin ticarileşmesine ve gelişmesine yol açmıştır. 1980'lerde şarj edilebilir lityum pillerin gelişimi için birçok girişimde bulunulmuştur. Fakat metalik lityum anodun

tekrar şarj edilmesindeki zorluklar bu çalışmaları kısıtlamıştır. Bu durum 1970'lerin sonunda ve 1980'lerde pozitif elektrot olarak lityum ilave bileşikler kullanarak şarj edilebilir pillerin gelişmesine yol açmıştır. Sonunda, 1991 yılında Sony ilk ticari C/LiCoO₂ esaslı lityum-iyon hücreyi tanıtmıştır. Hücreler 4,2 V açık devre potansiyeline ve 3,6 V işletme gerilimine sahipti [24].

4.2. Lityum İyon Pillerinin Temel Prensipleri

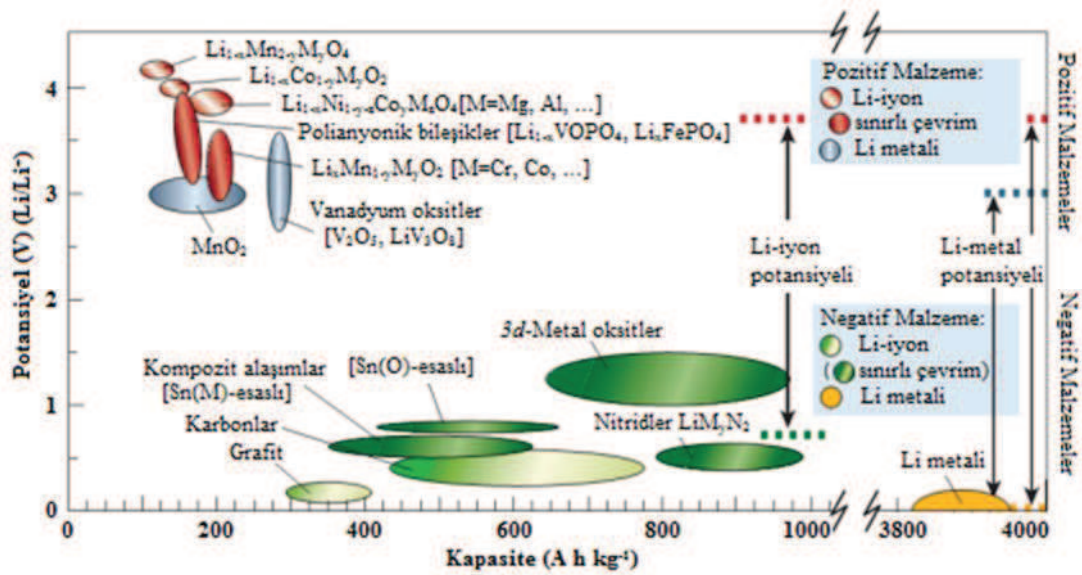
Temel bir lityum iyon pili pozitif elektrottan (katot), negatif elektrottan (anot), çözülmüş tuzlar içeren bir elektrolitten (çözelti ya da katı) ve iki elektrotu birbirinden ayıran bir separatörden meydana gelmektedir. Lityum iyonları elektrotlar arasında sürekli olarak bir geliş ve gidiş sağlar. Şekil 4.1'de lityum iyon pillerinin temel çalışma prensibi gösterilmiştir. Şarj prosesi boyunca lityum iyonları katottan ayrılarak elektrolit yoluyla separatörden 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 prosesi meydana gelir. 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 çok yüksek bir çalışma voltajı (Vc) elde edebilmek için doğru elektrot çiftlerinin ve elektrolitin seçilmesi büyük önem taşır. Yüksek bir çalışma voltajı ise çok küçük olan anot ve katot elektrotlarının çok yüksek verime sahip olmalarından geçer.



Şekil 4.1. Tipik bir lityum iyon pil hücresinin şematik olarak gösterimi [25]

4.3. Lityum İyon Pillerde Kullanılan Malzemeler

Lityum iyon pillerin şekilleri boyutları ve uygulamaları önemli ölçüde değişse de ticari pillerde kullanılan malzemeler ve iç dizayn oldukça benzerdir. Bütün lityum iyon piller lityum alış-verişinin olduğu iki elektrottan oluşur. Gelecek nesil lityum iyon pillerde düşünülen ve günümüzde kullanılan anot ve katot malzemeler Şekil 4.2’de verilmiştir. Lityum metale karşı kapasiteleri ve potansiyelleri belirtilmiştir [26].



Şekil 4.2. Lityum iyon pillerde kullanılan ve araştırılan çoğu anot ve katot malzemeleri için kapasite-potansiyel diyagramı [27]

4.3.1. Katot Malzemeler

Katmanlı lityum metal oksitlerin genel formülü $LiXO_2$ 'dir. Üç boyutlu spinel $LiMn_2O_4$, li-iyon pillerde katot malzeme olarak yaygın şekilde kullanılır. Sony tarafından karbon/ $LiCoO_2$ kombinasyonu ticarileştirildiğinden beri en çok kullanılan katot malzeme $LiCoO_2$ olmuştur. $LiCoO_2$ iyi bir çevrim ömrüne (500-1000 çevrim) sahiptir, ancak yüksek maliyeti ve toksik oluşu önemli bir dezavantajdır. $LiNiO_2$ daha yüksek bir kapasiteye sahip olmasına rağmen $LiCoO_2$ yerine geçecek kadar iyi değildir. Çünkü lityumun çıkışı (de-intercalation) sırasında oluşan tetravalan nikel dioksit çoğu organik elektrolitler için çok oksitleyicidir ve bundan dolayı güvenlik problemleri oluşmaktadır. Ayrıca Li/Ni katyon karışımı $LiNiO_2$ içinde kaçınılmazdır ve bu katodun çevrim ömrünü olumsuz olarak etkiler. $Li_xMn_2O_4$, $LiCoO_2$ ve $LiNiO_2$ ile karşılaştırıldığında %5 daha az kapasite ve yüksek sıcaklıklarda uzun süreli çevrimlerde daha az kararlıdır. Buna rağmen sentezinin basit oluşu, Co ve Ni'ye göre Mn'nin daha fazla bulunması ve ucuz olmasından dolayı özel uygulamalarda katot malzeme olarak kullanılmaktadır.

4.3.2. Anot Malzemeler

Anot malzemeleri arasında en yaygını karbon ve lityum-alaşım metallere aittir. Lityum grafit ile bileşik/alaşımlandığında elektrolitlere karşı daha az reaktif olur. Sonuçta lityumlu malzemedeki lityumun kimyasal potansiyeli metalik lityumunkinden daha az olur. Bu güvenlik avantajı sağlamasına karşın enerji, güç yoğunluğu ve hücre voltajında azalmaya sebep olur. Ayrıca alternatif anot malzemelerin şarj-deşarj performansı ana (host) matristeki lityumun difüzyon hızına bağlıdır. Bu malzemelerin uygulanabilirliğindeki sınırlayıcı bir faktör şarj-deşarj işlemleri sırasındaki hacim değişimidir. Sonuçta mekanik stres alaşım durumunda büyük hacim değişimleri ile ilgilidir.

4.3.3. Elektrolit

Elektrolit yaygın olarak çözücüler ve tuzlar (LiPF_6 karbonat çözücülerde hızlı çözünen, düşük maliyetli ve iyi iletken bir tuz olarak bilinir) ihtiva eden bir çözelti olarak pilin kilit bileşenlerinden biridir [28, 29]. Elektrolit, elektrokimyasal reaksiyon sırasında katot ve anot arasındaki iyon hareketini sağlar. Elektrolitin seçimi anot ve katot seçimine bağlıdır. Lityum iyon pillerde kullanılan elektrolit lityum iyon pillerin performansını önemli derecede etkiler. Elektrolit yüksek elektrokimyasal kararlılık, geniş sıvı aralığı, yüksek termal kararlılık, düşük buhar basıncı, yanmazlık, düşük viskozite, yüksek lityum iyon iletkenliği, yüksek kapasite, yüksek çevrim değeri ve düşük maliyet gibi önemli özelliklere sahip olmalıdır. Geleneksel elektrolitlerdeki başlıca problem aşırı ısındığında sıklıkla kısa devreye ve organik çözücülerin yanmasına yol açmasıdır [30].

4.3.3.1. Çözücüler

Oksidatif kararlılıkları ve kararlı pasivasyon ürünleri oluşturma yeteneklerinden dolayı günümüz lityum iyon pillerde hemen hemen bütün yardımcı çözücüler esterlerdir. Özellikle karbonik asit diesterleri (karbonatlar) yaygın kullanıma sahiptirler. Doğrusal karbonatlar düşük viskoziteye, halkalı karbonatlar ise yüksek dielektrik sabitine sahiptirler ve birçok elektrolit formülasyonu bu ikili karışıma dayanmaktadır. Yaygın halkalı karbonatlar etilen karbonat (EC) ve propilen karbonat (PC) içerir. Propilen karbonat, etilen karbonat moleküler yapısına çok benzemesine rağmen grafit yüzeyinde koruyucu bir film oluşturmak için yetersizdir ve ayrıca grafit yapısını bozar. Dietil karbonat (DEC), dimetil karbonat (DMC) ve etilmetil karbonat (EMC) en yaygın kullanılan doğrusal karbonatlardır [31].

4.3.3.2. Çözünenler

Lityum iyon pillerde en yaygın olarak kullanılan lityum tuzu lityum hekzaflorofosfat (LiPF_6)'dır. LiPF_6 , susuz çözücülerde kolayca çözünme ve oksidasyona karşı anyon kararlılığına sahip olma gibi önemli iki özelliğe sahiptir. Ayrıca LiPF_6 , elektrot yüzeyinde pasif bir film oluşturmak için ayrışma eğilimindedir [31].

4.3.3.3. İlaveler

Bir elektrolit ilavesinin miktarı ağırlık veya hacim olarak %5'ten daha az olmalıdır. Katkıların başlıca hedefi elektrot yüzeylerindeki pasivasyon film tabakasının (SEI: katı elektrolit arayüzey fazı) kararlılığını geliştirmektir. Vinilen karbonat (VC) gibi ilaveler film kararlılığını geliştirir ve ilk çevrim esnasındaki gaz çıkışını azaltır [32].

4.3.4. Seperatör

Seperatör nispeten düşük maliyette yüksek miktarda üretilen bir filmidir. İyi bir pil seperatörü için ana gereksinimler, elektrotlar arasındaki bağlantıyı sağlamak, herhangi bir kısa devreden kaçınmak, şarj ve deşarj prosesi esnasında devreyi korumak ve lityum iyonlarının geçişine izin vermektir. Seperatör hazırlamak için kullanılan bazı malzemeler şunlardır; Polietilen (PE), Polipropilen (PP) ve Poliviniliden florür (PVDF).

4.4. Katı elektrolit arayüzeyi (SEI) tabakasının oluşumu ve morfolojisi

Bir SEI ile kaplanmış elektrotun birikme-çözünme prosesi arka arkaya üç adım içerir;

Metal/SEI arayüzeyinde elektron transferi;



$t_M^+ = 1$ olduğunda (veya $t_x^- = 1$ olduğunda anyonların göçü) bir arayüzeyden diğerine katyonların göçü;



Katı elektrolit arayüzeyi/çözültide (SEI/Sol) iyon transferi $t_M^+ = 1$ için;



Prencipte bunlardan herhangi biri hız belirleme aşaması olabilir. Bununla birlikte çeşitli deneysel tekniklerin kullanılması ile SEI boyunca iyonik göçün birçok sistem için hız belirleme aşaması olduğu belirlenmiştir. Ayrıca metal birikiminin,

çekirdeklenme hızının arayüzey direnciyle etkilendiği belirlenmiştir. Bu taşıma prosesi susuz SEI pillerinin çalışmasında önemli bir faktördür [33].

Lityumun standart redüksiyon potansiyeli solventlenmiş elektron sistemlerinkinden çok daha negatiftir (en azından aşırı derecede saflaştırılmış amonyak, aminler ve eterler). Bu en iyi bilinen solventlenmiş elektronların (e^-_{sol}) mavi çözeltilerinin oluşmasına sebep olur. Uzatılmış çözünme altında şarj edilebilir pillerde arıza ve onarım süreci yer alabilir. Anodun eşit olmayan geri çekilmesinden (büzülme) dolayı SEI tabakasındaki stresler ve anodun bölgesel tercihli çözünmesi (pulverizasyon) mekanik arızaya sebep olabilir. Yeni anot yüzeyi (elektrolite maruz kalabilir) bölgesel korozyonu yavaşlatmak için yeni bir koruyucu film oluşturmak için hemen reaksiyona girer. Çünkü solventlenmiş elektronlar, lityum kaplama ve sıyırma esnasında arıza-onarım iyileşme süreçlerinde ve SEI oluşumunun erken safhalarında rol alabilir. Bu SEI tabakasının oluşması ve iyileşmesinin çok hızlı bir şekilde gerçekleşmesi gerekir. Bu özellikle ilk araya girme (interkalasyon) evresinde grafitte önemlidir. Ayrıca SEI yapı malzemeleri son derece düşük çözünürlüğe sahip olmalıdır. Bunun için elektrolit, redüksiyon için yüksek standart elektrot potansiyeli (E^0) ve yüksek değişken akım yoğunluğuna (i_0) sahip bir veya daha çok SEI öncü madde (prekursör) içerecek şekilde tasarlanmalıdır. Bununla birlikte çoğu reaksiyon için i_0 'ın veri bankası sınırlıdır. Bu nedenle reaksiyon için bimoleküler hız sabiti (k_e) için veri bankası kullanımı önerilmiştir:



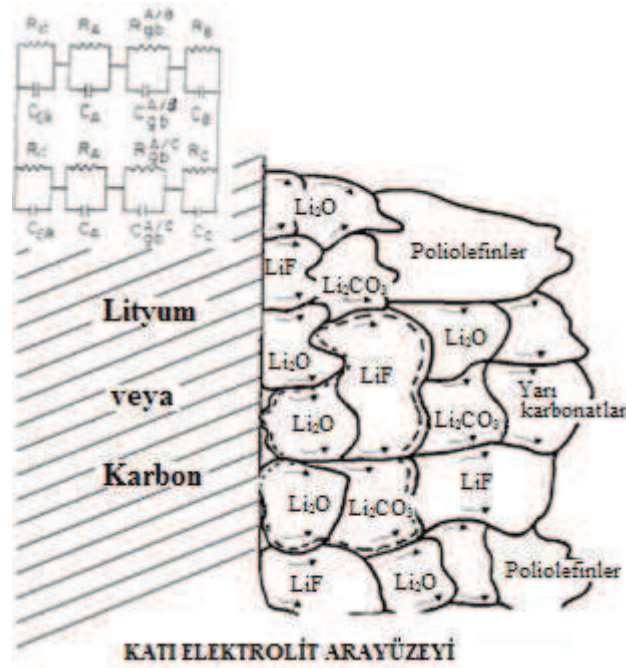
burada e^-_{aq} hidratlanmış bir elektrondur ve S ise lityum pil elektrolitleri için bir elektron temizleyici ve bir aday malzemedir. Sulu çözeltilerde e^-_{aq} 'ya doğru malzemelerin reaktivitesinin organik çözeltilerdeki e^-_{sol} 'ünkine oldukça yakın olması beklenir. Sulu çözeltilerdeki k_e için veri bankası 1500'den fazla malzeme hakkında bilgi içerir. Dikkate alınan ilk faktör, lityum elektrot potansiyelinde çok hızlı ilerlemesi beklenen difüzyon kontrollü reaksiyonlarla ilgili $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ den daha yüksek hız sabitleridir. Bu nedenle SEI öncü maddeleri bu gruptan ya da en azından $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ den daha yüksek hız sabitine sahip gruplardan seçilmelidir. Örneğin, iyi SEI öncü maddeleri olan AsF_6^- ve CO_2 , difüzyon kontrollü reaksiyonları için bu yaklaşımdaki

k_e değerlerine sahiptir. Lityum pillerde tipik olarak kullanılan sıvı elektrolitler, çözücülerin bir karışımını veya organik çözücülerde çözünen lityum tuzlarını içerir. Çözücüler iki genel sınıfa ayrılırlar: eterler ve karbonik asit alkil esterleri. İnert elektrolit bileşenleri örneğin eterler, en küçük hız sabitine tercihen 10^7 (hatta 10^5) $M^{-1} sec^{-1}$ 'den daha küçük değere sahip lityumla (veya Li_xC_6 anpt ile) çok yavaş reaksiyona girdiklerinden dolayı seçilir.

Birçok durumda e^-_{aq} 'ya doğru elektrolit bileşenlerinin reaktivitesi ve SEI kompozisyonu arasında iyi bir ilişki vardır. LiF ve As-F-O türleri $LiAsF_6$ ihtiva eden elektrolitlerde oluşan SEI'da bulunur. BF_4^- ve ClO_4^- e^-_{aq} ($k_e < 10^6$) 'ya doğru çok daha az reaktiftir ve LiCl ve B^0 , γ -BL çözeltilerindeki SEI' da nadiren bulunur. γ -BL' nin asetona benzer yüksek k_e değerine sahip olması beklenir. Nitekim $LiBF_4$ içeren eter esaslı çözeltilerde B^0 , SEI tabakasında bulunur. Yüksek k_e değerine sahip CO_2 elektrolite ilave edildiğinde SEI tabakasında daha çok Li_2CO_3 bulunur. EC şimdiye kadar en iyi SEI oluşturan öncü maddedir (prekürsör). Propilen glikol karbonata benzeyen etil asetat ve yarı karbonatlar gibi esterler orta derece hız sabitine (10^7 - 10^8 $M^{-1} sec^{-1}$) sahiptirler. Bu yarı karbonatların SEI parçası olarak karalı olmadığını göstermektedir [33].

SEI oluşum voltajı (V_{SEI}) hem e^-_{aq} yönünde hem karşı yönde elektrolit bileşenlerinin reaktivitesi ile ilişkilidir. Bu reaktivite doğrudan i_0 ile ilgilidir. AsF_6^- , CO_2 ve EC gibi reaktif bileşenler olduğunda V_{SEI} çok daha pozitifdir. Bununla birlikte ClO_4^- gibi kinetik olarak çok daha kararlı (çok daha düşük k_e) altlıklar için V_{SEI} , Li/Li^+ potansiyeline yaklaşır, diğer bir deyişle SEI oluşum prosesinin aşırı potansiyeli daha yüksektir. V_{SEI} değerine EMF ve i_0 'ın relatif katkılarını tahmin etmek için aşağıdaki örneği ele alalım. $Li/SO_2/C$ hücresinin ve $Li/EC, PC, DEC, DMC/C$ hücrelerinin OCV (açık devre voltajı) yaklaşık olarak aynıdır (2,8-3 V). Ancak SO_2 içeren bir elektrolitteki karbon esaslı bir elektrotta SEI oluşum voltajı 2,4 V' dir. EC, PC, DEC, DMC çözeltilerinininkinden (burada V_{SEI} 0,6 V ile 1,5 V arasında değişir) hemen hemen 1 V daha pozitifdir. Bu durum, kinetiklerin SEI oluşum voltajı üzerine termodinamik parametrelerin (OCV) yaptığından çok daha fazla bir etkiye sahip olduğunu gösterir [33].

SEI boyunca iyonların taşınması mobil nokta hataları (Schottky veya Frenkel) ile gerçekleşir. Sonuç olarak tane sınırlarının katkısı dikkate alınmalıdır. SEI tabakasını açıklayan ilk modellerde SEI yapısının farklı kompozisyon ve özelliklerdeki iki veya daha çok ayrı tabakayı içerdiği belirtilmiştir. İlk katman (SEI tabakasının kendisi) ince ve kompakttır. SEI tabakasının üstündeki ikinci katman (eğer var ise) çok daha poroz veya poroziteleri dolduran elektrolitteki iyonların kütle taşınımını önleyen yapısal olarak açık katmandır. Bu modele göre SEI, lityuma göre termodinamik olarak kararlı, düzenli veya düzensiz kristallerden oluşur [33].



Şekil 4.3. Polyhetero mikrofaz SEI tabakasının şematik görünümü [33].

Daha sonra Thevenin ve Müller SEI modeli ile ilgili birkaç modifikasyon önermiştir: 1) polimer elektrolit arayüzeyi (PEI) modelinde PC elektrolit içinde olan lityum LiClO₄, P(PO)_x ve Li₂CO₃ bir karışımı ile oluşan PEI ile kaplıdır. P(PO)_x polipropilen oksittir; 2) katı polimer katman (SPL) modeli, burada yüzey katmanının polimer elektrolit içinde dağılmış katı bileşiklerden oluştuğu varsayılır; 3) kompakt tabakalı katman (CSL), bu modelde yüzey katmanının iki alt katmandan meydana geldiği varsayılır. Elektrot yüzeyindeki ilk katman SEI tabasıdır, ikinci katman ise SEI veya PEI katmanıdır. İlk iki model PEI katmanı lityuma göre termodinamik olarak kararlı olmadığından lityum pil sistemleri için uygun değildir. Perklorat ve floro anyonlar (ancak halojenürler değil), LiCl ve LiF indirgenmiş olarak bulunurlar. Aurbach ve

arkadaşları [34], lityum pil sistemlerinde karbon elektrotların elektrokimyasal ve spektroskopik çalışmalarını yürütmüşlerdir. X-ray fotoelektron spektroskopi ölçümlerine dayanarak çok katmanlı (3 veya 5) SEI yapıları olduğunu ileri sürmüşlerdir.

BÖLÜM 5. ANOT MALZEMELER

Lityum iyon piller için ideal bir anot malzemesi: 1) Düşük atomik veya formül ağırlıklı elementler veya bileşikler içermeli, düşük yoğunluğa sahip olmalı, birim hücreye büyük miktarlarda lityum yerleşebilmeli, çevrim ömrü uzun olmalı, kararlı olmalı, tersinir ağırlıksal (mAh g^{-1}) ve hacimsel (mAh cm^{-3}) kapasitelere sahip olmalıdır. 2) İdeal bir anot malzemesi mümkün olduğu kadar lityum metaline yakın bir potansiyel göstermeli ve lityum içeriğindeki değişimlerle potansiyelde büyük değişiklikler göstermemelidir. Bunun nedeni, 4 V'luk bir katot ile birleştirildiğinde lityum iyon pillerin genel çalışma voltajı 4 V'tan daha düşük olmayacaktır. 3) Elektrolit çözeltilerinde çözünmemeli ve elektrolitin çözücülerini ve tuzları ile kimyasal reaksiyona girmemelidir. 4) İdeal bir anot malzemesi iyi elektronik ve iyonik iletkenliğe sahip olmalıdır. Böylece elektrot akım toplamak için ve aktif malzeme ile lityum iyonlarının hareketi için düşük empedansa sahip olacaktır. 5) Ucuz ve çevre dostu olmalıdır [35].

Anot malzemenin çevrim ömrünü arttırmak, parçalanmasını yavaşlatmak veya azaltmak için metallerin, oksitlerin veya diğer bileşiklerin nano boyutlu partikülleri kullanılmaktadır. Nano partiküllerin yüzey alanlarının fazla olması ve nano tanelerin daha küçük atom sayısı vermesi hacim değişimini absorbe etmeyi sağlayacaktır. Lityum piller için nanoyapılı elektrotların avantajları ve dezavantajları aşağıda sıralanmıştır.

Avantajlar;

1. Artan yüzey alanı (veya yüzey-hacim oranı) elektrot ve elektrolit arasındaki temas alanını artırır ve böylece elektrot reaksiyonları için aktif yerlerin sayısı artar, bu da elektrot polarizasyon kaybını azaltır ve güç yoğunluğunu (veya hız yeteneğini), enerji

verimliliğini ve kullanılabilir enerji yoğunluğunu (özellikle aktif elektrot malzemesi kullanımı arttığında) artırır.

2. Kısa difüzyon mesafesi nanoyapılı elektrotlar ile ilişkilidir. Nanoyapı sayesinde lityum iyonlarının ve elektronların çevrim esnasında seyahat etmesi gereken mesafe etkili bir şekilde azalır.

3. Nanokompozitlerin oluşturulması veya mükemmel elektronik ve iyonik iletkenliğe sahip ince film biriktirilmesi ile daha mükemmel iyonik ve elektronik iletkenlik elde edilebilir. Burada her bir fazın yüzeyi veya fazlar arasındaki arayüzeyler, iyonik ve elektronik türlerin hızlı taşınmasını sağlar. Gelişen iyonik ve elektronik taşımanın bazıları hala tam olarak anlaşılammıştır.

4. Gelişen mekaniksel mukavemet ve yapısal bütünlük iyi tasarlanmış nanomalzemelerin diğer benzersiz özellikleridir. Bilindiği gibi düşük boyutlu nanomalzemeler (nano teller, tüpler) yüksek mekanik özelliklere sahiptirler ve mekaniksel hasara karşı çok daha dayanıklıdırlar. Bunun yanı sıra sadece belirli yönlerde veya boyutlarda hacim değişimi sağlamak için tasarlanabilirler. Örneğin nanokompozit poroz elektrotların içindeki küçük poroziteler, mikroyapıda mekanik hasar veya bozulma olmadan şarj-deşarj çevrimi esnasındaki aşırı hacim genleşme ve daralmaları tolere edebilir.

5. Nanoporoz yapıların hiyerarşik yapısı, nano boyutlu por yüzeylere reaktanların taşınmasını geliştirdiğinden elektrokatalitik aktiviteyi ve kararlılığı geliştirir. Gelişen elektrokatalitik aktivite, aktif reaksiyon bölgelerinin sayısının artmasından ve reaksiyon bölgelerine elektro-aktif türlerin kolay taşınmasından dolayıdır.

6. Nanoyapılı malzemeler yeni lityum depolama mekanizmalarına yol açabilir ve geleneksel interkalasyon mekanizmalarından daha yüksek kapasitelere imkan sağlayabilir.

7. Bulk halde lityum girişine inaktif olan elektrot malzemelerinin nanoyapılı olduğunda aktif olduğu gözlenmiştir. Bu bulgular geçmişte umut verici olmadığı düşünülen elektrot malzemelerinin yeniden gözden geçirilmesine sebep olmuştur.

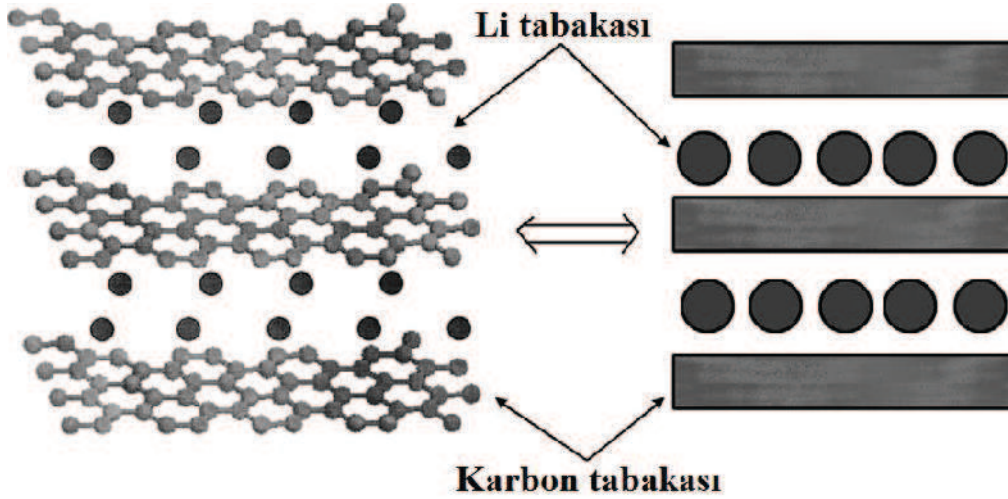
8. Bundan başka elektrot malzemelerinin redoks potansiyelleri, hücre voltajı veya enerji yoğunluğunda değişime yol açabilecek nano yapılarla modifiye edilebilir [36].

Dezavantajlar:

1. Nanopartiküllerin üretimi çok karmaşık ve zor olabilir, ayrıca boyut kontrolü zor olabilir.
2. Aşırı elektrolit/elektrot yüzey alanı da elektrolitle daha önemli yan reaksiyonları artırır. Buda aşırı tersinmez kapasiteye ve düşük çevrim ömrüne sebep olur.
3. Nanoyapılı malzemeler elektrot üretimi esnasında aglomerasyona yol açar. Buda elektrotları üretmek için karbon karası ve bağlayıcı maddenin karıştırılmasını ve dağıtılmasını zorlaştırır.
4. Nano malzemelerin yoğunluğu mikro boyutlu partiküllerden oluşan aynı malzemedeki genellikle daha azdır. Buda hacimsel (volumetric) enerji yoğunluğunu azaltır [37].

5.1. Karbon Esaslı Anot Malzemeler

Lityum iyon pillerde çevrim ömrü üzerine uygun çalışma potansiyeli ve yapısal kararlılığından dolayı karbon esaslı malzemeler geleneksel anot malzeme olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır [38]. Anot olarak karbon esaslı malzemelerin kullanılması ile başlangıçta anot olarak kullanılan metalik lityum anottaki dendrit oluşum problemlerinin önüne geçilerek Li-iyon pillerin güvenliği büyük ölçüde iyileştirilmiştir. Karbon esaslı malzemelerden özellikle grafit, lityum iyon pillerde kullanılan en yaygın anot malzemesidir. Grafit, kararlı spesifik kapasite (LiC_6 oluşumu; 372 mAh g^{-1} teorik kapasite), düşük tersinmez kapasite ve iyi çevrim performansından dolayı çok yaygın olarak kullanılır [39].



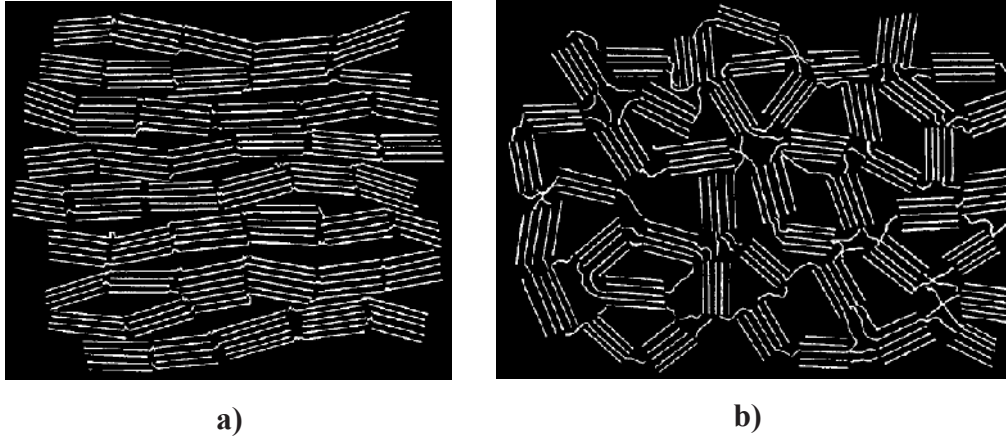
Şekil 5.1. Grafite lityum girişinin şematik gösterimi [40]

Aşağıdaki reaksiyona göre lityumun grafit ile reaksiyonu sonucu tersinir LiC_6 oluşur:



Grafitin içine (şarj/interkalasyon) ve dışına (deşarj/deinterkalasyon) lityumun difüzyonu %10'a kadar hacimsel değişime sebep olur. Çünkü lityum iyonları grafen katmanları arasındaki boşluğu işgal eder (Şekil 5.1) ve yapı hafifçe genişler [41].

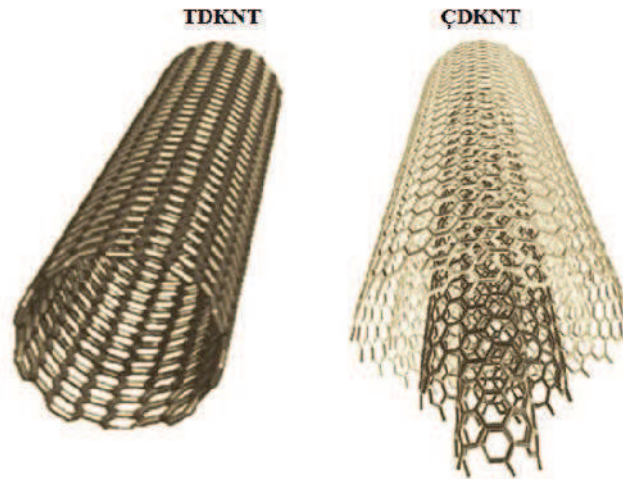
Yumuşak karbon malzemeler çok yüksek tersinir lityum depolama kapasitesi gösterir, fakat Li alışım bozunması (delithiation) sırasında ciddi voltaj kesilmesi gösterir. Sert karbon, yüksek lityum depolama kapasitesi ($200\text{-}600 \text{ mAh g}^{-1}$) ve iyi güç kapasitesi gösterir, fakat zayıf elektriksel iletkenlik ve aşırı tersinmez kapasiteye sahiptir [39]. Grafite karşılık karbon nanotüp, karbon nanofiber ve grafen son yıllarda büyük önem kazanmıştır.



Şekil 5.2. Şematik gösterim, a) yumuşak karbon, b) sert karbon [42]

5.1.1. Karbon nanotüp:

KNT'ler 1991'de Sumio Iijima tarafından keşfedilmiştir [43]. KNT'ler fullerene ailesinin bir üyesidir. Bir KNT, fullerene 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 5.3).



Şekil 5.3. TDKNT ve ÇDKNT'nin şematik gösterimi [44]

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 latisinden 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 katmanlar 0,34 nm mesafeyle (grafitteki katmanlardan (0,335 nm) çok az büyüktür) birbirinden ayrılır. 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 ikiden çok ortak merkezli katmanla daha yüksek olabilir [45].

Karbon nanotüpler, göze çarpan elektriksel özellikleri, yüksek mekanik mukavemet, yüksek kimyasal kararlılık ve yüksek aktif yüzey alanlarından dolayı lityum iyon piller için cazip bir anot malzemesidir [46, 47]. Lityum iyon pillerde anot malzemesi olarak karbon nanotüplerin potansiyeli 1990'ların başlarında birçok grup tarafından değerlendirildi [48-50]. Yang [51] TDKNT'lerde iki farklı numune için 170 mAh g⁻¹ ve 266 mAh g⁻¹ kapasite rapor etmiştir. Wang [52] 340 mAh g⁻¹ ve Kawasaki [53] 641 mAh g⁻¹ kapasite rapor etmişlerdir. Lityum iyonları ÇDKNT'lerin arasına girdiğinde tersinir bir kapasite gösterir. Bu kapasite ÇDKNT'lerin üretim şekline duyarlıdır. Elde edilen değerler 100-400 mAh g⁻¹ arasındadır [54]. Ayrıca TDKNT'lerin içindeki boşluklara lityum iyonların girmesiyle 1000 mAh g⁻¹ gibi yüksek tersinir kapasitelerin elde edilmesinin mümkün olduğu bildirilmiştir [55]. Burada lityum iyonları KNT'lerin dış yüzeylerine yerleşebilir. Bununla birlikte KNT'ler kısaltıldığında, KNT'ler içine lityum iyonlarının girmesi için uygun açık uçlar bırakıldığında sonuçlar geliştirilebilir. TDKNT'ler 1,3-1,6 nm çapa sahiptir ve lityum iyonları 0,07 nm bir çapa sahip olduklarından KNT'ler içine girebilirler. Lityum iyonları KNT çekirdekleri içindeki oksidasyonla yaratılmış hatalı bölgelere difüze olabilir. Bu durum lityum iyonlarının deinterkalasyonundaki zorluktan dolayı daha düşük tersinmez kapasiteye sebep olur [55, 56].

Karbon nanotüpler grafitten daha yüksek kapasiteye sahip olmakla birlikte metallerin yüksek kapasitelerinden yararlanmak için KNT-metal kompozitler oluşturmak için destek matris olarak da kullanılabilirler [57-59]. Bu tür kompozitlerin avantajları anottaki pulverizasyon ve dağılmayı önlemek için KNT'lerin bir iskelet görevi görmesi ve metal alaşım malzemelerinin kapasitesinin artmasıdır. Metal ve karbon nanotüp ile yapılan bir kompozit, lityum depolamak için interkalasyon ve alaşımlama olmak üzere iki mekanizmaya sahiptir. Daha iyi çevrim ve kapasitenin artmasına ilave olarak KNT'ler iletken olmayan metal oksit kaplamalarda elektronların taşınması için

iletken bir tel olarak görev yapar. Böylece KNT'lerin iletkenliği ve yüksek çekme mukavemetleri onları yeni nanoyapılı anot kompozit malzemeler için uygun kılar [60]. Zhang [61] hidrotermal sentezle SnO₂ nanopartiküller ile doldurulmuş karbon nanotüp yaprağın (sheet) üretimini rapor etmiştir.

5.1.2. Karbon nanofiber

Karbon nanofiberler fiber eksenine göre herhangi bir açıda eğimli grafit tabakaları ile tek boyutlu karbon yapılarıdır. Karbon fiberlerin yapısı (Şekil 5.4), boru benzeri yapıya sahip sarılı geniş grafen üniteleri yerine kule benzeri morfolojili çok küçük grafen temel yapı ünitelerinden meydana gelir [62]. Karbon nanofiberler genellikle hidrokarbonların kimsayal buhar ayrışması ile veya çok bileşenli polimer çözeltilerin elektroüretim (electrospinning) yöntemi ile üretilir ve takiben ısıl işlem yapılır [63-65].



Şekil 5.4. Karbon nanofiber büyümesi kesitinin şematik gösterimi [66]

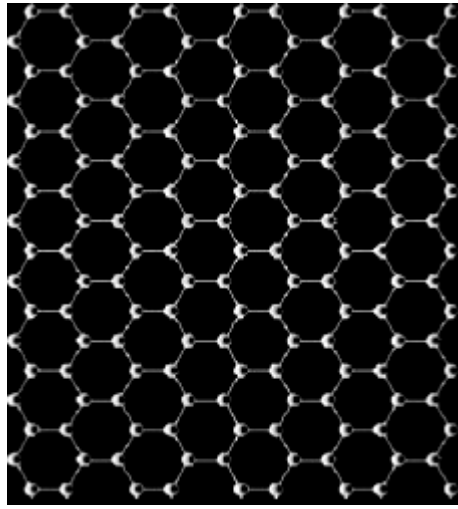
Karbon nanofiberlerin lityum iyon pillerde anot malzeme olarak kullanılmasının avantajı, KNT gibi herhangi bir ilave yapılmaksızın serbest duran (free-standing) elektrotlar olarak kullanılabilmesidir. Başlıca problemi, ilk çevrimdeki düşük Colombus (coulombic) verimliliği ve lityumun tabakalar arasına girme ve çıkma (intercalation/deintercalation) kararsızlığıdır [67, 68].

Yoon ve arkadaşları [69] çok farklı kristalin ve tekstürlü karbon nanofiberlerin anodik davranışı konusunda sistematik bir çalışma yaparak katalitik kimyasal buharlaştırma yöntemiyle üretilen çok iyi kristalin karbon fiberlerin 431 mAh g⁻¹ gibi yüksek bir kapasiteye ulaştığını bildirmişlerdir. Aynı zamanda 2-propanol buharına doğru akım

(DC) yüksek voltajı uygulayarak elde edilen nispeten kristalimsi karbon fiberler için 340 mAh g⁻¹ gibi yüksek bir tersinir kapasite elde edilmiştir [70].

5.1.3. Grafen

İki boyutlu grafen (Şekil 5.5) aşırı esnekliğe [71], aşırı yüzey alanına [72], çok yüksek taşıyıcı mobiliteye ve eşsiz elektriksel özelliklere [73-75] sahip olma gibi özelliklerinden dolayı oldukça ilgi çekmektedir.



Şekil 5.5. Grafenin şematik gösterimi [76]

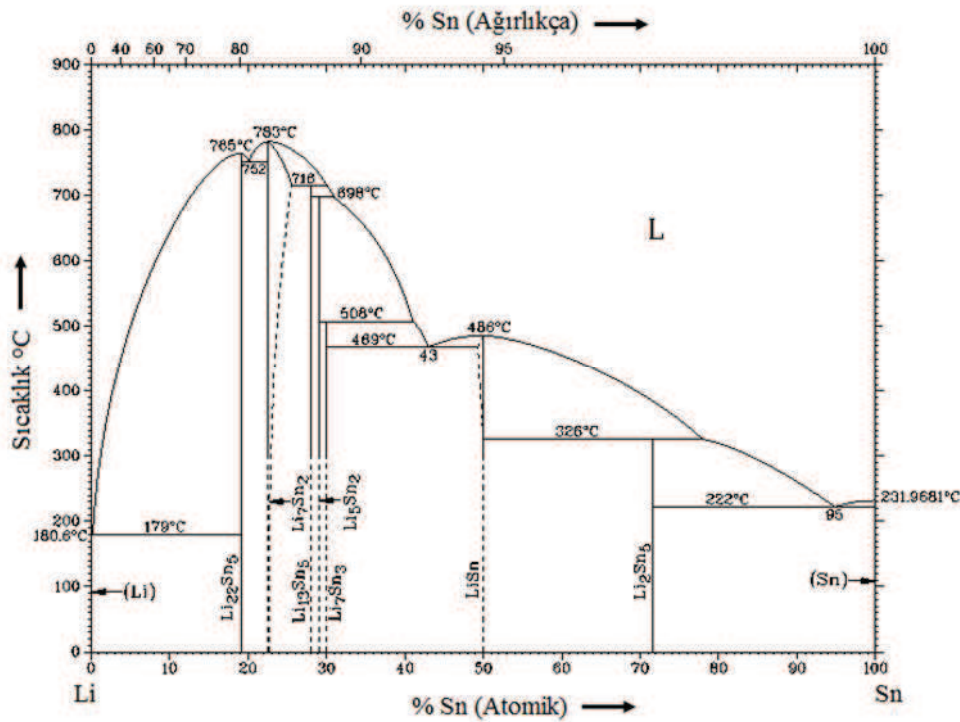
Wang ve arkadaşları [77] lityum pillerde anot malzeme olarak indirgenmiş grafen oksidin (rGO) filtrasyonundan elde edilen grafen kağıdın kullanımı bildirmişlerdir. Grafen kağıt ilk deşarjda 680 mAh g⁻¹ kapasite gösterirken ikinci deşarjdan sonra kapasite 84 mAh g⁻¹ düşmüştür. İkinci çevrim sonunda başlangıç kapasite değerinin sadece %12,4 korunmuştur. Yoo ve arkadaşları [78] KNT ve fulleren kullanarak grafen tabakaları arası mesafenin arttırılması üzerine çalışma yapmışlardır. Grafen tabakaları için 540 mAh g⁻¹ spesifik kapasite gözlemlemişlerdir. Grafen elektrotlara KNT ve fulleren ilavesi ile kapasite değerleri sırasıyla 730 ve 784 mAh g⁻¹ olmuştur. Grafenin spesifik kapasitesi 20 çevrim sonunda 540'dan 290 mAh g⁻¹ düşmüştür. KNT ve fulleren ilaveli grafen tabakalarının 20 çevrim sonunda kapasite değerleri sırasıyla 480 ve 600 mAh g⁻¹ olmuştur.

Elektrot olarak grafen tabakalarının performansı sıvı amonyak içinde lityum metali ve grafen oksidin indirgenmesiyle elde edilen lityum ile alaşımlandırılmış grafen kullanımı ile daha da geliştirilmiştir. Kararlı tersinir kapasite 410 mAh g^{-1} olmuştur. Grafit, indirgenmiş GO ve Li-rGO sırasıyla 300, 340 ve 410 mAh g^{-1} tersinir deşarj kapasitesi göstermiştir. Li-rGO kullanımında kapasitedeki bu artış GO'nun indirgenmesi sırasında oluşan elektrokimyasal olarak aktif hataların (kenar ve bazal düzlem hataları) mevcudiyetine atfedilir [79].

Karbon anot malzemeler, Li-iyon pillerde geniş uygulama alanına sahip olmasına rağmen grafitik karbon anotların propilen-karbonat esaslı elektrolitlerde çözücü ve interkalasyondan zarar gördüğü kabul edilir. Sonuçta da aşırı interlayer genişleme ve yapı bozulması meydana gelir. Ayrıca karbon malzemelerin gravimetrik ve hacimsel kapasiteleri sınırlıdır. Elektronik aygıtların ve elektrikli araçların hızla gelişmesi daha yüksek enerji yoğunluklarına olan talebi arttırmaktadır. Bu nedenle bazı metal veya alaşımlar ile metal oksitler Li-iyon pillerde anot olarak araştırılmaktadır [39].

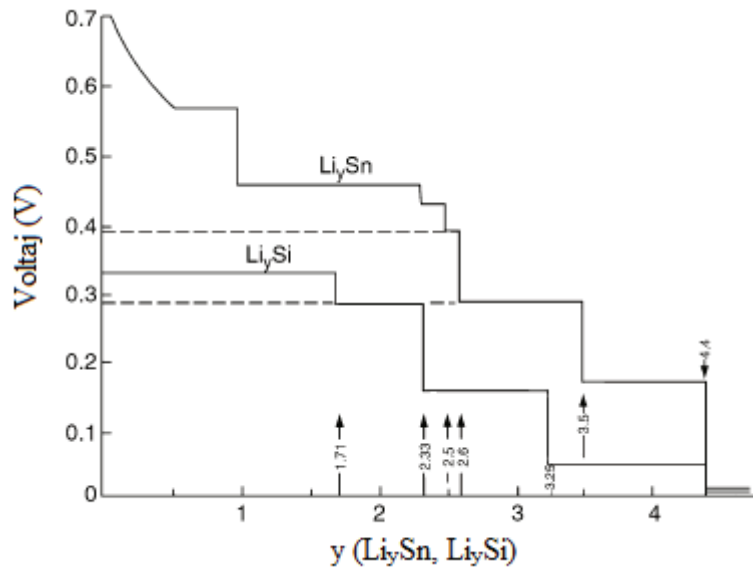
5.2. Kalay Esaslı Anot Malzemeler

Bir Li-Sn faz diyagramı $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5(\text{Li}_{4.4}\text{Sn}) \rightarrow \text{Li}_7\text{Sn}_2(\text{Li}_{3.5}\text{Sn}) \rightarrow \text{Li}_{13}\text{Sn}_5(\text{Li}_{2.6}\text{Sn}) \rightarrow \text{Li}_5\text{Sn}_2(\text{Li}_{2.5}\text{Sn}) \rightarrow \text{Li}_7\text{Sn}_3(\text{Li}_{2.33}\text{Sn}) \rightarrow \text{LiSn}$ dahil olmak üzere farklı intermetalikleri gösterir (Şekil 5.6) [80].



Şekil 5.6. Li-Sn faz diyagramı [80]

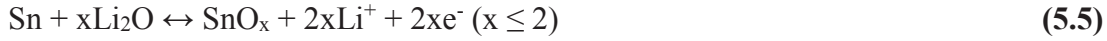
Bu intermetalikler, lityum iyonları içeren bir elektrolite daldırılmış kalay elektrotun elektrokimyasal olarak lityum ile reaksiyona girmesiyle elde edilir. Şekil 5.7’de görüldüğü gibi Li_xSn ($0 \leq x \leq 4.4$) bir çok adımlı reaksiyonda meydana gelir. Oluşan intermetaliklerin türlerine göre elektrotun kapasitesi 994 mAh g^{-1} ($Li_{22}Sn_5$ oluştuğunda) civarına kadar ulaşabilir [81]. Bu yüksek kapasitesinden dolayı kalay anot malzeme uygulamaları için ilgi çekicidir. Ancak Li-Sn intermetalikleri şarj ve deşarj reaksiyonları esnasındaki aşırı hacim değişimlerinden dolayı kırılır ve pulverize olur. Bu durum partiküller arası temasın ve partiküllerin akım toplayıcı ile temasının kaybolmasına yol açar. Lityum ile alaşımlamada kalay ($7,365 \text{ g/cm}^3$) [82] ve lityum ($0,534 \text{ g/cm}^3$) [83] arasındaki yoğunluk farkından dolayı aşırı hacim değişimi görülür. Daha yüksek lityum intermetaliklerinde hacim değişimi daha fazla meydana gelmektedir. Bu hacim değişimini azaltmak için daha az mekanik streslerin yaratılmasına yol açan $LiSn$ gibi düşük lityum içeren alaşımların üretilmesi [81] ve anot malzemenin tane boyutunun azaltılması önerilmektedir [84].



Şekil 5.7. Li-Sn ve Li-Si sistemlerinde potansiyelinin kompozisyona bağlılığı [85]

Metal oksitler, metaller ile kıyaslandığında muhafazası ve işlenmesi daha kolay olduğundan son yıllarda basit ve kompleks oksitlerin oluşturulması araştırılmıştır. Zhu ve arkadaşları 3-62 nm arasında değişen SnO₂ nano partikülleri ile 300-800 mAh g⁻¹ arasında tersinir kapasite elde etmişlerdir. Kalay oksit nano teller ve nano tüpler [86, 87], kalay oksit nano çubuklar [88] ile yapılan testlerde 50-60 çevrim sonunda bile 700 mAh g⁻¹ civarında kapasite elde edilmiştir. Wang ve arkadaşları polikristalin SnO₂ nano tüp ile 940 mAh g⁻¹ gibi yüksek bir başlangıç kapasitesi elde etmişlerdir. 80 çevrim sonunda SnO₂ nano tüp başlangıç kapasitesinin %55'ini koruyarak 525 mAh g⁻¹ kapasite göstermiştir [89].

Oksitler elektrokimyasal koşullar altında ilk olarak lityum metali ile ilgili metallere indirgenir ve takiben lityum alaşım oluşumu (intermetalik bileşik) gerçekleşir. Örneğin lityum ile SnO veya SnO₂'nin ilk deşarjı esnasında kristal yapı yıkıma (amorflaşma) uğrar ve amorf Li₂O içinde dağılmış nano-Sn metali (Eşitlik 5.2 ve 5.3 göre) oluşur. Bunu Li_{4.4}Sn alaşım oluşumu (Eşitlik 5.4) takip eder. Şarj prosesi esnasında bir matris (matrix) olarak görev yapan Li₂O mevcudiyetinde eşitlik 5.4'ün ters reaksiyonu meydana gelir. Bu tersinir reaksiyon tek fazlı reaksiyon olarak tüm pratik amaçlar için düşünülebilir.



5.2 ve 5.3. Eşitlikler tersinir olmayan reaksiyonlardır. Bu reaksiyonlar ilk deşarj-şarj çevrimi esnasındaki kapasite kaybı ile ilişkilendirilir. Eşitlik 5.4 ise tersinir kapasite ile ilişkilendirilir. Bu nedenle SnO 875 mAh g⁻¹ ve SnO₂ 782 mAh g⁻¹ tersinir kapasiteye sahiptir. Sn esaslı oksitlerin lityum ile çevrim performansları saf element (Sn) ile karşılaştırıldığında elektrokimyasal olarak oluşan amorf veya nano Li₂O'nin mevcudiyetinden dolayı üstün olduğu bulunmuştur. Li₂O, Li-Sn alaşım oluşumu ve bozunumu sırasında tampon olarak davranır ve böylece elektrot bütünlüğünü koruyarak hacim değişimini ve kapasite kaybını azaltır. Ayrıca lityum iyon göçü (migration) için iyonik olarak iletken ortam sağlar ve elektrokimyasal olarak oluşan nano-Sn metal parçacıklarını ayrı olarak tutar ve aglomerasyonu engeller.

Elektrodun parçalanmasını yavaşlatmak veya azaltmak için dört yaklaşım üzerinde durulmaktadır. İlki metallerin, oksitlerin veya diğer bileşiklerin nano boyutlu partiküllerini kullanmaktır. Bu nano partiküllerin geniş yüzey alanlarının olması ve nano tanelerin daha küçük atom sayısı vermesinden dolayı hacim değişimini absorbe etmesini sağlayacaktır. Ayrıca lityum iyonlarının girişini arttıracak ve alaşım oluşturan metal partiküllerine kısa difüzyon yolu sağlayacaktır. Böylece daha iyi elektrot kinetikleri, daha kararlı SEI (katı elektrolit arayüzeyi fazı) ve daha gelişmiş akım hızı yeteneği gösterecektir [35].

İkinci uygulama Ca, Co, Al, Ti, Ni, Sb and CNT gibi lityuma karşı elektrokimyasal olarak aktif veya inaktif bir veya daha çok matris elementin birleştirilmesidir. Bunlar kompozitin elektronik iletkenliğini geliştirerek ana alaşım oluşturan metalin hacim değişimini biraz absorbe eder. Ayrıca daha iyi lityum çevrimi için katalizör görevi görür. Tabii ki elektrokimyasal olarak inaktif matris elementlerinin mevcudiyeti elde edilebilir tersinir kapasiteyi azaltır ve dolayısıyla deneme yanılma ile matris doğası ve miktarı optimize edilmelidir.

Üçüncü uygulama başlangıç kristal yapı ve morfolojisinin uygun seçilmesidir. Detaylı çalışmalar göstermiştir ki çeşitli akım hızlarında (C) uzun süre lityum çevrim kararlılığını belirlemede önemli bir rol oynar. Örneğin SnO₆ oktahedra içeren oksitlerin SnO₄ tetrahedra (SnCo₂O₄ spinel gibi) ile kıyaslandığında daha yüksek ve kararlı kapasite verdiği bulunmuştur. Lityum ile Sn-oksitlerin ilk deşarj reaksiyonu esnasında, oksidin reaksiyonuyla Sn metalinin oluşması (latisin amorflaşması) yapıyı yıkıma uğratar ve sonraki lityum çevrimleri amorf faz içindeki kalayın alaşımlama-alaşım bozulma reaksiyonlarını veya Sn, Li₂O ve bir matris nanokompozit oluşumunu içerir. Ancak kristal yapı, inaktif matrislerle çevrili kristalin olmayan veya nanokristalin Sn şeklinde ortaya çıkan bölgenin lokal yapısından hala güçlü bir şekilde etkilenir. Örneğin Sn nanokompozitlerin lokal yapısı onun oluşum metoduna bağlıdır. Benzer şekilde oksit malzemelerin aglomere nanoboyut partikülleri, nano çubukları ve nano tellerinin küresel morfolojileri diğer morfolojiler ile karşılaştırıldığında lityum ile daha iyi çevrim verir.

Dördüncü uygulama lityum çevrim için uygun voltaj aralığının seçimidir. Bu kalay oksitler için fazlasıyla kanıtlanmıştır ve alaşımlama/alaşım bozulma reaksiyonu için optimum voltaj aralığı 0,005-0,8 V (veya 1,0 V) olmalıdır. Daha yüksek voltaj değerleri uzun çevrim ömürlerinde kapasite kaybına sebep olur. Çünkü çok geniş birim hücre hacmi sadece alaşımlama ve alaşım bozulma reaksiyonlarını değil aynı zamanda Sn + Li₂O dönüşüm reaksiyonlarını da değiştirir. Bu nedenle matris elementinin miktarı ve doğası, tutucu malzemenin her türlü morfolojisi kapasite kaybını engellemek için yeterli olmayacaktır [35].

5.2.1. Kalay-karbon kompozitler

Kalay düşük aktif voltaja (0,3 V) ve yüksek teorik kapasiteye (994 mAh g⁻¹), (Sn'nin 1 molü Li'nin 4,4 molünü doldurabilecek kadar) sahiptir [90-92]. Kalay elektrottaki hacim değişimini azaltmak, elektriksel ve iyonik iletkenliği korumak amacıyla karbon [93], grafit [94], TDKNT [95] ve ÇDKNT [96] gibi ikinci faz malzemeler kullanılır.

Karbon matris, kalay partiküllerinin aglomerasyonunu ve dağılmasını önleyerek, hacim değişimi esnasında bir tampon görevi görerek yeterli mekanik mukavemeti

sağlar. Sn-C kompozitler anot malzeme olarak mükemmel elektrokimyasal performans gösterir. Guo ve arkadaşları [97], sert karbon küreciklerin mesoporları içine katılmış Sn nanopartiküllerle Sn-C kompozit hazırlamıştır. Derrien ve arkadaşları [92] karbon matris içinde üniform olarak dağıtılmış 10-50 nm boyutundaki kalay nano partiküllü Sn-C nanoyapıları rapor etmişlerdir. Sn-C nanokompozit 200 çevrim sonunda 500 mAh g^{-1} kapasite gibi önemli bir elektrokimyasal performans göstermiştir. Wang ve arkadaşları [98] grafen tabakaları arasında dağıtılmış Sn nano partiküllü üç boyutlu Sn/grafen kompozitleri rapor etmiştir. Saf kalay ve saf grafen ile karşılaştırıldığında Sn-grafen nanokompozit elektrot 100 çevrim sonunda 508 mAh g^{-1} gibi yüksek bir kapasite göstermiştir. Yüksek verimli Sn-C kompozitlere rağmen kalayın düşük ergime noktasına sahip olması bir sorundur [99].

5.2.2. Kalay oksit-karbon kompozitler

SnO_2 geniş bir band aralığına sahip ($E_g = 3,6 \text{ V}$) n-tipi bir yarı iletken ve geniş uygulama alanlarına sahiptir [100-102]. SnO_2 , grafit ile karşılaştırıldığında iki kat Li (781 mAh g^{-1}) araya girebildiğinden çekici bir anot malzemesidir. Ancak, kalay oksit anotlarda grafit anot gibi, metalik kalay elektrot olarak çevrim sırasında şiddetli hacim değişimi sorunuyla karşı karşıyadır [102-105].

Kalay oksitlerin elektrokimyasal performansı karbon esaslı malzemeler ile kompozit oluşturulduğunda geliştirilebilir. Karbon esaslı malzeme, elektriksel teması artırıcı ve nano partiküllerin aglomerasyonunu engelleyici tampon matris olarak hizmet verir ve aynı zamanda ek kapasite sağlar [106-110].

SnO_2 -karbon nano koloitler [111], SnO_2 -karbon nano partiküller [112], SnO_2 -KNT'ler [113], SnO_2 -karbon içi boş küreler [114] olmak üzere birçok SnO_2 -karbon nano yapı kompozitler üretilmiştir. Sonuçta malzemelerin çoğu yüksek tersinir kapasite ve gelişen çevrim performansı göstermiştir.

Kalay oksit-KNT kompozitler 0,005-3,0 V çevrim aralığında test edilmiş ve 380-720 mAh g^{-1} arasında değişen kapasite değerleri göstermişlerdir [115-119]. Wang ve

arkadaşları [120] SnO₂-KNT kompozitler ile 200 çevrim sonunda 540 mAh g⁻¹ kapasite elde etmişlerdir.

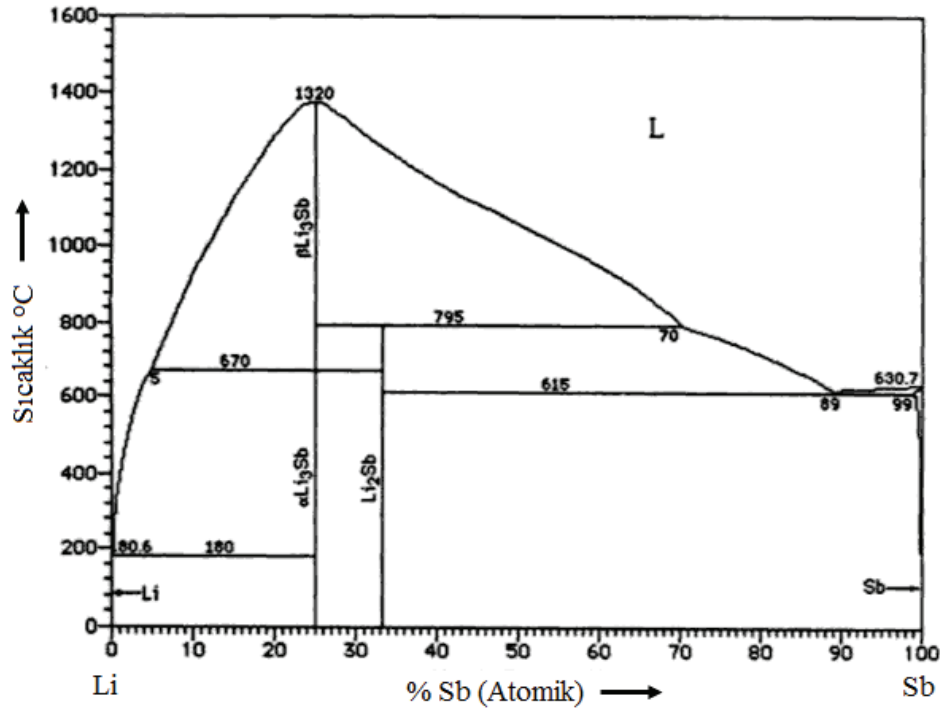
Ning Du, polikristalin SnO₂ nanotüpleri, KNT katmanı üzerinde katmanlı olarak büyütülmüştür [121]. Zhang ve arkadaşları karbon-SnO₂ kompozit nanofiber hazırlamışlardır. İlk deşarj çevriminde 800 mAh g⁻¹ kapasite göstermiştir ve 100 çevrim sonunda kapasitesinin %69'unu korumuştur [122].

SnO₂-grafen kompozitler birçok grup tarafından çalışılmıştır. Çeşitli akım yoğunluklarında yapılan testlerde 50 çevrim sonra 550-660 mAh g⁻¹ arasında kapasite değerleri elde etmişlerdir [123, 124]. Wang ve arkadaşları [125] SnO₂-grafen nanokompozitler ile 100 çevrim sonunda 520 mAh g⁻¹ kapasite elde etmişlerdir. Zhang ve arkadaşları [126] SnO₂-grafen kompozitler ile 786 mAh g⁻¹ başlangıç kapasite değeri elde etmişlerdir. 50 çevrim sonunda başlangıç kapasitesinin %71'ini korumuştur.

SnO₂-C kompozitler dışında, SnO-KNT kompozitler bazı araştırmalarda ilgi çekmektedirler ve sol-jel yöntemi ile elde edilebilirler. İyi dağılmış SnO, SEI filminin oluşumunu azaltabilir veya engelleyebilir. Buda ilk çevrimde bozulmamış KNT'lerin büyük kapasite kaybını azaltır [127].

5.2.3. Antimon ilaveli kalay oksit anotlar

Antimon ilaveli kalay oksitte kalay oksidin iletkenliği, Sb⁵⁺ isimli kalaydan daha yüksek valans değerine sahip antimon iyonlarının kalayın yerini alması ile artar [128, 129]. Antimon latiste kalay bölgelerine yerleşir ve iletim bandı içine yerleşerek tutucu (host) latise fazlardan bir elektron getirir. Böylece antimon ile kalayın yer değiştirmesi sonucu iletim bandındaki bu elektron iletkenlikte artışa sebep olur [130, 131]. Kalaya antimon ilavesi ile iletim bandındaki 35 meV artışla band yapısı değişir. İletim bandının değiştirilmesi şarj taşıyıcı konsantrasyonunun artması ile daha yüksek enerjili optik adsorbsiyon kenarlarında değişime yol açar. Bu davranış Burstein-Moss etkisi olarak bilinir. Bu etki valans bandından iletim bandının boş bir bölgesine bir elektronu geçirmek için gerekli enerjinin artmasına sebep olur [131].



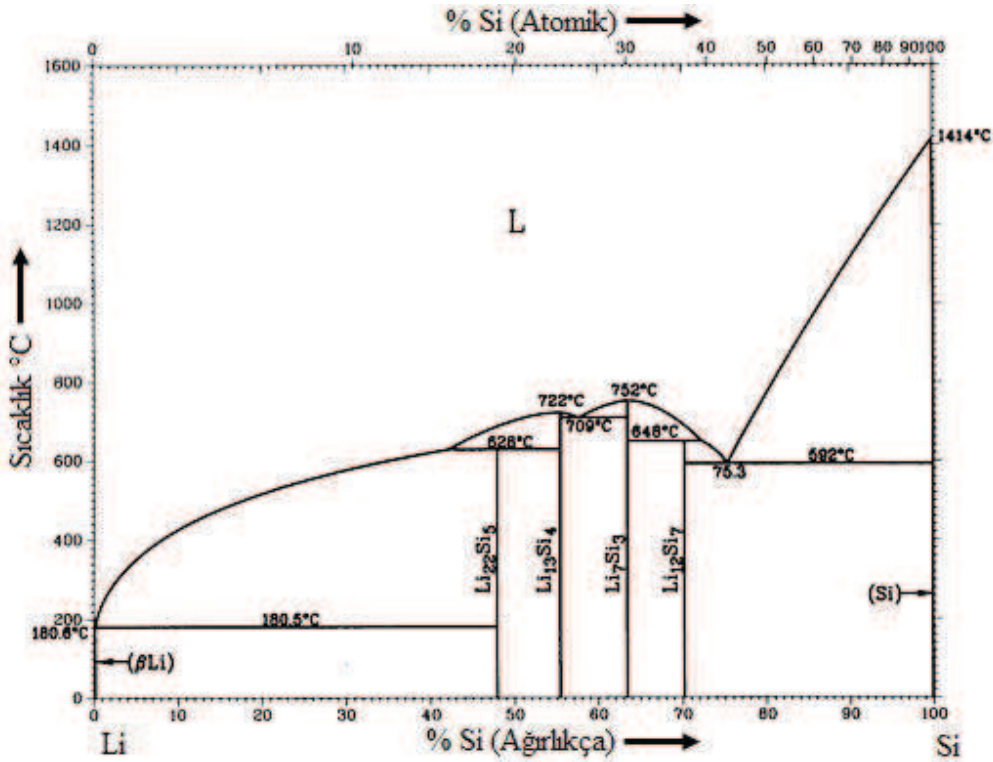
Şekil 5.8. Li-Sb faz diyagramı

Lityum-antimon faz diyagramı sadece Li_2Sb ve Li_3Sb olmak üzere iki farklı intermetalik gösterir [132]. Wang ve arkadaşları [133] anot malzeme olarak 5-8 nm tane boyutuna sahip kristalin antimon ilaveli kalay oksit nano tozlar üretmişlerdir. Antimon ilaveli kalay oksit ilk deşarj çevriminde 2400 mAh g^{-1} kapasite göstermiştir. 100 çevrim sonunda 637 mAh g^{-1} gibi yüksek bir kararlı kapasite elde etmişlerdir. Wu ve arkadaşları [134] farklı Sb ilaveli SnO_2 anot malzemelerin performansını incelemişlerdir. Antimon ilaveli (Sn:Sb=9:1 oran) SnO_2 nanotüp için başlangıç şarj kapasitesi 1213 mAh g^{-1} elde etmişlerdir. 10 çevrim sonunda 918 mAh g^{-1} şarj kapasitesi ve 30 çevrim sonunda 650 mAh g^{-1} gibi bir şarj kapasitesi elde etmişlerdir.

5.3. Silisyum Esaslı Anot Malzemeler

Silisyum, yüksek teorik kapasite (4200 mAh g^{-1}), düşük maliyet ve bol bulunması sebebiyle karbon anotların yerine geçebilecek en iyi alternatiflerden biridir [135- 136]. Wen ve Huggins [137] Li-Si faz diyagramını (Şekil 5.9) takip ederek lityumun silisyumla elektrokimyasal reaksiyonu sonucunda Li_2Si_7 , Li_7Si_3 , $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ ve $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$

reaksiyon ürünlerini elde etmiştir. Bununla birlikte Si elektrotlar, Li-iyon alış/verişi (insertion/extraction) prosesi esnasında %400 hacim değişimi gösterir, buda elektrotların yapısına zarar verir ve çok fazla kapasite kaybına neden olur [138]. Karbon ana matris içinde üniform olarak dağılmış Si, bu problemi çözmek için etkili bir yöntemdir. Karbon sadece iletken bir ilave malzeme değildir, keza dağılmış Si nano partikülleri için düktil ana matris sağlar [139]. Ayrıca karbon içerisine lityum nüfuz edebildiğinden kapasiteye katkıda bulunur [140]. Si-C kompozit, karbon aerojel içinde dağıtılmış nanokristalin Si ile hazırlanabilir. Si-C kompozitlerin bu türü ilk çevrimde C/10 hızında 2000 mAh g⁻¹ civarında boşalma (deşarj) sağlar ve hemen hemen 50 çevrimden sonra 1450 mAh g⁻¹ kapasite değerinde sabitlenir. Sonuç olarak Si-C kompozitler, ilavesiz Si elektrotlardan daha iyi çevrim kararlılığı ve sade karbonlu malzemelerden daha yüksek kapasite gösterir [141]. Jie Shu [142] kimyasal buhar biriktirme yöntemi kullanarak kafes benzeri KNT/Si kompozitler sentezlemiştir. Bu yapıda Si partiküller bükülmüş (tortile) karbon nanotüplerden oluşan bir kafes tarafından sarılmıştır. KNT'ler iletkenliği artırır ve elektrotun çevrim kararlılığını arttıran katı bir katı elektrolit arayüzeyi (SEI) ile kaplıdır.



Şekil 5.9. Li-Si faz diyagramı

Anotların çevrim kararlılığını geliştiren ve kapasiteyi arttırmakta kullanılan kompleks yapılı başka kompozitler de vardır. Bir bilyalı değirmen yöntemi silisyum/grafit/KNT kompozit bir anot malzeme hazırlamada kullanılmıştır [140]. Bu bilyalı değirmen yöntemi ile hazırlama daha kısa uzunlukta ÇDKNT'lere yol açmış ve ÇDKNT'lerde yapısal hasarlar üretmiştir. Buna rağmen ilginç bir not ki yapısal hasarlar Li-iyon depolamaya yarar sağlar ve daha kısa boydaki ÇDKNT'ler Li-iyon difüzyonunu kolaylaştırır [143]. ÇDKNT'ler olağanüstü esneklik ve iyi elektrik iletkenliklerinden [144] dolayı silisyum/grafit kompozitler içine ilave edilir [145, 146]. Bundan başka ÇDKNT ağı flake yapılı grafit partiküllerini sıkıca sarar (enwrap), buda Li-iyon alış/veriş (insertion/extraction) prosesi esnasında hacim değişim etkisini azaltır. Karbon-kaplı nano-Si dağılmış oksit/grafit kompozit malzeme içeren kompleks yapılı diğer kompozitler Heon-Young Lee tarafından hazırlanmıştır [147].

BÖLÜM 6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1. SnO₂ ve SnO₂:Sb Kaplamaların Üretimi

Bu tez çalışmasında SnO₂ ve SnO₂:Sb kaplamalar Şekil 6.1’de görülen ONC-MT-200 model çok fonsiyonlu ince film makinası kullanılarak Radyo Frekanslı (RF) Manyetik Sıçratma Tekniği ile üretilmiştir.



Şekil 6.1. Çok fonsiyonlu ince film kaplama makinası

SnO₂ ve SnO₂:Sb kaplamalar silisyum wafer, cam altlık, Cr kaplı paslanmaz çelik ve ÇDKNT altlıklar üzerine 75 W, 100 W ve 125 W RF gücü kullanılarak saf argon, %5 ve %10 oksijen kısmi basınçları altında gerçekleştirilmiştir. Plazma oluşumunda yüksek safiyetli oksijen (%99,9999) ve argon (%99,9999) gazları kullanılmıştır. Hedef malzeme olarak ise Kurt J. Lesker marka 2 inç çapında ve 0,125 inç kalınlığında yüksek saflıkta SnO₂ (% 99,9) ve SnO₂:Sb (SnO₂: %90, Sb: %10) kullanılmıştır. Kaplama parametreleri ile ilgili detaylı bilgi Tablo 6.1’de verilmiştir.

Tablo 6.1. Üretilen SnO₂ ve SnO₂:Sb ince film kaplamalarda kullanılan deney parametreleri

Parametreler	Koşullar (Değer)
Hedef Malzeme	SnO ₂ (% 99,9), SnO ₂ :Sb (SnO ₂ : %90, Sb: %10)
Altık	Cam, silisyum wafer, Cr kaplı paslanmaz çelik, ÇDKNT
Altık sıcaklığı	Oda Sıcaklığı
Hedef-Altık arası mesafe	13,5 cm
RF Gücü	75 W, 100 W ve 125 W
Çalışma Basıncı	1 Pa
Oksijen Kısmi Basıncı	saf Ar, %5 ve %10
(%) ((PO ₂ /PAr+PO ₂).100)	

6.2. Altık Hazırlama ve Üretim İşlemleri

Kaplamaların Temassız Yüzey Profilometresi, Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM), Atomik Güç Mikroskobu (AFM) analizleri için 20x20x1 mm ebatlarında Silisyum Wafer (Siltronix) altık, X-Işınları Difraksiyonu (XRD) ve elektriksel direnç testleri için 20x20x1 mm ebatlarında cam altık, elektrokimyasal analizler için ise 16 mm çapında 1 mm kalınlığında paslanmaz çelik altık ve 16 mm çapında, 50 µm kalınlığında çok duvarlı karbon nanotüp kağıt altık kullanılmıştır. Kaplama öncesinde silisyum wafer ve cam altıkların yüzeyleri oda sıcaklığında aseton, metanol ve distile su ile yıkanarak temizlenmiştir. Paslanmaz çelik altıklar metanol dolu ultrasonik banyo içerisine konarak oda sıcaklığında 5 dakika bekletilmiştir. Daha sonra çift distile su ile yıkandıktan sonra etüv kullanılarak 50 °C'de kurutma işlemine tabi tutulmuştur.

6.2.1. Vakum filtrasyon yöntemi ile ÇDKNT kağıt altık üretimi

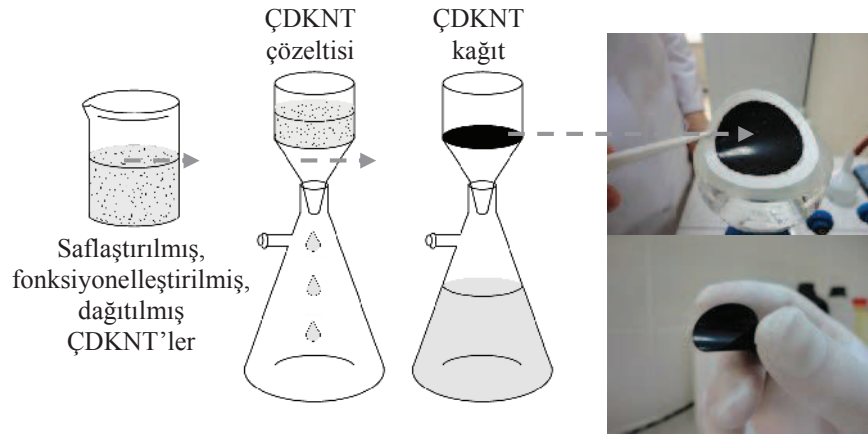
ÇDKNT kağıt üretiminde Array Nano Materials and Nanotechnology firmasından temin edilmiş boyu 1 µm'den ve çapı 50 nm'den büyük % 95 saflıkta ve amorf karbon oranı % 3'den az olan çok duvarlı karbon nanotüpler kullanılmıştır.

Karbon nanotüpler herhangi bir uygulamada kullanılmadan önce saflaştırılmalıdır [148]. Saflaştırma işlemi iki basit aşamadan oluşmaktadır. İlk aşama, üretici firmadan alınan karbon nanotüplerin içerisinde bulunan karbon nanotüp formunda olmayan karbon içeriğinin giderilmesidir. Bu aşamada karbon nanotüpler bir saat süre ile 350°C sıcaklıkta bekletilmiştir. Karbon nanotüpler lazer buharlaştırma, elektrik ark boşalması

ve katalitik yöntemlerle üretilirler. Bununla beraber tüm bu üretim yöntemleri ile üretilen karbon nanotüpler metal katalist kalıntıları içerirler [149]. Metalik kalıntıların elimine edilmesi için karbon nanotüpler bir saat süre ile hidroklorik asit ile işleme tabi tutulmuştur. HCl ile yapılan asidik saflaştırma işleminden sonra elde edilen saf karbon nanotüpler asitten arındırılmak için distile su ile pH değeri 7 olana kadar yıkanmış ve 50 °C’ de 24 saat kurutulmuştur. Karbon nanotüp kağıt üretimindeki ikinci adım nanotüplerin fonksiyonelleştirilmesidir. Karbon nanotüplerin fonksiyonelleştirilmesi, grafitik ağın saflaştırılması ve kimyasal reaktifliğin artırılması konusunda hem sulu kimyasal yöntemler hem de foto-oksidasyon, oksijen-plasma gibi yöntemler dikkat çekmektedir [150]. Bu çalışmada fonksiyonelleştirme işlemi için sulu kimyasal yöntem uygulanmış ve bunun için üç farklı oksitleyici çözelti kullanılmıştır: nitrik asit, sülfürik asit/nitrik asit (3/1) ve amonyum hidroksit/hidrojen peroksit (1/1). Karbon nanotüplerin hatalı bölgeleri yani yan duvarları ve açık uçları oksitleyici ortamlara karşı daha duyarlı bölgelerdir. Fonksiyonelleştirme işlemi esnasında asidik ya da bazik çözeltiler bu bölgelerde –OH, –COOH, –C=O gibi fonksiyonel grupların oluşmasına yol açacaktır. Meydana gelen fonksiyonel gruplar karbon nanotüplerin homojen dağılmasını ve karbon nanotüp kağıt üretiminde birbirleri ile iyi etkileşim meydana getirerek yapısal bütünlük sağlar. Çalışmalarda fonksiyonelleştirme işlemi üç farklı çözelti ile oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Her bir çözelti 60 ml oksitleyici ve 1 g ÇDKNT kullanılarak hazırlanmıştır. Daha sonra hazırlanan karışımlar birer saat süre ile manyetik karıştırıcıda karıştırılmış ardından vakum filtrasyon yöntemi ile süzülerek pH değeri 7 olana kadar distile su ile yıkanmış ve 50°C’ de 24 saat kurutulmuştur. Fonksiyonelleştirme işleminin ardından, ÇDKNT kağıt üretimi için hazırlanmış solüsyonun içine ÇDKNT’lerin aglomerasyonunu engellemek için yüzey aktif madde (Sodyum dodesil sülfat (NaDDS, CH₃(CH₂)₁₁OSO₃Na)) ilave edilmiştir. Bu solüsyon Hielscher marka ultrasonik parçalayıcıda 1 saat tutulmuştur. Üç farklı oksitleyici ile fonksiyonelleştirilen nanotüplerin her biri için bu işlem gerçekleştirilmiştir. Her bir çözelti 30 mg ÇDKNT, 60 mg sodyum dodesil sülfat (SDS) ve 60 ml distile su kullanılarak hazırlanmıştır.

ÇDKNT kağıt üretimindeki son adım hazırlanan çözeltilerin vakum filtrasyon sistemi (Şekil 6.2) ile süzülerek kağıt haline getirilmesidir. Bu işlemde ÇDKNT çözeltileri vakum filtrasyon ünitesinde 0,22 mikron gözenek büyüklüğüne sahip PVDF

membranlar ile süzölmüştür. Her süzme işlemi, çözeltildeki yüzey aktif madde (SDS) giderilene kadar distile su ile defalarca tekrarlanmıştır. Vakum işlemi ile çözeltildeki ÇDKNT' ler PVDF membran üzerinde biriktirilmiştir. Vakum işlemi sonrası PVDF membran 40 °C' de 24 saat kurutulmuş ve ÇDKNT kağıtlar membranlardan sıyrılmıştır. Yapılan her farklı fonksiyonelleştirme için farklı mekanik özelliklere sahip, esnek ÇDKNT kağıtlar elde edilmiştir.



Şekil 6.2. Vakum filtrasyon ünitesi ile ÇDKNT kağıt üretiminin şematik gösterimi

6.3. ÇDKNT Kağıtların ve İnce Film Kaplamaların Karakterizasyonu

6.3.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi

FTIR, kimyasal fonksiyonel grupları tanımlamak için uygulanan güçlü ve yaygın spektroskopi yöntemidir. Bir FTIR spektrometre gaz, sıvı veya katı fazda malzemeleri incelemek için kullanılan analitik bir araçtır. FTIR, birçok bilim ve mühendislik alanında geniş bir uygulamaya sahiptir. Yıllar geçtikçe FTIR spektroskopisi organik malzemelerin ve özelliklede polimerlerin kalitatif ve kantitatif karakterizasyonları için en önemli araçlardan biri haline gelmiştir. Nispeten hızlı ve kolay kullanıma sahiptir. Spektrum almak için çok az numune hazırlama gerektirir veya hiç numune hazırlama gerektirmez. Çok az miktarda numune (ng-µg) analiz edilebilir. Tahribatsız bir analiz yöntemi olup her türlü numune (sıvı, gaz, katı, toz veya film) test edilebilir.

FTIR spektroskopisi moleküller ile kızılötesi ışığın etkileşimine dayanmaktadır. Kimyasal grupların enerji soğurması kendi FTIR spektrumunu oluşturur. Işığın enerji içeriği dalga boyu ile orantılıdır;

$$E = h.C.W \quad (6.1)$$

burada E enerji ve W dalga boyudur. Diğer terimler sabittir: h Planck sabiti ve C ışık hızıdır. Orta dalga boylu kızıl ötesi ışık 4000 ve 400 cm^{-1} arasındadır. Bütün malzemeler mutlak sıfırın ($-273\text{ }^\circ\text{C}$) üstünde kızıl ötesi ışık yayarlar. Moleküller kızıl ötesi (IR) radyasyonu absorbe edebilir ve absorbe edilen enerji kimyasal bağların titreşime sebep olur. Kızıl ötesi radyasyonu kimyasal bağların gerilme, büzülme ve bükülme gibi farklı titreşim hareketleri ile absorbe edilir. Kızıl ötesi bölgesinde kimyasal bağların titreşimlerindeki değişim ve absorpsiyon özellikleri spektral piklerin oluşmasını sağlar. Her fonksiyonel grup kendine özgü titreşim sıklığına sahiptir. Farklı atomik gruplar farklı IR dalga boylarını absorbe ettiğinden moleküllerin yapısını tanımlamak için kullanılır [151].

FTIR, ÇDKNT'lerin yapısını araştırmak için sınırlı özelliklere sahiptir. ÇDKNT'lerin analizi için FTIR kullanılmasının ilerlemesini engelleyen faktör ÇDKNT'lerin zayıf kızılötesi geçirgenliğidir [152]. Buna bir çözüm nanotüp numunelerinin hazırlanmasında potasyum bromür (KBr) kullanımı olmuştur. ÇDKNT'ler siyah karakterinden dolayı güçlü bir absorbansdır ve sıklıkla arka plandaki gürültüden ayırt etmek mümkün olmaz. Bundan dolayı KBr içindeki nanotüp konsantrasyonunun çok az olması gerekir [153].

Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi kimyasal olarak fonksiyonelleştirilmiş karbon nanotüplere bağlanan fonksiyonel grupları karakterize etmek için kullanılacak olan yöntemlerden biridir. Tez çalışmasında bu yöntem kullanılarak fonksiyonelleştirme işlemi uygulanan karbon nanotüpler analiz edilmiştir. Buradaki amaç fonksiyonelleştirme işleminin fonksiyonel grupların oluşumunu sağladığını doğrulamaktır. Numuneler Şekil 6.3'de görülen Perkin Elmer Spektrum 100ATR-FTIR marka analiz cihazı kullanılarak test edilmiştir. ÇDKNT'ler çok az miktarda (% 0,03 ağı.) toz formunda alınıp potasyum bromür ile karıştırılmış ve pelet halinde

hazırlanmıştır. Hazırlanan peletler $4000-600\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında analiz edilmişlerdir.

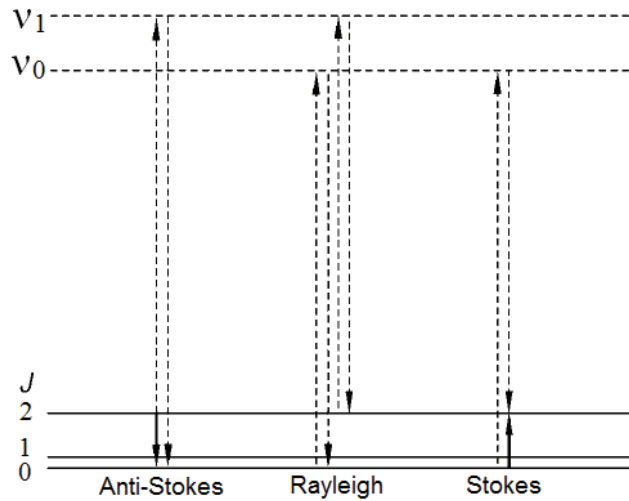


Şekil 6.3. Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektroskopisi Cihazı

6.3.2. Raman spektroskopisi

Cisim tarafından ışığın elastik olmayan saçılımı ilk defa 1923 yılında Smekal ve Brillouin tarafından teorik sebepleri ile birlikte ileri sürülmüştür. Bu teori, ikinci dereceden optik fenomen teorisine Kramers-Heisenberg tarafından 1925'te dahil edilmiştir. Işığın elastik olmayan saçılımı deneysel olarak ilk defa Raman ve Krishnan tarafından gözlemlenmiştir [154].

Çoğu foton bir yüzeye çarptığı zaman enerji kaybı olmaksızın inelastik olarak yansır. Bununla birlikte Şekil 6.4'deki enerji diyagramında görüldüğü gibi milyonda bir foton enerji kaybedecek (stokes) veya enerji kazanacaktır (anti-stokes). Şekilde görüldüğü gibi Rayleigh saçılması molekül fotonu absorbe ettiği zaman meydana gelir, sanal uyarılmış bir durum (ν_0) meydana getirilir ve daha sonra foton enerji kazanmaksızın veya kaybetmeksizin yayılır. Bu sanal durum orijinal durumundan ($\nu_0 \rightarrow \nu_0 \rightarrow \nu_1$) daha yüksek titreşim durumuna ulaştığında Stokes saçılması meydana gelir. Anti-stokes'da ise sanal durum daha yüksek titreşim durumunda meydana gelir ve başlangıç durumuna düşer ($\nu_1 \rightarrow \nu_0 \rightarrow \nu_0$) [155].



Şekil 6.4. Sanal durumları (v_1 , v_0) içeren Raman ve Rayleigh saçılma prosesi

Raman spektroskopisi karbon nanotüplerin karakterizasyonu için en güçlü araçlardan biridir. Numune hazırlanmasına gerek olmadan hızlı ve tahribatsız bir analize imkan sağlar. Karbonun bütün allotropik formları (fullerenler, karbon nanotüpler, amorf karbon, polikristalin karbon vb.) Raman spektroskopisinde analiz edilebilir. Karbon formlarına göre bantların relatif şiddeti, pozisyonu ve genişliği ayarlanabilir [156].

Tez çalışmasında Raman spektroskopisi cihazı kullanılarak farklı asitlerle fonksiyonelleştirme işlemine tabi tutulan karbon nanotüpler analiz edilmiştir. Numuneler Şekil 6.5’de görülen KAISER marka Ramanrxn systems analiz cihazı kullanılarak test edilmiştir.

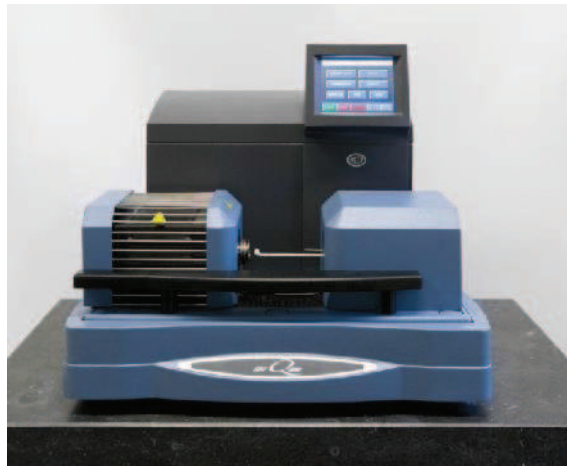


Şekil 6.5. Raman spektroskopisi cihazı

6.3.3. Termogravimetrik analiz

Termogravimetrik analiz artan sıcaklık ile numunenin ağırlığındaki değişimi ölçer. Nem içeriği ve uçucu türlerin varlığı da bu teknik ile test edilebilir. Bilgisayar destekli yöntemler ağırlıkça yüzde kayıpları ve oksidasyon sonucu ağırlık artışı vb. hesaplamak için de kullanılabilir.

Tez çalışmasında termogravimetrik analiz cihazı kullanılarak farklı asitlerle fonksiyonelleştirme işlemine tabi tutulan karbon nanotüpler analiz edilmiştir. Numuneler Şekil 6.6'da görülen SDT Q600 marka analiz cihazı kullanılarak test edilmiştir. Termogravimetrik analizler Al_2O_3 kroze içine çok az miktarda karbon nanotüp (yaklaşık 6mg) konarak hava atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık değeri oda sıcaklığından $800\text{ }^{\circ}C$ 'ye $10\text{ }^{\circ}C/dak$ ısıtma hızı ile çıkarılmıştır.



Şekil 6.6. Termogravimetrik analiz cihazı

6.3.4. Alan emisyon taramalı elektron mikroskop (FESEM) analizi

Nano teknoloji sadece artan çözünürlük talepleri ile değil aynı zamanda numune hakkında daha fazla bilgi edinme gereksiniminden dolayı son elektron mikroskobu araştırmaları için itici bir güç olmuştur. Elektron mikroskopları çok ince ölçekteki nesnelere araştırmak için yüksek enerjili elektron demeti kullanır. Standart elektron mikroskoplarında elektronlar ısıtılan bir tungsten filaman (elektron tabancası) vasıtasıyla üretilirler. Elektronlar aynı zamanda Lantanyum hekzabromür (LaB_6)

kristali vasıtasıyla da üretilmektedir. LaB_6 kullanımı ile ışında daha yüksek elektron yoğunluğu elde edilir. Bu sayede geleneksel aygıtlardan daha yüksek çözünürlük sağlanır. Diğer yandan alan emisyonlu taramalı elektron mikroskoplarında (FESEM) herhangi bir ısıtma yoktur, fakat sözde soğuk kaynak kullanılır. Alan emisyonu, güçlü bir elektrik alanın sebep olduğu iletken bir yüzeyden elektronların emisyonudur. Son derece ince ve keskin tungsten iğne (uç çapı 10-100nm) bir katot gibi çalışır. Alan emisyon kaynağı, ikincil elektron detektör teknolojisindeki ilerleme ile desteklenen taramalı elektron mikroskopları ile birleştirilmiştir. Katot ve anot arasındaki hızlanma voltajı 0,5 ile 30kV arasındaki büyüklükte yaygındır ve mikroskop kolonunda aşırı bir vakum ($\sim 10^{-6}$ Pa) aparatı gerekir. Çünkü alan emisyon kaynağı ile üretilen elektron ışını, termal elektron tabancalı standart bir mikroskoptan yaklaşık 1000 kat küçüktür, bu sayede görüntü kalitesi belirgin şekilde artmaktadır. Örneğin çözünürlük 1keV'de ~ 10 nm ve 15keV'de ~ 1 nm seviyesindedir. Bundan dolayı alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM) nanomalzeme bilimi alanında yüksek çözünürlüklü yüzey görüntüsü için çok yararlı bir cihazdır [157].

Tez çalışmasında FESEM cihazı kullanılarak farklı asitlerle fonksiyonelleştirme işlemine tabi tutulan karbon nanotüpler ile üretilen SnO_2 ve $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ kaplamaların yüzeyleri incelenmiştir. Numuneler Şekil 6.7'de görülen JEOL marka JSM 6335F model FEG-SEM (alan emisyon tabanca taramalı elektron mikroskobu) kullanılarak test edilmiştir.

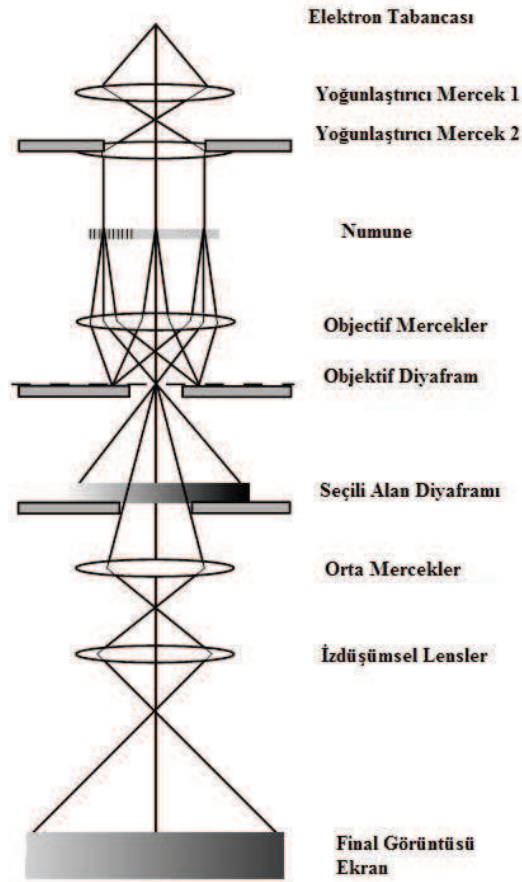


Şekil 6.7. Alan emisyon tabanca taramalı elektron mikroskobu

6.3.5. Geçirimli elektron mikroskop (TEM) analizi

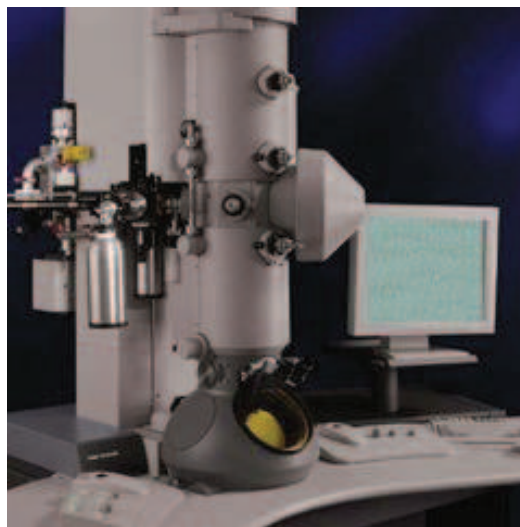
Geleneksel geçirimli elektron mikroskobunda (Şekil 6.8) ince bir numune homojen akım yoğunluğuna sahip bir elektron ışını ile etkileşime girer. Rutin cihazların hızlandırma voltajı 100-200 kV'dir. Geçirimi ve çözünürlüğü arttırmak için orta voltaj cihazlar 200-500 kV ve yüksek voltaj elektron mikroskopları 500 kV-3 MV'ye ulaşan hızlandırma voltajı ile çalışır. Elektronlar termoiyonik, Schottky veya alan emisyonuyla elektron tabancasında yayılırlar. Daha sonra yüksek tabanca parlaklığı ve tutarlılık gerektiğinde kullanılırlar. Üç veya dört kademeli yoğunlaştırıcı lens sistemi aydınlatma deliklerinin (aperture) değişmesini ve numune bölgesinin aydınlanmasını sağlar. Numune arkasındaki elektron yoğunluk dağılımı bir floresan ekran üstüne 3-8 lensten oluşan bir lens sistemi ile görüntülenir. Görüntü vakum içindeki bir görüntü plakasına veya fotoğrafik emülsiyona doğrudan maruz bırakılma ile veya bir CCD kameraya fiber optik bir plaka ile bağlanmış olan floresan ekran vasıtasıyla dijital olarak kaydedilir.

Elektronlar elastik ve inelastik saçılma ile atomlar ile güçlü bir şekilde etkileşir. Numune bu nedenle çok ince olmalıdır. İstenen çözünürlüğe ve numunenin yoğunluğuna ve temel bileşimine bağlı olarak 100 keV elektron için tipik olarak 5-100 nm kalınlığında olmalıdır. Bunun için ihtiyaç duyulan numune hazırlama teknikleri malzeme biliminde elektro parlatma, iyon demeti (ion-beam) dağlamadır [158].



Şekil 6.8. TEM çalışma prensibi

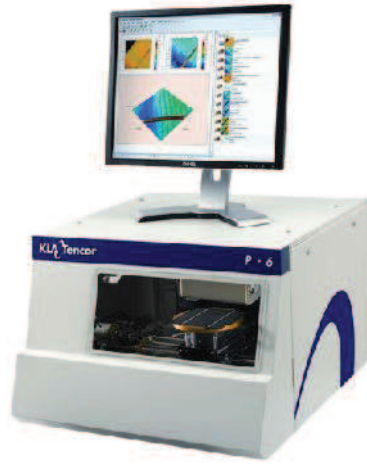
Tez çalışmasında TEM cihazı kullanılarak ÇDKNT kağıt üzerine yapılan SnO_2 ve $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ kaplamalar incelenmiştir. Numuneler Şekil 6.9'da görülen Tecnai G2 F20 S-TWIN marka geçirimli elektron mikroskobu kullanılarak test edilmiştir.



Şekil 6.9. Geçirimli elektron mikroskobu

6.3.6. Yüzey profilometresi

Bu teknikte film kaplı altlık, numune tablasına yerleştirilir ve daha sonra ince uç yanal olarak ilerleyerek altlık-film eğrisini oluşturur. Bu tez çalışmasında silikon wafer üzerine farklı parametrelerde biriktirilen SnO₂ ve SnO₂:Sb filmlerin kalınlıkları Şekil 6.10' da görülen KLA-Tencor P-6 model profilometre ile ölçülmüştür.



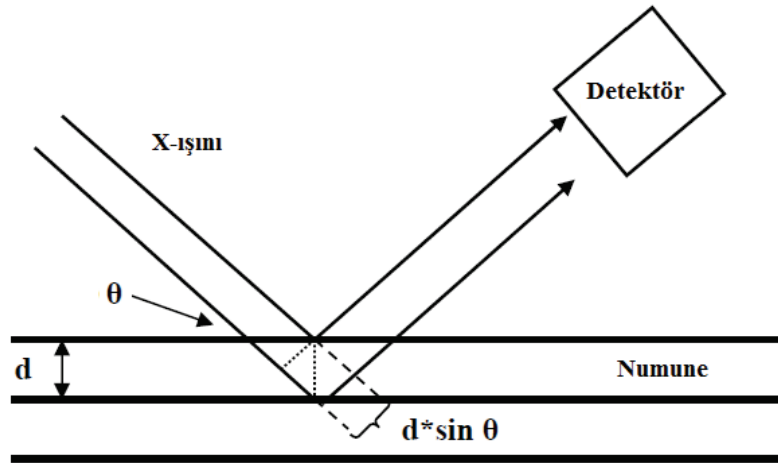
Şekil 6.10. Yüzey profilometresi

6.3.7. X-Işınlari kırınım (XRD) analizi

X-ışınları kırınımı malzemelerin kristalografik özellikleri hakkında bilgi veren güçlü bir tekniktir. Bir kristal üzerinden geçen ışık demeti x-ışını dalga boyuna, kristal oryantasyona ve kristalin yapısına bağlı olarak spesifik açılarda kırılarak pikler üretilir. X-ışınları kristal yapı üzerine düşürüldüğünde, ışınlar katı yüzeyinden küçük geliş açılılarıyla tam yansımaya uğrarlar ve ışınlar kristaldeki atomların paralel düzlemleri tarafından saçılırlar. Kristal yapıdaki bu saçılımlar kırınım olarak adlandırılır ve kırınım çok sayıda atomu içeren saçılmalardan meydana gelir. Bu durum Bragg kanunu ile açıklanır;

$$n\lambda = 2d \sin (\theta) \quad (6.2)$$

burada n bir tamsayı, λ x-ışını radyasyonunun dalga boyu, d düzlemler arası mesafe ve θ kırınım açısıdır. Şekil 6.11'da bir numunedeki X-ışınımı kırınımı şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 6.11. Bir numunede X-ışını kırınımı

X-ışınları için dalga boyu aralığı 10^{-8} - 10^{-11} m, buna karşılık gelen frekans da 3×10^{16} - 3×10^{19} Hz civarındadır.

Kristalin malzemelerdeki ortalama tane boyutunu (D) hesaplamak için Scherrer formülü yaygın olarak kullanılmaktadır. Scherrer formülü [159];

$$D = \frac{0,9 \lambda}{B \cos \theta} \quad (6.3)$$

burada D tane boyutu, λ kırınımında kullanılan x-ışınının dalga boyu, B kırınım deseninde gözlenen maksimum piklerin yarı maksimumdaki genişliklerinin (FWHM de denir) radyan cinsinden değeridir, θ incelenen düzleme ait pikin ortaya çıktığı açının yarısıdır.

X ışınları kırınımı ile yapılacak diğer önemli analiz tekstür analizidir. Tekstür analizi şiddetli tercihli yönlenmeleri tespit edilebilmek amacı ile yapılır [160]. Tercihli yönlenmenin tekstür katsayıları Harris [161] formülü ile hesaplanır:

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{N^{-1} \sum I(hkl)/I_0(hkl)} \quad (6.4)$$

Burada $TC(hkl)$; (hkl) düzleminin tekstür katsayısıdır. Bu değerin 1'den büyük olması durumunda o düzlemde şiddetli tercihli yönlenme meydana gelmektedir. $I(hkl)$; (hkl) düzleminde ölçülen şiddetini, $I_0(hkl)$; (hkl) düzleminde standart şiddetini ve N ; kırınan piklerin sayısını ifade etmektedir.

Bu tez çalışmasında ince filmlerde oluşan fazları, tercihli kristal yönlenmelerini ve ortalama kristalit boyutunu hesaplamak için Şekil 6.12'da görülen Rigaku marka X-ışını kırınım cihazı kullanılmıştır. Tarama 10° ile 90° arasında ve $1^\circ/\text{dak}$. tarama hızı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.12. X-ışını kırınım cihazı

6.3.8. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

Atomik kuvvet mikroskobunun (AFM) taramalı tünelleme mikroskobuna (STM) göre en büyük avantajı sadece iletken olan yüzeylerin değil aynı zamanda iletken olmayan yüzeylerin de görüntülenmesini sağlamasıdır. AFM nanometre seviyelerinde yüksek çözünürlüklü 3D profil alınmasını da sağlar.

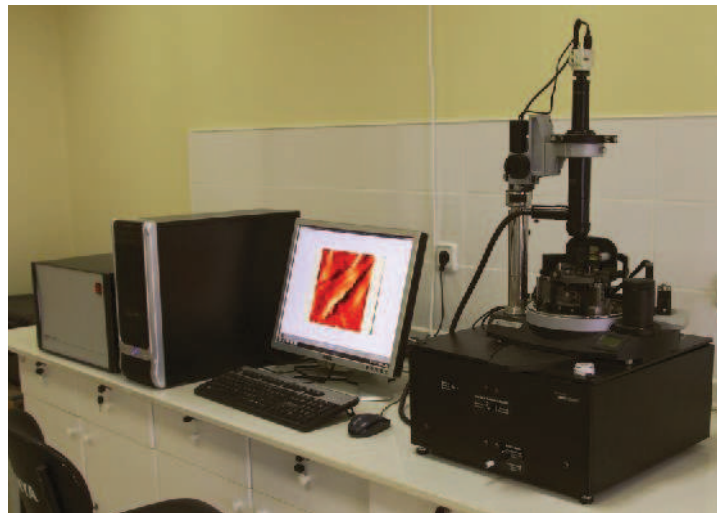
AFM, bir dirsek (cantilever), dirseğin ucunda bir uç, numune tablası, dirsek sapmalarındaki değişimleri ölçen bir fotodiyot ve lazer, ucun konumunu saptamak için kullanılan bir detektörden oluşur. Uç numune yüzeyine yaklaştığında piezoelektrik sürekli dirseğin konumunu ayarlar. Uç ve numune yüzeyi arasındaki kuvvetler Hooke kanununa göre dirseğin sapmasına sebep olur. Yüzey yüksekliğindeki her değişim dirseğin eğilmesi ile gözlemlenir, eğimin değişimi gerilme algılayıcı ile ölçülür ve elektronik hafızaya kaydedilir. Genel olarak AFM’de kullanılan modlar şunlardır;

-Temas modu: Uç numune yüzeyine yaklaştığında dirsek eğilir, van der Waals, elektrostatik, manyetik veya kapiler basıncı içeren güçler ölçülebilir. Ayrıca numune yüzey topografyası sabit dirsek sapmalarına göre algılanabilir.

-Yarı Temas modu: Dirsek bu modda kendi rezonans frekansında salınım yapar. Sabit salınım genliğini koruyarak yüzeyin görüntüsünün korunmasını sağlar.

-Temazsız mod: Bu modda prob numune yüzeyine temas etmez, fakat tarama esnasında yüzey üzerinde salınım yapar [162].

Bu tez çalışmasında silikon wafer üzerine farklı parametrelerde biriktirilen SnO₂ ve SnO₂:Sb filmlerin yüzey pürüzlülükleri Şekil 6.13’ te görülen NT-MDT marka NTEGRA model atomik kuvvet mikroskobu kullanılarak ölçülmüştür.



Şekil 6.13. Atomik kuvvet mikroskobu

6.3.9. Levhasal öz direnç testleri

Dört noktalı prob yarıiletkenlerin direncini ölçmekte kullanılan en yaygın metottur. Kalibre standartlarına gerek duymadan kesin ölçüm yapabilir ve bazen diğer direnç ölçümleri için standart sağlamakta kullanılır. Bu yöntem test malzemesinin yüzeyine temas eden kare şeklinde veya doğrusal olarak sıralanmış problemler kullanır. Prob dizisi Şekil 6.14'te görüldüğü gibi malzemenin ortasına yerleştirilir. İki dış prob akım kaynağı olarak kullanılır ve iki iç prob numune yüzeyi boyunca oluşan voltaj düşüşünü ölçmek için kullanılır. Hacimsel direnç aşağıdaki gibi hesaplanır [163]:

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \times \frac{V}{I} \times t \times k \quad (6.5)$$

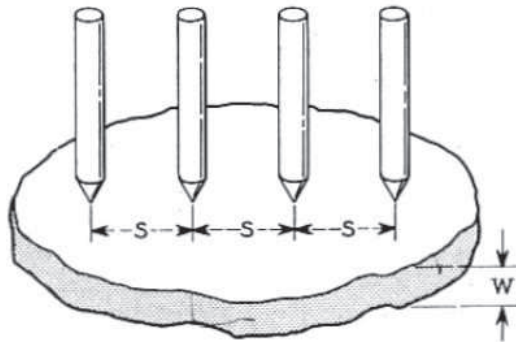
burada: ρ : Hacimsel direnç ($\Omega \cdot \text{cm}$)

V : Ölçülen voltaj (V)

I : Kaynak akım (A)

t : Numune kalınlığı (cm)

k : Düzeltme faktörü



Şekil 6.14. Dört noktalı prob ölçüm yönteminin şematik gösterimi

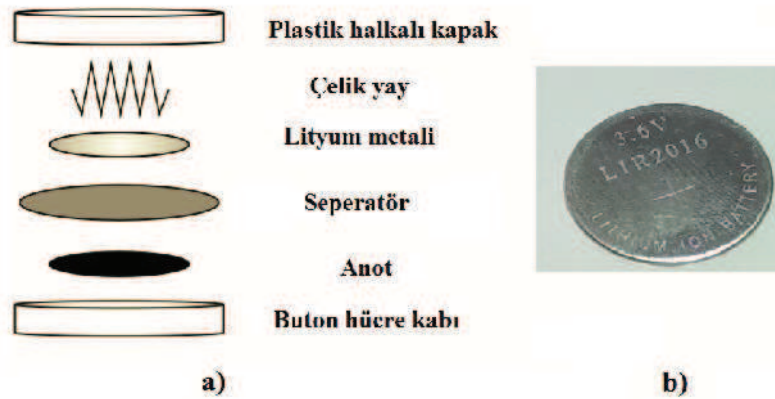
Bu tez çalışmasında cam üzerine farklı parametrelerde biriktirilen SnO_2 ve $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ filmlerin elektriksel dirençleri Şekil 6.15' de görülen Lucas Labs Pro 4 marka dört noktalı öz direnç ölçüm cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.15. Levhasal öz direnç ölçüm cihazı

6.3.10. Elektrokimyasal testler

Elektrokimyasal ve elektroanalitik testler, elektrolit ve elektrotlardaki lityumun difüzyonu, reaksiyon kinetikleri, elektrotlarda meydana gelen reaksiyonların türleri ve reaksiyonların denge potansiyelini içeren elektrokimyasal sistemlerin termodinamikleri ve kinetikleri hakkında yararlı bilgiler sağlayabilir. Genellikle elektrokimyasal testler, voltaj ve akım değişimini izleyen, voltaj veya akımın statik veya dinamik kontrolünü gerektirir. Bu tez çalışmasında dönüşümlü voltametri, galvanostatik çevrim ve elektrokimyasal empedans olmak üzere üç farklı elektrokimyasal test yapılmıştır. Elektrot malzemelerinin elektrokimyasal testleri Şekil 6.16'da görülen CR2016 türü buton hücreler kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

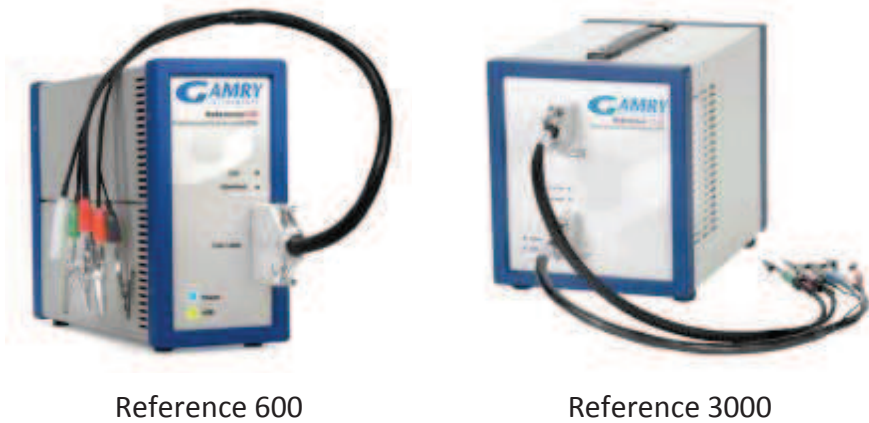


Şekil 6.16. Buton hücre a) şematik gösterimi, b) fotoğrafı

6.3.10.1. Dönüşümlü voltametri

Dönüşümlü voltametri, kimyasal reaksiyon türlerini, redoks çiftlerinin dönüşümlü veya dönüşümsüz davranışını, oluşum potansiyellerini ve reaksiyon mekanizmalarını araştırmakta kullanılan en yaygın elektrokimyasal tekniklerden biridir. Dönüşümlü voltametri, kalitatif bilgi elde etmek için verimli ve uygundur, kantitatif çalışmalar için genellikle uygun değildir. Dönüşümlü voltametri testinde sistemin potansiyeli bir pik pozisyonu doğrultusunda lineer olarak taranır ve daha sonra lineer olarak başlangıç değerine geri döner. Bu işlem defalarca tekrar edilebilir.

Bu tez çalışmasında Cr kaplı paslanmaz çelik altlık ve ÇDKNT kağıt üzerine biriktirilen SnO_2 ve $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ anot malzemelerin dönüşümlü voltametri testleri Şekil 6.17' de görülen Gamry marka Reference 600 ve 3000 model Potentiostat/Galvanostat cihazları kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.17. Gamry marka Potentiostat/Galvanostat cihazları

6.3.10.2. Galvanostatik çevrim

Galvanostatik çevrim lityum iyon pil araştırmaları için çok önemli bir elektrokimyasal testtir. Pratik uygulamalar kapsamında lityum iyon piller için şarj ve deşarj profillerinin elde edilmesini sağlar. Galvanostatik çevrim testinde bir hücre, alt ve üst voltaj limitleri arasında (sabit akımda) galvanostatik olarak şarj ve deşarj edilir. Alt ve üst voltaj limitleri lityum ile alaşımlanma esnasında elektrot malzemeleri ve onların

ürünlerinin Gibbs serbest enerjisi ile belirlenir. Alaşım türü negatif elektrotlar için alt limitler genellikle 10-50 mV, üst limitler 1-3 V civarındadır. Alt limitler 0 V'dan daha yüksek seçilir. Bunun sebebi düşük potansiyelerde lityum elektrot yüzeyinde birikmeye yol açar, bu durum lityum dendritlerinin büyümesine sebep olur ve güvenlik sorunu ortaya çıkar.

Uygulanan akım doğrudan doğruya elektrotun güç çıkışı ile ilişkilidir. Çoğunlukla C hızı lityum iyon pillerin çevrim hızını tarif etmekte kullanılır. Burada xC , şarj ve deşarj başına $1/x$ saat olarak tanımlanır.

Galvanostatik çevrimden lityum iyon pillerin çevrim ömrü, pratik uygulamalar için potansiyel aralığı, lityum ile alaşımlama esnasında intermetaliklerin yapısı ve farklı kinetikler altında elektrotlardaki faz dönüşümleri hakkında bilgi edinebiliriz.

Bu tez çalışmasında Cr kaplı paslanmaz çelik altlık ve ÇDKNT kağıt üzerine biriktirilen SnO_2 ve $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ anot malzemelerin galvanostatik çevrim testleri Şekil 6.18' de görülen MTI marka BST8-WA (1 mA) ve BST8-MA (10 mA) model 8 kanal pil test cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



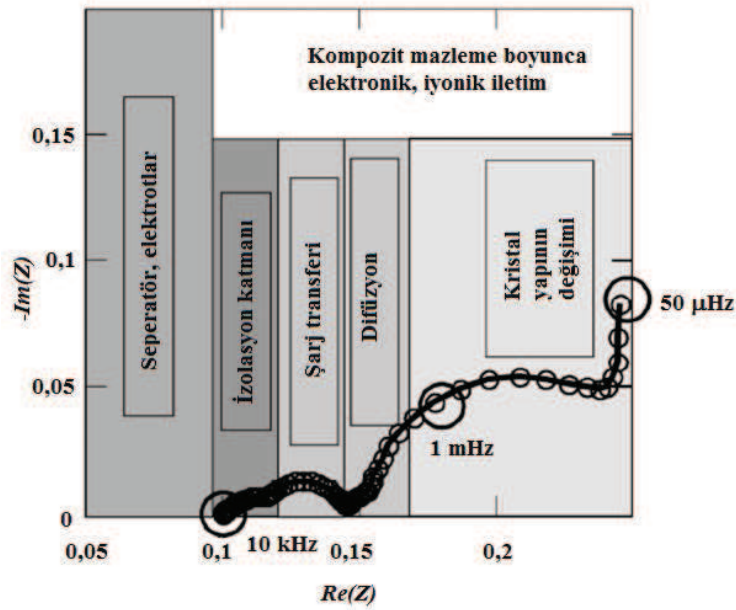
Şekil 6.18. 8 kanal pil test cihazı

6.3.10.3. Elektrokimyasal empedans

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemi, bir ohmik test yöntemi olup, hücrede pozitif ve negatif elektrotlar arasında işaret gönderilerek uygulanmaktadır. Bu

işaret, gerilim işareti olabildiği gibi akım işareti de olabilir. Yöntem, belli bir frekans aralığında hücre empedansı taranarak kinetik davranışların incelenmesinde yaygın olarak kullanılır. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi yönteminde çoklu ve tekli sinüs seçenekleri olup, bu tez çalışmasında her bir frekansın sıra ile gönderilip cevabının Nyquist grafiğinde gösterildiği “tekli sinüs” seçeneği kullanılmıştır.

Şekil 6.19 çoğu pil için yaygın kinetik basamakları gösterir. Bu partiküller arasındaki boşluktaki elektrolit boyunca iyonik iletkenliği, partiküller boyunca elektronik iletkenliği içerir. Her bir partikülün yüzeyinde şarj transferi, elektronik/iyonik iletim sınırında aktif elektron transfer direnci ve izolasyon katmanı (SEI) direncini içerir. Bundan başka iyonlar katı hal difüzyonu yolu ile partiküllerin kütlesi (bulk) içine difüze olur [164].



Şekil 6.19. Tipik Nyquist diyagramı evreleri [164]

Hücre devre modeli: İlk olarak pil, iç dirençli sabit bir voltaj kaynağı olarak dengelenebilir. Elektrot, elektrolit ve seperatörün fiziksel direncine karşı geçen akımdan dolayı iç direnç voltaj düşüşü gösterir. Bu durum ohm direnci olarak isimlendirilir.

İkinci olarak şarj transfer prosesindeki elektrokimyasal reaksiyonlar, deşarj akımının belirli bir değerine karşılık gelen belli bir aktivasyon polarizasyon aşırı gerilimine

ihtiyaç duyar. Aynı şekilde difüzyon prosesi, belli bir değerde lityum iyonlarının difüzyon hızını sağlamak için belirli bir konsantrasyon polarizasyon aşırı gerilimine ihtiyaç duyar. Bu nedenle kabul edilebilir ki eşdeğer devre teorisine göre pil içinde aktivasyon polarizasyon direnci ve konsantrasyon polarizasyon direnci olmak üzere iki eşdeğer polarizasyon direnci vardır.

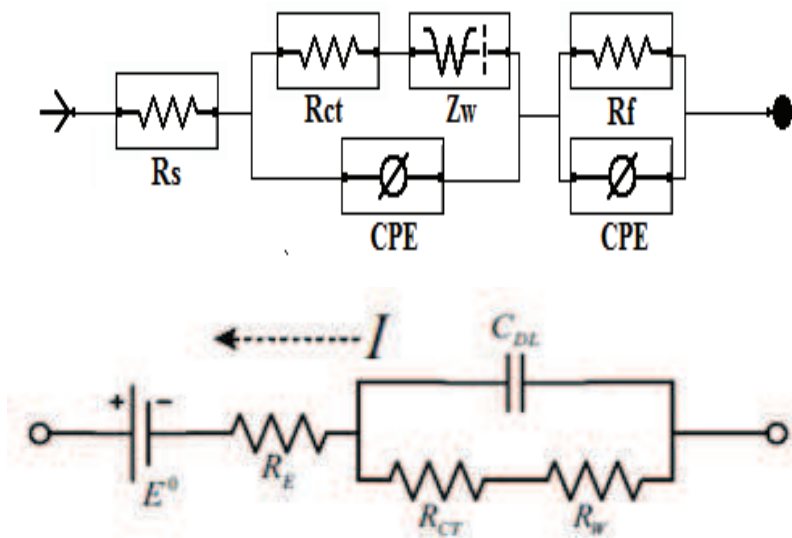
Ohm direnci R_E veya R_S : Elektrot, elektrolit ve seperatör direncinden oluşur ve pil içindeki fiziksel dirençlere terminallik yapar.

R_{CT} , aktivasyon polarizasyon direncidir aynı zamanda şarj transfer direnci olarak ta isimlendirilir. R_{CT} şarj transfer prosesinin özelliklerini temsil eder, aktivasyon polarizasyonu durumunu açıklar.

R_W , konsantrasyon polarizasyon direncidir aynı zamanda Warburg impedansı olarak isimlendirilir. R_W , difüzyon prosesinin özelliklerini temsil eder, konsantrasyon polarizasyonu durumunu açıklar.

E^0 , pilin teorik açık akım voltajıdır.

C_{DL} , pilin iç yapısından dolayı oluşan çift katmanlı kapasitans [165].



Şekil 6.20. Li-iyon piller için Randle eşdeğer devre modeli

Elektrolit Direnci: Elektrolit direnci elektrokimyasal bir hücrenin empedansında önemli bir faktördür. Modern bir 3 elektrot potansiyostat karşıt elektrot ve referans elektrot arasındaki çözelti direncini dengeler. Bununla birlikte referans elektrot ve çalışma elektrotu arasındaki herhangi bir çözelti direnci hücre model edildiğinde dikkate alınmalıdır. İyonik bir çözeltinin direnci iyonik konsantrasyona, iyonların türüne ve akım taşıyan geometrik alana bağlıdır. A alanı ve l uzunluğu ile sınırlanmış bir alanda taşınan üniform akım direnci şu şekilde tanımlanmaktadır:

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (6.6)$$

burada R çözeltinin direncidir. Çözeltinin iletkenliği σ , çözelti direnci hesaplamalarında yaygın olarak kullanılır. Çözelti direnci ile ilişkilendirildiğinde:

$$R = \frac{1}{\sigma} \frac{l}{A} \Rightarrow \frac{1}{RA} \quad (6.7)$$

Standart kimyasal elkitabları özel çözeltiler için σ değerleri listeler. Diğer çözeltiler ve katı malzemeler için σ belirli iyon iletkenliklerinden hesaplanabilir. σ için birimler S/m (siemens/metre)'dir. Siemens ohm'un tersidir, yani 1S=1/ohm.

Ne yazık ki, çoğu elektrokimyasal hücre belirli bir elektrolit alanında üniform akım dağılımına sahip değildir. Çözelti direncinin hesaplanmasında başlıca problem akımı taşıyan elektrolitin geometrisi ve akım geçiş yolunun saptanması ile ilgilidir. Neyse ki iyonik iletkenlikten çözelti direncini hesaplamak yerine deneysel EIS (elektrokimyasal empedans spektroskopisi) dataalarını bir modele fit ettiğimizde çözelti direncini bulabiliyoruz.

Çift Katman Kapasitans: Bir elektrot ve onu çevreleyen elektrolit arasındaki arayüzeyde bir elektriksel çift katman vardır. Bu çift katman çözeltilerden iyonların elektrot yüzeyine yapışması ile oluşur. Elektrottaki yükler bu iyonların yüklerinden ayrılır. Ayrılma çok küçüktür, angström seviyesindedir. Yükler bir kapasitörden bir izolatör ile ayrılır.

Çift katman kapasitansın değeri elektrot potansiyeli, sıcaklık, iyonik konsantrasyonlar, iyonların türleri, oksit katmaları, elektrot pürüzlülüğü, yabancı madde tutma gibi birçok değişkene bağlıdır [166].

Polarizasyon direnci: Bir elektrotun potansiyeli açık devredeki değerinden uzaklaştıkça güçleniyorsa bu elektrot polarize olmuş olarak adlandırılır. Bir elektrot polarize olduğunda elektrot yüzeyinde meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlar vasıtasıyla akım geçişine sebep olur. Akımın miktarı elektrottan uzaklaşan ve elektroda doğru reaktanların difüzyonu ve reaksiyon kinetikleri ile kontrol edilir. Hücrelerdeki bir elektrot açık devrede üniform korozyona uğradığında açık devre potansiyeli iki farklı elektrokimyasal reaksiyon arasındaki denge ile kontrol edilir. Reaksiyonlardan biri katodik akım diğeri ise anodik akım üretir. Açık devre potansiyeli, potansiyeldeki katodik ve anodik akımlar eşit olduğunda sona erer.

Şarj Transfer Direnci: Benzer bir direnç tek bir kimyasal kontrollü elektrokimyasal reaksiyonla oluşur. Bu durumda karma bir potansiyel yoktur, daha ziyade dengede tek bir reaksiyon vardır. Bir elektrolit ile temastaki bir metal altlık dikkate alınır. Metal molekülleri elektrolit içinde elektrolitik olarak çözüldüğünde;



Eşitlikteki ileri reaksiyonda elektronlar elektrolit içine difüze olan metal ve metal iyonlarına girer. Böylece yükler transfer olur. Bu yük transfer reaksiyonu belirli bir hıza sahiptir. Hız reaksiyonun türüne, sıcaklığına, reaksiyon ürünlerinin konsantrasyonuna ve potansiyeline bağlıdır.

Aşırı voltaj Potansiyeli: Aşırı voltaj potansiyeli polarizasyonun derecesini ölçer. Bu reaksiyon için elektrot potansiyeli eksi denge potansiyelidir. Aşırı potansiyel çok küçük olduğunda elektrokimyasal sistem dengededir.

Difüzyon, Warburg Empedansı: Difüzyon, Warburg empedansı olarak bilinen empedansı yaratır. Bu empedans potansiyel düzensizliğinin frekansına bağlıdır.

Yüksek frekanslarında Warburg empedansı, difüzyon reaktanları çok uzağa hareket edemediğinden küçüktür. Düşük frekanslarda reaktanlar daha hızlı difüze olur, böylece Warburg empedansı artar. Bir Nyquist plotta sonsuz Warburg 0,5 eğimli diyagonal bir çizgi olarak görünür. Bode plotta Warburg empedansı 45°'lik bir faz kayması gösterir [167].

Sabit Faz Elementi: EIS deneylerinde kapasitörler genellikle ideal davranmazlar. Onun yerine aşağıda tanımlandığı gibi sabit faz elementi gibi davranırlar.

$$Z = A(i\omega)^{-\alpha} \quad (6.9)$$

Bu eşitlik bir kapasitöre tanımlandığında, sabit $A = 1/C$ (kapasitansın tersi) ve üstel ifade $\alpha = 1$ 'dir. Sabit faz elementi için üstel ifade birden küçüktür.

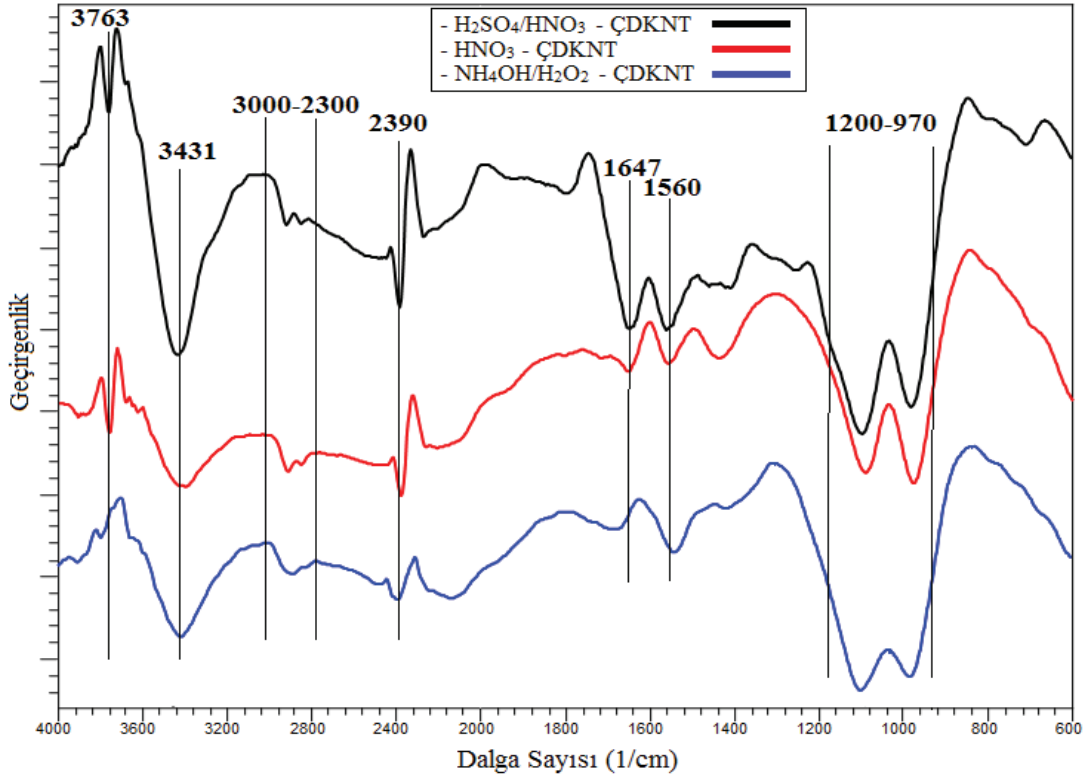
Bu tez çalışmasında Cr kaplı paslanmaz çelik altlık ve ÇDKNT kağıt üzerine biriktirilen SnO_2 ve $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ anot malzemelerin elektrokimyasal empedans testleri Şekil 6.17' de görülen Gamry marka Reference 600 ve 3000 model Potentiostat/Galvanostat cihazları kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

BÖLÜM 7. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

7.1. Çok Duvarlı Karbon Nanotüp Kağıt (ÇDKNT) Analizleri

7.1.1. Fourier dönüştümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektroskopisi, kimyasal olarak modifiye edilmiş karbon nanotüpleri karakterize etmek için kullanılan tipik yöntemdir [168]. Karbon nanotüpler üzerinde meydana gelen fonksiyonel grupların varlığını tespit etmek için, farklı şekilde fonksiyonelleştirilen ÇDKNT'ler FTIR yöntemi ile analiz edilmiştir. Sonuçlar Şekil 7.1'de sunulmuştur.

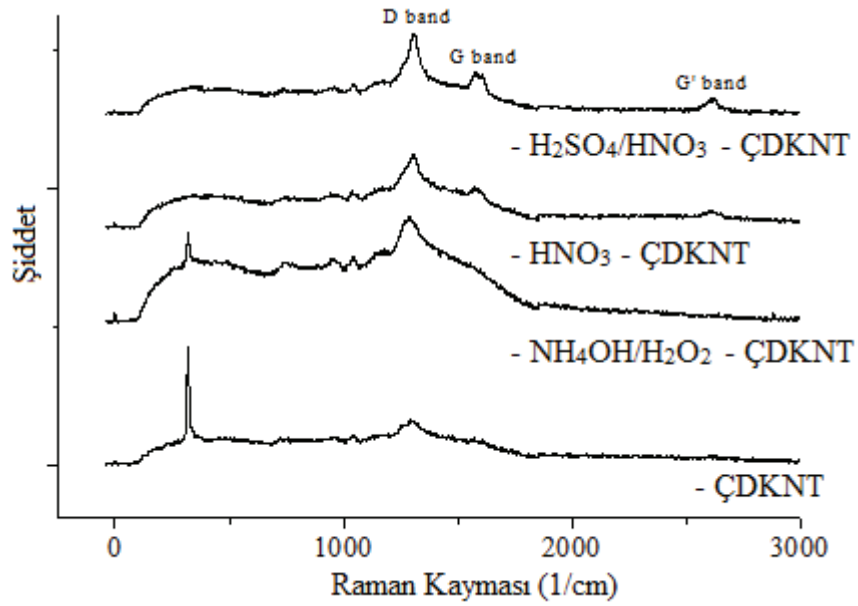


Şekil 7.1. Farklı asitler ile fonksiyonelleştirilmiş ÇDKNT' ler için FTIR spektrumu

1560 cm^{-1} deki pik CDKNT 'lerin $\text{C}=\text{C}$ uzantısı ile ilişkilidir [169]. 3431 cm^{-1} dalga numarasında spektrum karboksil gruplarındaki hidroksil gruplarını göstermektedir. 1640 cm^{-1} dalga numarasındaki pikler karbonil gruplarının varlığından ileri gelmektedir. 2800-3000 cm^{-1} aralığındaki pikler C-H gruplarından, 1200-970 cm^{-1} aralığındaki pikler ise $-\text{C-O}$ gruplarından kaynaklanmaktadır [170, 171]. 3763 cm^{-1} dalga sayısındaki pik serbest hidroksil grupları ile ilişkilendirilir [172]. 2390 cm^{-1} civarındaki pik güçlü hidrojen bağlı $-\text{COOH}$ 'daki O-H uzantısı ile ilişkilidir [173]. FTIR analizi sonuçları göstermiştir ki fonksiyonelleştirme işlemi sonrasında karbon nanotüp hatalı bölgelerinde çeşitli fonksiyonel gruplar meydana gelmiştir.

7.1.2. Raman analizi

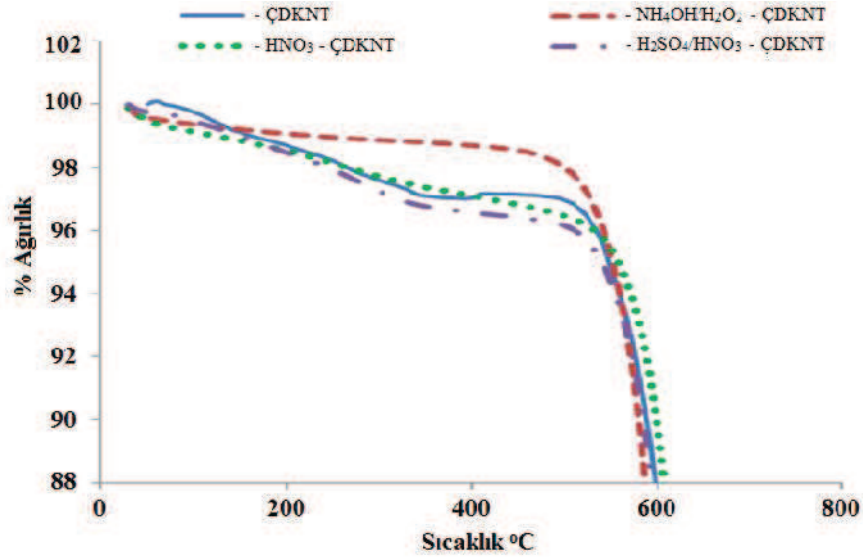
Şekil 7.2'de farklı asitler ile fonksiyonelleştirilmiş CDKNT 'lerin Raman spektrumları ve bu spektrumlardaki karakteristik pikler ve bölgeler gösterilmiştir. Bunlardan en baskın olanları radyal soluklanma modu (radial breathing mode - RBM), D bandı ve G bandıdır [174]. Bu sebeple KNT 'lerin Raman spektroskopisi konusunda çalışmalar çoğunlukla, RBM, kusur kaynaklı modun (D bandı) ve teğetsel modun (G bandı) incelenmesi üzerine odaklanmıştır [175]. Bir KNT spektrumunda elde edilen piklerin çoğu, bir grafit spektrumundaki piklerle aynı yapıya ve frekansa sahiptir. Ancak düşük frekanslı RBM sadece KNT 'ye özgüdür [176, 177]. TDKNT 'lerde RBM, spektrumda 150 cm^{-1} – 350 cm^{-1} aralığında yer alır. Bazı CDKNT 'ler ve karbon fiberlerde geniş bir alanda RBM bölgesinde görülebilir, fakat bu alan belirgin değildir ve karbon yapıların çapı ile ilişkilidir [174, 178]. Yüksek frekanslı G bandı, raman spektrumunda 1500 cm^{-1} – 1605 cm^{-1} aralığında yer alır ve tüm sp^2 yapıları karbonlu yapılarda gözlenir [176, 177]. Kusur kaynaklı mod olan D bandı, grafit için oldukça uzun bir süredir bilinmekle birlikte, KNT 'deki D bandı da grafitten ileri gelmektedir [176]. D bandı, spektrumda 1200 cm^{-1} – 1400 cm^{-1} aralığında yer alır [178]. G' bandı, D bandının harmonik frekans modu olup oldukça saçılımlı özellik göstermektedir [177]. Spektrumda 2700 cm^{-1} civarında gözlenmektedir.



Şekil 7.2. Farklı asitler ile fonksiyonelleştirilmiş ÇDKNT'lerin Raman spektrumları

7.1.3. Termogravimetrik analiz

Karbonun farklı yapısal formları, üzerlerindeki aktif bölgelere bağlı olarak farklı oksidasyon davranışı sergilerler. Örneğin düzensiz amorf karbon 500 °C civarında oksitlenme eğilimi gösterirken iyi grafitize olmuş yapılar 600 °C üzerinde oksitlenme eğilimi gösterirler [150]. Termogravimetrik analiz, farklı oksitleyicilerin karbon nanotüpler üzerindeki etkisini kıyaslama amacı ile yapılmıştır. Fonksiyonelleştirme sonrası karbon nanotüplerde oluşan fonksiyonel grupların miktarına göre, her numunenin farklı termal dayanım göstermesi beklenmiştir. Şekil 7.3' te tüm numuneler için yapılan termogravimetrik analizin sonuçları gösterilmiştir.

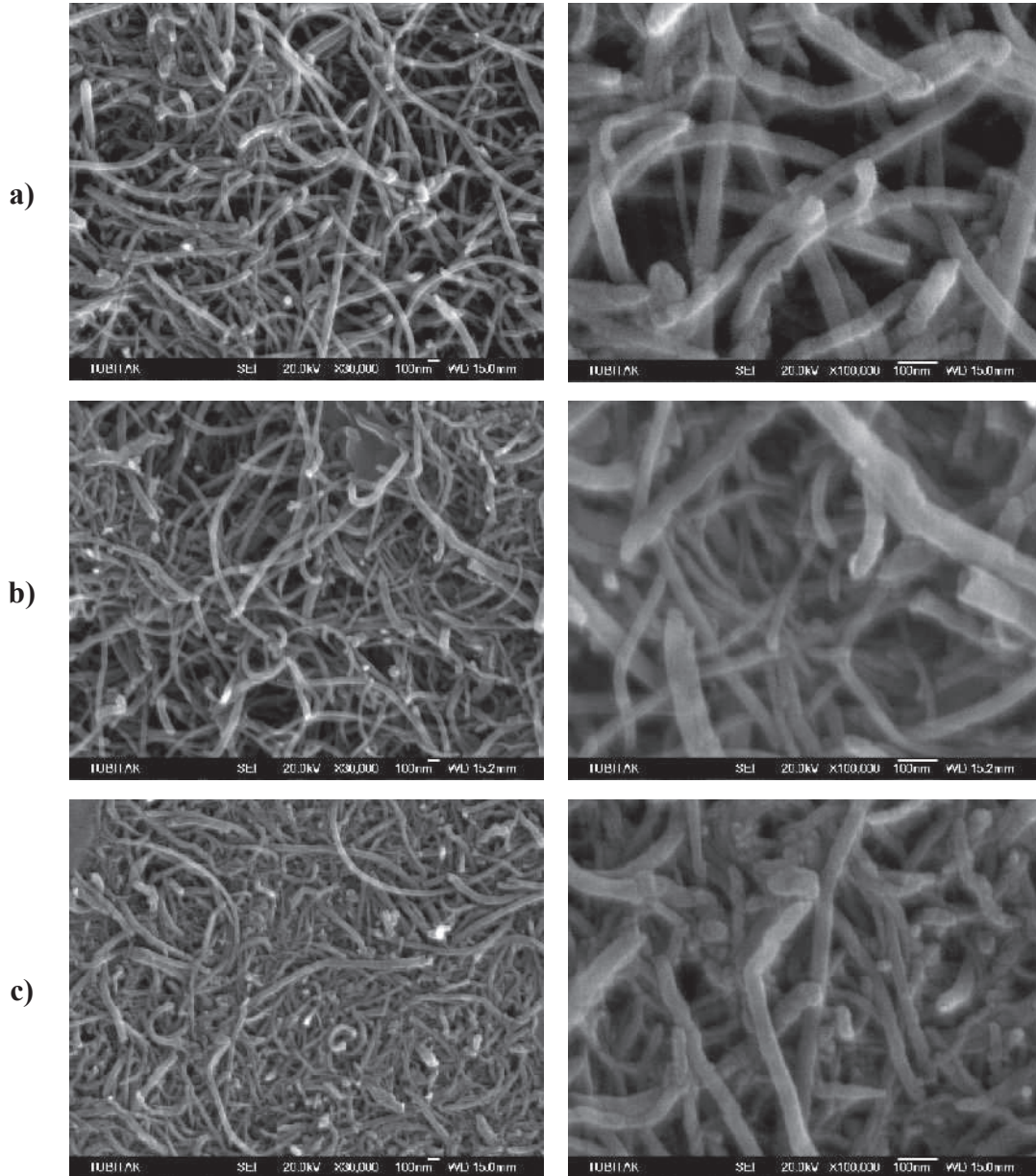


Şekil 7.3. Farklı asitler ile fonksiyonelleştirilmiş ÇDKNT'ler için termogravimetrik analiz sonuçları

180 °C sıcaklık altında tüm numuneler için yaklaşık %1 lik ağırlık kaybı meydana gelmiş olup sebebi karbon nanotüplerce absorbe edilen suyun buharlaşmasıdır. 200-400 °C sıcaklıkları arasında denk gelen ikinci ağırlık kaybı basamağı, ÇDKNT'lerin hatalı bölgelerinde fonksiyonelleştirme sonucu oluşan karboksil gruplarının dekarboksilasyonundan kaynaklanmaktadır [179]. NH₄OH/H₂O₂ ile fonksiyonelleştirilmiş numunelerdeki termal bozulma eksikliği, bu çözeltinin oksitleme özelliğinin en düşük olmasından kaynaklanır. Tam aksine bu aşamada en fazla ağırlık kaybı nitrik/sülfürik asitle fonksiyonelleştirilmiş numune meydana gelmiştir ve bunun sebebi de yapılan işlemin ÇDKNT' ler üzerine oksidatif etkisinin en fazla oluşu ve en büyük miktarda karboksil gruplarının meydana gelmesidir. Son ağırlık kaybı basamağı 400-550 °C arasında yaşanmıştır ve hidroksil gruplarının eliminasyonundan kaynaklanmaktadır.

7.1.4. Alan emisyon taramalı elektron mikroskop analizi (FESEM)

Şekil 7.4' te NH₄OH/H₂O₂, HNO₃ ve H₂SO₄+HNO₃ asitleri ile fonksiyonelleştirilmiş ÇDKNT kağıtlar gösterilmiştir. Üretilen üç tür ÇDKNT kağıt FESEM ile farklı büyütme oranlarında morfolojileri incelenmiştir. Yapılan incelemeler sonucu değişik fonksiyonel işlemlerden geçirilen ÇDKNT' ler ile üretilen kağıtlarda yapısal olarak farklılıklar gözlemlenmiştir.



Şekil 7.4. Farklı asitler ile fonksiyonelleştirilmiş ÇDKNT kağıtların farklı büyütmelerdeki FESEM görüntüleri, a) $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2$, b) HNO_3 , c) $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{HNO}_3$

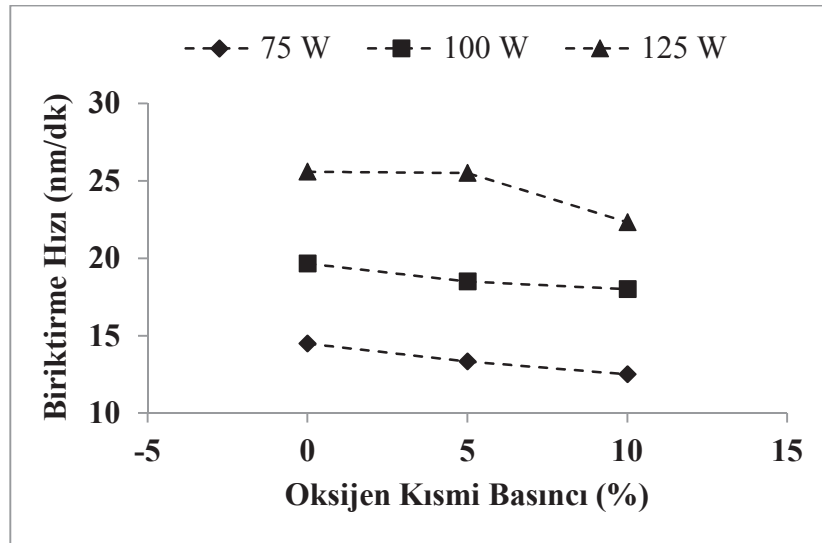
FESEM görüntüleri farklı kimyasal işlemlerden geçmiş ÇDKNT'ler ile üretilen kağıtların yapılarının birbirleri ile aynı olmadığını göstermektedir. Termogravimetrik analiz sonuçlarında da anlaşıldığı gibi, FESEM görüntüleri de en yüksek miktarda fonksiyonelleştirmenin sülfürik/nitrik asit çözeltisi kullanımı ile meydana geldiğini göstermektedir. Sülfürik/Nitrik asit ile işlem görmüş ÇDKNT kâğıdın yapısı diğer kâğıtların yapısına göre daha fazla yapısal bütünlük sunmakta, daha çok bütünlük gösteren ÇDKNT ağlarından oluşmaktadır. Bu özelliklerde daha yüksek miktarda

fonksiyonelleşmeden kaynaklanmaktadır. Şekil 7.4'te de görüldüğü gibi en yoğun yapı sülfürik/nitrik asit çözeltisi ile işlem gören ÇDKNT kağıda aittir. Amonyumhidroksit/hidrojenperoksit ile işlem gören ÇDKNT kağıdın ise en düşük yapısal bütünlüğe sahip olduğu görülmektedir. Bunun sebebi önceki analiz sonuçları ile örtüşmekte ve oksidasyonun diğer işlemlere göre az olmasından kaynaklanmaktadır.

7.2. SnO₂ Kaplamaların Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Testleri

7.2.1. Yüzey profilometresi ile biriktirme hızının belirlenmesi

Şekil 7.5'de farklı RF güçlerinde ve oksijen kısmi basınçlarında silisyum wafer üzerine biriktirilen SnO₂ kaplamaların biriktirme hızları verilmiştir. Şekil 7.5'ten de görüldüğü gibi artan RF gücüne bağlı olarak biriktirme hızı artarken, oksijen kısmi basıncının artmasıyla biriktirme hızı azalmaktadır. Örneğin 125 W RF gücü ve saf Ar atmosferinde üretilen SnO₂ kaplamanın biriktirme hızı 25,58 nm/dk iken, 125 W RF gücü ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO₂ kaplamanın biriktirme hızı 22,33 nm/dk'dır. Ayrıca 75 W RF gücü ve saf Ar atmosferinde üretilen SnO₂ kaplamanın biriktirme hızı 14,50 nm/dk'dır.

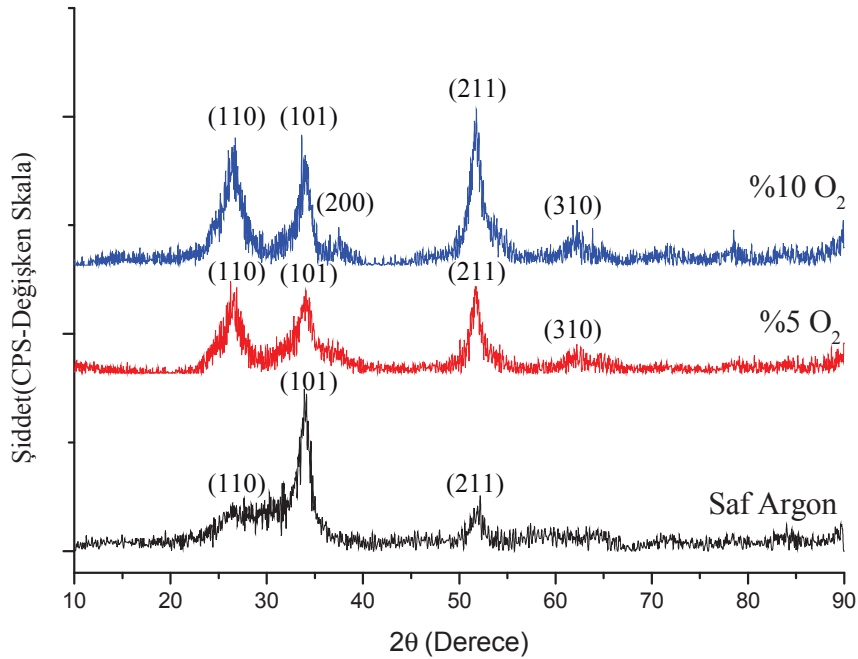


Şekil 7.5. Farklı RF güçlerinde ve oksijen kısmi basınçlarında üretilen SnO₂ kaplamaların biriktirme hızı

Sabit basınçta RF gücündeki artışla iyonize olan Ar atomları daha yüksek enerji ile hedef malzeme yüzeyini bombardıman eder. Böylece hedef malzeme yüzeyinden daha çok atom koparılır ve filmin biriktirme hızı artar [180]. Saf Ar plazmasında hedef yüzeyinden maksimum sıçratma gerçekleştirilir, bu yüzden biriktirme hızı yüksektir. Sisteme oksijen ilavesi ile argon plazma etkinliği azaltılmış olur ve böylece artan oksijen kısmi basıncı ile SnO₂ filmin biriktirme hızı azalır [181]. Ayrıca hedef malzemenin oksijen atomları ile zehirlenmesi, oksijen iyonlarının Ar⁺ iyonları ile karşılaştırıldığında daha düşük kütleyle sahip olmasından dolayı hedef malzemeden sıçratmada daha az etkili olması ve büyüyen film yüzeyine negatif iyonların çarpması artan oksijen kısmi basıncı ile biriktirme hızının azalmasına sebep olur [182]. Suzuki ve Mizuhashi biriktirme hızındaki azalmanın oksijen iyonlarının geniş polarizasyonundan ve daha düşük sıçratma veriminden kaynaklandığını belirtmiştir [183]. Kılıç ve Zunger biriktirme esnasında iyonize olan gaz plazması ile koparılan kalay ve oksijen partiküllerinin çarpışmasından dolayı biriktirme hızının azaldığını belirtmişlerdir [184]. Diğer bir açıklama ise yüksek oksijen kısmi basınçlarında daha az miktarda Ar bulunması iyonize olmayan nötr oksijen atomlarının artmasına yol açar. Nötr oksijen atomları sıçratılan partiküllere çarpar ve böylece sıçratılan partiküllerin enerjisi azalır. Sonuç olarak yeterli enerjiye sahip olmayan partiküller düşük enerji pozisyonlarına difüze olur, buda biriktirme hızında azalmaya sebep olur [185].

7.2.2. X-Işınlari kırınım (XRD) analizi

75 W, 100 W ve 125 W RF güçlerinde saf argon, % 5 ve % 10 oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan SnO₂ ince filmlerinin XRD paternleri sırasıyla Şekil 7.6-7.8'deki gibidir. Şekillerden elde edilen paternler JCPDS – 01-077-0447 kart numarasına göre “Cassiterite” formunda kalay oksittir.



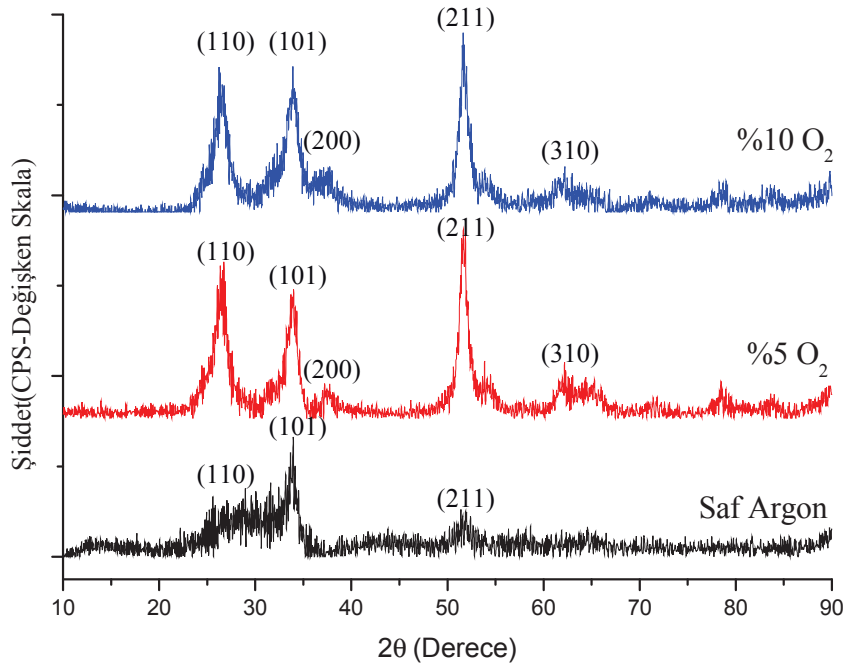
Şekil 7.6. 75 W RF Gücü ve değişen oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan SnO₂ ince filmlerin XRD paternleri

75 W RF gücü ve farklı oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan SnO₂ ince film kaplamaların XRD paternleri Şekil 7.6'da verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi saf Ar atmosferinde üretilen film (110) düzleminde zayıf bir pik, (101) ve (211) düzlemlerinde keskin pik göstermiştir. Artan oksijen kısmi basıncı ile (101) ve (211) düzlemlerine ilaveten (110), (200) ve (310) düzlemlerinde pikler gözlenmiştir. Düşük oksijen kimyasal potansiyeli için (sıçratılan gazda az miktarda veya hiç oksijen olmaması durumunda) indirgenen yüzeyler oksitlenen yüzeylerden çok daha kararlıdır. İndirgenen (101) yüzeyi (110) yüzeyinden çok daha kararlıdır, ancak oksitlenmiş yüzeyler için durum tam tersidir, yani (110) yüzeyi (101) yüzeyinden çok daha kararlıdır [186].

Tablo 7.1. 75 W RF gücü ile üretilmiş olan SnO₂ ince film kaplamaların tekstür katsayıları

hkl	Standart	Tekstür Katsayıları (%) ($PO_2/P_{Ar}+PO_2$).100		
		Saf Ar	%5	%10
110	100	0,2782	0,47063	0,40337
101	75	1,86389	0,49641	0,69455
211	57	0,85791	1,14996	1,09193
310	11	-	1,883	1,81015

Tercihli yönlenmenin tespiti için Harris analizi uygulanmıştır. Analiz istatistiksel bir çalışma olup elde edilen tüm pik şiddetlerinin aritmetik olarak JCPDS kartından elde edilmiş şiddet değerlerine oranlanması ile elde edilir. SnO₂ ince filmlerden elde edilmiş XRD paternlerine uygulanan Harris analizi Tablo 7.1’de sunulmuştur. 75 W RF gücünde üretilmiş olan SnO₂ ince film kaplamaların özellikle (101), (211) ve (310) düzlemlerinde şiddetli olarak tercihli yönlendiği görülmektedir.

Şekil 7.7. 100 W RF Gücü ve değişen oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan SnO₂ ince filmlerin XRD paternleri

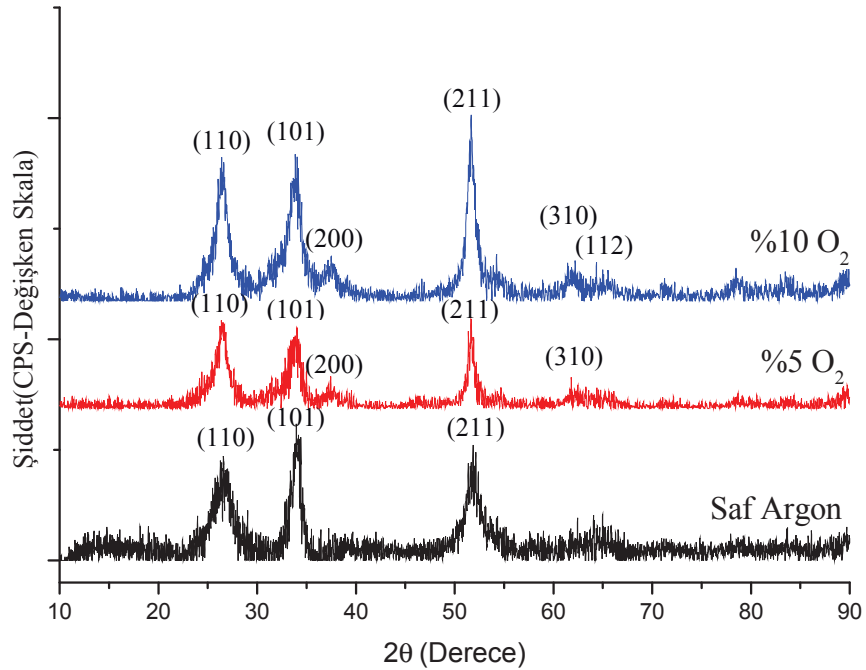
100 W RF gücü ve farklı oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan SnO₂ ince film kaplamaların XRD paternleri Şekil 7.7’de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi saf Ar atmosferinde üretilen film (110) düzleminde zayıf bir pik, (101) ve (211)

düzlemlerinde keskin pik göstermiştir. Artan oksijen kısmi basıncı ile (101) ve (211) düzlemlerine ilaveten (110), (200) ve (310) düzlemlerinde pikler gözlenmiştir.

Tablo 7.2. 100 W RF gücü ile üretilmiş olan SnO₂ ince film kaplamaların tekstür katsayıları

hkl	Standart	Tekstür Katsayıları (%) (PO ₂ /PAr+PO ₂).100		
		Saf Ar	%5	%10
110	100	0,49371	0,57259	0,51445
101	75	1,44714	0,71234	0,93101
211	57	1,05916	1,40103	0,97744
310	11	-	1,31404	1,58014

100 W RF gücü ve farklı oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan SnO₂ ince film kaplamaların XRD paternlerine uygulanan Harris analizi Tablo 7.2’de sunulmuştur. Tablo 7.2’de görüldüğü gibi 100 W RF gücünde üretilmiş olan SnO₂ ince film kaplamaların özellikle (101), (211) ve (310) düzlemlerinde şiddetli olarak tercihli yönlendiği görülmektedir.



Şekil 7.8. 125 W RF Gücü ve değişen oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan SnO₂ ince filmlerin XRD paternleri

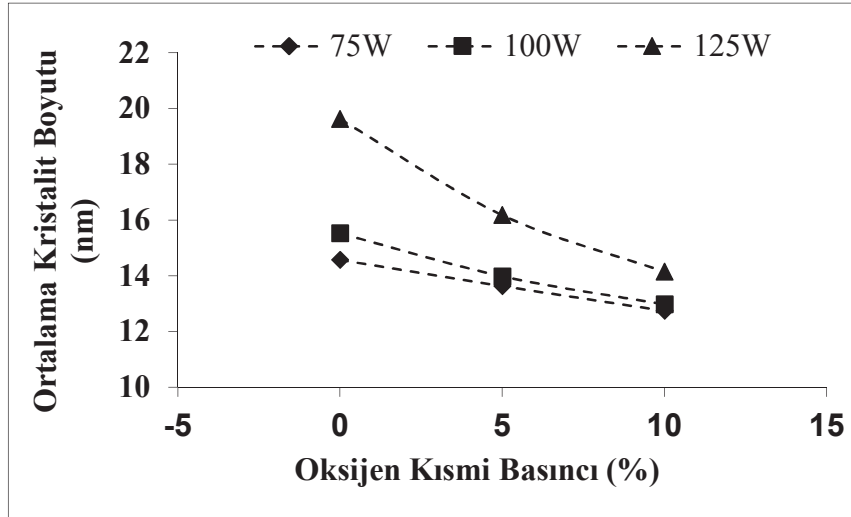
125 W RF gücü ve farklı oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan SnO₂ ince film kaplamaların XRD paternleri Şekil 7.8’de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi saf

Ar atmosferinde üretilen film (110), (101) ve (211) düzlemlerinde keskin pik göstermiştir. % 5 oksijen kısmi basıncında (110), (101) ve (211) düzlemlerine ilaveten iki pik (200) ve (310) düzlemlerinde gözlenmiştir. % 10 oksijen kısmi basıncında ayrıca (112) düzleminde yönelme meydana gelmiştir. Saf Ar atmosferinde üretilen kaplamalarda kısmen amorf yapı görülürken artan oksijen kısmi basıncı ile kristalinite gelişmiştir. Bu stokiometrik kompozisyona sahip SnO₂'den kaynaklanmaktadır [187]. Daha düşük oksijen içeriğinde daha yüksek hata yoğunluğu amorf yapı oluşmasına sebep olur. Bunun sebebi nano yapıları metalik Sn veya diğer ikincil fazların amorf filmlerdeki varlığı olabilir [188-190].

Tablo 7.3. 125W RF gücü ile üretilmiş olan SnO₂ ince film kaplamaların tekstür katsayıları

hkl	Standart	Tekstür Katsayıları (%) (PO ₂ /PAr+PO ₂).100		
		Saf Ar	%5	%10
110	100	0,7742	0,55156	0,57524
101	75	1,2832	0,6404	0,9069
200	21	0,6238	0,4633	0,65704
211	57	1,2372	1,20204	1,70471
310	11	-	2,1427	1,48403
112	12	-	-	0,67208

Tablo 7.3'te görüldüğü gibi 125 W RF gücü ve saf argon kullanılarak yapılan SnO₂ ince film kaplama özellikle (101) ve (211) düzlemlerinde şiddetli olarak tercihli yönelme göstermiştir. 125 W RF gücünde ve % 5-10 oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan SnO₂ ince film kaplamaların özellikle (211) ve (310) düzlemlerinde şiddetli olarak tercihli yönlendiği görülmektedir.

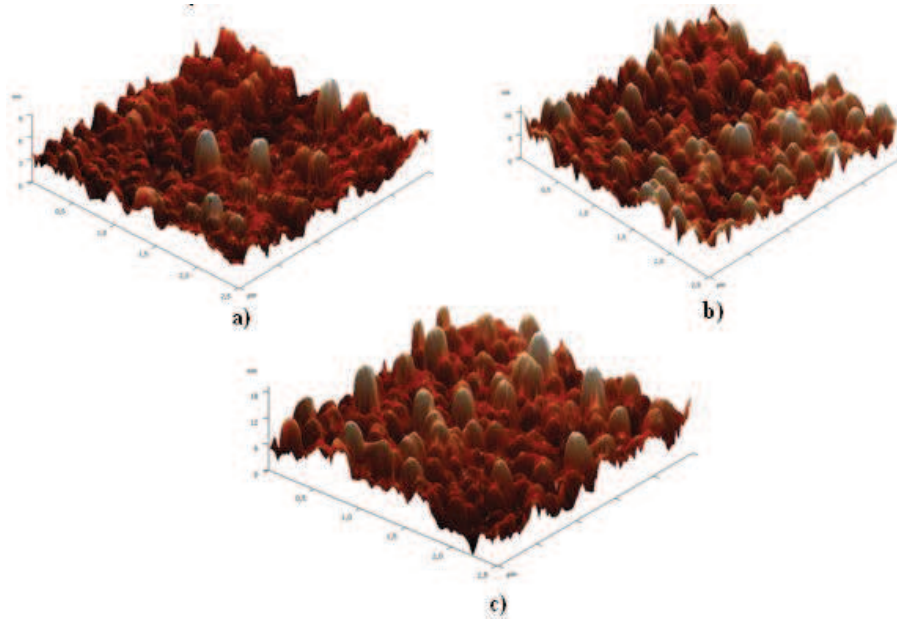


Şekil 7.9. SnO₂ ince filmlerin oksijen kısmi basıncı ve RF gücüne bağlı olarak ortalama kristalit boyutu değişimi

Farklı RF güçleri ve oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan SnO₂ kaplamaların ortalama kristalit boyutu Scherrer formülü kullanılarak hesaplanmıştır. Şekil 7.9’da farklı RF güçlerinin ve oksijen kısmi basınçlarının SnO₂ kaplamaların ortalama tane boyutuna etkisi gösterilmiştir. Şekil 7.9’da görüldüğü gibi artan RF gücüne bağlı olarak ortalama tane boyutu artmakta iken artan oksijen kısmi basıncına bağlı olarak ortalama kristalit boyutu azalmaktadır. Örneğin 125 W RF gücü ve saf Ar atmosferinde üretilen SnO₂ kaplamada ortalama kristalit boyutu 19,62 nm iken, 125 W RF gücü ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO₂ kaplamada ortalama kristalit boyutu 14,15 nm’dir. Ayrıca 75 W RF gücü ve saf Ar atmosferinde üretilen SnO₂ kaplamada ortalama kristalit boyutu 14,57 nm’dir. RF gücünün artması Ar iyonlarının enerjisinde bir artmaya sebep olur ve buda sıçratılan partiküllerin yüzey mobilitesinde bir artışa yol açar ve kristalit boyutu daha büyük olur [191, 192]. Artan oksijen kısmi basıncı ile sıçratılan partiküllerin veya atomların kinetik enerjisi azalır ve bu durum daha ince kristalitlerin oluşmasına sebep olur [193]. Ayrıca artan oksijen kısmi basıncına bağlı olarak tercihli büyüme yönlenme düzlemlerinin sayılarında artış meydana gelmiştir. Artan tercihli yönlenme çekirdeklenme bölgelerinde de artışlara neden olmuştur [194].

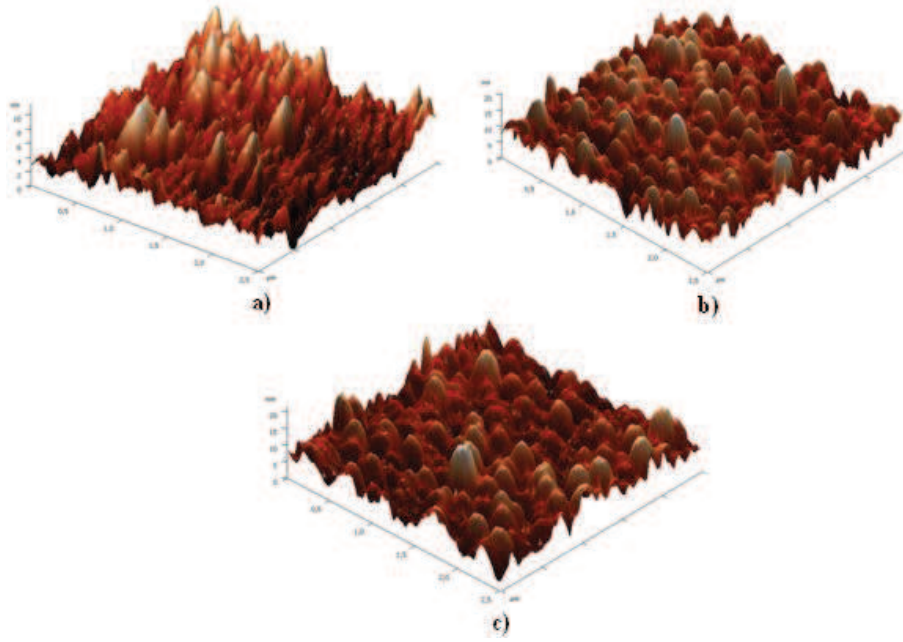
7.2.3. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) analizleri

Şekil 7.10-7.12’de silisyum wafer altlık üzerine 75 W, 100 W ve 125 W RF güçlerinde ve saf argon, % 5 ve % 10 oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan SnO₂ kaplamaların AFM görüntüleri verilmiştir. Şekillerden de görüldüğü gibi oldukça pürüzsüz bir yüzey morfolojisine sahip kaplamaların üretimi gerçekleştirilmiştir.



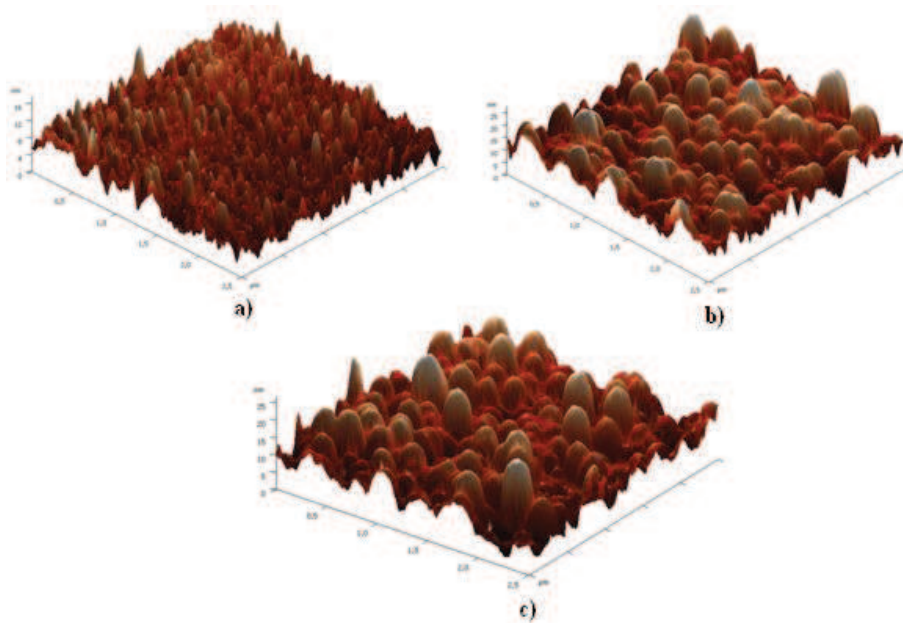
Şekil 7.10. 75 W RF gücünde üretilmiş SnO₂ ince film kaplamaların AFM görüntüleri a) saf argon, b)% 5 ve c) % 10 oksijen kısmi basıncı

Şekil 7.10’da 75 W RF gücünde ve farklı oksijen kısmi basınçlarının bir fonksiyonu olarak oda sıcaklığında biriktirilen filmlerin yüzey pürüzlülükleri görülmektedir. Oksijen kısmi basıncının artmasıyla yüzey pürüzlülüğü 2,71 nm’den 6,78 nm’ye artmaktadır.



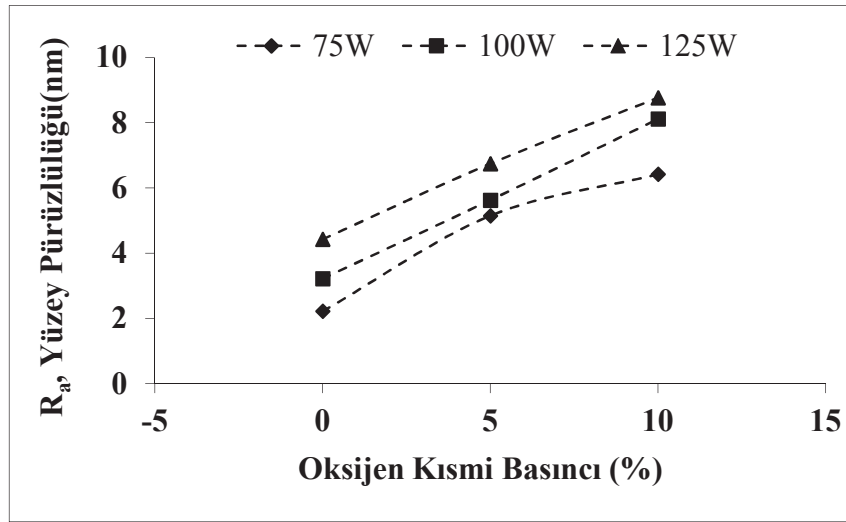
Şekil 7.11. 100 W RF gücünde üretilmiş SnO₂ ince film kaplamaların AFM görüntüleri a) saf argon, b)% 5 ve c) % 10 oksijen kısmi basıncı

Şekil 7.11’de 100 W RF gücünde ve farklı oksijen kısmi basınçlarının bir fonksiyonu olarak oda sıcaklığında biriktirilen filmlerin yüzey pürüzlülükleri görülmektedir. Oksijen kısmi basıncının artmasıyla yüzey pürüzlülüğü 3,32 nm’den 7,57 nm’ye artmaktadır.



Şekil 7.12. 125W RF gücünde üretilmiş SnO₂ ince film kaplamaların AFM görüntüleri a)saf argon, b)% 5 ve c) % 10 oksijen kısmi basıncı

Şekil 7.12’de 125 W RF gücünde ve farklı oksijen kısmi basınçlarının bir fonksiyonu olarak oda sıcaklığında biriktirilen filmlerin yüzey pürüzlülükleri görülmektedir. Oksijen kısmi basıncının artmasıyla yüzey pürüzlülüğü 4,65 nm’den 8,34 nm’ye artmaktadır. Şekil 7.12’den de görülebileceği üzere artan oksijen kısmi basıncı ince iğnesel kolonsal yapının yanlara doğru büyüyerek pürüzlü bir yapı oluşturmaya sebep olmuştur.

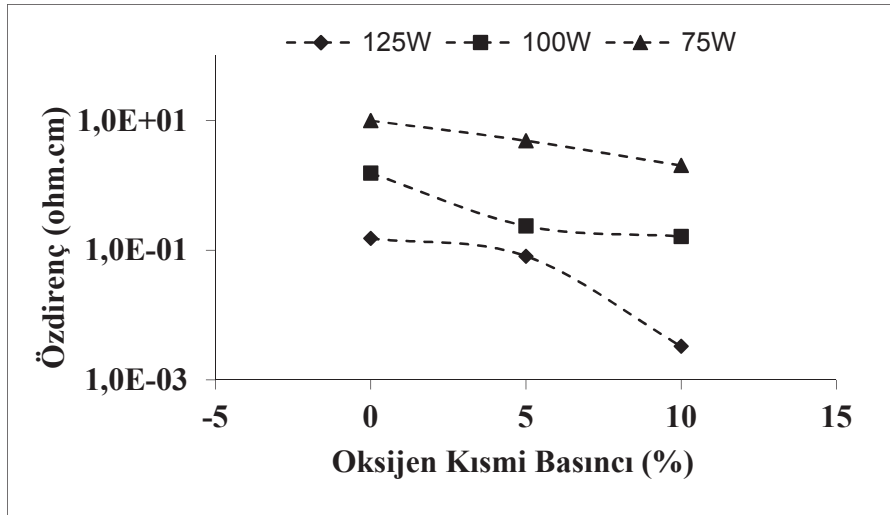


Şekil 7.13. SnO₂ ince filmlerin oksijen kısmi basıncı ve RF gücüne bağlı olarak yüzey pürüzlülüğü (R_a) değişimi

Şekil 7.13’te farklı RF gücünde ve oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş SnO₂ ince filmlerin yüzey pürüzlülükleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Şekil 7.13’te görüldüğü gibi artan RF gücüne ve oksijen kısmi basıncına bağlı olarak R_a yüzey pürüzlülüğü artmaktadır. Yüzey pürüzlülüğü artan RF gücüyle birlikte numune yüzeyindeki radikallerin hareketliliğinin çoğalmasından dolayı artmıştır [192]. Düşük oksijen kısmi basınçlarında adatomlar nispeten yüksek enerjiye sahiptirler, bundan dolayı adatom hareketliliği pürüzsüz bir yüzey oluşturma eğilimindedir. Yüksek oksijen kısmi basıncında adatomların enerjisi daha düşüktür ve dolayısıyla altlık yüzeyinde adatomların hareket yeteneği daha düşüktür. Bu durum yüksek oksijen kısmi basınçlarında film yüzeyinin pürüzlü olmasına yol açmaktadır [195].

7.2.4. Levhasal özdirenç testleri

Şekil 7.14'te cam altlık üzerine 75 W, 100 W ve 125 W RF güçlerinde ve saf argon, % 5 ve % 10 oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan SnO₂ kaplamaların özdirenç değerleri verilmiştir.



Şekil 7.14. SnO₂ ince filmlerin oksijen kısmi basıncı ve RF gücüne bağlı olarak özdirenç değişimi

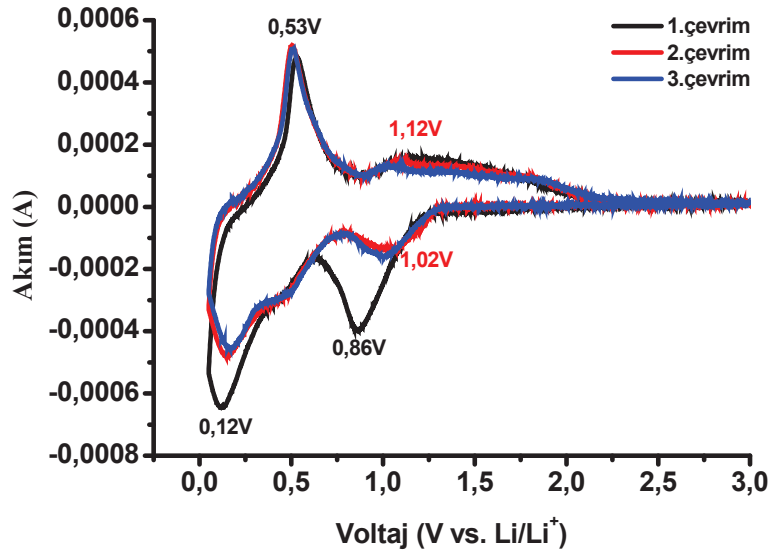
Artan RF gücü ve oksijen kısmi basıncıyla özdirenç azalmaktadır. Örneğin 125 W RF gücü ve saf Ar atmosferinde üretilen SnO₂ kaplamada özdirenç 0,15 Ω .cm iken, 125 W RF gücü ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO₂ kaplamada özdirenç 0,003 Ω .cm'dir. Ayrıca 75 W RF gücü ve saf Ar atmosferinde üretilen SnO₂ kaplamada özdirenç 10,02 Ω .cm'dir. Artan RF gücü ile filmlerin özdirençindeki azalma kısmen taşıyıcı konsantrasyonunun artışından dolayı kısmen de mobilitedeki artıştan dolayıdır. Mobilite artışındaki genel trend daha yüksek RF güçlerinde daha iyi film kristalinitesi ile açıklanabilir. Bu artışın olmasının sebebi yüksek sıçratma güçlerinde istemeden de olsa altlığın ısınması olabilir. RF gücü ile taşıyıcı konsantrasyonundaki artışın sebebi hataların konsantrasyonunda artışın meydana gelmesi gösterilir [196]. Tam olarak stokiyometrik SnO₂ bir izolator veya çok iyonik bir iletken olarak bilinir. Bununla birlikte bu malzeme pratikte asla stokiyometrik değildir ve her zaman kusurlar içerir. Bu kusurlar iletim prosesinde uygun serbest taşıyıcılar yapmak için sorumludur. Saf Ar atmosferinde RF manyetik sıçratma ile üretilmiş SnO₂ filmler stokiyometrik olarak elde edilemez. İntrinsic malzemeler durumunda iletken elektronların yoğunluğu istemsiz olarak girilen donör merkezlerinin mevcudiyeti

olarak gösterilir. Donor merkezleri çoğunlukla iletim bandına yakın yerleşmiş emprüte veya yüzeysel donor üreten metalik arayerler (M_i) veya oksijen boşlukları olarak tanımlanır. Donor elektronların fazlası oda sıcaklığında termal olarak iyonizedir ve ana (host) iletim bandı içine hareket eder. SnO_2 'de oksijen boşluklarına ek olarak iletim bandı popülasyonunda Sn_i 'nin önemli rolü Suzuki and Mizuhashi'nin [183] birinci ilke hesabı ile kesin olarak desteklenmiştir. Suzuki and Mizuhashi, Sn_i ve oksijen boşluklarının Sn 'nin multivalansından dolayı SnO_2 'nin kusurlu yapısının egemen olduğunu göstermiştir. Bu malzemenin doğal stokiometrik olmayan, yüzeysel donor bölgeleri üreten intrinsic n-tipi bir yarıiletkeneye dönüştüğünü açıklamışlardır. Film direncindeki azalma Sn_i ve oksijen boşluklarının film direnci üzerine pozitif rolü ile ilişkilendirilebilir. Artan oksijen kısmi basıncı ile oksijen boşlukları azalırken Sn_i miktarı artar. Kılıç ve Zunger'e [184] göre film iletkenliğine Sn_i 'nin etkisi Sn_i 'nin oluşum enerjisinin oksijen boşluklarından daha düşük olmasından dolayı oksijen boşluklarıinkinden çok daha fazladır. Sonuç olarak taşıyıcı konsantrasyonu ve bununla birlikte mobilite artar, buda film direncinin azalmasına sebep olur.

7.2.5. Elektrokimyasal testler

7.2.5.1. Dönüşümlü voltametri testleri

Cr kaplı paslanmaz çelik altlık üzerine farklı RF güçleri ve oksijen kısmi basınçları kullanarak üretilen SnO_2 anot malzemelerin elektrokimyasal özellikleri Ar dolu eldivenli kutu içerisinde CR2016 hücreler formunda üretilerek çalışılmıştır. SnO_2 anot malzemelerin dönüşümlü voltametri Şekil 7.15'te verilmiştir. Dönüşümlü voltametri testleri 0,05 V ile 3,0 V arasında 0,1 mV s^{-1} tarama hızında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 7.15. Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak üretilen SnO₂ anot malzemelerin dönüşümlü voltametri eğrileri

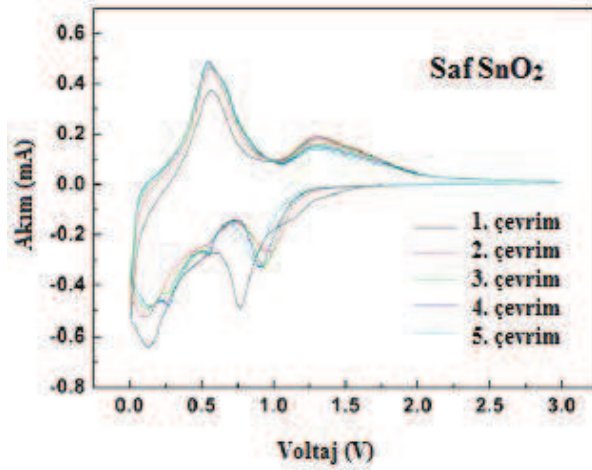
Dönüşümlü voltametri ilk deşarj esnasında 0,86 V civarında katodik bir pik gösterir. Bu pik SnO₂'nin redüksiyonundan ve katı elektrolit arafazı (SEI) katmanı oluşturmasından meydana gelir [197, 198]. Bu reaksiyon tersinmez bir reaksiyondur (Eşitlik 7.1) ve oluşan pik sonraki voltametrik çevrimlerde görülmez. Daha sonra elektrot oldukça tersinir davranış gösterir (Eşitlik 7.2) [199].



İlk çevrimde 0,12 V görülen redüksiyon (katodik) piki lityum ile kalayın alaşım oluşturmasına dayandırılır. 0,53 V civarında oksidasyon (anodik) piki Li-Sn alaşımının bozulduğunu göstermektedir [200]. Diğer bir oksidasyon piki 1,12 V civarında görülmüştür. Bu pik büyük olasılıkla Eşitlik 7.1'deki reaksiyonun kısmen tersinir olmasından kaynaklanmaktadır. Çünkü Li-Sn alaşım ve alaşım bozulmaları sadece 1,0 V'un altında meydana gelmektedir [201]. 1,02 V ve 1,12 V'da görülen katodik ve anodik pikler Eşitlik 7.1'deki reaksiyondaki Sn oluşumu ifade eder ve kısmen tersinir olduğu kabul edilir [202].

Guodong Du ve arkadaşları [203] yapmış oldukları çalışmada saf SnO₂ için ilk çevrim sonrasında 0,12 V, 0,76 V ve 1,12 V civarında karakteristik katodik pikler, 0,57 V ve

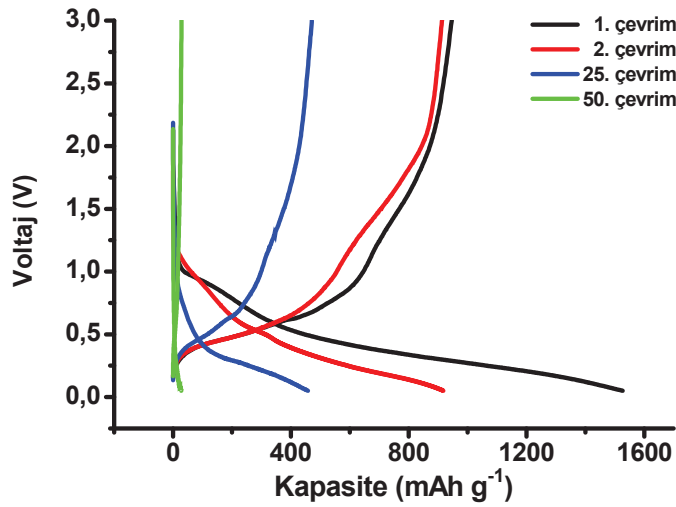
1,30 V civarında anodik iki pik meydana geldiğini belirtmişlerdir (Şekil 7.16). Guodong Du ve arkadaşlarının elde ettiği eğriler bu tez çalışmasındaki eğrilerle örtüşmektedir.



Şekil 7.16. Saf SnO₂ için dönüşümlü voltametri eğrileri [203]

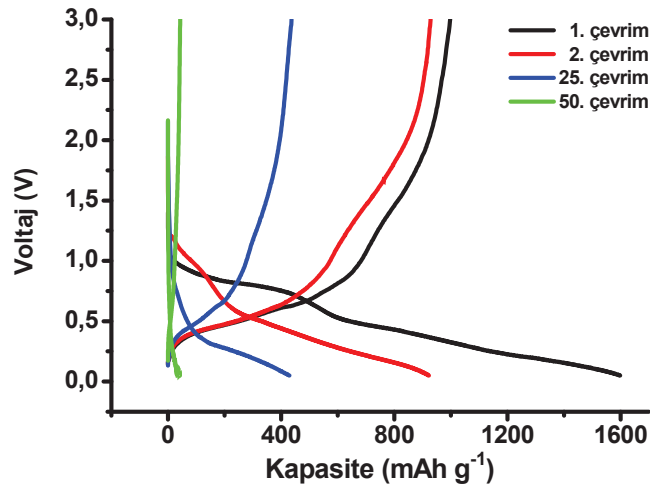
7.2.5.2. Galvanostatik çevrim testleri

Şekil 7.17-7.25'de farklı RF güçleri ve oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş SnO₂ malzemelerin voltaj-kapasite eğrileri verilmiştir. SnO₂ anot malzemelerin elektrokimyasal testleri 1C sabit akım hızında ve 0,05 V - 3,0 V voltaj aralığında gerçekleştirilmiştir.



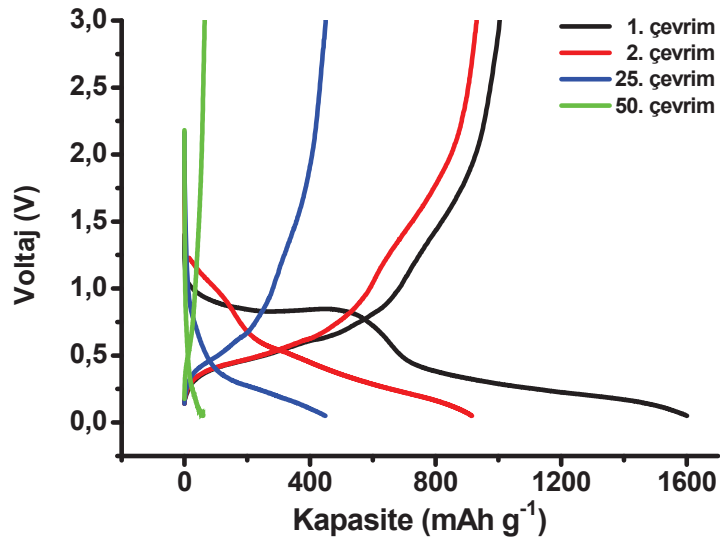
Şekil 7.17. Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak 75 W RF gücü ve saf argonda üretilen SnO₂ anot malzemenin galvanostatik voltaj-kapasite şeması

75 W RF gücü ve saf argonda üretilen SnO₂ anot malzemelerin 0,05 V - 3,0 V voltaj aralığında 50 çevrim gerçekleştirilen galvanostatik voltaj-kapasite eğrisi Şekil 7.17’de verilmiştir. SnO₂ anot malzemenin ilk deşarj kapasitesi 1527 mAh g⁻¹ ve kolombik verimlilik % 61’dir. Yüksek deşarj ve düşük kolombik verimliliğin sebebi katı elektrolit arayüzeyinin (SEI) oluşmasına bağlanmaktadır. 2. çevrimde pilin deşarj kapasitesi 918 mAh g⁻¹ düşmüştür. 50 çevrim sonunda pilin deşarj kapasitesi 28 mAh g⁻¹ olmuştur.



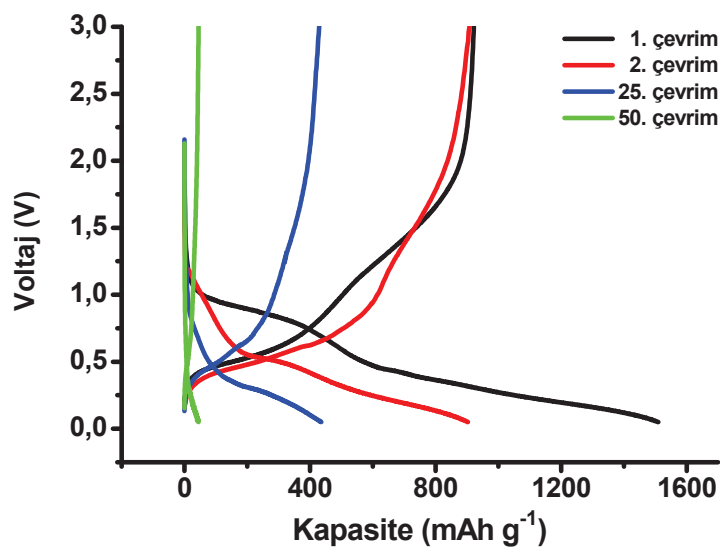
Şekil 7.18. Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak 100 W RF gücü ve saf argonda üretilen SnO₂ anot malzemenin galvanostatik deşarj-şarj voltaj şeması

100 W RF gücü ve saf argonda üretilen SnO₂ anot malzemelerin 0,05 V - 3,0 V voltaj aralığında 50 çevrim gerçekleştirilen galvanostatik voltaj-kapasite eğrisi Şekil 7.18’de verilmiştir. SnO₂ anot malzemenin ilk deşarj kapasitesi 1599 mAh g⁻¹ ve kolombik verimlilik % 61’dir. 2. çevrimde pilin deşarj kapasitesi 922 mAh g⁻¹ düşmüştür. 50 çevrim sonunda pilin deşarj kapasitesi 42 mAh g⁻¹ olmuştur.



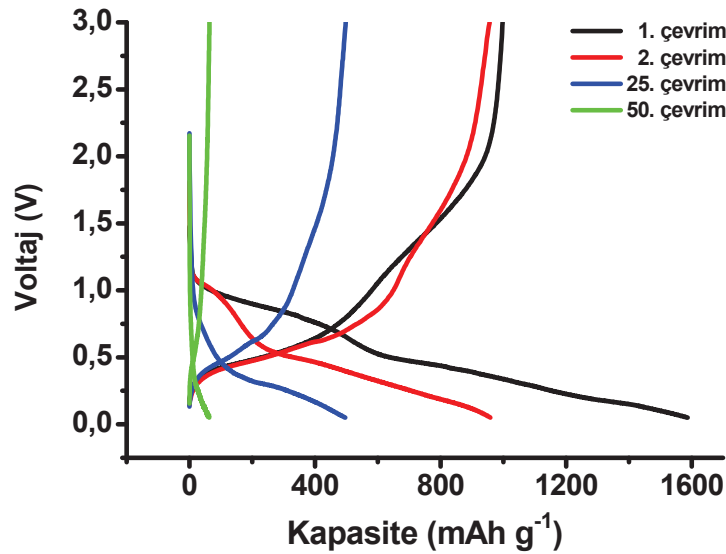
Şekil 7.19. Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak 125 W RF gücü ve saf argonda üretilen SnO₂ anot malzemenin galvanostatik deşarj-şarj voltaj şeması

125 W RF gücü ve saf argonda üretilen SnO₂ anot malzemelerin 0,05 V - 3,0 V voltaj aralığında 50 çevrim gerçekleştirilen galvanostatik voltaj-kapasite eğrisi Şekil 7.19'da verilmiştir. SnO₂ anot malzemenin ilk deşarj kapasitesi 1601 mAh g⁻¹ ve kolombik verimlilik % 62'dir. 2. çevrimde pilin deşarj kapasitesi 916 mAh g⁻¹ düşmüştür. 50 çevrim sonunda pilin deşarj kapasitesi 64 mAh g⁻¹ olmuştur.



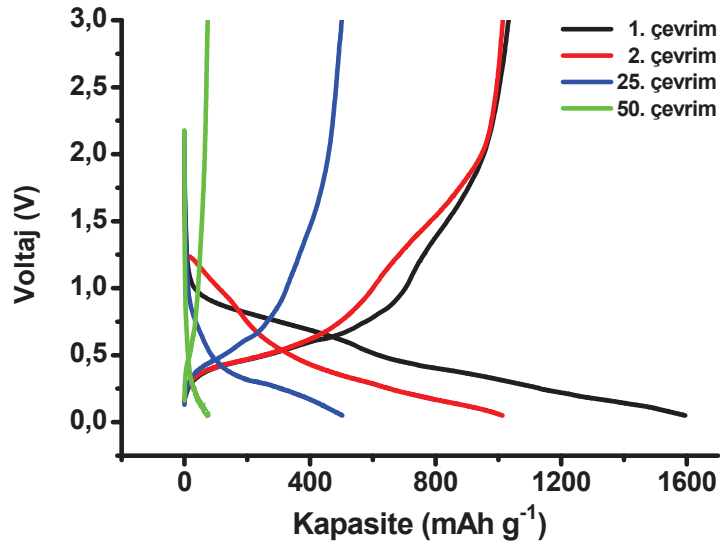
Şekil 7.20. Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak 75 W RF gücü ve % 5 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO₂ anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği

75 W RF gücü ve % 5 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO₂ anot malzemelerin 0,05 V - 3,0 V voltaj aralığında 50 çevrim gerçekleştirilen galvanostatik voltaj-kapasite eğrisi Şekil 7.20'de verilmiştir. SnO₂ anot malzemenin ilk deşarj kapasitesi 1510 mAh g⁻¹ ve kolombik verimlilik % 61'dir. 2. çevrimde pilin deşarj kapasitesi 903 mAh g⁻¹ düşmüştür. 50 çevrim sonunda pilin deşarj kapasitesi 45 mAh g⁻¹ olmuştur.



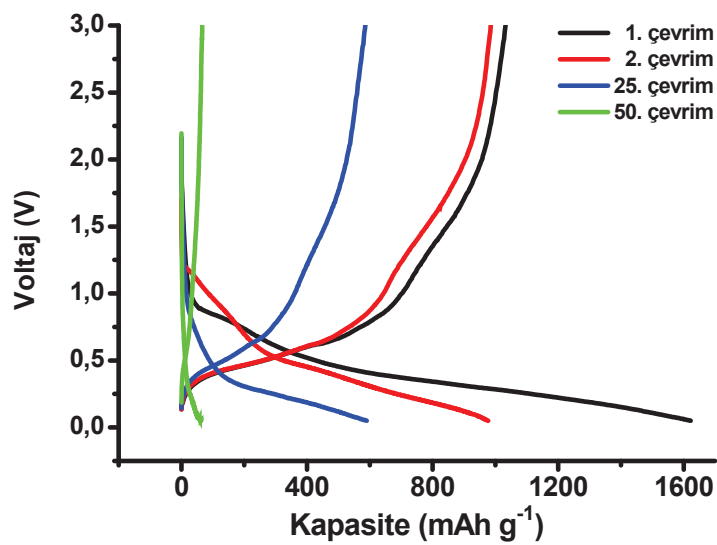
Şekil 7.21. Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak 100 W RF gücü ve % 5 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO₂ anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği

100 W RF gücü ve % 5 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO₂ anot malzemelerin 0,05 V - 3,0 V voltaj aralığında 50 çevrim gerçekleştirilen galvanostatik voltaj-kapasite eğrisi Şekil 7.21'de verilmiştir. SnO₂ anot malzemenin ilk deşarj kapasitesi 1587 mAh g⁻¹ ve kolombik verimlilik % 62'dir. 2. çevrimde pilin deşarj kapasitesi 959 mAh g⁻¹ düşmüştür. 50 çevrim sonunda pilin deşarj kapasitesi 63 mAh g⁻¹ olmuştur.



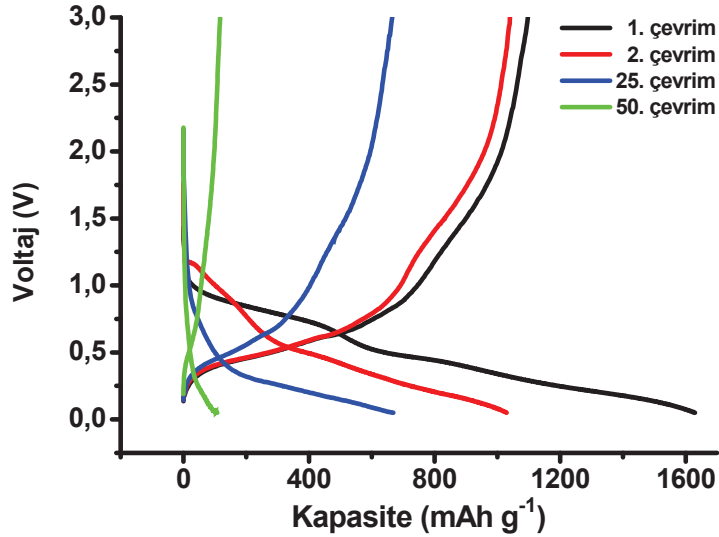
Şekil 7.22. Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak 125 W RF gücü ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO₂ anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği

125 W RF gücü ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO₂ anot malzemelerin 0,05 V - 3,0 V voltaj aralığında 50 çevrim gerçekleştirilen galvanostatik voltaj-kapasite eğrisi Şekil 7.22'de verilmiştir. SnO₂ anot malzemenin ilk deşarj kapasitesi 1595 mAh g⁻¹ ve kolombik verimlilik % 64'tür. 2. çevrimde pilin deşarj kapasitesi 1013 mAh g⁻¹ a düşmüştür. 50 çevrim sonunda pilin deşarj kapasitesi 75 mAh g⁻¹ olmuştur.



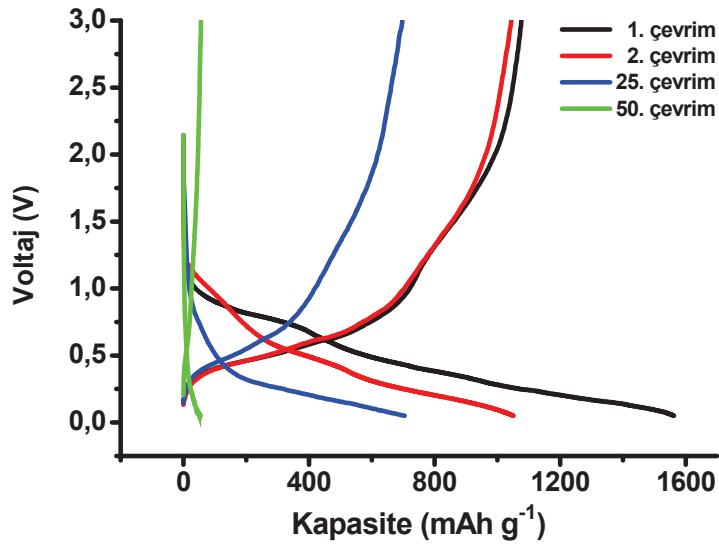
Şekil 7.23. Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak 75 W RF gücü ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO₂ anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği

75 W RF gücü ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO₂ anot malzemelerin 0,05 V - 3,0 V voltaj aralığında 50 çevrim gerçekleştirilen galvanostatik voltaj-kapasite eğrisi Şekil 7.23'te verilmiştir. SnO₂ anot malzemenin ilk deşarj kapasitesi 1622 mAh g⁻¹ ve kolombik verimlilik % 63'tür. 2. çevrimde pilin deşarj kapasitesi 977 mAh g⁻¹ a düşmüştür. 50 çevrim sonunda pilin deşarj kapasitesi 63 mAh g⁻¹ olmuştur.



Şekil 7.24. Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak 100 W RF gücü ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO₂ anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği

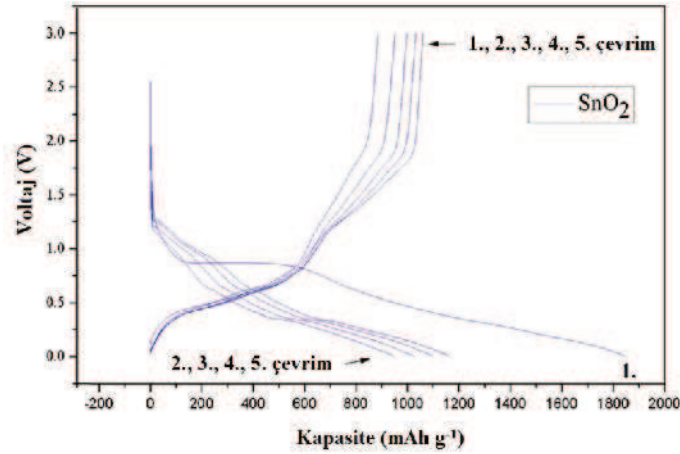
100 W RF gücü ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO₂ anot malzemelerin 0,05 V - 3,0 V voltaj aralığında 50 çevrim gerçekleştirilen galvanostatik voltaj-kapasite eğrisi Şekil 7.24'te verilmiştir. SnO₂ anot malzemenin ilk deşarj kapasitesi 1630 mAh g⁻¹ ve kolombik verimlilik % 67'dir. 2. çevrimde pilin deşarj kapasitesi 1030 mAh g⁻¹ a düşmüştür. 50 çevrim sonunda pilin deşarj kapasitesi 107 mAh g⁻¹ olmuştur.



Şekil 7.25. Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak 125 W RF gücü ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO₂ anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği

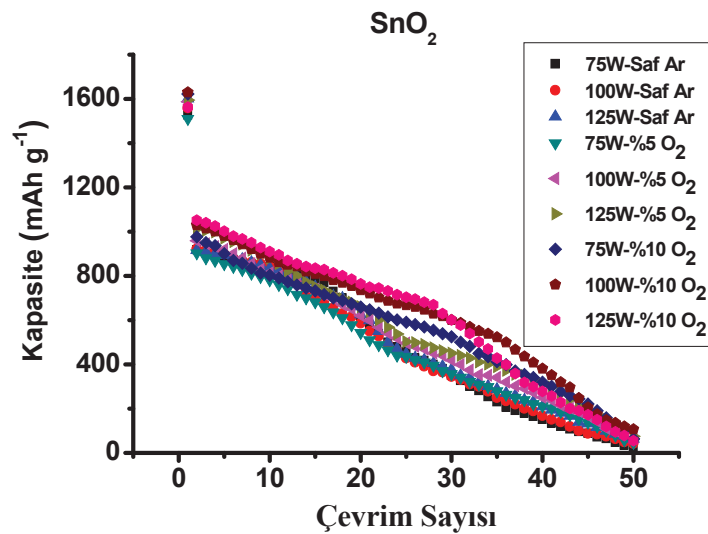
125 W RF gücü ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO₂ anot malzemelerin 0,05 V - 3,0 V voltaj aralığında 50 çevrim gerçekleştirilen galvanostatik voltaj-kapasite eğrisi Şekil 7.25'te verilmiştir. SnO₂ anot malzemenin ilk deşarj kapasitesi 1563 mAh g⁻¹ ve kolombik verimlilik %69'dur. 2. çevrimde pilin deşarj kapasitesi 1052 mAh g⁻¹ a düşmüştür. 50 çevrim sonunda pilin deşarj kapasitesi 55 mAh g⁻¹ olmuştur.

Zhao ve arkadaşları [204] yapmış oldukları çalışmada kalay oksit anodun ilk deşarj çevriminde yaklaşık 1900 mAh g⁻¹ kapasite gösterdiğini (Şekil 7.26) ve 50 çevrim sonunda kapasite değerinin 136 mAh g⁻¹ a düştüğünü belirtmişlerdir. Zhao ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışma mevcut tez çalışmasındaki sonuçlara benzerdir.



Şekil 7.26. Saf SnO₂ anot malzemenin çevrim performansı [204]

Farklı parametrelerde üretilmiş SnO₂ anot malzemelerin kapasite-çevrim sayısı karşılaştırmalı olarak Şekil 7.27’de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi 30 çevrim sonunda en yüksek kapasite değerine (601 mAh g⁻¹) 125 W ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO₂ anot malzeme sahiptir. 50 çevrim sonundaki kapasite değerlerine bakıldığında üretilen SnO₂ anot malzemelerin kapasite kayıplarının %90’nın üzerinde olduğu görülmektedir. Çünkü oluşan lityumca zengin fazlar (Li₂₂Sn₅, Li₇Sn₂) yüksek teorik spesifik şarj ve şarj yoğunlukları gösterir. Lityum zengin fazların yoğunluğu metalik kalayın (7,29 g/cm³), Li₂Sn₅ ve LiSn’nin yoğunluğu ile kıyaslandığında oldukça düşüktür. Lityum ile ileri alaşımlama hızlı yoğunluk azalmasının yanı sıra anot malzemedeki aşırı mekanik gerilmelere yol açar ve dolayısıyla anot hızlı bir şekilde pulverize olur [205].

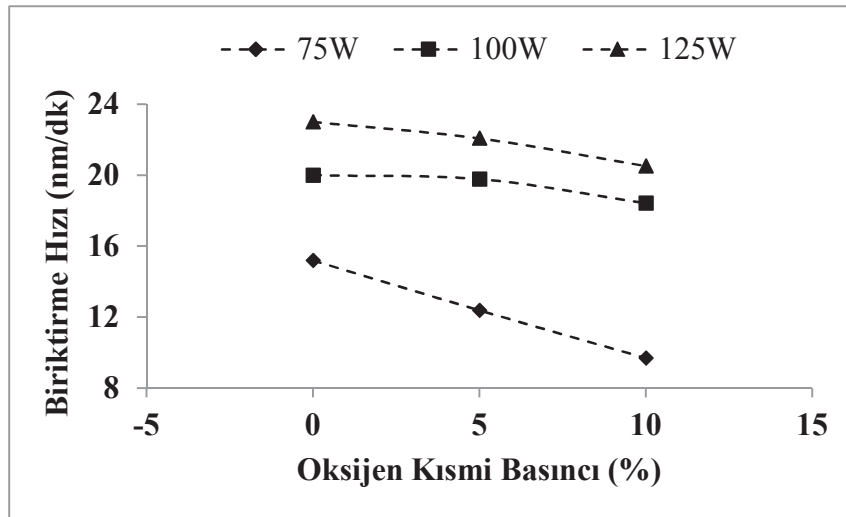


Şekil 7.27. Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak farklı RF güçleri ve oksijen kısmi basınçlarında üretilen SnO₂ anot malzemelerin karşılaştırmalı kapasite-çevrim sayısı grafiği

7.3. SnO₂:Sb Kaplamaların Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Testleri

7.3.1. Yüzey profilometresi ile biriktirme hızının belirlenmesi

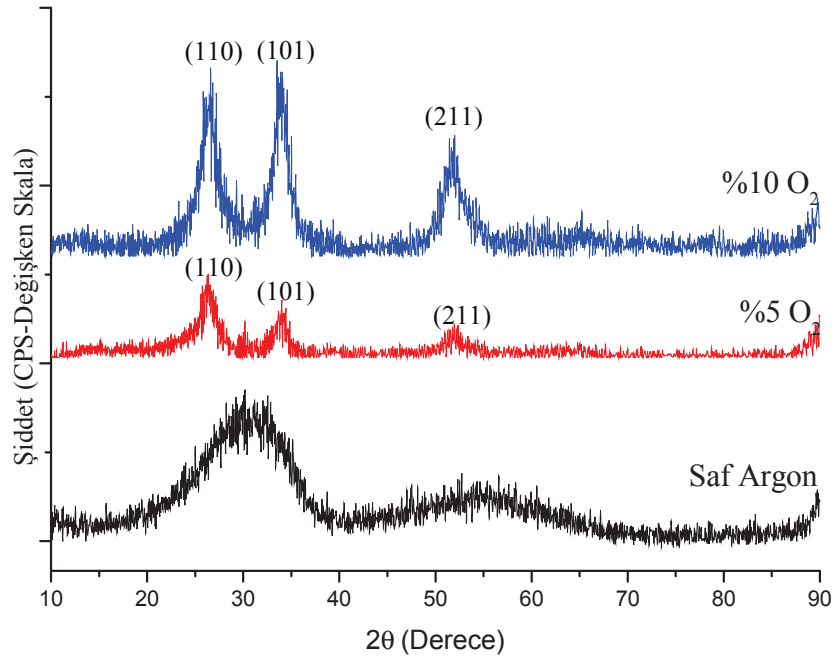
Şekil 7.28’de farklı RF güçlerinde ve oksijen kısmi basınçlarında üretilen SnO₂:Sb kaplamaların biriktirme hızları verilmiştir. Şekil 7.28’den de görüldüğü gibi artan RF gücüne bağlı olarak biriktirme hızı artarken, oksijen kısmi basıncının artmasıyla biriktirme hızı azalmaktadır. Örneğin 125 W RF gücü ve saf Ar atmosferinde üretilen SnO₂:Sb kaplamanın biriktirme hızı 23,01 nm/dk iken, 125 W RF gücü ve %10 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO₂:Sb kaplamanın biriktirme hızı 20,51 nm/dk’dır. Ayrıca 75 W RF gücü ve saf Ar atmosferinde üretilen SnO₂:Sb kaplamanın biriktirme hızı 15,20 nm/dk’dır.



Şekil 7.28. Farklı RF güçlerinde ve oksijen kısmi basınçlarında üretilen SnO₂:Sb kaplamaların biriktirme hızı

7.3.2. X-Işınları kırınım (XRD) analizi

75 W, 100 W ve 125 W RF güçlerinde saf argon, % 5 ve % 10 oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan SnO₂:Sb ince filmlerinin XRD paternleri sırasıyla Şekil 7.29-7.31’deki gibidir. Şekillerden elde edilen paternler JCPDS – 01-077-0447 kart numarasına göre “Cassiterite” formunda kalay oksittir.



Şekil 7.29. 75 W RF Gücü ve değişen oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan SnO₂:Sb ince filmlerin XRD paternleri

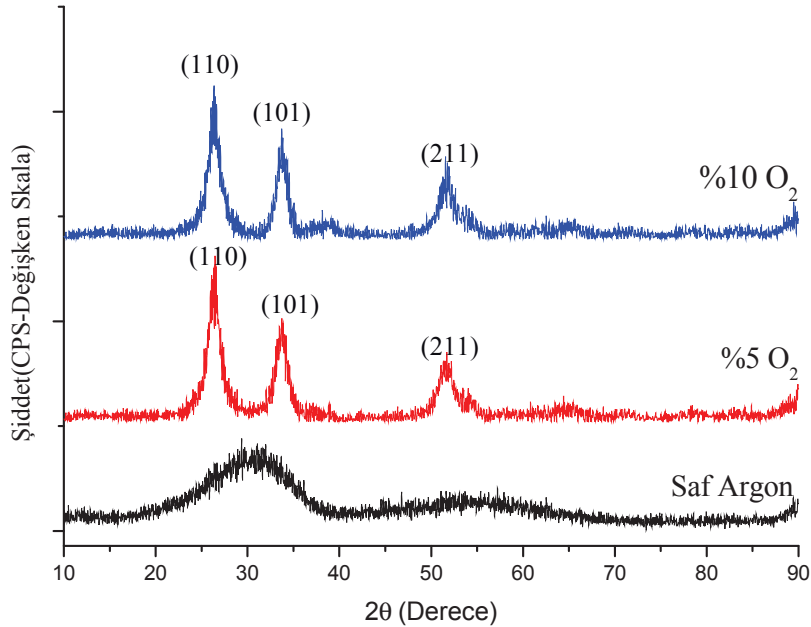
75 W RF gücü ve farklı oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan SnO₂:Sb ince film kaplamaların XRD paternleri Şekil 7.29'da verilmiştir. 75 W RF gücü ve saf argon kullanılarak yapılan SnO₂:Sb ince filmler amorf yapıdır. Lee, Corning 7059 cam altlıklar üzerine RF sıçratma ile yapmış olduğu SnO₂:Sb film kaplamalarda saf Ar atmosferinde büyütülen SnO₂:Sb filmlerin altlık sıcaklığı ne olursa olsun difraksiyon piki göstermediğini belirtmiştir [206]. Artan oksijen kısmi basıncı ile (110), (101) ve (211) düzlemlerinde pikler görülmüştür.

Tablo 7.4. 75 W RF gücü ile üretilmiş olan SnO₂:Sb ince film kaplamaların tekstür katsayıları

hkl	Standart	Tekstür Katsayıları (%) ((PO ₂ /PAr+PO ₂).100)		
		% 0	%5	%10
110	100	-	1,12206	0,75065
101	75	-	1,10955	1,33722
211	57	-	0,76839	0,91213

XRD paternlerine uygulanan Harris analizi sonucu Tablo 7.4'de görüldüğü gibi 75 W RF gücünde ve % 5-10 oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan SnO₂:Sb ince film

kaplamaların özellikle (110) ve (101) düzlemlerinde şiddetli olarak tercihli yönlendiği görülmektedir.



Şekil 7.30. 100 W RF Gücü ve değişen oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan SnO₂:Sb ince filmlerin XRD paternleri

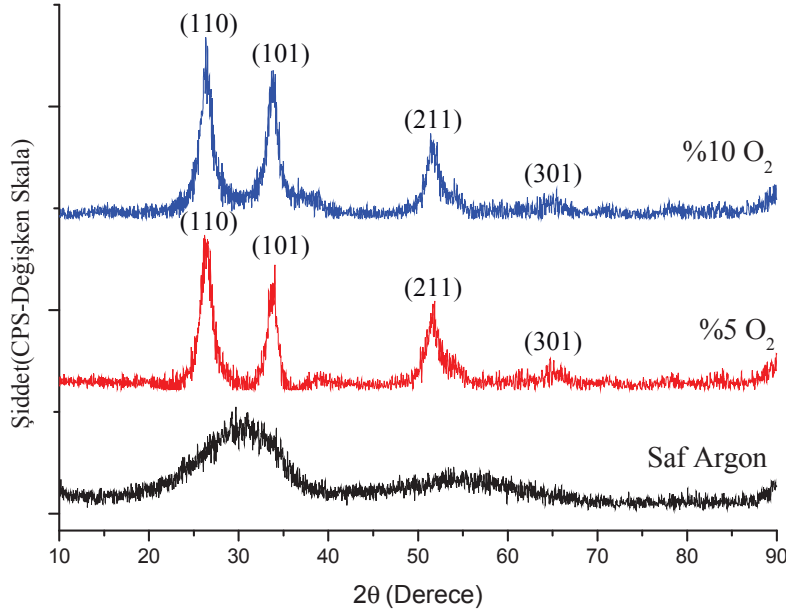
100 W RF gücü ve farklı oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan SnO₂:Sb ince film kaplamaların XRD paternleri Şekil 7.30'da verilmiştir. 100 W RF gücü ve saf argon kullanılarak yapılan SnO₂:Sb ince film amorf yapıyken artan oksijen kısmi basıncı ile kristalinite artmaktadır. Artan oksijen kısmi basıncı ile (110), (101) ve (211) düzlemlerinde pikler görülmüştür.

Tablo 7.5. 100 W RF gücü ile üretilmiş olan SnO₂:Sb ince film kaplamaların tekstür katsayıları

hkl	Standart	Tekstür Katsayıları (%) ((PO ₂ /PAr+PO ₂).100)		
		% 0	% 5	% 10
110	100	-	1,42652	1,00584
101	75	-	0,99286	1,09423
211	57	-	0,58062	0,89993

XRD paternlerine uygulanan Harris analizi sonucu Tablo 7.5'de görüldüğü gibi 100 W RF gücünde ve %5-10 oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan SnO₂:Sb ince film

kaplamaların özellikle (110) ve (101) düzlemlerinde şiddetli olarak tercihli yönlendiği görülmektedir.



Şekil 7.31. 125 W RF Gücü ve değişen oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan SnO₂:Sb ince filmlerin XRD paternleri

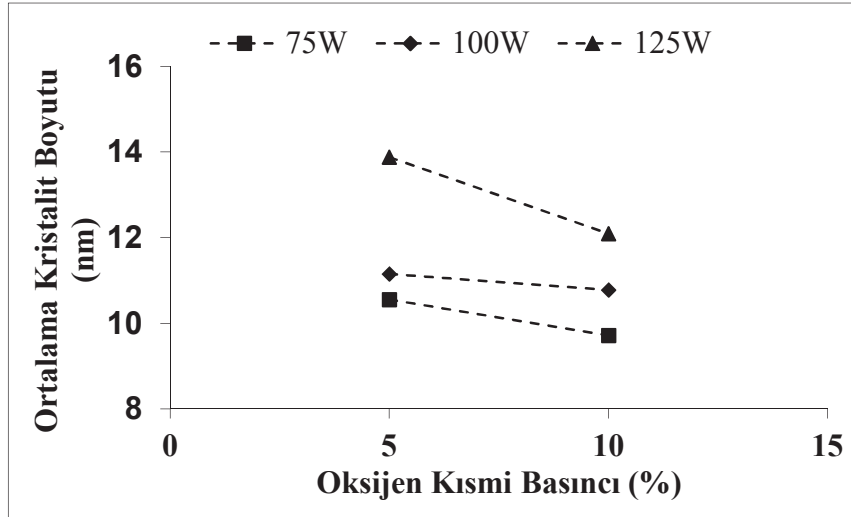
125 W RF gücü ve farklı oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan SnO₂:Sb ince film kaplamaların XRD paternleri Şekil 7.31’de verilmiştir. 125 W RF gücü ve saf argon kullanılarak yapılan SnO₂:Sb ince film amorf yapıyken artan oksijen kısmi basıncı ile kristalinite artmaktadır. Artan oksijen kısmi basıncı ile (110), (101), (211) ve (301) düzlemlerinde pikler görülmüştür.

Tablo 7.6. 125 W RF gücü ile üretilmiş olan SnO₂:Sb ince film kaplamaların tekstür katsayıları

hkl	Standart	Tekstür Katsayıları (%) ((PO ₂ /PAr+PO ₂).100)		
		% 0	% 5	% 10
110	100	-	0,97487	0,92444
101	75	-	1,14905	1,1982
211	57	-	0,7132	0,89966
301	11	-	1,16288	0,97771

XRD paternlerine uygulanan Harris analizi sonucu Tablo 7.6’da görüldüğü gibi 125 W RF gücünde ve % 5 oksijen kısmi basıncında üretilmiş olan SnO₂:Sb ince film

kaplama özellikle (101) ve (301) düzlemlerinde şiddetli olarak tercihli yönlendiği görülmektedir. 125 W RF gücünde ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilmiş olan SnO₂:Sb ince film kaplama (101) düzleminde şiddetli olarak tercihli yönlendiği görülmektedir.



Şekil 7.32. SnO₂:Sb ince filmlerin oksijen kısmi basıncı ve RF gücüne bağlı olarak ortalama kristalit boyutu değişimi

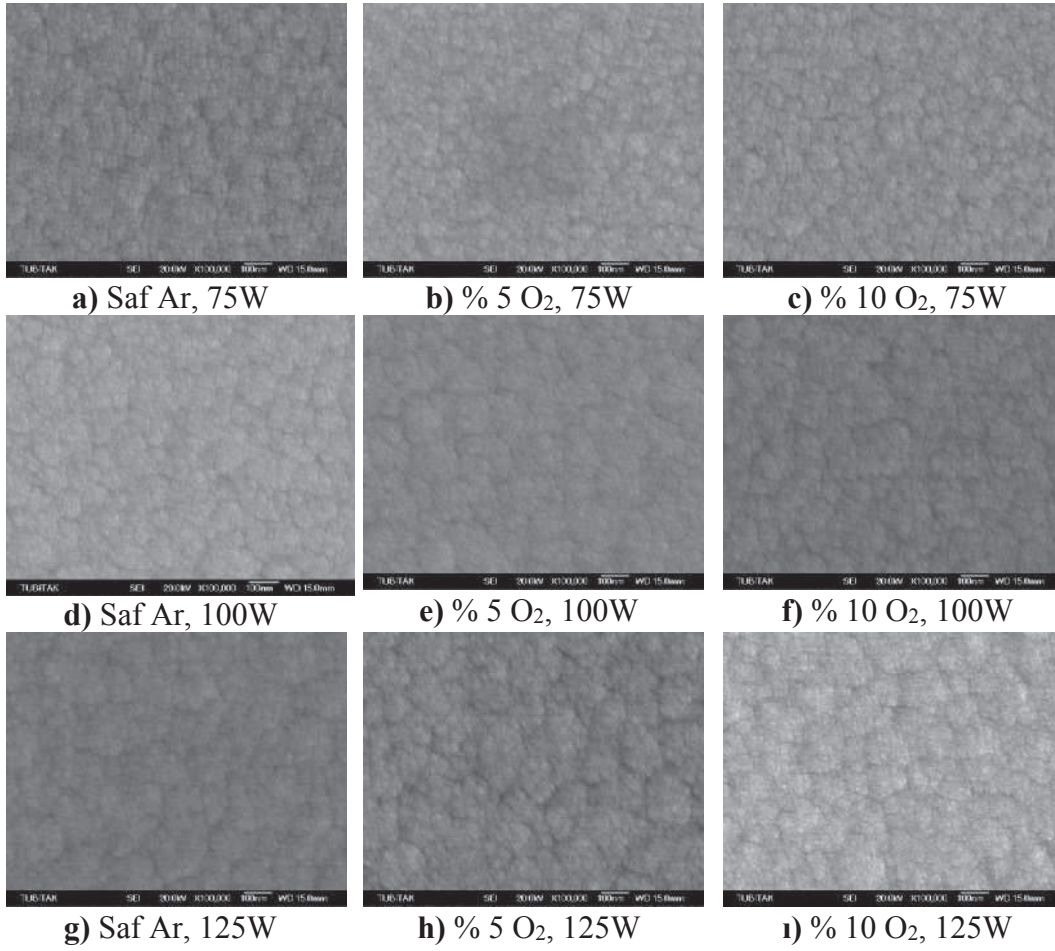
Farklı RF güçlerinde ve oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan SnO₂:Sb kaplamaların ortalama kristalit boyutu Scherrer formülü kullanılarak hesaplanmıştır. Şekil 7.32’de farklı RF güçlerinin ve oksijen kısmi basınçlarının SnO₂:Sb kaplamaların ortalama kristalit boyutuna etkisi gösterilmiştir. Saf Ar atmosferinde üretilen kaplamalar amorf yapıda olduğundan tane boyutu hesaplanamamıştır. Şekil 7.32’de görüldüğü gibi artan RF gücüne bağlı olarak ortalama kristalit boyutu artmakta iken artan oksijen kısmi basıncına bağlı olarak ortalama tane boyutu azalmaktadır. Örneğin 125 W RF gücü ve % 5 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO₂:Sb kaplamada ortalama kristalit boyutu 13,88 nm iken, 125 W RF gücü ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO₂:Sb kaplamada ortalama kristalit boyutu 12,09 nm’dir. Buna karşın 75 W RF gücü ve % 5 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO₂:Sb kaplamada ortalama kristalit boyutu 10,56 nm’dir.

Aynı parametrelerde üretilmiş SnO₂:Sb ve SnO₂ kaplamalar (125 W, % 10 oksijen kısmi basıncı) karşılaştırıldığında antimon ilavesi ile kalay oksidin kristalit boyutunun azaldığı görülmüştür (SnO₂:Sb; 12,09nm, SnO₂; 14,15 nm). J. Santos-Pena ve

arkadaşları [207] yapmış oldukları çalışmada antimon ilavesi ile kalay oksit partiküllerinin tane boyutunun azaldığını belirtmişlerdir. %10 antimon ilave edilmiş kalay oksitin tane boyutunun ilavesiz kalay oksite göre %44 daha küçük olduğunu belirtmişlerdir. Başka çalışmada da Sb atomik içeriğini %1,3'ten %39,2'ye arttırmanın tane boyutunu 15 nm'den 10 nm'ye düşürdüğü [208], bunun sebebinin de Sb:SnO₂ filmler içindeki Sb atomlarının dispersiyonu olabileceği belirtilmiştir [209].

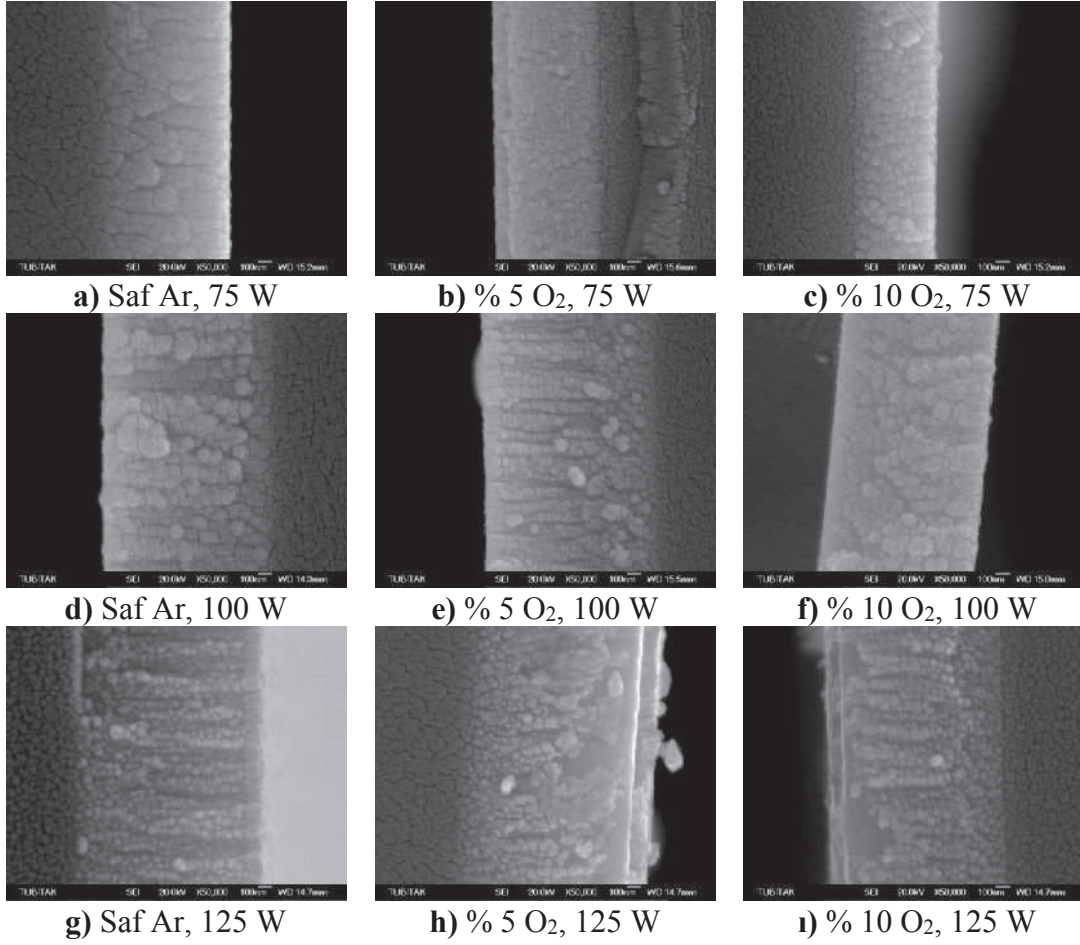
7.3.3. Alan emisyon taramalı elektron mikroskop (FESEM) analizleri

Şekil 7.33'te farklı parametrelerde kaplanmış SnO₂:Sb ince film kaplamaların yüzeylerinin FESEM görüntüsü verilmiştir. Şekillerden de anlaşılacağı üzere yüzey morfolojisi üzüksü bir yapıya sahiptir. Üzüksü bir yüzey morfolojisinin elde edilmesi büyüme mekanizmasının Volmer-Weber mekanizmasına göre gerçekleştiğini göstermektedir. Yüzey morfolojisinin aglomere bir yapı şeklinde ortaya çıkması ise kalay oksit moleküllerinin birbirleri arasındaki çekim kuvvetinin çok yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Elde edilen mikroyapının eş eksenli olması dolayısıyla Thornton modeline göre film büyümesi Zon 3 bölgesinde gerçekleşmiştir.



Şekil 7.33. Farklı parametrelerde kaplanmış $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ ince film kaplamaların yüzey FESEM görüntüsü

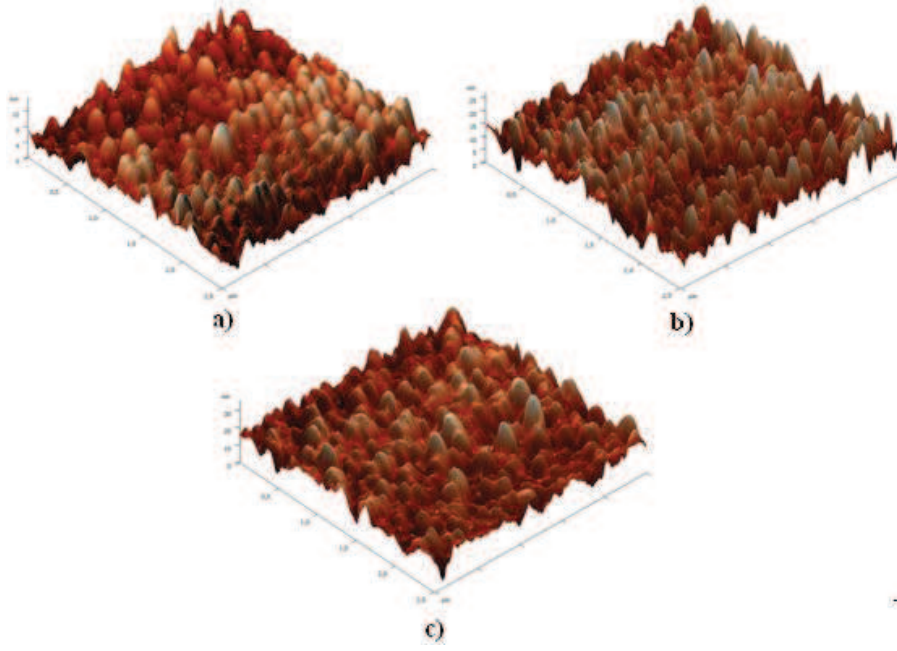
Şekil 7.34'te farklı parametrelerde kaplanmış $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ ince film kaplamaların kesitlerinin FESEM görüntüsü verilmiştir. Şekil 7.34' den de görüldüğü gibi artan RF gücüne bağlı olarak kaplama kalınlığı artarken, oksijen kısmi basıncının artmasıyla kaplama kalınlığı azalmaktadır.



Şekil 7.34. Farklı parametrelerde kaplanmış $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ ince film kaplamaların kesitlerin FESEM görüntüsü

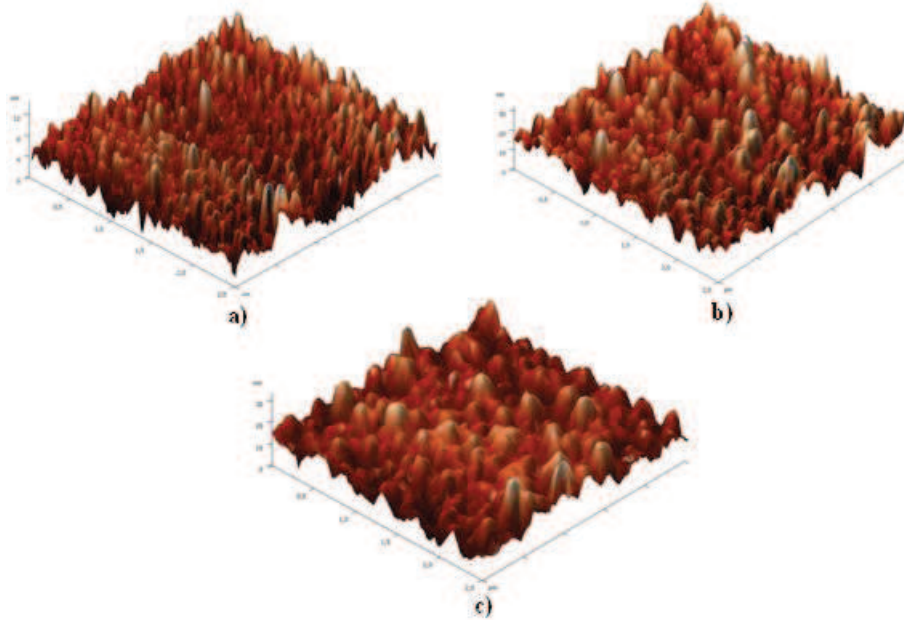
7.3.4. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) analizleri

Şekil 7.35-7.37’de Si wafer altlık üzerine 75 W, 100 W ve 125 W RF güçlerinde ve saf argon, % 5 ve % 10 oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ kaplamaların AFM görüntüleri verilmiştir. Şekillerden de görüldüğü gibi oldukça pürüzsüz bir yüzey morfolojisine sahip kaplamaların üretimi gerçekleştirilmiştir.



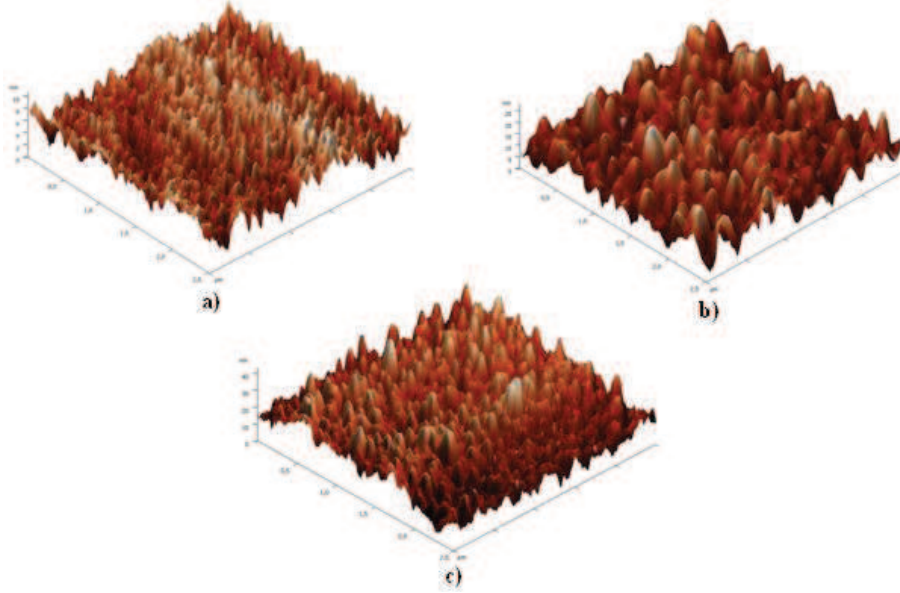
Şekil 7.35. 75 W RF gücünde üretilmiş SnO₂:Sb ince film kaplamaların AFM görüntüleri a) saf argon, b) % 5 O₂ ve c) % 10 O₂

Şekil 7.35'te 75 W RF gücünde ve farklı oksijen kısmi basınçlarının bir fonksiyonu olarak oda sıcaklığında biriktirilen SnO₂:Sb ince filmlerin yüzey pürüzlülükleri görülmektedir. Saf Ar atmosferinde üretilen numunenin yüzey pürüzlülüğü 1,099 nm iken oksijen kısmi basıncı % 10 olduğunda pürüzlülük 3,516 nm'ye yükselmiştir.



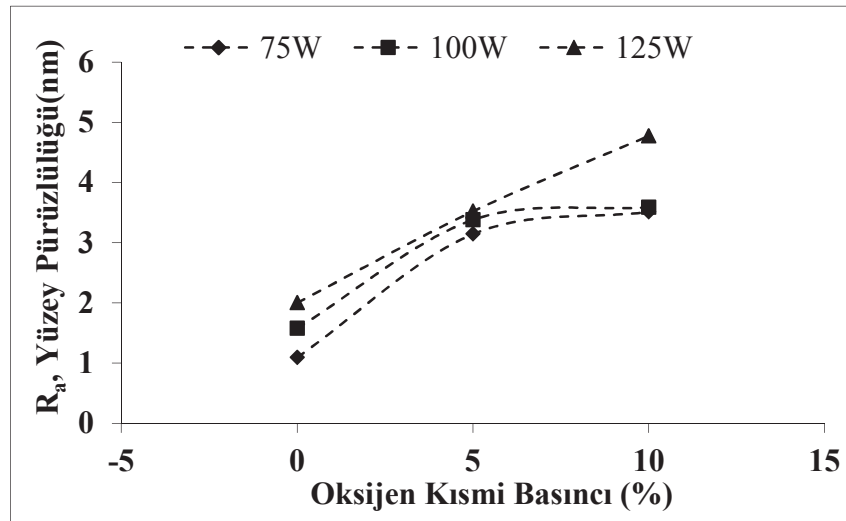
Şekil 7.36. 100 W RF gücünde üretilmiş SnO₂:Sb ince film kaplamaların AFM görüntüleri a) saf argon, b) % 5 O₂ ve c) % 10 O₂

Şekil 7.36'da 100 W RF gücünde ve farklı oksijen kısmi basınçlarının bir fonksiyonu olarak oda sıcaklığında biriktirilen $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ ince filmlerin yüzey pürüzlülükleri görülmektedir. Saf Ar atmosferinde üretilen numunenin yüzey pürüzlülüğü 1,583 nm iken oksijen kısmi basıncı % 10 olduğunda pürüzlülük 3,592 nm'ye yükselmiştir.



Şekil 7.37. 125 W RF gücünde üretilmiş $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ ince film kaplamaların AFM görüntüleri a) saf argon, b) % 5 O_2 ve c) % 10 O_2

Şekil 7.37'de 125 W RF gücünde ve farklı oksijen kısmi basınçlarının bir fonksiyonu olarak oda sıcaklığında biriktirilen $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ ince filmlerin yüzey pürüzlülükleri görülmektedir. Saf Ar atmosferinde üretilen numunenin yüzey pürüzlülüğü 2,008 nm iken oksijen kısmi basıncı % 10 olduğunda pürüzlülük 4,778 nm'ye yükselmiştir.

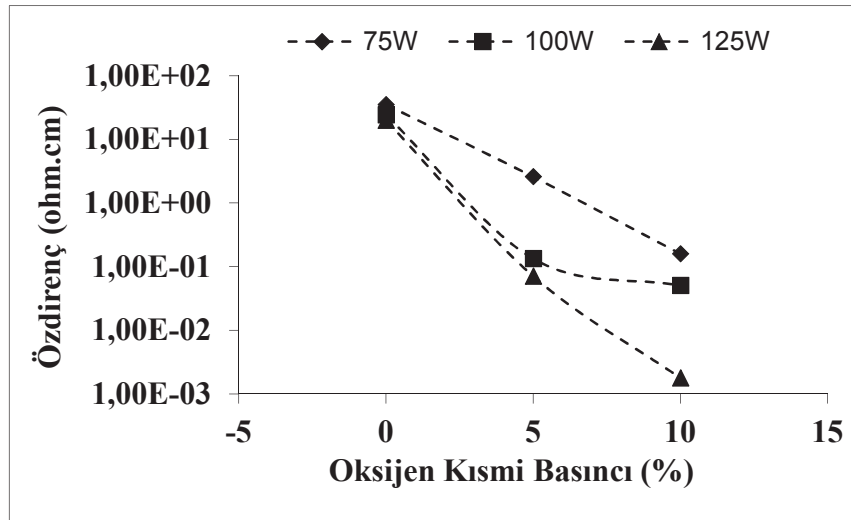


Şekil 7.38. $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ ince filmlerin oksijen kısmi basıncı ve RF gücüne bağlı olarak yüzey pürüzlülüğü (R_a) değişimi

Şekil 7.38’de görüldüğü gibi artan RF gücüne ve oksijen kısmi basıncına bağlı olarak R_a yüzey pürüzlülüğü artmaktadır. Soo Huh ve arkadaşları [210] RF manyetik sıçratma ile ürettikleri antimon ilaveli kalay oksit filmlerde antimon içeriğindeki artış ile yüzey pürüzlülüğünün azaldığını belirtmişlerdir. Yaptıkları çalışmada 1,54 nm ile 3,58 nm arasında değişen yüzey pürüzlülüğüne sahip filmler elde etmişlerdir.

7.3.5. Levhasal özdirenç testleri

Cam altlık üzerine farklı güçlerde ve oksijen kısmi basınçlarında biriktirilen antimon ilaveli kalay oksit filmlerin özdirençleri Şekil 7.39’da verilmiştir. Artan RF gücüne ve oksijen kısmi basıncına bağlı olarak özdirenç azalmaktadır.



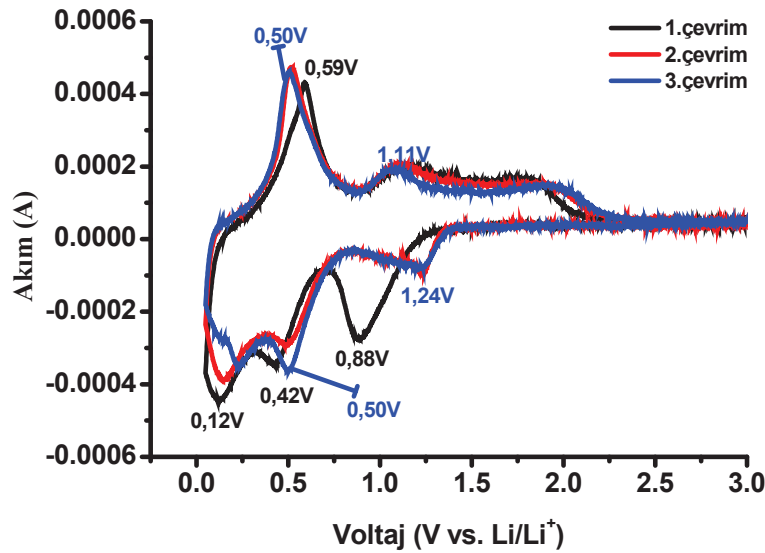
Şekil 7.39. SnO₂:Sb ince filmlerin oksijen kısmi basıncı ve RF gücüne bağlı olarak özdirenç değişimi

125 W RF gücü ve %10 oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş SnO₂ ve SnO₂:Sb filmlerin özdirençleri karşılaştırıldığında antimon ilavesi ile kalay oksidin özdirençinin azaldığı görülmektedir. Leite ve arkadaşları [211] yapmış oldukları çalışmada artan antimon içeriği ile özdirençin ve tane boyutunun azaldığını belirtmişlerdir. Özdirençteki azalma Sb⁵⁺ ile Sn⁴⁺ nın (Sb⁵⁺: 0,065 nm ve Sn⁴⁺: 0,071nm) yer değiştirmesine bağlı olabilir. Antimon ilavesi ile kalay oksit filmlerin özdirençindeki değişim Sb⁵⁺ ve Sb³⁺ isimli iki yükseltgenme durumundaki Sb'nin mevcudiyeti temeline dayanarak açıklanır. Kalay okside antimon ilave edildiğinde latisteki Sn⁴⁺ atomlarının bir kısmı Sb⁵⁺ ile yer değiştirir. Böylece iletim elektronları üretilir ve özdirenç azalır [212].

7.3.6. Elektrokimyasal testler

7.3.6.1. Dönüşümlü voltametri testleri

Cr kaplı paslanmaz çelik altlık üzerine farklı RF güçleri ve oksijen kısmi basınçları kullanarak üretilen SnO₂:Sb anot malzemelerin elektrokimyasal özellikleri Ar dolu eldivenli kutu içerisinde CR2016 hücreler formunda üretilerek çalışılmıştır. SnO₂:Sb anot malzemelerin dönüşümlü voltametri Şekil 7.40'da verilmiştir. Dönüşümlü voltametri 0,05 V - 3,0 V arasında 0,1 mV s⁻¹ tarama hızında gerçekleştirilmiştir.



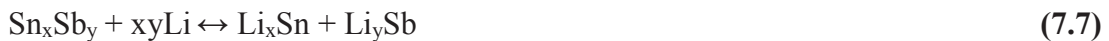
Şekil 7.40. Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak üretilen SnO₂:Sb anot malzemelerin voltaj-akım grafiği

Dönüşümlü voltametri ilk deşarj esnasında 0,88 V civarında güçlü bir redüksiyon piki gösterir. Bu pik Li₂O matrikte Sn-Sb alaşımı, Sn ve Sb metallerinin oluşması ile ilişkilidir (Eşitlik 7.3, 7.4) ve oluşan pik sadece ilk deşarj çevriminde görülür.

Kalay ve antimon oluşumu:



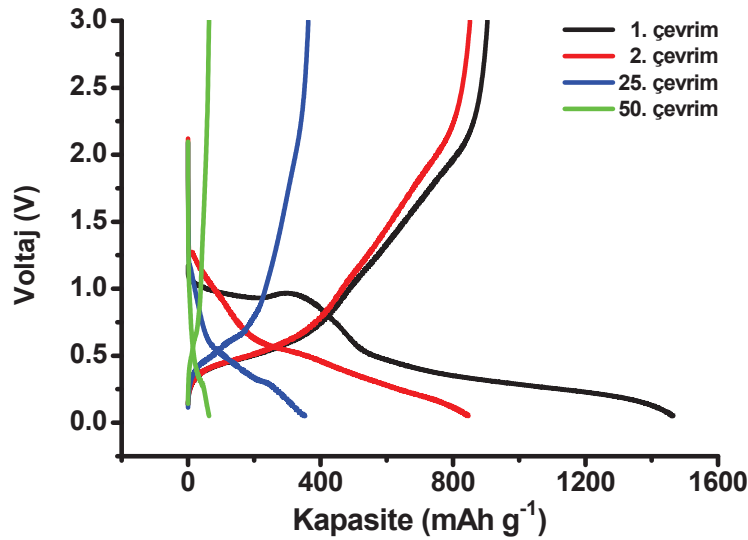
Kalay-antimon alaşım oluşumu:



0,1 V – 0,5 V arasında görülen redüksiyon pikleri Li_xSn ($0 \leq x \leq 4.4$) ve Li_ySb ($0 \leq x \leq 3$) oluşumu ile ilişkilidir [213]. 0,5 V ve 0,59 V’da görülen oksidasyon pikleri Li-Sn ve Li-Sb alaşımlarının bozulması ile ilişkilidir.

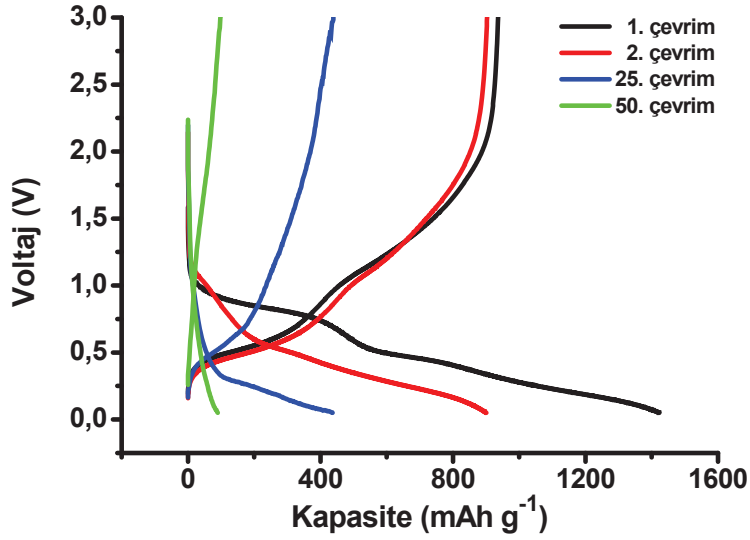
7.3.6.2. Galvanostatik çevrim testleri

Şekil 7.41-7.46’da farklı RF gücü ve oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ anot malzemelerin voltaj-kapasite eğrileri verilmiştir. $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ anot malzemelerin elektrokimyasal testleri 1C sabit akım hızında ve 0,05 V - 3,0 V voltaj aralığında gerçekleştirilmiştir.



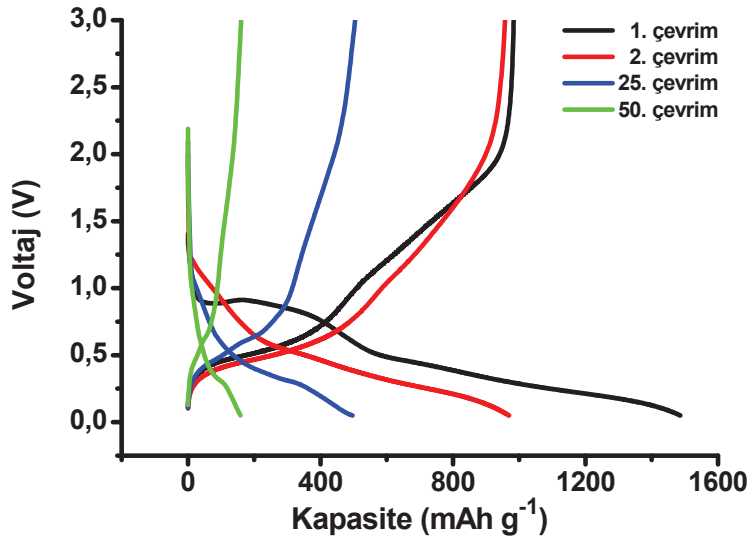
Şekil 7.41. Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak 75 W RF gücü ve % 5 oksijen kısmi basıncında üretilen $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği

75 W RF gücü ve % 5 oksijen kısmi basıncında üretilen $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ anot malzemelerin 0,05 V - 3,0 V voltaj aralığında 50 çevrim gerçekleştirilen galvanostatik voltaj-kapasite eğrisi Şekil 7.41’de verilmiştir. $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ anot malzemenin ilk deşarj kapasitesi 1464 mAh g^{-1} ve kolombik verimlilik % 61’dir. 2. çevrimde pilin deşarj kapasitesi 846 mAh g^{-1} düşmüştür. 50 çevrim sonunda pilin deşarj kapasitesi 50 mAh g^{-1} olmuştur.



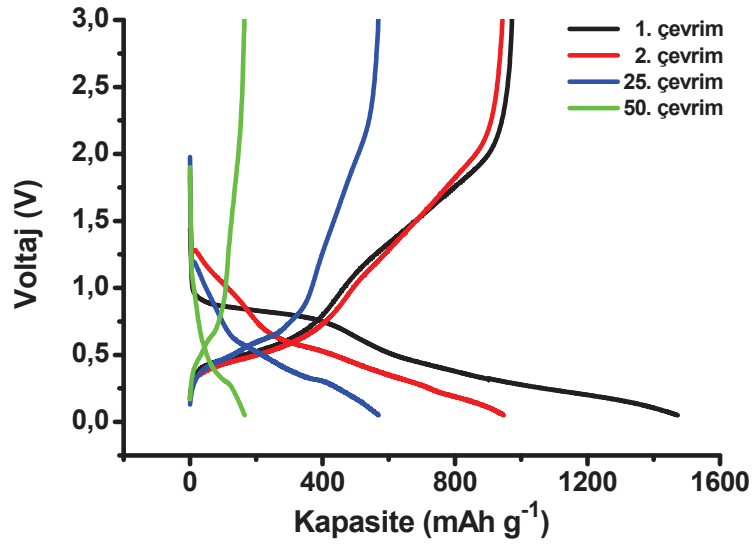
Şekil 7.42. Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak 75 W RF gücü ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO₂:Sb anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği

75 W RF gücü ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO₂:Sb anot malzemelerin 0,05 V - 3,0 V voltaj aralığında 50 çevrim gerçekleştirilen galvanostatik voltaj-kapasite eğrisi Şekil 7.42'de verilmiştir. SnO₂:Sb anot malzemenin ilk deşarj kapasitesi 1423 mAh g⁻¹ ve kolombik verimlilik % 65'dir.



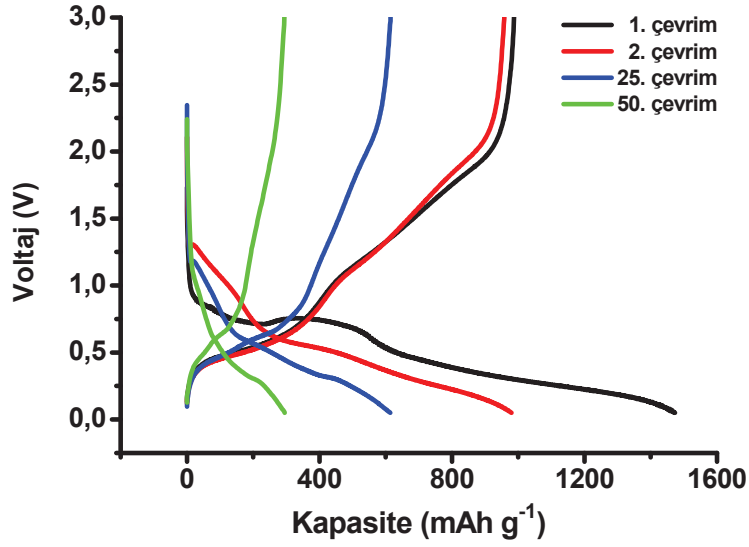
Şekil 7.43. Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak 100 W RF gücü ve % 5 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO₂:Sb anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği

100 W RF gücü ve % 5 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO₂:Sb anot malzemelerin 0,05 V - 3,0 V voltaj aralığında 50 çevrim gerçekleştirilen galvanostatik voltaj-kapasite eğrisi Şekil 7.43'te verilmiştir. SnO₂:Sb anot malzemenin ilk deşarj kapasitesi 1486 mAh g⁻¹ ve kolombik verimlilik % 66'dır.



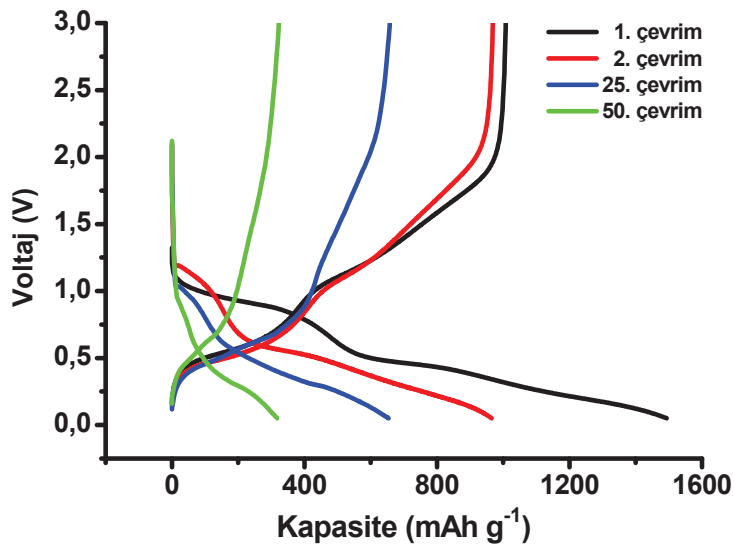
Şekil 7.44. Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak 100 W RF gücü ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO₂:Sb anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği

100 W RF gücü ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO₂:Sb anot malzemelerin 0,05 V - 3,0 V voltaj aralığında 50 çevrim gerçekleştirilen galvanostatik voltaj-kapasite eğrisi Şekil 7.44'te verilmiştir. SnO₂:Sb anot malzemenin ilk deşarj kapasitesi 1472 mAh g⁻¹ ve kolombik verimlilik % 65'dir.



Şekil 7.45. Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak 125 W RF gücü ve % 5 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO₂:Sb anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği

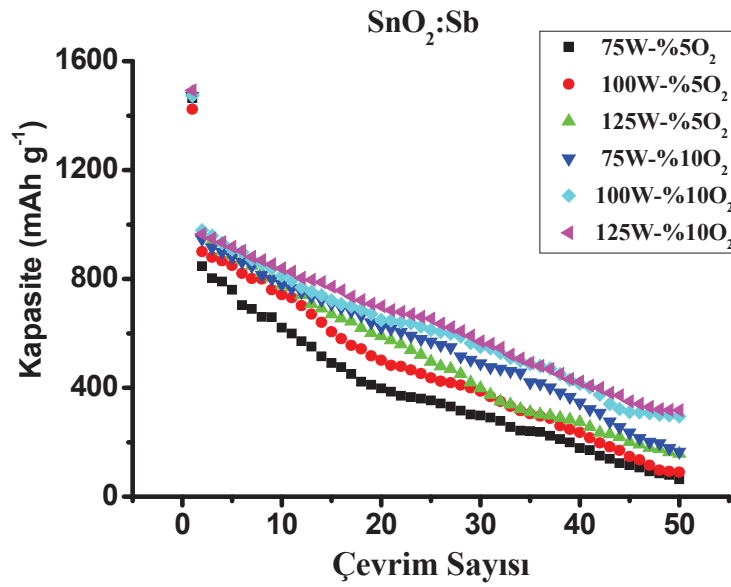
125 W RF gücü ve % 5 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO₂:Sb anot malzemelerin 0,05 V - 3,0 V voltaj aralığında 50 çevrim gerçekleştirilen galvanostatik voltaj-kapasite eğrisi Şekil 7.45'te verilmiştir. SnO₂:Sb anot malzemenin ilk deşarj kapasitesi 1473 mAh g⁻¹ ve kolombik verimlilik % 67'dir.



Şekil 7.46. Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak 125 W RF gücü ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO₂:Sb anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği

125 W RF gücü ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO₂:Sb anot malzemelerin 0,05 V - 3,0 V voltaj aralığında 50 çevrim gerçekleştirilen galvanostatik voltaj-kapasite eğrisi Şekil 7.46'da verilmiştir. SnO₂:Sb anot malzemenin ilk deşarj kapasitesi 1493 mAh g⁻¹ ve kolombik verimlilik % 67'dir.

Farklı parametrelerde üretilmiş SnO₂:Sb anot malzemelerin kapasite-çevrim sayısı karşılaştırmalı olarak Şekil 7.47'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi 30 çevrim sonunda en yüksek kapasite değerine (570 mAh g⁻¹) 125 W ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO₂:Sb anot malzeme sahiptir. 50 çevrim sonundaki kapasite değerlerine bakıldığında 125 W ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO₂:Sb anot malzemelerin kapasitesi 315 mAh g⁻¹'dir. Bu değer aynı şartlarda üretilmiş SnO₂ anot malzeme (55 mAh g⁻¹) ile kıyaslandığında oldukça yüksektir.



Şekil 7.47. Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak farklı RF güçleri ve oksijen kısmi basınçlarında üretilen SnO₂:Sb anot malzemenin karşılaştırmalı kapasite-çevrim sayısı grafiği

Kalay oksit içine antimon ilave edildiğinde tane boyutu azalır ve elektrik iletkenliği artar. Bunun elektrot bütünlüğünü korumak için çok etkili olduğu belirtilmiştir. Elektrotta antimon içeriğinin mevcudiyeti çevrim esnasında iri kristallerin büyümesini engelleyen antimon ilaveli kalay oksit daha iyi çevrim ömrü gösterir [214, 215]. Bin Wang ve arkadaşları da antimon ilavesinin anot malzemelerin elektriksel iletkenliğini

ve mekanik kararlılığını arttırdığının, bununda elektrokimyasal özelliklerin gelişmesine sebep olduğunu belirtmişlerdir [216].

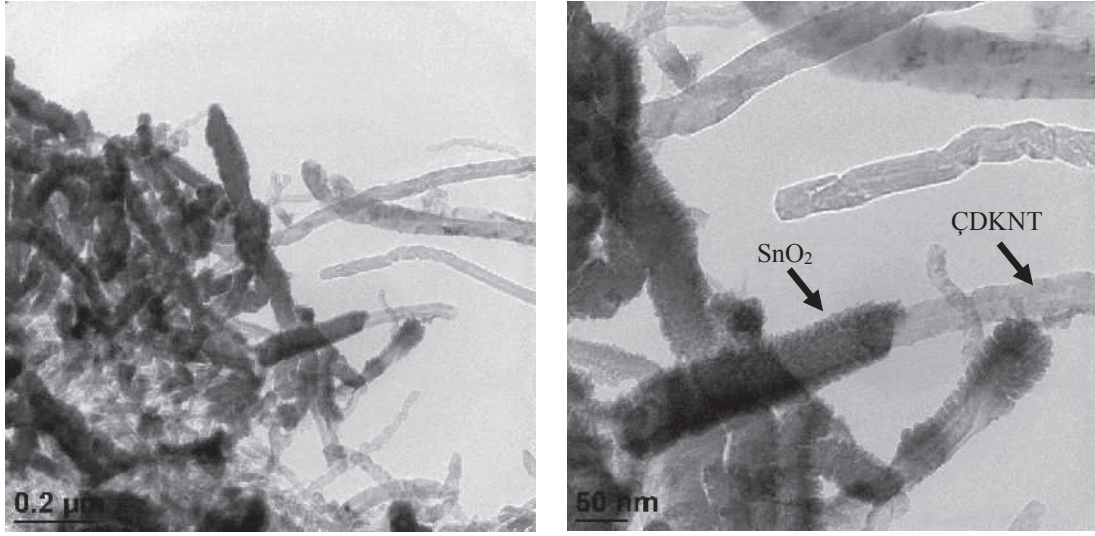
7.4. ÇDKNT-SnO₂ Kompozitlerin Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Testleri

Bu çalışmada SnO₂ kaplamalar 16 mm çapında ve 50 µm kalınlığındaki ÇDKNT kağıt altlıklar üzerine 75 W, 100 W ve 125 W RF gücü kullanılarak saf Ar, % 5 ve % 10 oksijen kısmi basınçları altında gerçekleştirilmiştir. Plazma oluşumunda yüksek safiyetli oksijen (%99,9999) ve argon (%99,9999) gazları kullanılmıştır. Hedef malzeme olarak ise Kurt J. Lesker marka 2 inç çapında ve 0,125 inç kalınlığında yüksek saflıkta SnO₂ (%99,9) kullanılmıştır. Kaplama parametreleri ile ilgili detaylı bilgi Tablo 7.7’de verilmiştir.

Tablo 7.7. ÇDKNT kağıt üzerine SnO₂ film biriktirme parametreleri

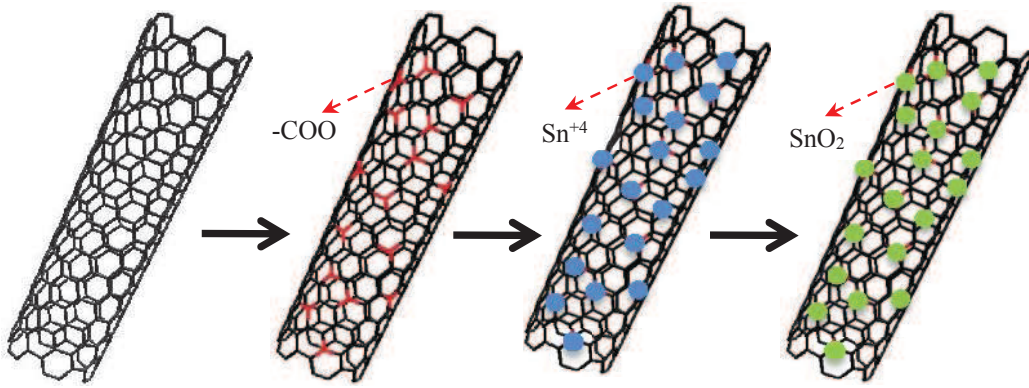
Parametreler	Koşullar (Değer)
Hedef Malzeme	SnO ₂ (% 99,9)
Altlık	ÇDKNT Kağıt
Altlık sıcaklığı	Oda Sıcaklığı
Hedef-Altlık arası mesafe	13,5 cm
RF Gücü	75 W, 100 W ve 125W
Çalışma Basıncı	1 Pa
Oksijen Kısmi Basıncı (%) ((PO ₂ /PAr+PO ₂).100)	Saf Ar, 5 ve 10
Kaplama süresi	10 dakika

7.4.1. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve alan emisyon taramalı elektron mikroskop (FESEM) analizleri



Şekil 7.48. ÇDKNT-SnO₂ kompozitin TEM görüntüleri

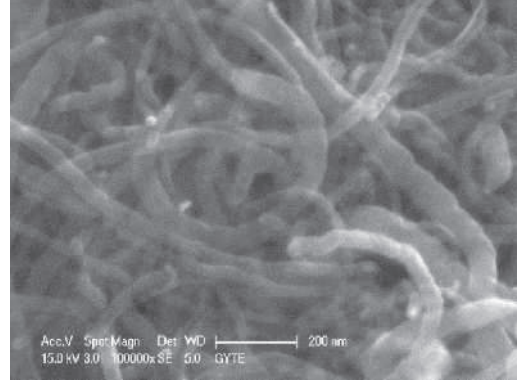
Şekil 7.48’de farklı büyütme ölçeklerinde ÇDKNT-SnO₂ kompozit malzemelerin TEM görüntüleri verilmiştir. ÇDKNT üzerindeki SnO₂ nanotanelerinin dağılımını ve morfolojisi TEM ile incelenmiştir. ÇDKNT’lerin yüzeyindeki SnO₂ katman oldukça küçük tane boyutuna ve düzgün bir yapıya sahiptir. TEM görüntülerinden de açıkça görülmektedir ki SnO₂ nanopartikülleri ÇDKNT üzerinde sürekli ve üniform olarak dağılmışlardır. Zhao ve arkadaşları [217] KNT üzerine kalın SnO₂ kaplamaları çalışmış ve bu çalışmadaki yapılara benzer TEM görüntüleri sunmuşlardır. ÇDKNT’lerin kimyasal fonksiyonelleştirilmesi ÇDKNT’lerin yüzeylerinde karboksil ve hidroksil gibi fonksiyonel grupların oluşmasına sebep olur. Şekil 7.49’da şematik olarak gösterildiği gibi ÇDKNT yüzeylerindeki fonksiyonel gruplar metal iyonları için çekirdeklenme merkezi görevi görür [218, 219].



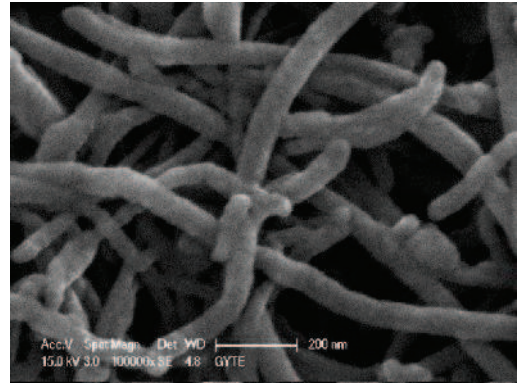
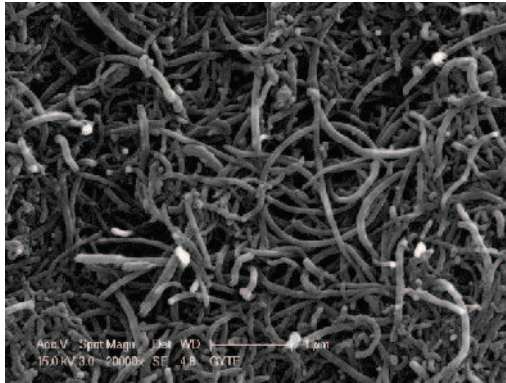
Şekil 7.49. Yüzey fonksiyonelleştirme ve ÇDKNT-SnO₂ kompozitlerin şematik gösterimi

Şekil 7.50’de % 10 oksijen kısmi basıncı ve farklı RF güçleri kullanarak üretilen ÇDKNT-SnO₂ kompozit malzemelerin ve kaplanmamış ÇDKNT kağıdın FESEM görüntüleri verilmiştir. SnO₂, karbon nanotüplerin etrafını üniform olarak sararak core-shell yapısı oluşturmuştur. 75 W RF gücünde biriktirilen SnO₂ miktarı daha az olduğu için artan RF gücü ile biriktirilen SnO₂ miktarı artmakta ve daha kalın core-shell yapısı oluşmaktadır.

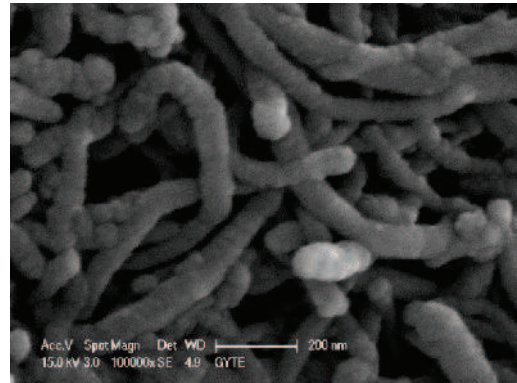
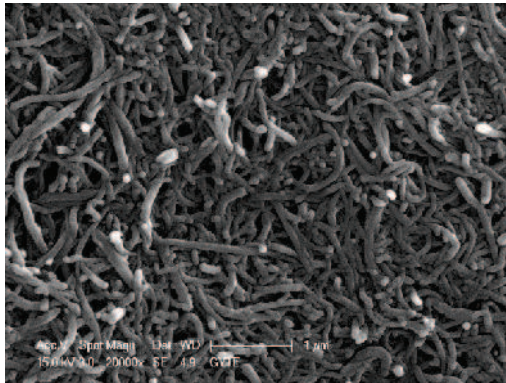
a)



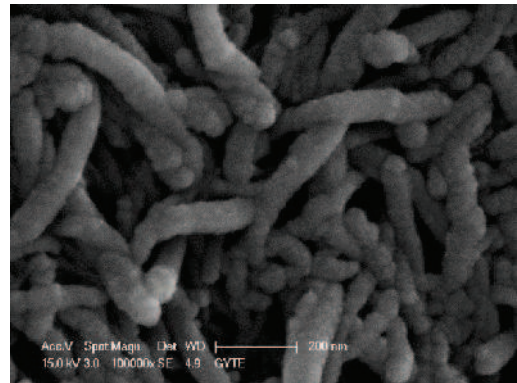
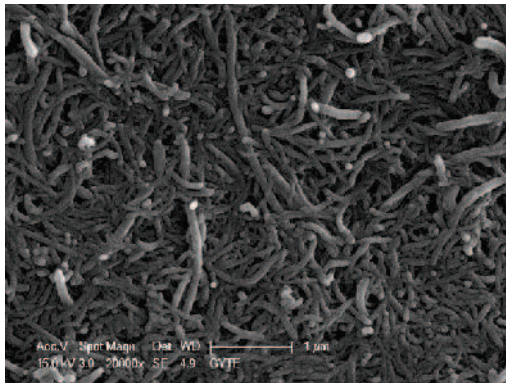
b)



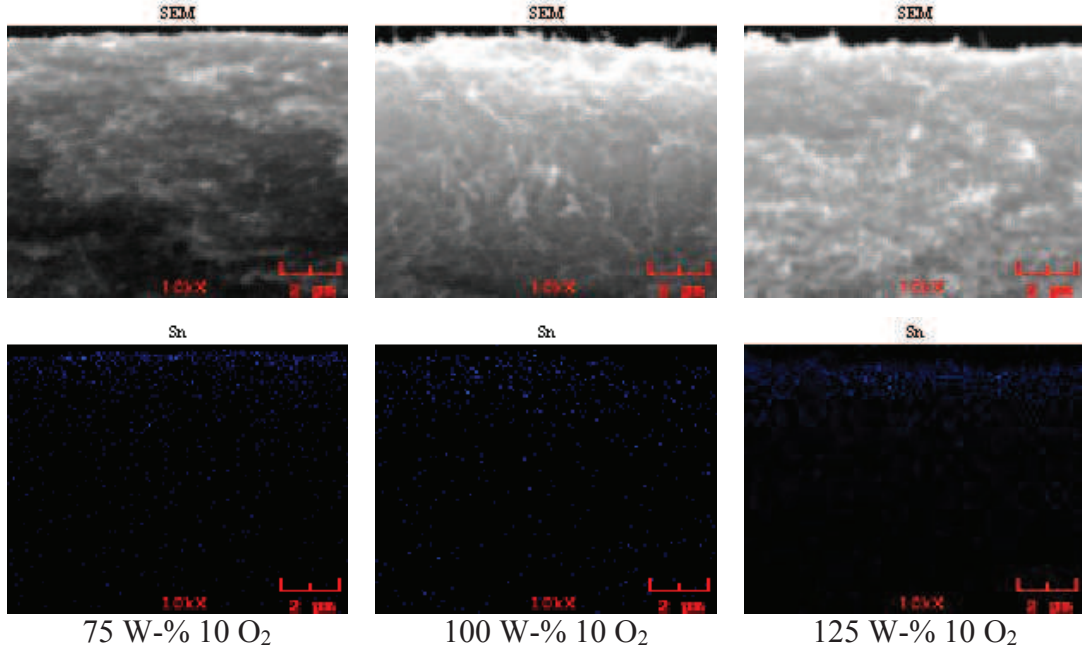
c)



d)



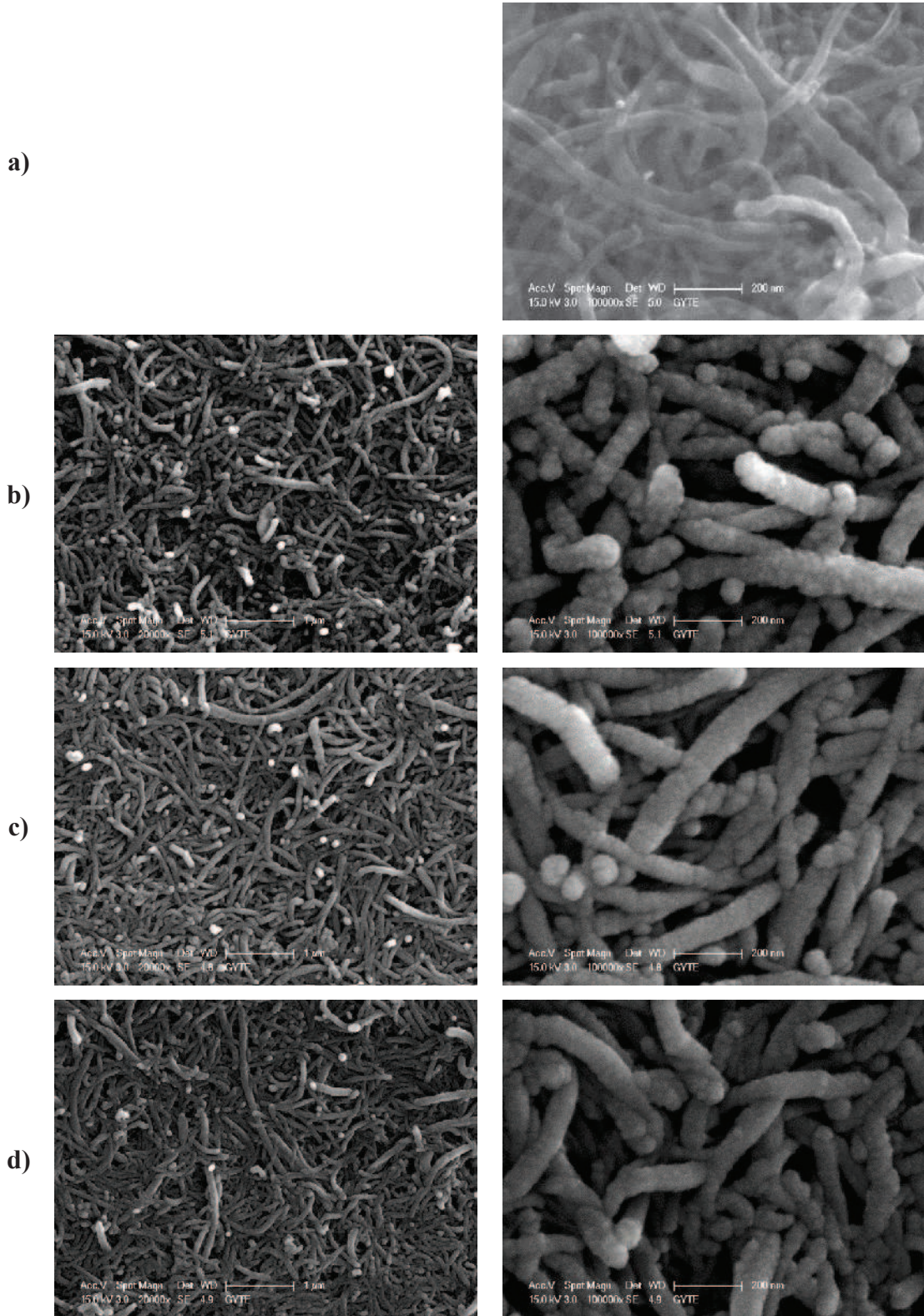
Şekil 7.50. % 10 oksijen kısmi basıncı ve farklı RF güçleri kullanarak üretilen ÇDKNT-SnO₂ kompozit malzemelerin FESEM görüntüleri a) KNT Kağıt, b) (75 W-% 10 O₂), c) (100 W-% 10 O₂) ve d) (125 W-% 10 O₂)



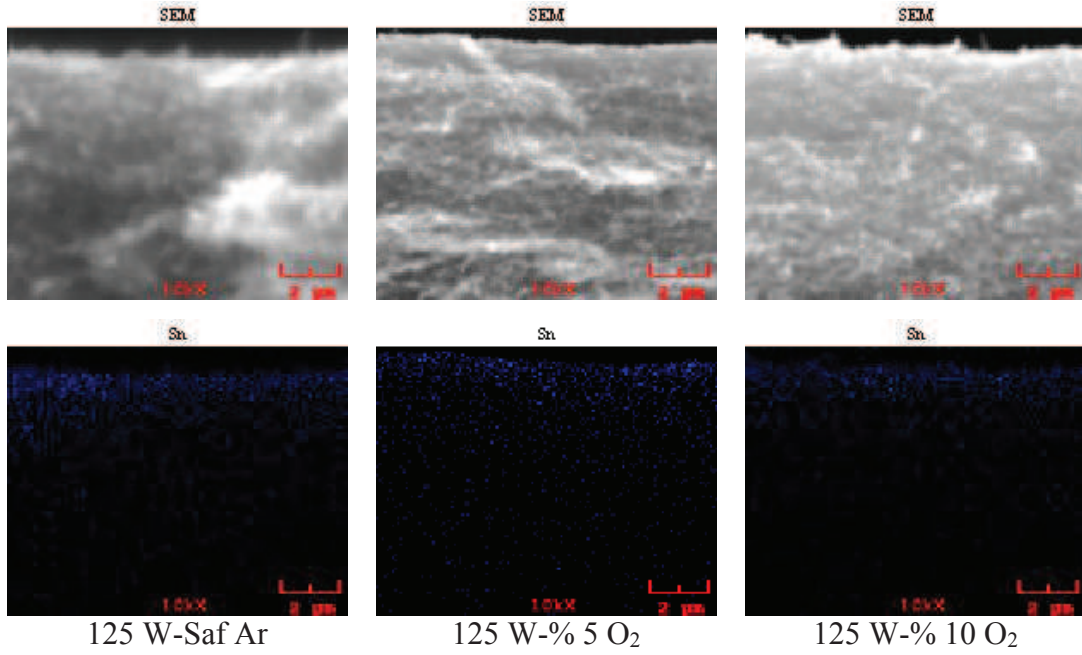
Şekil 7.51. Farklı RF güçleri ve % 10 oksijen kısmi basıncı kullanılarak üretilen ÇDKNT-SnO₂ kompozitlerin kesitleri ve harita görüntüleri

Şekil 7.51’de farklı RF güçleri ve % 10 oksijen kısmi basıncı kullanılarak üretilen ÇDKNT-SnO₂ kompozitlerin kesitlerinin harita görüntüleri verilmiştir. % 10 oksijen kısmi basıncında artan güç ile biriktirilen SnO₂ miktarının arttığı görülmektedir.

Şekil 7.52’de 125 W RF gücü ve farklı oksijen kısmi basınçlarında üretilen ÇDKNT-SnO₂ anot malzemelerin ve kaplanmamış ÇDKNT kağıdın SEM görüntüleri verilmiştir. SnO₂, karbon nanotüplerin etrafını tamamen sararak core-shell yapısı oluşturmuştur. Saf Ar atmosferinde biriktirilen SnO₂ miktarı daha fazla olduğu için artan oksijen kısmi basıncı ile SnO₂ miktarı azalmakta ve daha ince core-shell yapısı oluşmaktadır.



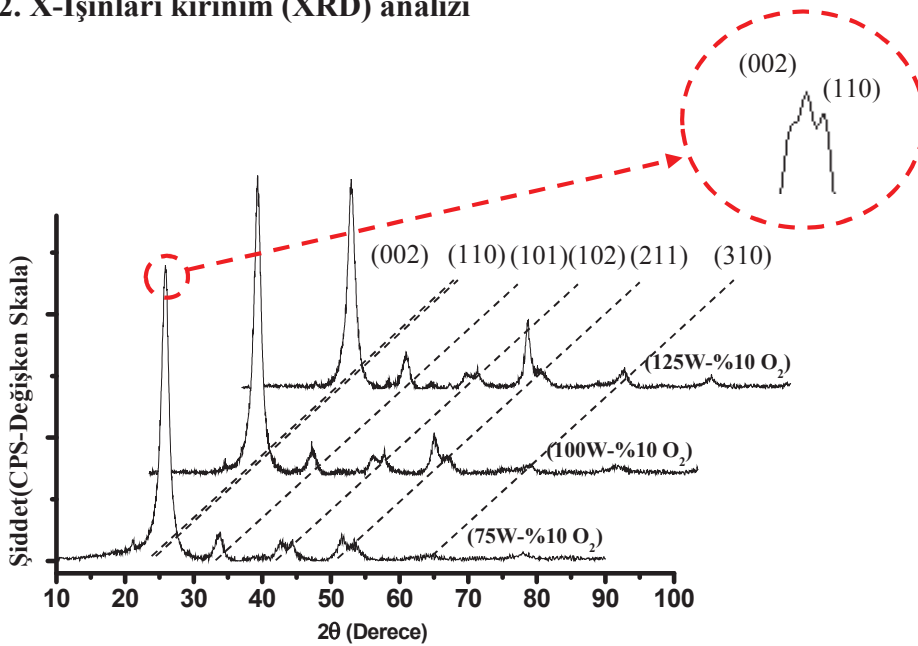
Şekil 7.52. 125 W RF gücü ve farklı oksijen kısmi basınçlarında üretilen ÇDKNT-SnO₂ kompozit malzemelerin FESEM görüntüleri a) ÇDKNT Kağıt, b) (125 W-Saf Ar), c) (125 W-% 5 O₂) ve d) (125 W-%10 O₂)



Şekil 7.53. Farklı oksijen kısmi basınçları ve 125 W RF gücü kullanılarak üretilen ÇDKNT-SnO₂ kompozitlerin kesitleri ve harita görüntüleri

Şekil 7.53'te farklı oksijen kısmi basınçları ve 125 W RF gücü kullanılarak üretilen ÇDKNT-SnO₂ kompozitlerin kesitlerinin harita görüntüleri verilmiştir. 125 W RF gücünde artan oksijen kısmi basıncı ile biriktirilen SnO₂ miktarının azaldığı görülmektedir.

7.4.2. X-Işınları kırınım (XRD) analizi



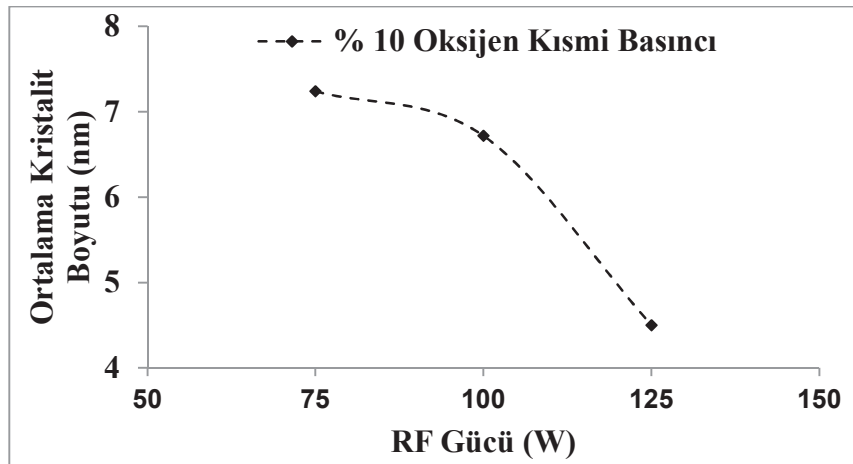
Şekil 7.54. % 10 oksijen kısmi basıncı ve farklı RF güçleri kullanarak üretilen ÇDKNT-SnO₂ kompozit malzemelerin XRD paternleri

% 10 oksijen kısmi basıncında ve farklı RF güçlerinde üretilmiş olan ÇDKNT-SnO₂ kompozit malzemelerin XRD paternleri Şekil 7.54'te verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi 75W RF gücünde üretilen film (110), (101) ve (211) düzlemlerinde pik vermiştir. Görülen pik "Cassiterite" formunda kalay oksittir. Artan RF gücü ile (110), (101) ve (211) düzlemlerine ilaveten (310) düzleminde bir pik gözlenmiştir. Artan RF gücü ile (211) ve (310) düzlemlerindeki piklerin şiddetleri ve keskinliği artmıştır. ÇDKNT için 26° ve 43° civarında (002) ve (102) karakteristik pikleri görülmüştür.

% 10 oksijen kısmi basıncı ve farklı RF güçleri kullanarak üretilen ÇDKNT-SnO₂ kompozit malzemelerin XRD paternlerine uygulanan Harris analizi Tablo 7.8'de sunulmuştur. Farklı RF güçlerinde üretilmiş olan ÇDKNT-SnO₂ kompozit malzemelerin özellikle (211) ve (310) düzlemlerinde şiddetli olarak tercihli yönlendiği görülmektedir.

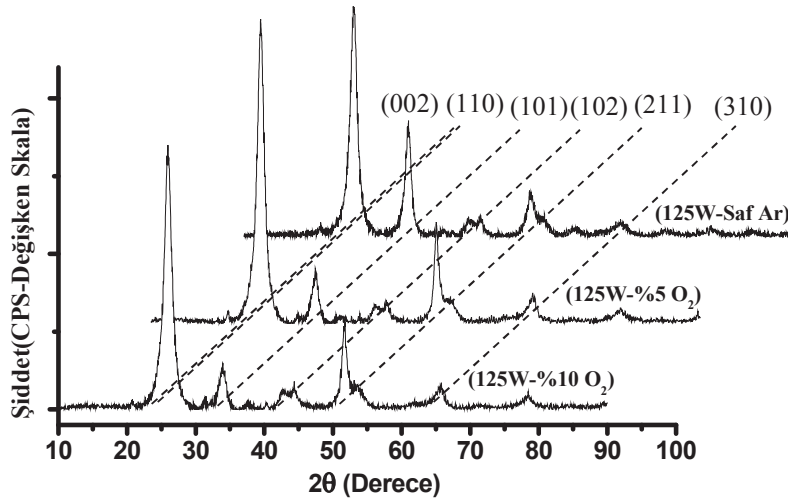
Tablo 7.8. % 10 oksijen kısmi basıncı ve farklı RF güçleri kullanarak üretilen ÇDKNT-SnO₂ kompozit malzemelerin tekstür katsayıları

hkl	Standart	Tekstür Katsayıları		
		% 10 Oksijen Kısmi Basıncı		
		75 W	100 W	125 W
110	100	0,4122	0,5814	0,5021
101	75	0,7962	0,5144	0,7021
211	57	1,6537	1,3972	1,2948
310	11	1,7414	1,7654	1,9246



Şekil 7.55. ÇDKNT-SnO₂ filmlerin % 10 oksijen kısmi basıncında farklı RF güçlerine bağlı olarak ortalama kristalit boyutu değişimi

Şekil 7.55'te % 10 oksijen kısmi basıncında ve farklı RF güçlerinde üretilen ÇDKNT-SnO₂ kompozit malzemelerin ortalama kristalit boyutuna gösterilmiştir. Görüldüğü gibi artan RF gücüne bağlı olarak ortalama kristalit boyutu azalmıştır. Sıçratılan partiküllerin bombardımanı sebebi ile yüzey hasarı artar ve film stokiyoimetriden sapar. Artan sıçratma gücü ile partiküllerin kinetik enerjisi artar, böylece daha yüksek sıçratma gücü yüksek enerjili partiküller ile latis hasarını arttırabilir ve kristalit boyutu azalır. Daha yüksek sıçratma güçlerinde oksijen eksilirken kristalografik hatalı daha az homojen filmlerin büyümesine yol açar ve kristalit boyutu azalır [220]. Banerjee ve arkadaşları [221] yapmış oldukları çalışmada artan RF gücü ile tane boyutunun azaldığını belirtmişlerdir. Benzer şekilde Kim ve arkadaşları [222] yapmış oldukları çalışmada RF gücünü 40 W'dan 100 W'a çıkardıklarında tane boyutunun azaldığını belirtmişlerdir.



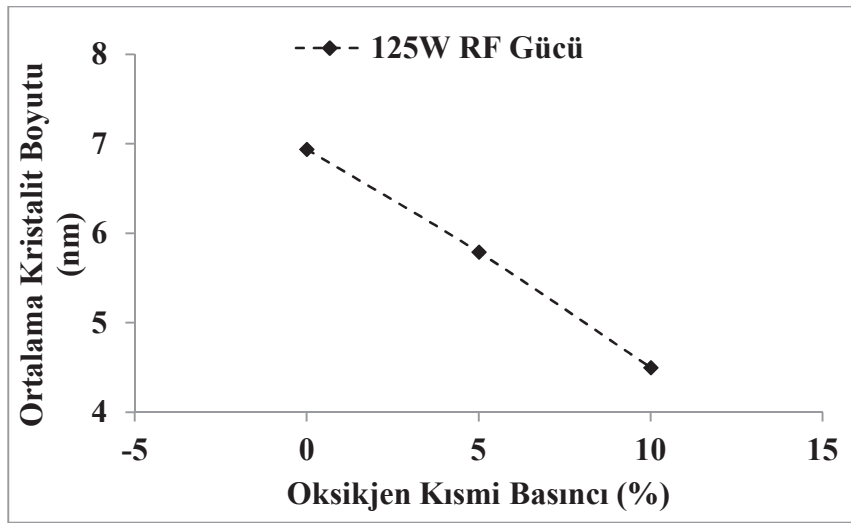
Şekil 7.56. 125 W RF gücü ve farklı oksijen kısmi basınçlarında üretilen ÇDKNT-SnO₂ kompozit malzemelerin XRD paternleri

125 W RF gücünde ve farklı oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan ÇDKNT-SnO₂ kompozit malzemelerin XRD paternleri Şekil 7.56'da verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi saf Ar atmosferinde üretilen film (110), (101), (211) ve (310) düzlemlerinde pik vermiştir. Görülen pikler "Cassiterite" formunda kalay oksittir. Artan oksijen kısmi basıncı ile (101) düzlemindeki pik şiddeti azalırken (211) ve (310) düzlemindeki piklerin şiddeti artmıştır.

Tablo 7.9. 125 W RF gücü ve farklı oksijen kısmi basınçlarında üretilen ÇDKNT-SnO₂ kompozit malzemelerin tekstür katsayıları

hkl	Standart	Tekstür Katsayıları (%) (PO ₂ /PAr+PO ₂).100		
		Saf Ar	%5	%10
110	100	0,5762	0,4938	0,4393
101	75	1,5832	0,7475	0,8463
211	57	1,3745	1,2183	1,1392
310	11	0,4637	1,4901	1,6182

125 W RF gücü ve farklı oksijen kısmi basınçlarında üretilen ÇDKNT-SnO₂ kompozit malzemelerin XRD paternlerine uygulanan Harris analizi Tablo 7.9’da sunulmuştur. Tablo 7.9’da görüldüğü gibi 125 W RF gücünde ve saf Ar atmosferinde üretilmiş olan ÇDKNT-SnO₂ kompozit malzemelerin özellikle (101) ve (211) düzlemlerinde şiddetli olarak tercihli yönlendiği görülmektedir. 125 W RF gücünde ve % 5-10 oksijen kısmi basıncında üretilmiş olan ÇDKNT-SnO₂ kompozit malzemelerin özellikle (211) ve (310) düzlemlerinde şiddetli olarak tercihli yönlendiği görülmektedir.



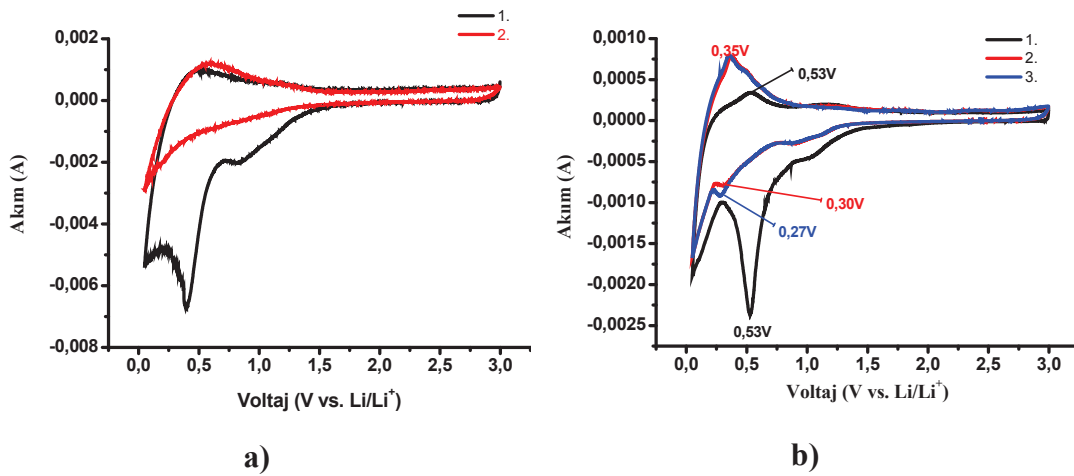
Şekil 7.57. ÇDKNT-SnO₂ filmlerin 125 W RF gücü ve farklı oksijen kısmi basınçlarına bağlı olarak ortalama tane boyutu değişimi

Şekil 7.57’de 125 W RF gücünde ve farklı oksijen kısmi basınçlarında üretilen ÇDKNT-SnO₂ kompozit malzemelerin ortalama kristalit boyutu gösterilmiştir. Görüldüğü gibi artan oksijen kısmi basıncına bağlı olarak ortalama kristalit boyutu azalmıştır.

7.4.3. Elektrokimyasal testler

7.4.3.1. Dönüşümlü voltametri testleri

ÇDKNT-SnO₂ kompozit anot malzemelerin elektrokimyasal özellikleri Ar dolu eldivenli kutu içerisinde CR2016 hücreler formunda üretilerek çalışılmıştır. ÇDKNT ve ÇDKNT-SnO₂ kompozit anot malzemelerin dönüşümlü voltametri Şekil 7.58’de verilmiştir. Dönüşümlü voltametri 0,05 V - 3,0 V arasında 0,1 mV s⁻¹ tarama hızında gerçekleştirilmiştir.



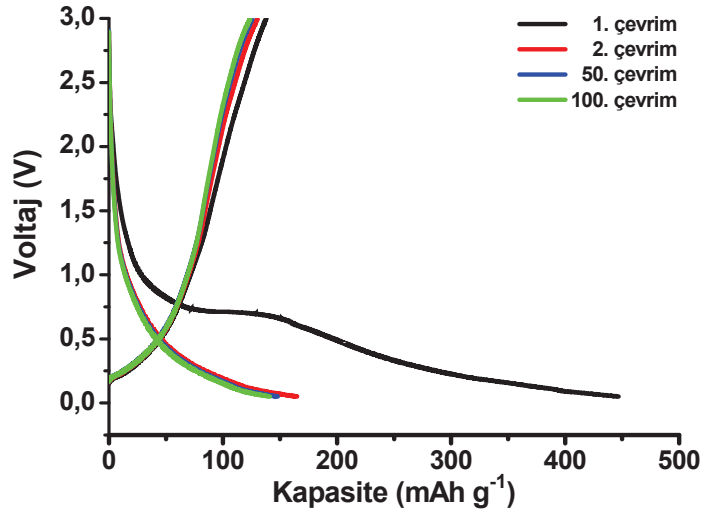
Şekil 7.58. a) ÇDKNT ve b) ÇDKNT-SnO₂ kompozit anot malzemelerin dönüşümlü voltametri

ÇDKNT anodun dönüşümlü voltametri Şekil 7.58a’da verilmiştir. 0,3 V ve 0,8 V civarında görülen pikler ÇDKNT yüzeyinde pasivasyon film tabakasının veya SEI tabakasının oluşumu ile ilişkili olabilir [223].

ÇDKNT-SnO₂ kompozit anot malzemenin dönüşümlü voltametri Şekil 7.58b’de verilmiştir. İlk deşarj sırasında 0,53 V’da görülen pik katı elektrolit arayüzeyi (SEI) katmanı ve kalay oluşmasından kaynaklanmaktadır (Eşitlik 7.1). Bu pik sonraki reaksiyonlarda görülmez. Bunun anlamı reaksiyonun tersinir olmadığıdır [224-226]. 0,25 V ve 0,30 V’daki katodik pikler ile 0,27 V ve 0,35V’daki anodik pikler lityum ile kalayın alaşımlanması ve alaşımın bozulması ile ilişkilidir (Eşitlik 7.2).

7.4.3.2. Galvanostatik çevrim testleri

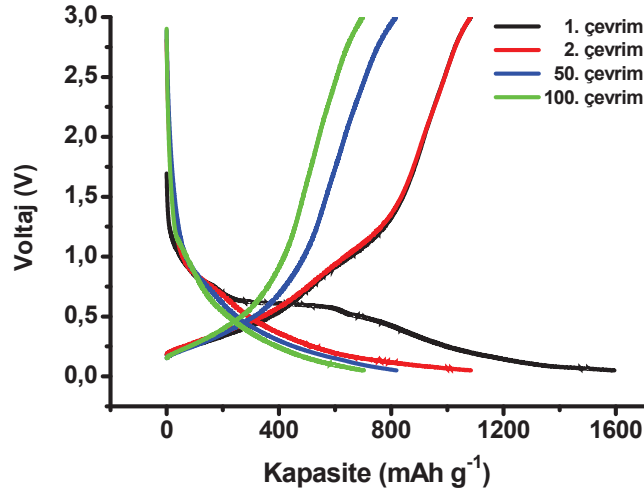
Şekil 7.59'da ÇDKNT anot malzemenin 1C sabit akım hızında ve 0,05 V - 3,0 V aralığında gerçekleştirilmiş galvanostatik çevrim testi verilmiştir.



Şekil 7.59. ÇDKNT anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği

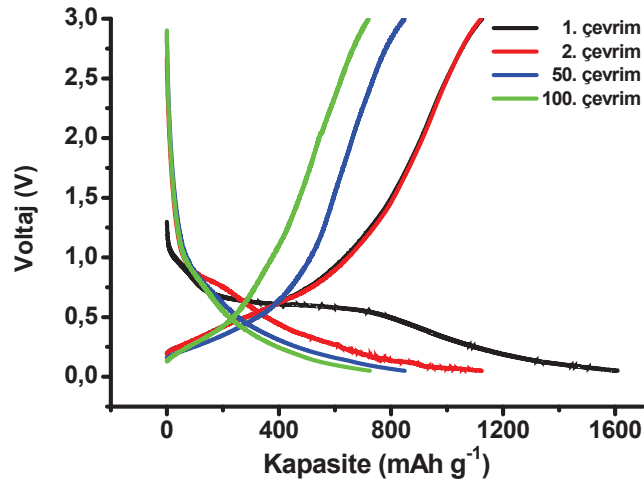
ÇDKNT anot malzemenin ilk deşarj kapasitesi 447 mAh g^{-1} 'dir. ÇDKNT anot malzeme 100 çevrim sonrasında 141 mAh g^{-1} sabit kapasite değeri vermiştir.

Şekil 7.60-7.64'de farklı RF gücü ve oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş ÇDKNT-SnO₂ anot malzemelerin voltaj-kapasite eğrileri verilmiştir. ÇDKNT-SnO₂ anot malzemelerin elektrokimyasal testleri 1C sabit akım hızında ve 0,05 V - 3,0 V voltaj aralığında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 7.60. ÇDKNT-SnO₂ kompozit anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği (75 W RF gücü ve % 10 oksijen kısmi basıncı)

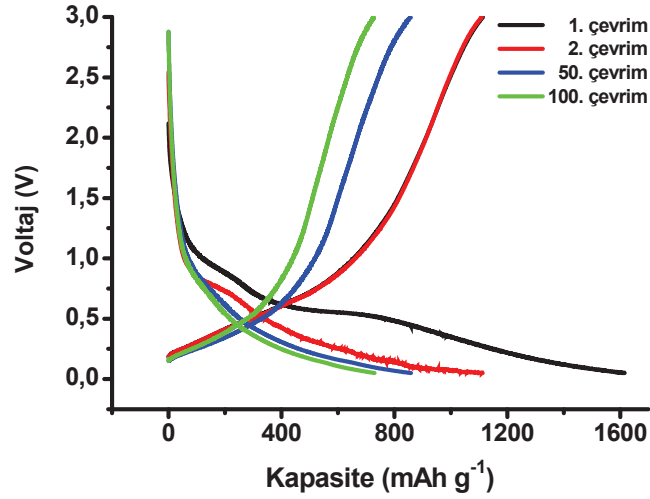
75 W RF gücü ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen ÇDKNT-SnO₂ kompozit anot malzemenin 100 çevrim gerçekleştirilen galvanostatik voltaj-kapasite eğrisi Şekil 7.60'da verilmiştir. ÇDKNT-SnO₂ kompozit anot malzemenin ilk deşarj kapasitesi 1595 mAh g⁻¹ ve kolombik verimlilik % 68'dir. Yüksek deşarj ve düşük kolombik verimliliğin sebebi katı elektrolit arayüzeyinin (SEI) oluşmasına bağlanmaktadır. Sonuç olarak 2. çevrimde pilin deşarj kapasitesi 1113 mAh g⁻¹'a düşmüştür.



Şekil 7.61. ÇDKNT-SnO₂ kompozit anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği (100 W RF gücü ve % 10 oksijen kısmi basıncı)

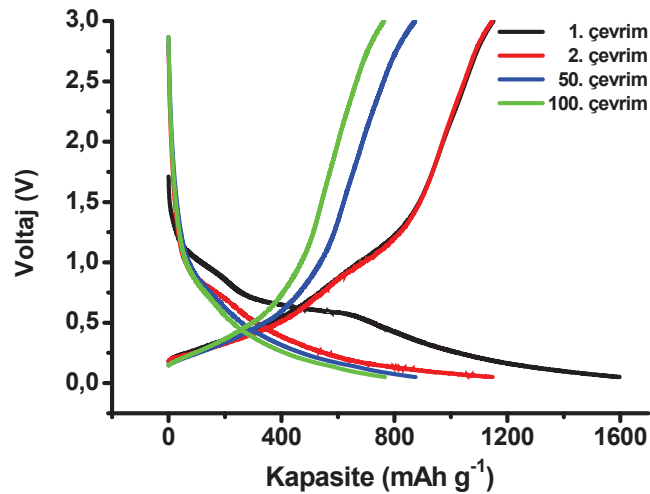
100 W RF gücü ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen ÇDKNT-SnO₂ kompozit anot malzemenin 100 çevrim gerçekleştirilen galvanostatik voltaj-kapasite eğrisi Şekil

7.61’de verilmiştir. ÇDKNT-SnO₂ kompozit anot malzemenin ilk deşarj kapasitesi 1609 mAh g⁻¹ ve kolombik verimlilik %70’dir.



Şekil 7.62. ÇDKNT-SnO₂ kompozit anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği (125 W RF gücü ve saf Ar)

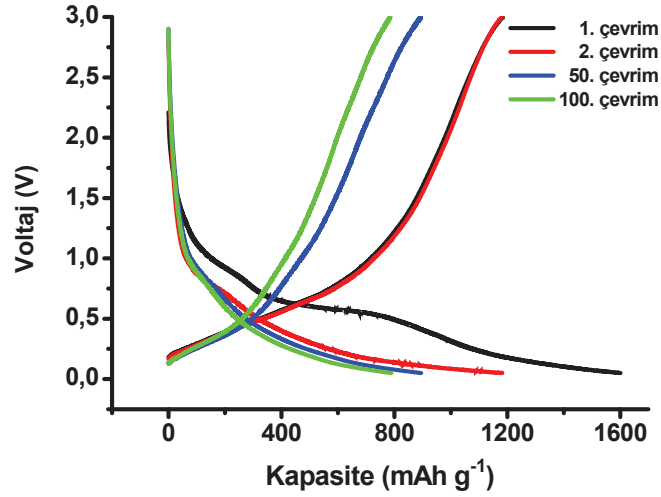
125 W RF gücü ve saf Ar atmosferinde üretilen ÇDKNT-SnO₂ kompozit anot malzemenin 100 çevrim gerçekleştirilen galvanostatik voltaj-kapasite eğrisi Şekil 7.62’de verilmiştir. ÇDKNT-SnO₂ kompozit anot malzemenin ilk deşarj kapasitesi 1615 mAh g⁻¹ ve kolombik verimlilik % 69’dur.



Şekil 7.63. ÇDKNT-SnO₂ kompozit anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği (125 W RF gücü ve % 5 oksijen kısmi basıncı)

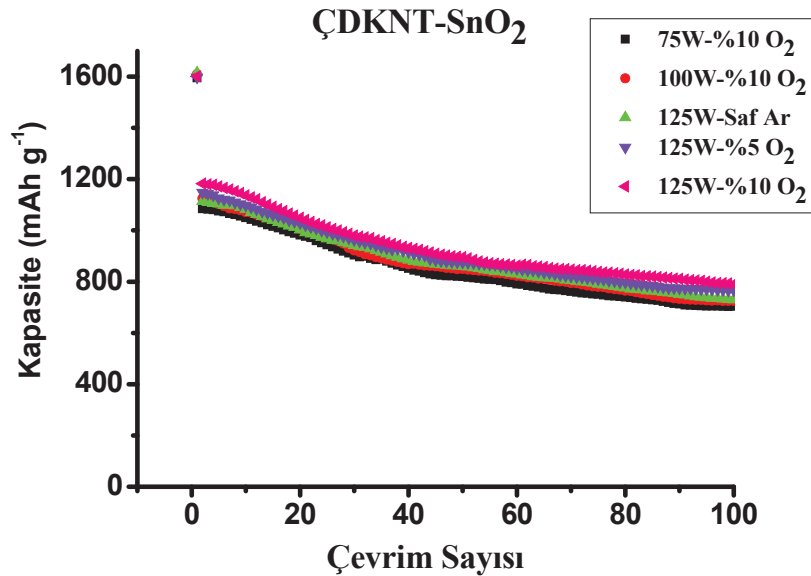
125 W RF gücü ve % 5 oksijen kısmi basıncında üretilen ÇDKNT-SnO₂ kompozit anot malzemenin 100 çevrim gerçekleştirilen galvanostatik voltaj-kapasite eğrisi Şekil

7.63'te verilmiştir. ÇDKNT-SnO₂ kompozit anot malzemenin ilk deşarj kapasitesi 1598 mAh g⁻¹ ve kolombik verimlilik % 72'dir.



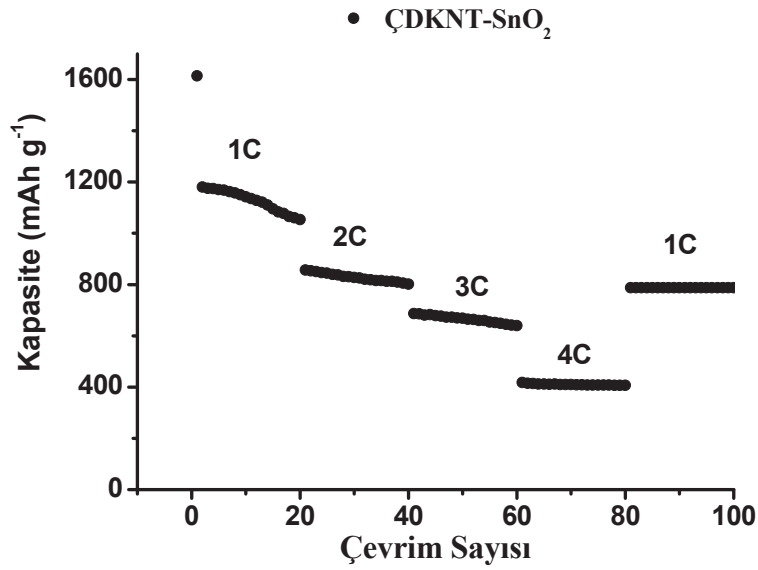
Şekil 7.64. ÇDKNT-SnO₂ kompozit anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği (125 W RF gücü ve % 10 oksijen kısmi basıncı)

125 W RF gücü ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen ÇDKNT-SnO₂ kompozit anot malzemenin 100 çevrim gerçekleştirilen galvanostatik voltaj-kapasite eğrisi Şekil 7.64'te verilmiştir. ÇDKNT-SnO₂ kompozit anot malzemenin ilk deşarj kapasitesi 1601 mAh g⁻¹ ve kolombik verimlilik %74'dür.



Şekil 7.65. Farklı RF güçleri ve oksijen kısmi basınçlarında üretilen ÇDKNT-SnO₂ kompozit anot malzemelerin karşılaştırmalı kapasite-çevrim sayısı grafiği

Farklı parametrelerde üretilmiş ÇDKNT-SnO₂ kompozit anot malzemelerin kapasite-çevrim sayısı karşılaştırmalı olarak Şekil 7.65'te verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi 100 çevrim sonunda en yüksek kapasite değerine (790 mAh g⁻¹) 125 W ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen ÇDKNT-SnO₂ kompozit anot malzeme sahiptir. 100 çevrim sonundaki kapasite değerine bakıldığında üretilen ÇDKNT-SnO₂ kompozit anot malzemelerin kapasite kaybının % 51 olduğu görülmektedir.



Şekil 7.66. 125 W RF gücü ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen ÇDKNT-SnO₂ kompozit anodun hız kabiliyeti

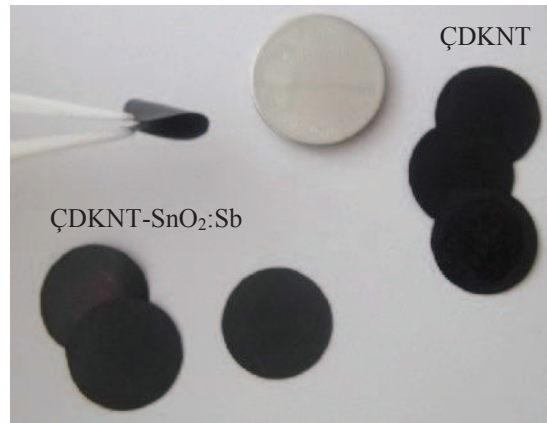
125 W RF gücü ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen ÇDKNT-SnO₂ kompozit anodun 1C hızından 4C hıza kadar farklı hızlardaki deşarj kapasitesi Şekil 7.66'da verilmiştir. 4C gibi yüksek bir hızda bile pil 407 mAh g⁻¹ kararlı kapasite göstermiştir. Hız 4C'den 1C hıza düşürüldüğünde pil 787 mAh g⁻¹ kararlı kapasite göstermiştir. 1C hızından 4C hıza çıkıldığında pil kapasitesi hızla düşerken, 1C hıza dönüldüğünde pil, olması gereken kapasite değerine ulaşmaktadır. Bu pilin yüksek hızlarda bile şarj/deşarj edilebildiğini göstermektedir. Literatürde SnO₂ nanoyapıları [227] ve SnO₂-KNT [228] yapıları için yüksek hız kabiliyeti testleri rapor edilmiştir.

7.5. ÇDKNT-SnO₂:Sb Kompozitlerin Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Testleri

Bu çalışmada SnO₂:Sb kaplamalar 16 mm çapında ve 50 µm kalınlığındaki ÇDKNT kağıt altlıklar üzerine 75 W, 100 W ve 125 W RF gücü kullanılarak % 5 ve % 10 oksijen kısmi basınçları altında gerçekleştirilmiştir (Şekil 7.67). Plazma oluşumunda yüksek safiyetli oksijen (%99,9999) ve argon (%99,9999) gazları kullanılmıştır. Hedef malzeme olarak ise Kurt J. Lesker marka 2 inç çapında ve 0,125 inç kalınlığında yüksek saflıkta SnO₂:Sb (SnO₂: % 90, Sb: % 10) kullanılmıştır. Kaplama parametreleri ile ilgili detaylı bilgi Tablo 7.10'da verilmiştir.

Tablo 7.10. ÇDKNT kağıt üzerine SnO₂:Sb film biriktirme parametreleri

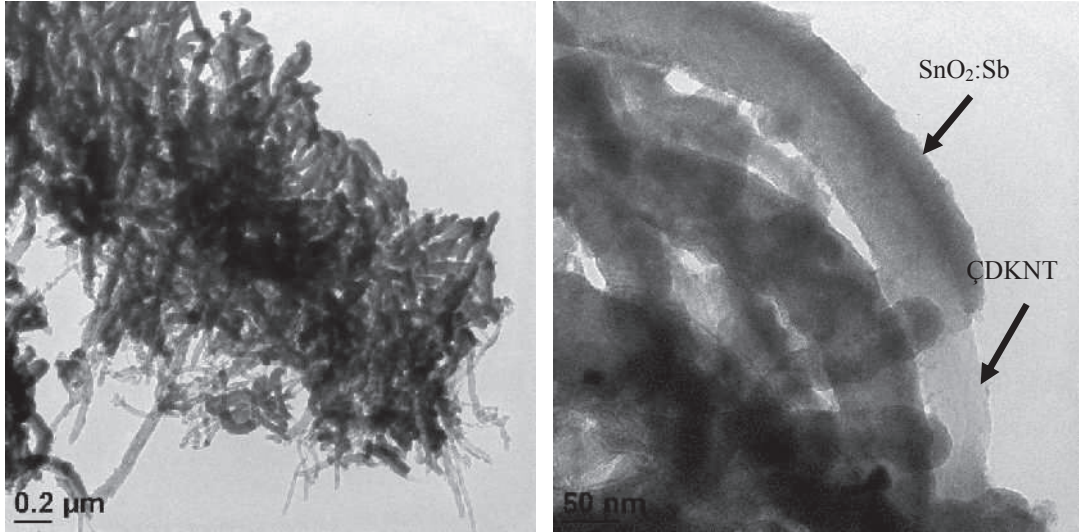
Parametreler	Koşullar (Değer)
Hedef Malzeme	SnO ₂ :Sb (% 90:10)
Altlık	ÇDKNT kağıt
Altlık sıcaklığı	Oda Sıcaklığı
Hedef-Altlık arası mesafe	13,5 cm
RF Gücü	75 W, 100 W ve 125W
Çalışma Basıncı	1 Pa
Oksijen Kısmi Basıncı (%) ((PO ₂ /PAr+PO ₂).100)	5 ve 10
Kaplama süresi	10 dk



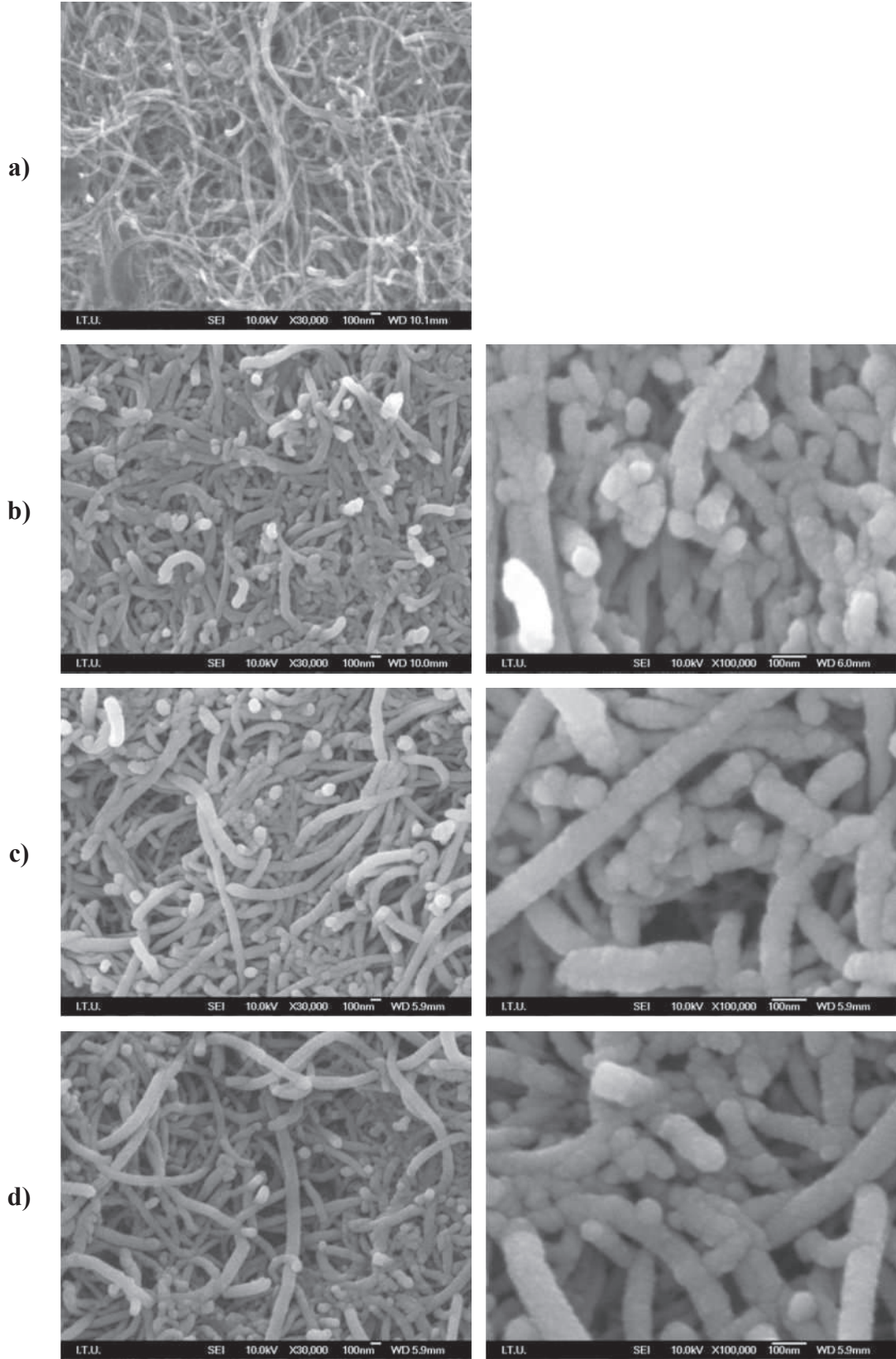
Şekil 7.67. ÇDKNT anot ve ÇDKNT-SnO₂:Sb kompozit anot malzemeler

7.5.1. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve alan emisyon taramalı elektron mikroskop (FESEM) analizleri

Şekil 7.68’de farklı büyütmelerde ÇDKNT-SnO₂:Sb kompozit malzemelerin TEM görüntüleri verilmiştir. ÇDKNT üzerindeki SnO₂:Sb nanotanelerinin dağılımını ve morfolojisi TEM ile incelenmiştir. ÇDKNT’lerin yüzeyindeki SnO₂:Sb katman oldukça küçük tane boyutuna ve düzgün bir yapıya sahiptir. TEM görüntülerinden de açıkça görülmektedir ki SnO₂:Sb nanopartikülleri ÇDKNT üzerinde sürekli ve üniform olarak dağılmışlardır.

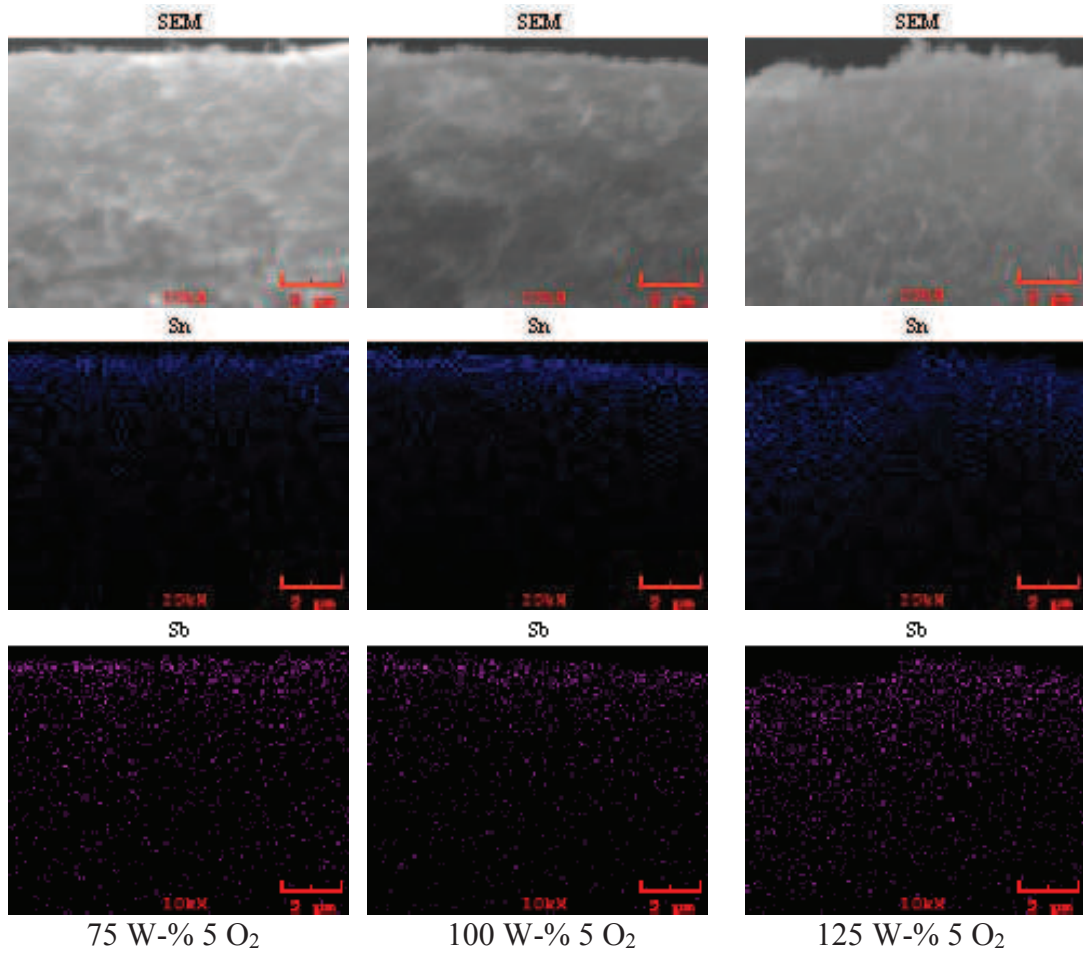


Şekil 7.68. ÇDKNT-SnO₂:Sb kompozitin TEM görüntüleri



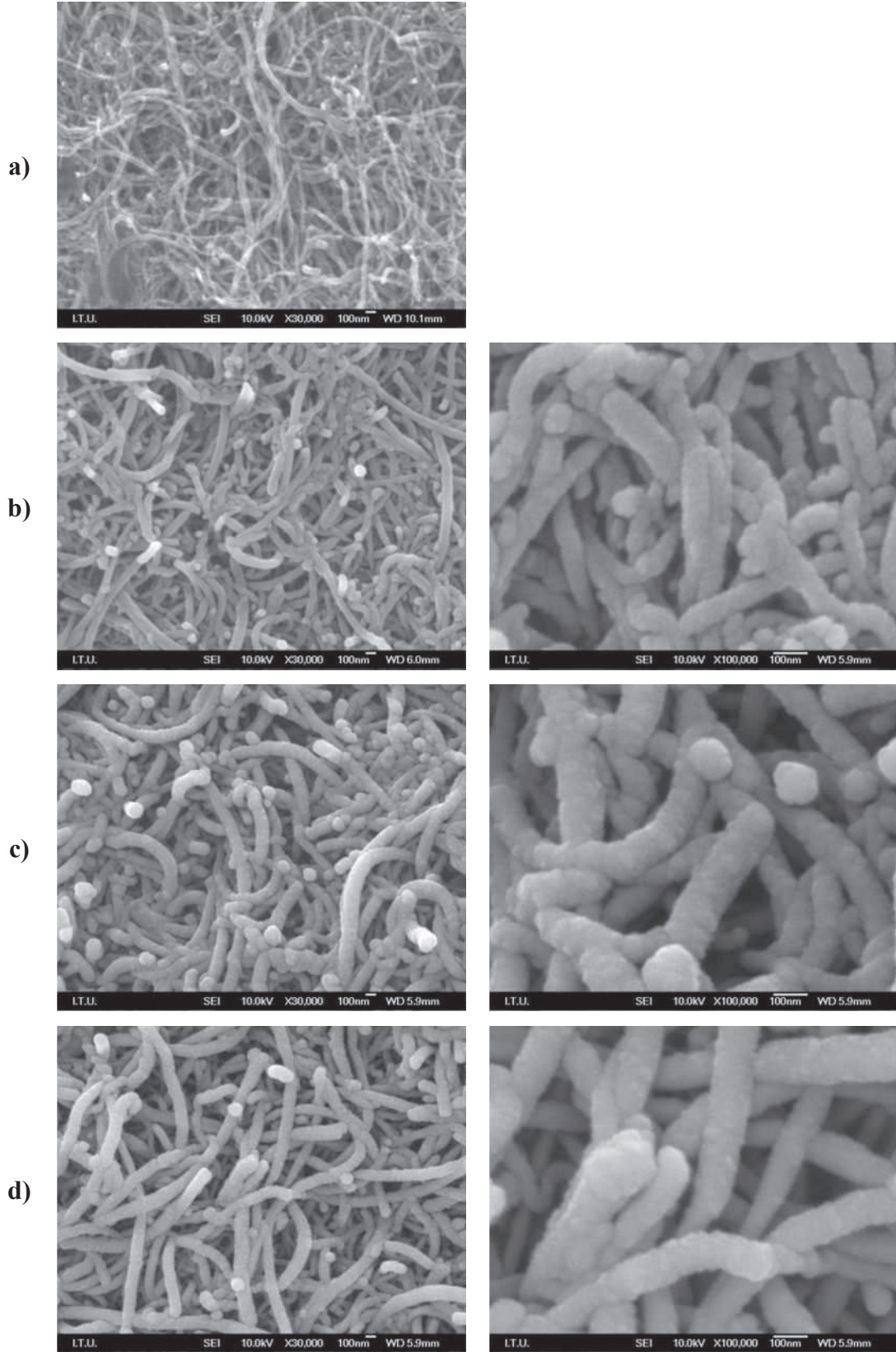
Şekil 7.69. Farklı RF güçlerinde ve % 5 oksijen kısmi basıncında üretilen ÇDKNT-SnO₂:Sb anot malzemelerin FESEM görüntüleri, ÇDKNT Kağıt, b) (75 W-% 5 O₂), c) (100 W-% 5 O₂), d) (125 W-% 5 O₂)

Şekil 7.69'da % 5 oksijen kısmi basıncı ve farklı RF güçleri kullanarak üretilen ÇDKNT-SnO₂:Sb kompozit malzemelerin ve kaplanmamış ÇDKNT kağıdın FESEM görüntüleri verilmiştir. SnO₂:Sb, karbon nanotüplerin etrafını üniform olarak core-shell yapısı oluşturmuştur. 75 W RF gücünde biriktirilen SnO₂:Sb miktarı daha az olduğu için artan RF gücü ile biriktirilen SnO₂:Sb miktarı artmakta ve daha kalın core-shell yapısı oluşmaktadır.



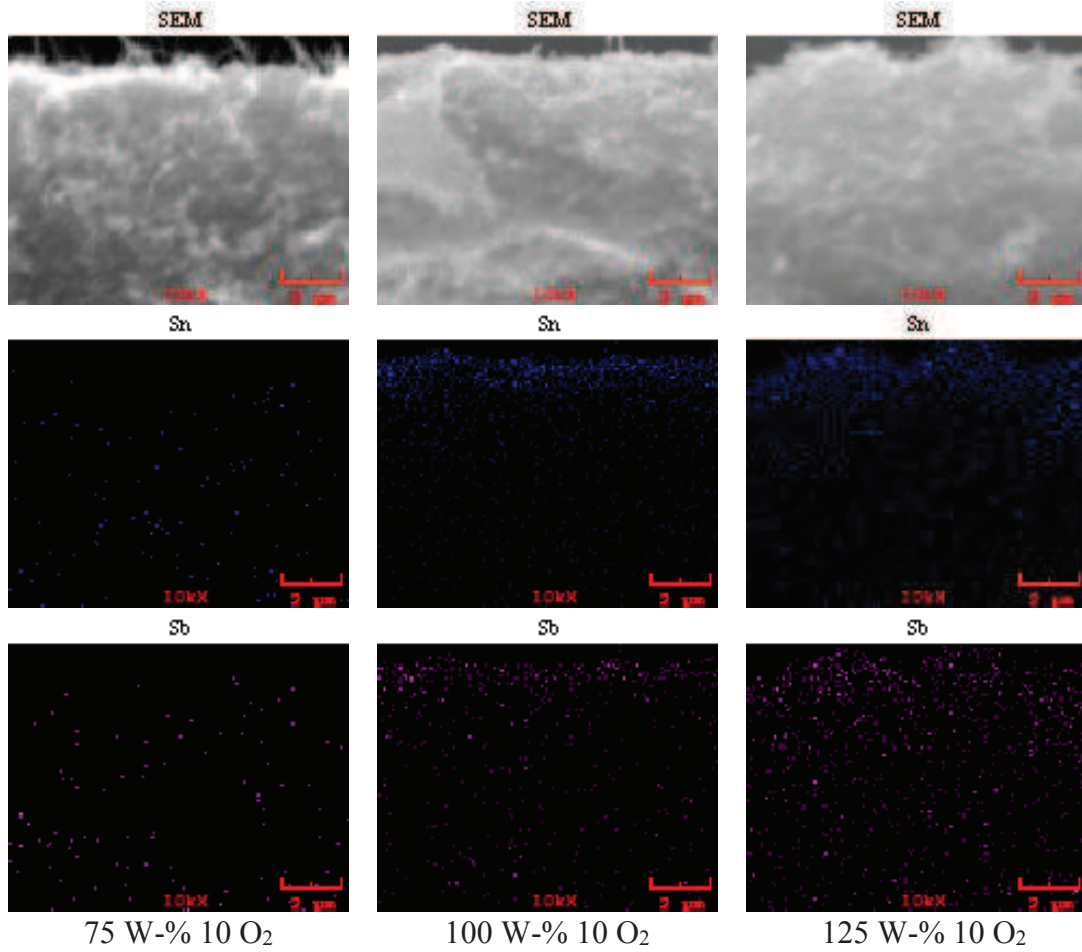
Şekil 7.70. Farklı RF güçleri ve % 5 oksijen kısmi basıncı kullanılarak üretilen ÇDKNT-SnO₂:Sb kompozitlerin kesitleri ve harita görüntüleri

Şekil 7.70'de farklı RF güçleri ve % 5 oksijen kısmi basıncı kullanılarak üretilen KNT-SnO₂:Sb kompozitlerin kesitlerinin harita görüntüleri verilmiştir. % 5 oksijen kısmi basıncında artan güç ile biriktirilen SnO₂:Sb miktarının arttığı görülmektedir.



Şekil 7.71. Farklı RF güçlerinde ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen ÇDKNT-SnO₂:Sb anot malzemelerin FESEM görüntüleri a) ÇDKNT Kağıt, b) (75 W-% 10 O₂), c) (100 W-% 10 O₂), d) (125 W-% 10 O₂)

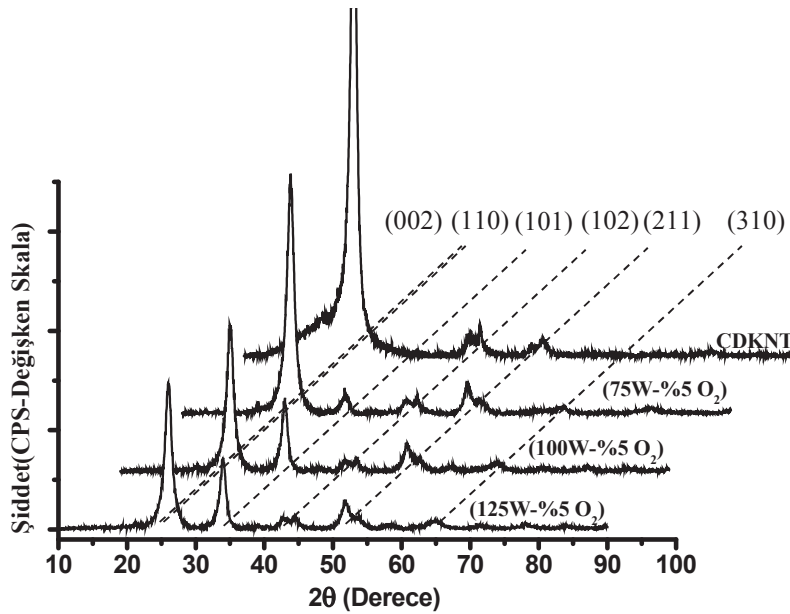
Şekil 7.71'de % 10 oksijen kısmi basıncı ve farklı RF güçleri kullanarak üretilen ÇDKNT-SnO₂:Sb kompozit malzemelerin ve kaplanmamış ÇDKNT kağıdın FESEM görüntüleri verilmiştir. SnO₂:Sb, karbon nanotüplerin etrafını üniform olarak core-shell yapısı oluşturmuştur. 75W RF gücünde biriktirilen SnO₂:Sb miktarı daha az olduğu için artan RF gücü ile biriktirilen SnO₂:Sb miktarı artmakta ve daha kalın çekirdek-kabuk (core-shell) yapısı oluşmaktadır.



Şekil 7.72. Farklı RF güçlerinde ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen ÇDKNT-SnO₂:Sb kompozitlerin kesitleri ve harita görüntüleri

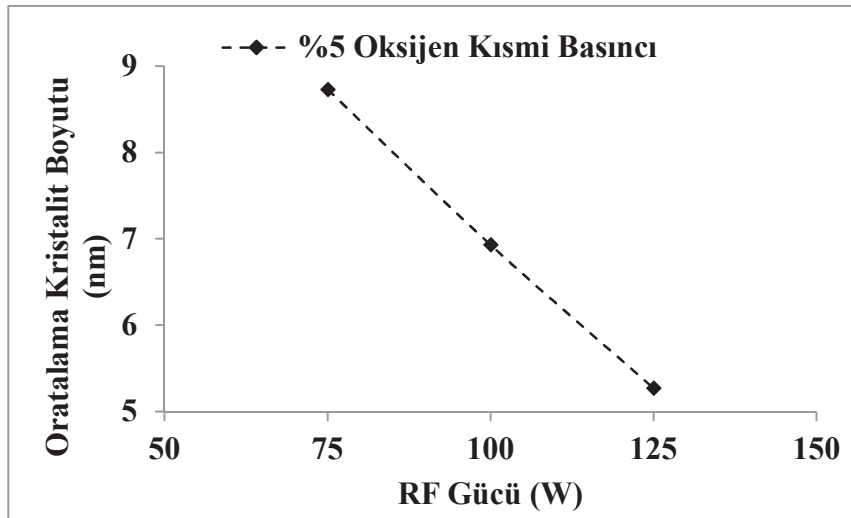
Şekil 7.72'de farklı RF güçleri ve % 10 oksijen kısmi basıncı kullanılarak üretilen ÇDKNT-SnO₂:Sb kompozitlerin kesitlerinin harita görüntüleri verilmiştir. % 10 oksijen kısmi basıncında artan güç ile biriktirilen SnO₂:Sb miktarının arttığı görülmektedir.

7.5.2. X-Işınları kırınım (XRD) analizi



Şekil 7.73. ÇDKNT kağıt ve ÇDKNT kağıt üzerine % 5 oksijen kısmi basıncı ve farklı RF güçleri kullanarak biriktirilen SnO₂:Sb kaplamaların XRD paternleri

% 5 oksijen kısmi basıncında ve farklı RF güçlerinde üretilmiş olan ÇDKNT-SnO₂:Sb kompozit malzemelerin XRD paternleri Şekil 7.73'te verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi 75 W RF gücünde üretilen film (110), (101), (211) ve (310) düzlemlerinde pik vermiştir. Görülen pik "Cassiterite" formunda kalay oksittir. Artan RF gücü ile Artan RF gücü ile (110) düzlemindeki pik şiddeti azalırken (101), (211) ve (310) düzlemlerindeki piklerin şiddetleri ve keskinliği artmıştır. (002) ve (102) düzleminde görülen pik ÇDKNT kağıda aittir.



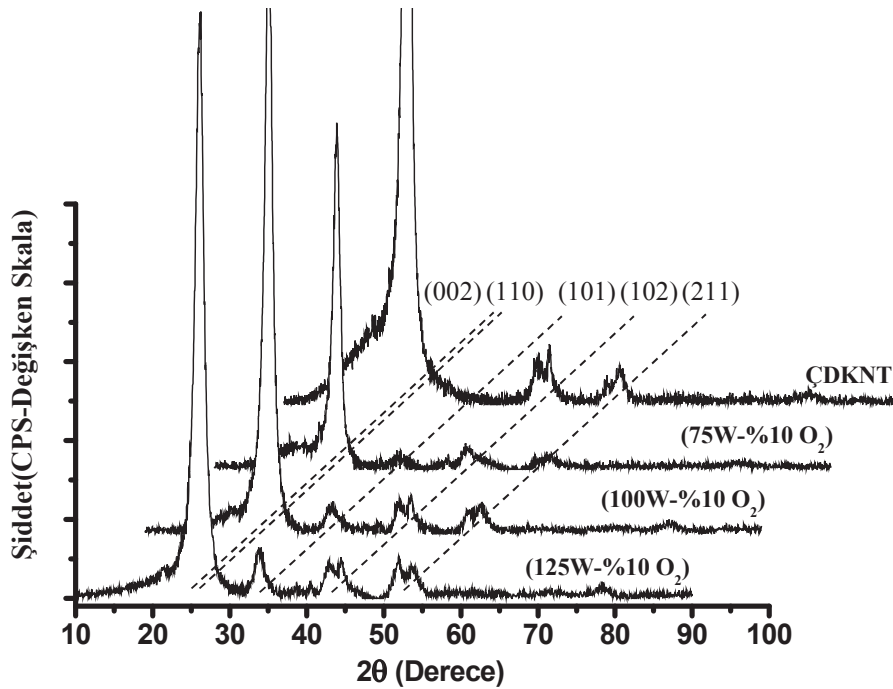
Şekil 7.74. ÇDKNT-SnO₂:Sb filmlerin % 5 oksijen kısmi basıncında farklı RF güçlerine bağlı olarak ortalama kristalit boyutu değişimi

Şekil 7.74'te % 5 oksijen kısmi basıncında ve farklı RF güçlerinde üretilen ÇDKNT-SnO₂:Sb kompozit malzemelerin ortalama kristalit boyutuna gösterilmiştir. Görüldüğü gibi artan RF gücüne bağlı olarak ortalama kristalit boyutu azalmıştır.

Tablo 7.11. % 5 oksijen kısmi basıncında ve farklı RF güçlerinde üretilen ÇDKNT-SnO₂:Sb kompozit malzemelerin tekstür katsayıları

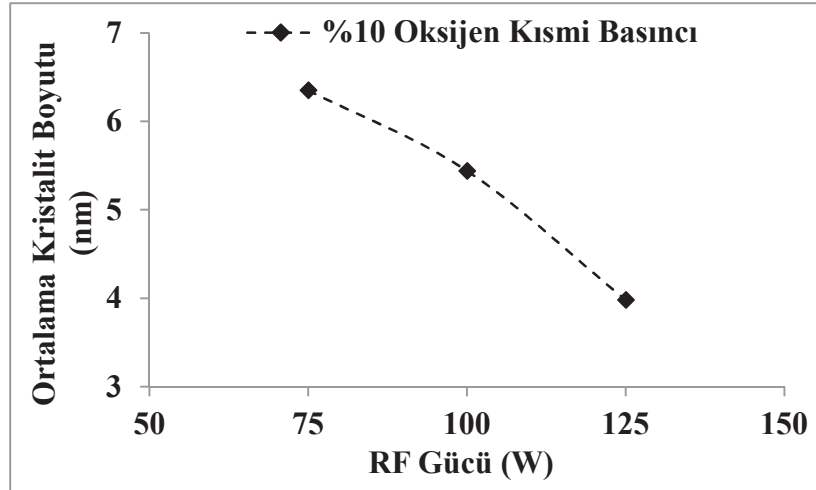
hkl	Standart	Tekstür Katsayıları % 5 Oksijen Kısmi Basıncı		
		75 W	100 W	125 W
110	100	0,8543	0,9624	0,8347
101	75	1,2466	0,8578	1,1755
211	57	0,8246	1,1487	1,1457
301	11	1,1587	1,2875	0,9754

% 5 oksijen kısmi basıncında ve farklı RF güçlerinde üretilen ÇDKNT-SnO₂:Sb kompozit malzemelerin XRD paternlerine uygulanan Harris analizi Tablo 7.11'de sunulmuştur. Tablo 7.11'de görüldüğü gibi ÇDKNT-SnO₂:Sb kompozit malzemelerin özellikle (101), (211) ve (310) düzlemlerinde şiddetli olarak tercihli yönlendiği görülmektedir.



Şekil 7.75. ÇDKNT kağıt ve ÇDKNT kağıt üzerine % 10 oksijen kısmi basıncı ve farklı RF güçleri kullanarak biriktirilen SnO₂:Sb kaplamaların XRD paternleri

% 10 oksijen kısmi basıncında ve farklı RF güçlerinde üretilmiş olan ÇDKNT-SnO₂:Sb kompozit malzemelerin XRD paternleri Şekil 7.75'te verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi 75 W RF gücünde üretilen film (110), (101) ve (211) düzlemlerinde pik vermiştir. Görülen pik "Cassiterite" formunda kalay oksittir. Artan RF gücü ile Artan RF gücü ile (101) ve (211) düzlemlerindeki piklerin şiddetleri ve keskinliği artmıştır. (002) ve (102) düzleminde görülen pik ÇDKNT altlığı aittir.



Şekil 7.76. ÇDKNT-SnO₂:Sb filmlerin % 10 oksijen kısmi basıncında farklı RF güçlerine bağlı olarak ortalama kristalit boyutu değişimi

Şekil 7.76'da %10 oksijen kısmi basıncında ve farklı RF güçlerinde üretilen ÇDKNT-SnO₂:Sb kompozit malzemelerin ortalama kristalit boyutuna gösterilmiştir. Görüldüğü gibi artan RF gücüne bağlı olarak ortalama kristalit boyutu azalmıştır.

Tablo 7.12. % 10 oksijen kısmi basıncında ve farklı RF güçlerinde üretilen ÇDKNT-SnO₂:Sb kompozit malzemelerin tekstür katsayıları

hkl	Standart	Tekstür Katsayıları % 10 Oksijen Kısmi Basıncı		
		75 W	100 W	125 W
110	100	0,8246	0,9645	0,9546
101	75	1,2484	1,1751	1,1982
211	57	1,1457	1,1545	1,2451
301	11	0,7851	0,6875	0,9787

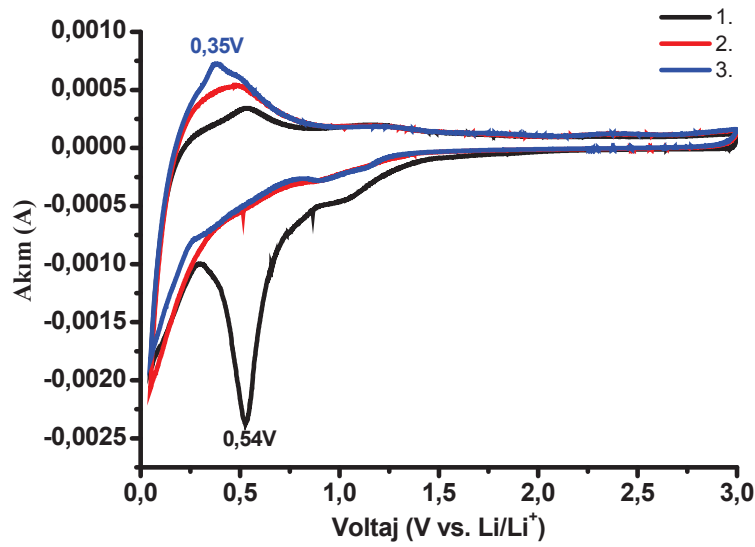
% 10 oksijen kısmi basıncında ve farklı RF güçlerinde üretilen ÇDKNT-SnO₂:Sb kompozit malzemelerin XRD paternlerine uygulanan Harris analizi Tablo 7.12'de sunulmuştur. Tablo 7.12'de görüldüğü gibi ÇDKNT-SnO₂:Sb kompozit malzemelerin

özellikle (101) ve (211) düzlemlerinde şiddetli olarak tercihli yönlendiği görülmektedir.

7.5.3. Elektrokimyasal testler

7.5.3.1. Dönüşümlü voltametri testleri

ÇDKNT-SnO₂:Sb kompozit anot malzemelerin elektrokimyasal özellikleri Ar dolu eldivenli kutu içerisinde CR2016 hücreler formunda üretilerek çalışılmıştır. ÇDKNT-SnO₂:Sb kompozit anot malzemelerin dönüşümlü voltametri testi Şekil 7.77’de verilmiştir. Dönüşümlü voltametri testleri 0,05 V ile 3,0 V arasında 0,1 mV s⁻¹ tarama hızında gerçekleştirilmiştir.

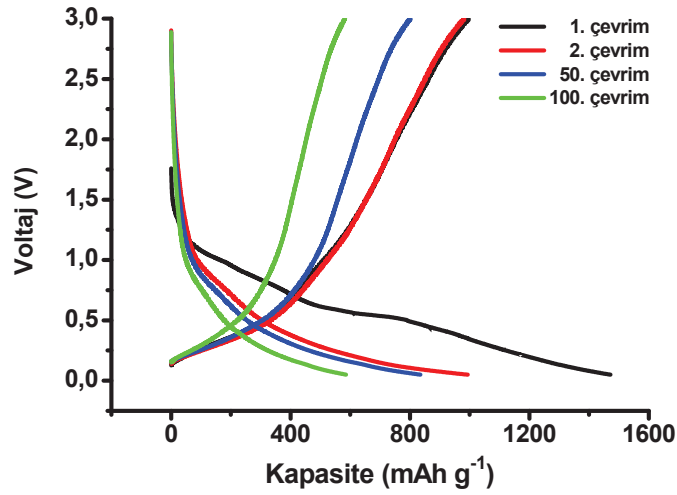


Şekil 7.77. ÇDKNT-SnO₂:Sb kompozit anot malzemelerin voltaj-akım grafiği

Dönüşümlü voltametri testi ilk deşarj esnasında 0,54 V civarında güçlü bir redüksiyon piki gösterir. Bu pik Li₂O matrikte Sn-Sb alaşımı, Sn ve Sb metallerinin oluşması ile ilişkilidir (Eşitlik 7.3, 7.4) ve oluşan pik sadece ilk deşarj çevriminde görülür.

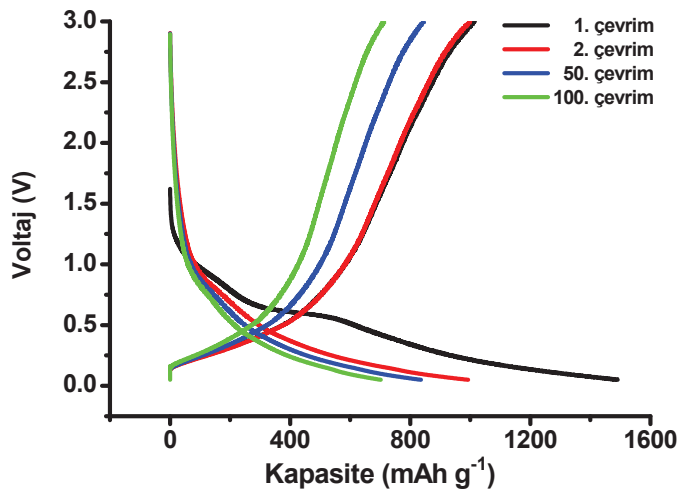
0,1 V – 0,5 V arasında görülen redüksiyon pikleri Li_xSn (0 ≤ x ≤ 4.4) ve Li_ySb (0 ≤ x ≤ 3) oluşumu ile ilişkilidir. 0,35 V’da görülen oksidasyon piki Li-Sn ve Li-Sb alaşımlarının bozulması ile ilişkilidir (Eşitlik 7.5-7.7).

7.5.3.2. Galvanostatik çevrim testleri



Şekil 7.78. ÇDKNT-SnO₂:Sb kompozit anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği (75 W RF gücü ve % 5 oksijen kısmi basıncı)

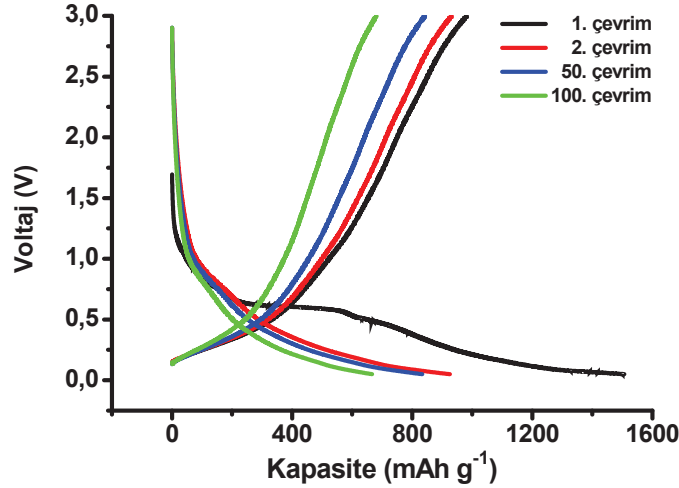
75 W RF gücü ve % 5 oksijen kısmi basıncında üretilen ÇDKNT-SnO₂:Sb kompozit anot malzemelerin 0,05 V - 3,0 V voltaj aralığında 100 çevrim gerçekleştirilen galvanostatik voltaj-kapasite şeması Şekil 7.78'de verilmiştir. ÇDKNT-SnO₂:Sb kompozit anot malzemenin ilk deşarj kapasitesi 1473 mAh g⁻¹ ve kolombik verimlilik % 60'dır.



Şekil 7.79. ÇDKNT-SnO₂:Sb kompozit anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği (75 W RF gücü ve % 10 oksijen kısmi basıncı)

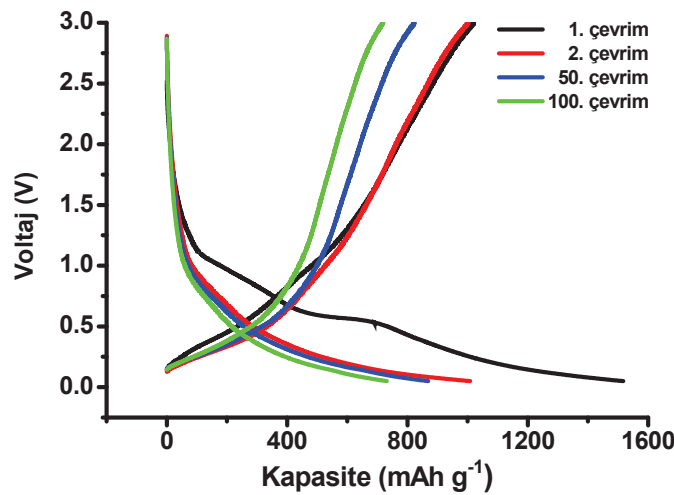
75 W RF gücü ve %10 oksijen kısmi basıncında üretilen ÇDKNT-SnO₂:Sb kompozit anot malzemelerin 0,05 V - 3,0 V voltaj aralığında 100 çevrim gerçekleştirilen

galvanostatik voltaj-kapasite eğrisi Şekil 7.79'da verilmiştir. ÇDKNT-SnO₂:Sb kompozit anot malzemenin ilk deşarj kapasitesi 1491 mAh g⁻¹ ve kolombik verimlilik % 66'dır. 2. çevrimde pilin deşarj kapasitesi 993 mAh g⁻¹ düşmüştür. 100 çevrim sonunda pilin deşarj kapasitesi 701 mAh g⁻¹ olmuştur.



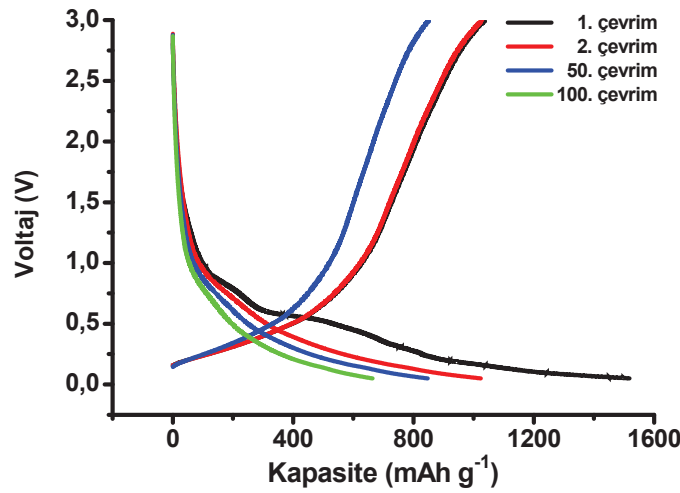
Şekil 7.80. ÇDKNT-SnO₂:Sb kompozit anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği (100 W RF gücü ve % 5 oksijen kısmi basıncı)

100 W RF gücü ve % 5 oksijen kısmi basıncında üretilen ÇDKNT-SnO₂:Sb kompozit anot malzemelerin 0,05 V - 3,0 V voltaj aralığında 50 çevrim gerçekleştirilen galvanostatik voltaj-kapasite eğrisi Şekil 7.80'de verilmiştir. ÇDKNT-SnO₂:Sb kompozit anot malzemenin ilk deşarj kapasitesi 1506 mAh g⁻¹ ve kolombik verimlilik % 65'dir.



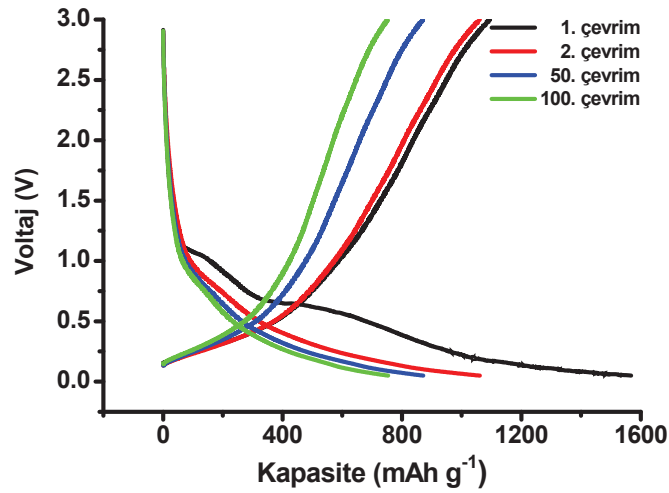
Şekil 7.81. ÇDKNT-SnO₂:Sb kompozit anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği (100 W RF gücü ve % 10 oksijen kısmi basıncı)

100 W RF gücü ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen ÇDKNT-SnO₂:Sb kompozit anot malzemelerin 0,05 V - 3,0 V voltaj aralığında 100 çevrim gerçekleştirilen galvanostatik voltaj-kapasite eğrisi Şekil 7.81'de verilmiştir. ÇDKNT-SnO₂:Sb kompozit anot malzemenin ilk deşarj kapasitesi 1517 mAh g⁻¹ ve kolombik verimlilik % 67'dir. 2. çevrimde pilin deşarj kapasitesi 1008 mAh g⁻¹ düşmüştür. 100 çevrim sonunda pilin deşarj kapasitesi 732 mAh g⁻¹ olmuştur.



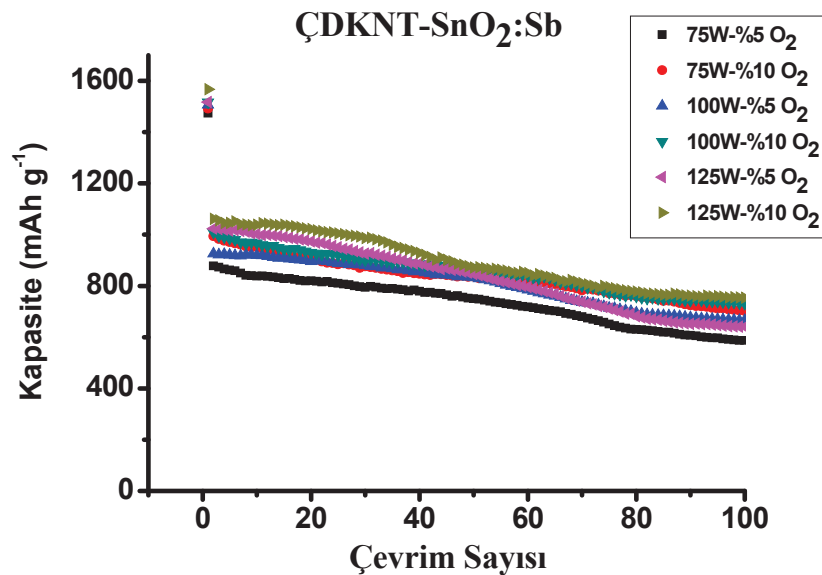
Şekil 7.82. ÇDKNT-SnO₂:Sb kompozit anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği (125 W RF gücü ve % 5 oksijen kısmi basıncı)

125 W RF gücü ve % 5 oksijen kısmi basıncında üretilen ÇDKNT-SnO₂:Sb kompozit anot malzemelerin 0,05 V - 3,0 V voltaj aralığında 50 çevrim gerçekleştirilen galvanostatik voltaj-kapasite eğrisi Şekil 7.82'de verilmiştir. ÇDKNT-SnO₂:Sb kompozit anot malzemenin ilk deşarj kapasitesi 1517 mAh g⁻¹ ve kolombik verimlilik % 68'dir.



Şekil 7.83. ÇDKNT-SnO₂:Sb kompozit anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği (125 W RF gücü ve %10 oksijen kısmi basıncı)

125 W RF gücü ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen ÇDKNT-SnO₂:Sb kompozit anot malzemelerin 0,05 V - 3,0 V voltaj aralığında 50 çevrim gerçekleştirilen galvanostatik voltaj-kapasite eğrisi Şekil 7.83'te verilmiştir. ÇDKNT-SnO₂:Sb kompozit anot malzemenin ilk deşarj kapasitesi 1567 mAh g⁻¹ ve kolombik verimlilik % 70'dir. 2. çevrimde pilin deşarj kapasitesi 1060 mAh g⁻¹ düşmüştür. 100 çevrim sonunda pilin deşarj kapasitesi 753 mAh g⁻¹ olmuştur.

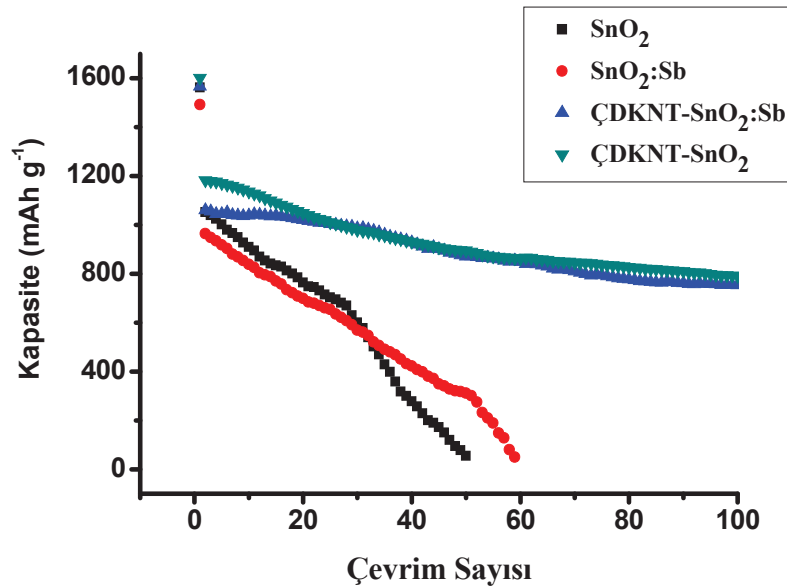


Şekil 7.84. Farklı RF güçleri ve oksijen kısmi basınçlarında üretilen ÇDKNT-SnO₂ kompozit anot malzemelerin karşılaştırmalı kapasite-çevrim sayısı grafiği

Farklı parametrelerde üretilmiş ÇDKNT-SnO₂:Sb kompozit anot malzemelerin kapasite-çevrim sayısı karşılaştırmalı olarak Şekil 7.84'te verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi 100 çevrim sonunda en yüksek kapasite değerine (753 mAh g⁻¹) 125 W ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen ÇDKNT-SnO₂:Sb kompozit anot malzeme sahiptir. 100 çevrim sonundaki kapasite değerine bakıldığında üretilen ÇDKNT-SnO₂:Sb kompozit anot malzemelerin kapasite kaybının % 52 olduğu görülmektedir.

7.6. Karşılaştırmalı Kapasite-Çevrim Testleri

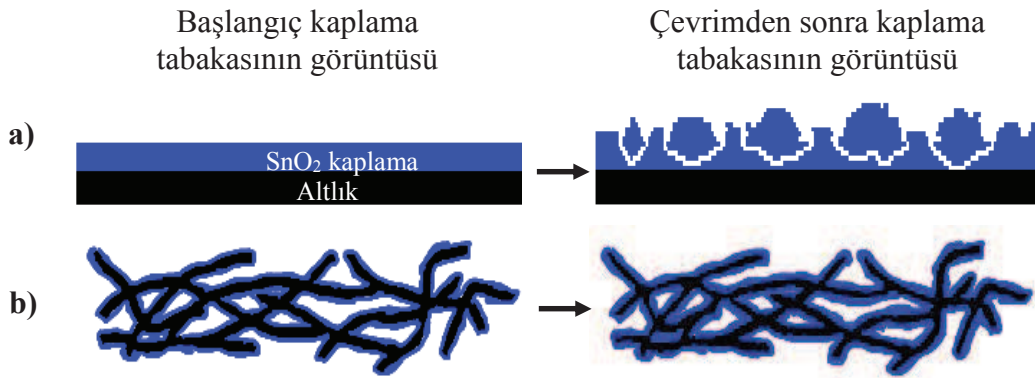
125 W RF gücünde ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilmiş olan SnO₂, SnO₂:Sb, ÇDKNT-SnO₂ ve ÇDKNT-SnO₂:Sb anot malzemelerin karşılaştırmalı çevrim-kapasite testleri Şekil 7.85'te verilmiştir.



Şekil 7.85. 125 W RF gücü ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO₂, SnO₂:Sb, ÇDKNT-SnO₂ ve ÇDKNT-SnO₂:Sb anot malzemelerin karşılaştırmalı kapasite-çevrim sayısı grafiği

Şekil 7.85'de görüldüğü gibi sonunda SnO₂ anot malzeme 50 çevrim sonunda ve SnO₂:Sb anot ise 60 çevrim sonunda kapasitesinin % 95'inden fazlasını kaybetmişlerdir. ÇDKNT-SnO₂ ve ÇDKNT-SnO₂:Sb kompozit anotların kapasite değerleri SnO₂ ve SnO₂:Sb anotlar ile karşılaştırıldığında oldukça yüksektir. Bunun başlıca nedenleri numunedeki yüksek ÇDKNT içeriği SnO₂ için iyi bir iletken matriks görevi görmesi ve SnO₂'nin lityum ile alaşımlama ve alaşım bozulma reaksiyonları

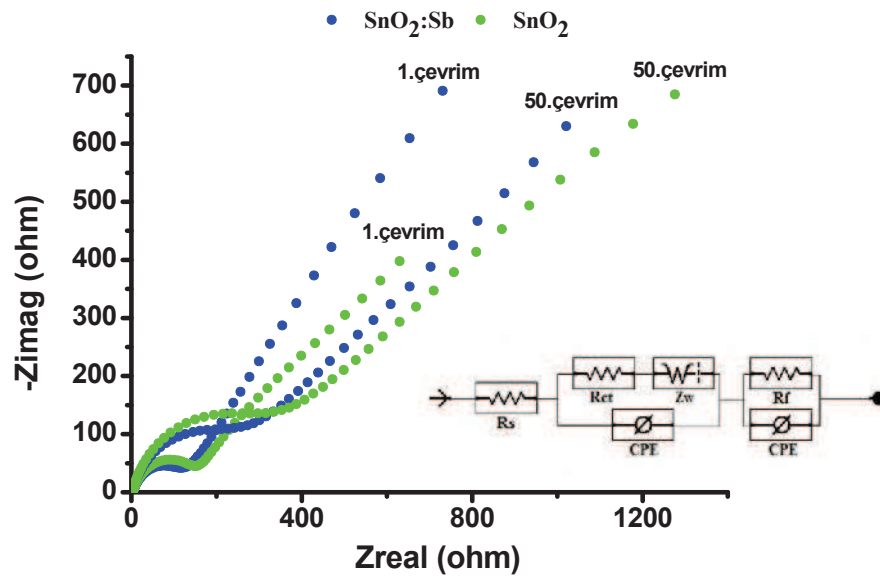
esnasındaki ÇDKNT'nin stress tamponlama özelliği ile hacimsel genişmesini elimine edebilmesidir (Şekil 7.86). Ayrıca ÇDKNT'ler hız ve çevrim performansının gelişmesini sağlayan kararlı SEI tabakasının oluşmasını sağlar [213]. Aşırı poroz malzemeler lityumun difüzyon yolu mesafesini azaltarak [229] lityum iyonlarının difüzyonunu artırır ve böylece elektrodun kapasitesi ve çevrim ömrü artar [230]. ÇDKNT üzerine biriktirilen SnO_2 'nin yüzey alanı partikül boyutunun azalması ile artar ve böylece lityum ile etkileşimi gelişir.



Şekil 7.86. Şematik gösterim, a) Cr kaplı paslanmaz çelik üzerine biriktirilen SnO_2 kaplama ve çevrim sonrası, b) ÇDKNT üzerine biriktirilen SnO_2 kaplama ve çevrim sonrası

7.7. Karşılaştırmalı Elektrokimyasal Empedans Testleri

125 W RF gücünde ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilmiş olan SnO_2 ve $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ anot malzemelerin 1. çevrim ve 50. çevrim sonrası empedans eğrileri karşılaştırmalı olarak Şekil 7.87'de verilmiştir.



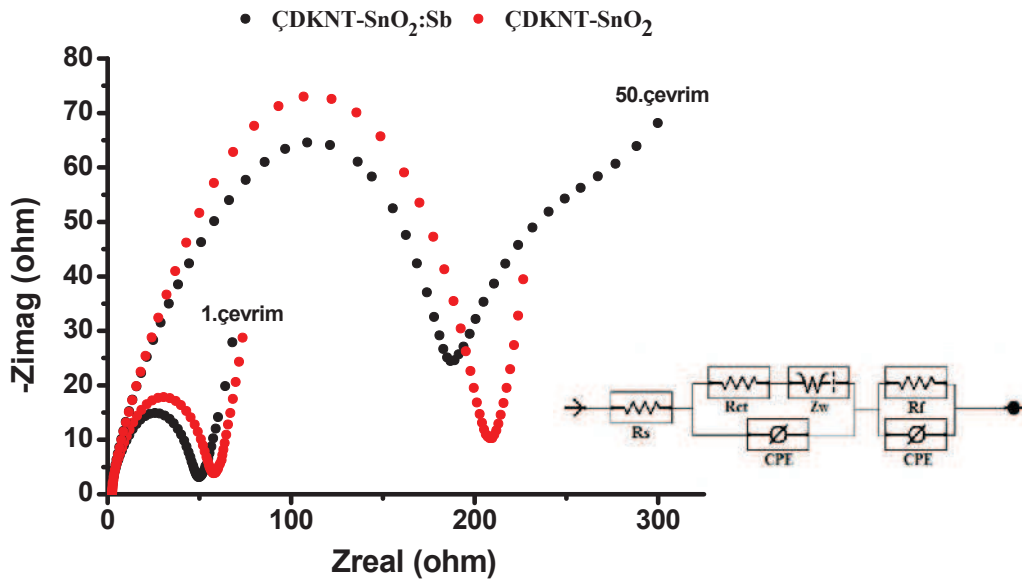
Şekil 7.87. SnO₂ ve SnO₂:Sb anot malzemelerin 1. çevrim ve 50. çevrim sonrası empedans eğrileri ve eşdeğer devre modeli

125 W RF gücünde ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilmiş olan SnO₂ ve SnO₂:Sb anot malzemelerin 1. çevrim ve 50. çevrim sonrası empedans eğrileri eşdeğer devre modeli ile eşleştirilerek Tablo 7.13’de görülen değerler elde edilmiştir. 50 çevrim sonunda SnO₂ ve SnO₂:Sb anot malzemelerin R_{ct} (şarj transfer direnci) değeri artmıştır. Bunun sebebi iletkenliğin azalmasına bağlı olarak şarj transferinin çok daha zor olmasıdır [231].

Tablo 7.13. SnO₂ ve SnO₂:Sb anot malzemelerin 1. ve 50. çevrim sonrası empedans parametreleri

	R_s (ohm)	R_{ct} (ohm)
SnO₂:Sb (1.)	2,832	149,3
SnO₂ (1.)	3,235	152,1
SnO₂:Sb (50.)	2,318	237,7
SnO₂ (50.)	2,796	324,8

125 W RF gücünde ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilmiş olan ÇDKNT-SnO₂ ve ÇDKNT-SnO₂:Sb kompozit anot malzemelerin 1. çevrim ve 50. çevrim sonrası empedans eğrileri karşılaştırmalı olarak Şekil 7.88’de verilmiştir.



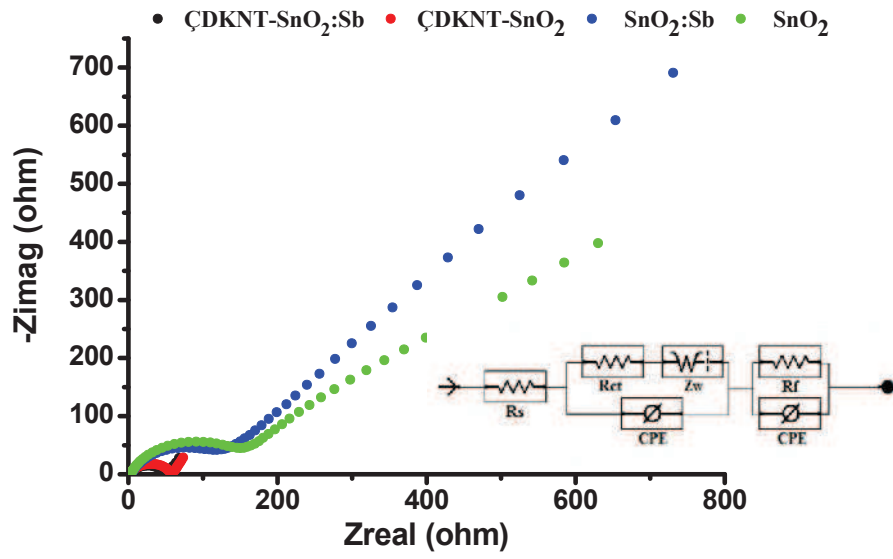
Şekil 7.88. ÇDKNT-SnO₂ ve ÇDKNT-SnO₂:Sb kompozit anot malzemelerin 1. çevrim ve 50. çevrim sonrası empedans eğrileri ve eşdeğer devre modeli

125 W RF gücünde ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilmiş olan ÇDKNT-SnO₂ ve ÇDKNT-SnO₂:Sb kompozit anot malzemelerin 1. çevrim ve 50. çevrim sonrası empedans parametreleri Tablo 7.14’de verilmiştir.

Tablo 7.14. ÇDKNT-SnO₂ ve ÇDKNT-SnO₂:Sb anot malzemelerin 1. ve 50. çevrim sonrası empedans parametreleri

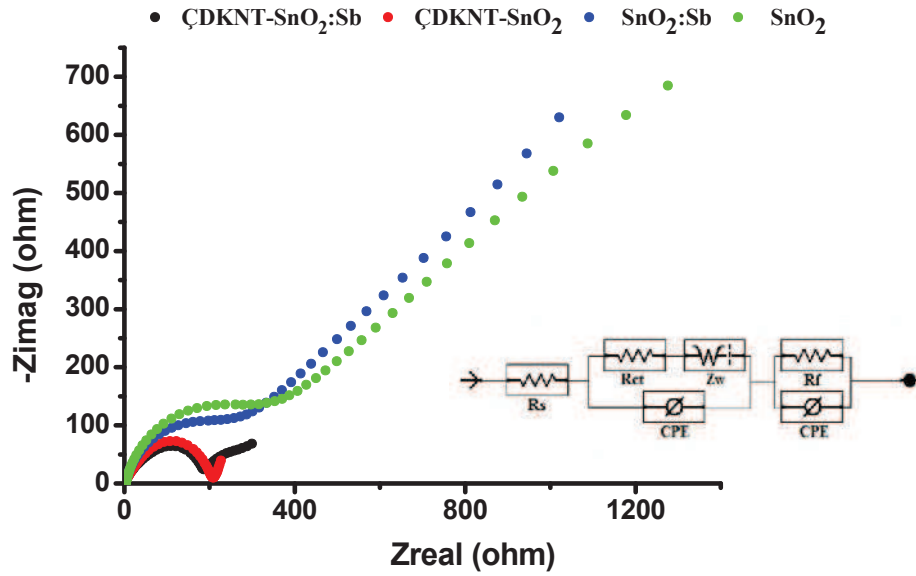
	R_s (ohm)	R_{ct} (ohm)
CNT-SnO₂:Sb (1.)	2,015	42,3
CNT-SnO₂ (1.)	2,062	51,9
CNT-SnO₂:Sb (50.)	1,987	168,9
CNT-SnO₂ (50.)	2,367	187,8

125 W RF gücünde ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilmiş olan SnO₂, SnO₂:Sb, ÇDKNT-SnO₂ ve ÇDKNT-SnO₂:Sb anot malzemelerin 1. çevrim sonrası empedans eğrileri karşılaştırmalı olarak Şekil 7.89’da verilmiştir.



Şekil 7.89. SnO_2 , $\text{SnO}_2:\text{Sb}$, ÇDKNT-SnO_2 ve $\text{ÇDKNT-SnO}_2:\text{Sb}$ anot malzemelerin 1. çevrim sonrası empedans eğrileri ve eşdeğer devre modeli

125 W RF gücünde ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilmiş olan SnO_2 , $\text{SnO}_2:\text{Sb}$, ÇDKNT-SnO_2 ve $\text{ÇDKNT-SnO}_2:\text{Sb}$ anot malzemelerin 50. çevrim sonrası empedans eğrileri karşılaştırmalı olarak Şekil 7.90'da verilmiştir.



Şekil 7.90. SnO_2 , $\text{SnO}_2:\text{Sb}$, ÇDKNT-SnO_2 ve $\text{ÇDKNT-SnO}_2:\text{Sb}$ anot malzemelerin 50. çevrim sonrası empedans eğrileri ve eşdeğer devre modeli

125 W RF gücünde ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilmiş olan SnO₂, SnO₂:Sb, ÇDKNT-SnO₂ ve ÇDKNT-SnO₂:Sb anot malzemelerin 1. ve 50. çevrim sonrası empedans parametreleri Tablo 7.15'te verilmiştir.

Tablo 7.15. SnO₂, SnO₂:Sb, ÇDKNT-SnO₂ ve ÇDKNT-SnO₂:Sb anot malzemelerin 1. ve 50. çevrim sonrası empedans parametreleri

	R_s (ohm)	R_{ct} (ohm)
CNT-SnO₂:Sb (1.)	2,015	42,3
CNT-SnO₂ (1.)	2,062	51,9
CNT-SnO₂:Sb (50.)	1,987	168,9
CNT-SnO₂ (50.)	2,367	187,8
SnO₂:Sb (1.)	2,832	149,3
SnO₂ (1.)	3,235	152,1
SnO₂:Sb (50.)	2,318	237,7
SnO₂ (50.)	2,796	324,8

Test edilen bütün numunelerindeki dirençte yüksek frekans ve düşük frekans bölgelerinde yay ve takibende yaklaşık 45° açılı bir eğim olduğu görülmektedir. Dirençte yüksek frekans yayı ÇDKNT'lerin üzerinde oluşan SEI filminden dolayıdır ve kontakt direnci (R_f) ile ilişkilidir; orta frekans yayı şarj transfer direnci ile ilgilidir (R_{ct}) ve 45°'lik eğim elektrot malzemeleri içine lityum iyon difüzyon prosesi ile ilişkilidir. SnO₂ ve SnO₂:Sb için iki direnç yayının çapları ÇDKNT-SnO₂ ve ÇDKNT-SnO₂:Sb'ninkinden çok daha büyüktür. Bu SnO₂ ve SnO₂:Sb elektrodun daha yüksek yüzey film direnci ve şarj transfer direncine sahip olduğunu gösterir. Li⁺ ve SnO₂ arasındaki alaşımlama prosesi empedansı daha belirgin hale getiren yüzey alanını arttırıcı etki yapar [232]. ÇDKNT-SnO₂ ve ÇDKNT-SnO₂:Sb kompozit elektrotların R_{ct} ve R_s dirençleri (Tablo 7.15) saf SnO₂ ve SnO₂:Sb ile karşılaştırıldığında ÇDKNT'lerin birleşmesi ile gelişen elektriksel iletkenlikten dolayı belirgin bir azalma gösterir [233].

BÖLÜM 8. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında kalay oksit esaslı anot malzemelerin çevrim ömrünü arttırmak amacıyla radyo frekansı manyetik sıçratma tekniği kullanılarak nano boyutlu kalay oksit partikülleri elde edilmiştir. Yüzey alanını ve elektriksel iletkenliği arttırmak için antimon ve ÇDKNT kullanılmıştır. Uygun kaplama parametrelerini tespit etmek amacı ile farklı RF güçleri (75 W, 100 W ve 125 W) ve farklı oksijen kısmi basınçları (saf Ar, % 5 O₂ ve % 10 O₂) kullanılmıştır. Üretilen anot malzemelerin elektrokimyasal testleri CR2016 türü buton hücreler kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

8.1. Sonuçlar

1. Farklı asitler ile fonksiyonelleştirme işlemine tabii tutulan ÇDKNT'lerden H₂SO₄/HNO₃ karışımı ile yapılan fonksiyonelleştirme sonrası üretilen ÇDKNT kağıtların esnekliğinin ve mukavemetinin diğer asit ile fonksiyonelleştirildikten sonra üretilen ÇDKNT kağıtlardan daha iyi olduğu görülmüştür. Üretilen ÇDKNT kağıtlar yüksek poroziteye sahiptir.
2. RF manyetik sıçratma ile yapılan SnO₂ ve SnO₂:Sb kaplamalarda artan RF gücü (75 W, 100 W ve 125 W) ile birlikte biriktirme hızının arttığı görülmüştür.
3. RF manyetik sıçratma ile yapılan SnO₂ ve SnO₂:Sb kaplamalarda artan oksijen kısmi basıncı (saf Ar, %5 O₂ ve %10 O₂) ile birlikte biriktirme hızının azaldığı görülmüştür.
4. RF manyetik sıçratma ile yapılan SnO₂ ve SnO₂:Sb kaplamalarda artan RF gücü (75 W, 100 W ve 125 W) ile birlikte kristalit boyutunun arttığı görülmüştür.

5. RF manyetik sıçratma ile yapılan SnO₂ ve SnO₂:Sb kaplamalarda artan oksijen kısmi basıncı (saf Ar, %5 O₂ ve %10 O₂) ile birlikte kristalit boyutunun azaldığı görülmüştür.
6. RF manyetik sıçratma ile yapılan SnO₂ ve SnO₂:Sb kaplamalarda artan RF gücü (75 W, 100 W ve 125 W) ile birlikte yüzey pürüzlülüğünün arttığı görülmüştür.
7. RF manyetik sıçratma ile yapılan SnO₂ ve SnO₂:Sb kaplamalarda artan oksijen kısmi basıncı (saf Ar, %5 O₂ ve %10 O₂) ile birlikte yüzey pürüzlülüğünün arttığı görülmüştür.
8. RF manyetik sıçratma ile yapılan SnO₂ ve SnO₂:Sb kaplamalarda artan RF gücü (75 W, 100 W ve 125 W) ile birlikte özdirencin azaldığı görülmüştür.
9. RF manyetik sıçratma ile yapılan SnO₂ ve SnO₂:Sb kaplamalarda artan oksijen kısmi basıncı (saf Ar, %5 O₂ ve %10 O₂) ile birlikte özdirencin azaldığı görülmüştür.
10. Saf Ar atmosferinde üretilen SnO₂ kaplamaların kısmen, SnO₂:Sb kaplamaların ise tamamen amorf yapıya sahip olduğu görülmüştür. Artan oksijen kısmi basıncı ile kristalinitenin arttığı görülmüştür.
11. SnO₂ kaplamalara yapılan XRD analizlerinde saf Ar atmosferinde üretilen kaplamalarda kısmen amorf yapı görülürken artan oksijen kısmi basıncı ile kristalinite gelişmiştir. Saf Ar atmosferinde yapılan SnO₂ kaplamalarda (101) düzleminde tercihli yönelme kararlıdır, artan oksijen kısmi basıncının (110) düzleminde tercihli yönelmeyi teşvik ettiği görülmüştür.
12. SnO₂:Sb kaplamaların yüzeylerinin FESEM görüntüsüne bakıldığında yüzey morfolojisinin üzüksü bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. Üzüksü bir yüzey morfolojisinin elde edilmesi büyüme mekanizmasının Volmer–Weber mekanizmasına göre gerçekleştiğini göstermektedir.

13. SnO₂:Sb kaplamalara yapılan XRD analizlerinde saf Ar atmosferinde üretilen kaplamalarda amorf yapı görülürken artan oksijen kısmi basıncı ile kristalinite gelişmiştir.

14. Kalay oksite ilave edilen antimon ile kalay oksidin tane boyutu ve öz direnci azalmıştır.

15. 50 çevrim sonundaki kapasite değerlerine bakıldığında 125 W ve % 10 oksijen kısmi basıncında paslanmaz çelik altlık üzerine biriktirilen SnO₂:Sb anot malzemelerin kapasitesi 315 mAh g⁻¹'dir. Bu değer aynı şartlarda üretilmiş SnO₂ anot malzeme (55 mAh g⁻¹) ile kıyaslandığında oldukça yüksektir. SnO₂ içerisine Sb ilavesi anot malzemenin çevrim ömrünün artmasını sağlamıştır.

16. ÇDKNT üzerine biriktirilen SnO₂ ve SnO₂:Sb filmler, ÇDKNT yüzeylerini oldukça homojen ve düzgün bir şekilde kaplamıştır. Üretilen kompozit malzemeler oldukça ince taneli, poroziteli ve esnek bir yapıya sahiptir.

17. 125 W RF gücü ve %10 oksijen kısmi basıncında üretilen ÇDKNT-SnO₂ kompozit anot 1C hızından 4C hıza kadar farklı hızlarda test edilmiştir. 1C hızından 4C hıza çıkıldığında pil kapasitesi hızla düşerken, 1C hıza dönüldüğünde pil, olması gereken kapasite değerine ulaşmaktadır. Bu pilin yüksek hızlarda bile şarj/deşarj edilebildiğini göstermektedir.

18. ÇDKNT kağıt üzerine biriktirilen SnO₂ ve SnO₂:Sb anot malzemelerin çevrim performansı paslanmaz çelik üzerine biriktirilen SnO₂ ve SnO₂:Sb anot malzemelerin çevrim ömrü ile kıyaslandığında oldukça yüksektir. Paslanmaz çelik üzerine biriktirilen SnO₂ ve SnO₂:Sb anot malzemeler 50 çevrim sonunda kapasitelerinin neredeyse tamamını kaybetmişken, ÇDKNT kağıt üzerine biriktirilen SnO₂ ve SnO₂:Sb anot malzemelerin 100 çevrim sonunda bile kapasite değerleri karbon anotlara göre yaklaşık 2 kat daha fazladır.

19. 125 W RF gücünde ve %10 oksijen kısmi basıncında üretilmiş olan SnO₂ ve SnO₂:Sb anot malzemelerin 1. çevrim ve 50. çevrim sonrası empedans eğrileri

göstermiştir ki 50 çevrim sonunda SnO_2 ve $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ anot malzemelerin R_{ct} (şarj transfer direnci) değeri artmıştır.

20. ÇDKNT- SnO_2 ve ÇDKNT- $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ kompozit elektrotların R_{ct} ve R_s dirençleri saf SnO_2 ve $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ ile karşılaştırıldığında daha düşüktür.

8.2. Öneriler

Bu tez çalışmasında % 10 antimon içeren kalay oksit kullanılmıştır. Daha düşük miktarlarda antimon içeren kalay oksit kullanılarak tane boyutu ve elektriksel iletkenlik özellikleri değiştirilerek elektrokimyasal testler yapılabilir. Ayrıca flor, indium gibi farklı elementler ilave edilerek çevrimsel özellikleri test edilebilir.

Pil testleri oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Farklı sıcaklıklardaki pil performansı test edilebilir.

RF sıçratma ile malzeme biriktirme hızı düşük olduğundan farklı yöntemler (sol-jel, bilyalı değirmen ile mekanik alaşımlama v.b.) kullanılarak ÇDKNT- SnO_2 kompozitler üretilebilir.

ÇDKNT kağıt yerine grafen kağıt kullanılarak çevrim ömrü test edilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] LUO, K., Design, Synthesis and characterization of novel electrolytes for lithium-ion batteries. Doctor of Philosophy, Chicago, Illinois, July 2009.
- [2] RAMADASS, P., Capacity fade analysis of commercial li-ion batteries. Doctor of Philosophy, University of South Carolina, 2003.
- [3] LOPEZ, J., GODLEZ, M., VIERA, JC., BLANCO, C., Fast-Charge in Lithium-Ion Batteries for Portable Applications. Telecommunications Energy Conference, pp 19 – 24, Sept. 19-23, 2004.
- [4] LANDI, BJ., GANTER, MJ., SCHAUERMAN, CM., CRESS, CD., RAFFAELLE, RP., Lithium Ion Capacity of Single Wall Carbon Nanotube Paper Electrodes. *J. Phys. Chem. C*, 112:7509-7515, 2008.
- [5] TIRADO, JL., SANTAMARIA, R., ORTIZ, GF., MENENDEZ, R., LAVELA, P., JIMENEZ-MATEOS, JM., GOMEZ GARCIA, FJ., CONCHESO, A., ALCANTARA, R., Tin-carbon composites as anodic material in Li-ion batteries, obtained by copyrolysis of petroleum vacuum residue and SnO₂. *Carbon*, 45:1396–1409, 2007.
- [6] NG, SH., WANG, J., GUO, ZP., CHENC, J., WANG, GX., LIU, HK., Single wall carbon nanotube paper as anode for lithium-ion battery. *Electrochimica Acta*, 51:23–28, 2005.
- [7] CHEN, WX., LEE, JY., LIU, Z., Electrochemical Insertion/extraction of Lithium in Multiwall Carbon Nanotube/Sb and SnSb_{0.5} Nanocomposites. <http://hdl.handle.net/1721.1/3780>, 19.09.2014.
- [8] FAGLIA, G., BARATTO, C., SBERVEGLIERI, G., Adsorption effects of NO₂ at ppm level on visible photoluminescence response of SnO₂ nanobelts. *Applied Physics Letters*, 86:011923, 2005.
- [9] BERGERON, BV., MARTON, A., OSKAM, G., MEYER, GJ., Dye-sensitized SnO₂ electrodes with iodide and pseudohalide redox mediators. *Journal of Physical Chemistry B*, 109:937–943, 2005.
- [10] 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.

- [11] YU, A., FRECH, R., Mesoporous tin oxides as lithium intercalation anode materials. *Journal of Power Sources*, 104:97–100, 2002.
- [12] MATTOX, DM., *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing, Film Formation, Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control*. Published in the United States of America by Noyes Publications, 1998.
- [13] ARSHAK, K., KOROSTYNSKA, O., Response of metal oxide thin film structures to radiation. *Materials Science and Engineering B*, 133:1–7, 2006.
- [14] TRACTON AA., *Coatings Technology Fundamentals, Testing, And Processing Techniques*. Taylor & Francis Group, LLC, 2007.
- [15] FENG, JY., SHANG, NG., SUN, XS., BELLO, I., LEE, CS., LEE, ST., Microcrystalline diamond films by direct ion beam deposition. *Diamond and Related Materials*, 9:872–876, 2000.
- [16] BAEK J-S., KIM YJ., Cooling effect enhancement in magnetron sputtering system. Fifth International Conference on CFD in the Process Industries CSIRO, Melbourne, Australia, December 13-15, 2006.
- [17] THORNTON, JA., Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings. *J. Vac. Sci. Technol.*, 11:666-670, 1974.
- [18] PETROV I., BARNA PB., HULTMAN L., GREENE JE., Microstructural evolution during film growth. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 21:S117-S128, 2003.
- [19] WASA, K., KITABATAKE, M., ADACHI, H., *Thin Film Materials Technology. Sputtering of Compound Materials*, Springer-Verlag GmbH & Co. KG, 2004.
- [20] OHRING, M., *Materials Science of Thin Films–Deposition & Structure*. Academic Press, San Diego, 2002.
- [21] VENABLES, JA., SPILLER, GDT., HANBUCKEN, M., Nucleation and growth of thin films. *Rep. Prog. Phys.*, 47:399-459, 1984.
- [22] THORNTON, JA., High Rate Thick Film Growth. *Annual Review of Materials Science*, 7:239-260, 1977.
- [23] LINDEN D., REDDY, TB., *Handbook of Batteries*, 3rd edition, McGraw Hill, 2002.
- [24] VAN SCHALKWIJK WA., SCROSATI, B., *Advances in Lithium-Ion Batteries*. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2002.

- [25] DIMESSO, L., FÖRSTER, C., JAEGERMANN, W., KHANDERI, JP., TEMPEL, H., POPP, A., ENGSTLER, J., SCHNEIDER, JJ., SARAPULOVA, A., MIKHAILOVA, D., SCHMITT, LA., OSWALD S., EHRENBERG, H., Developments in nanostructured LiMPO_4 (M = Fe, Co, Ni, Mn) composites based on three dimensional carbon architecture. *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41, 5068-5080.
- [26] XU, J., DOU, S., LIU, H., DAI, L., Cathode materials for next generation lithium ion batteries. *Nano Energy* 2(4):439-442, 2013.
- [27] TARASCON, JM., ARMAND, M., Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, 414(6861):359-367, 2001.
- [28] TARASCON, JM., GUYOMARD, D., New electrolyte compositions stable over the 0-V to 5-V voltage range and compatible with the $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ Carbon Li-ion cells. *Solid State Ionics*; 69(3-4):293-305, 1994.
- [29] DING, MS., XU, K., ZHANG, SS., AMINE, K., HENRIKSEN, GL., JOW, TR., Change of conductivity with salt content, solvent composition, and temperature for electrolytes of LiPF_6 in ethylene carbonate-ethyl methyl carbonate. *J Electrochem Soc* 148(10):A1196-204, 2001.
- [30] TAIGE, MA., HILBERT, D., SCHUBERT, TJS., Mixtures of Ionic Liquids as Possible Electrolytes for Lithium Ion Batteries. *Z. Phys. Chem.* 226:129-139, 2012.
- [31] XU, K., Electrolytes: Overview. In *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*. Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 5:51-70, 2009.
- [32] ZHANG, SS., A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 162(2):1379-1394, 2006.
- [33] BALBUENA, PB., WANG, Y., *Lithium-Ion Batteries: Solid-Electrolyte Interphase*. Imperial College Press, 2004.
- [34] AURBACH, D., *Nonaqueous Electrochemistry*. Marcel Dekker, Inc. New York, Basel, 1999.
- [35] REDDY, MV., RAO, GVS., CHOWDARI, BVR., Metal Oxides and Oxysalts as Anode Materials for Li Ion Batteries. *Chem. Rev.*, 113:5364-5457, 2013.
- [36] SONG, M-K., PARK, S., ALAMGIR, FM., CHO, J., LIU, M., Nanostructured electrodes for lithium-ion and lithium-air batteries: the latest developments, challenges, and perspectives. *Materials Science and Engineering R*, 72:203–252, 2011.

- [37] SUN, B., Nanostructure Materials for Rechargeable Lithium-Ion and Lithium-Oxygen Batteries. Doctor of Philosophy, University of Technology, Sydney, July, 2012.
- [38] LIN, ZJ., HU, XB., HUAI YJ., DENG, ZH., Preparation and characterization of a new carbonaceous material for electrochemical systems. *J. Serb. Chem. Soc.*, 75(2):271-282, 2010.
- [39] LIU, J., XUE, D., Hollow Nanostructured Anode Materials for Li-Ion Batteries. *Nanoscale Res Lett.*, 5:1525–1534, 2010.
- [40] LEE, H-H., WAN, C-C., WANG, Y-Y., Identity and thermodynamics of lithium intercalated in graphite. *Journal of Power Sources*, 114:285-291, 2003.
- [41] HAYNER, CM., ZHAO, X., KUNG, HH., Materials for Rechargeable Lithium-Ion Batteries. *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.*, 3:445–71, 2012.
- [42] HARRIS, PJF., Rosalind Franklin's Work on Coal, Carbon, and Graphite. *Interdisciplinary science reviews*, 26:204-210, 2001.
- [43] LIJIMA, S., Helical Microtubules of Graphitic Carbon, *Nature*, 354:56-58, 1991.
- [44] YELLAMPALLI, S., Carbon Nanotubes - Polymer Nanocomposites, ISBN: 978-953-307-498-6, InTech, August 17, 2011.
- [45] MASARAPU, C., Carbon Nanotubes: Synthesis, Properties and Applications In Modern Electronic Devices. Doctor of Philosophy, University of Delaware, 2008.
- [46] DAI, HJ., Carbon nanotubes: opportunities and challenges. *Surf. Sci.*, 500:218-241, 2002.
- [47] DAI, HJ., Carbon nanotubes: Synthesis, integration, and properties. *Acc. Chem. Res.*, 35:1035-1044, 2002.
- [48] WITHERS, JC., LOUTFY, RO., LOWE, TP., Fullerene commercial vision. *Fullerene Sci. Technol.*, 5:1-31, 1997.
- [49] LEROUX, F., METENIER, K., GAUTIER, S., FRACKOWIAK, E., BONNAMY, S., BEGUIN, F., Electrochemical insertion of lithium in catalytic multi-walled carbon nanotubes. *J. Power Sources*, 81:317-322, 1999.
- [50] CLAYE, AS., FISCHER, JE., HUFFMAN, CB., RINZLER, AG., SMALLEY, RE., Solid-state electrochemistry of the Li single wall carbon nanotube system. *J. Electrochem. Soc.*, 147:2845-2852, 2000.

- [51] YANG, S., HUO, J., SONG, H., CHEN, X., A comparative study of electrochemical properties of two kinds of carbon nanotubes as anode materials for lithium ion batteries. *Electrochim. Acta*, 53:2238–2244, 2008.
- [52] WANG, GX., AHN, J., YAO, J., LINDSAY, M., LIU, HK., DOU, SX., Preparation and characterization of carbon nanotubes for energy storage. *Journal of Power Sources*, Volumes 119–121:16–23, 2003.
- [53] KAWASAKI, S., HARA, T., IWAI, Y., SUZUKI Y., Metallic and semiconducting single-walled carbon nanotubes as the anode material of Li ion secondary battery. *Materials Letters*, 62:2917–2920, 2008.
- [54] FRACKOWIAK, E., GAUTIER S., GAUCHER, H., BONNAMY, S., BEGUIN, F., Electrochemical storage of lithium in multiwalled carbon nanotubes. *Carbon* 37:61, 1999.
- [55] GAO, B., KLEINHAMMES, A., TANG, XP., BOWER, C., FLEMING, L., WU, Y., ZHOU, O., Electrochemical intercalation of single-walled carbon nanotubes with lithium. *Chem. Phys. Lett.*, 307:153–157, 1999.
- [56] YANG, Z-H., WU, H., Electrochemical intercalation of lithium into carbon nanotube. *Solid State Ion.*, 143:173–180, 2001.
- [57] LEE, JH., KONG, BS., YANG, SB., JUNG, HT., Fabrication of single-walled carbon nanotube/tin nanoparticle composites by electrochemical reduction combined with vacuum filtration and hybrid co-filtration for high-performance lithium battery electrodes, *Journal of Power Sources*, 194:520–525, 2009.
- [58] YAN, J., SONG, H., YANG, S., YAN, J., CHEN, X., Preparation and electrochemical properties of composites of carbon nanotubes loaded with Ag and TiO₂ nanoparticle for use as anode material in lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 53:6351–6355, 2008.
- [59] YUAN, L., YUAN, H., QUI, X., CHEN, L., ZHU, W., Improvement of cycle property of sulfur-coated multi-walled carbon nanotubes composite cathode for lithium/sulfur batteries. *Journal of Power Sources*, 189:1141–1146, 2009.
- [60] CHARLES DE LAS CASAS, WENZHI LI, A review of application of carbon nanotubes for lithium ion battery anode material, *Journal of Power Sources*, 208:74–85, 2012.
- [61] ZHANG, HX., FENG, C., ZHAI, YC., JIANG KL., LI QQ., 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.

- [62] SU, DS., SCHLOGL, R., Nanostructured Carbon and Carbon Nanocomposites for Electrochemical Energy Storage Applications. *Chemoschem*, 3:136-168, 2010.
- [63] OBERLIN, A., ENDO, M., KOYAMA, T., Filamentous growth of carbon through benzene decomposition. *J. Cryst. Growth*, 32:335-349, 1976.
- [64] KIM, C., JEONG, YI., NGOC, BTN., YANG, KS., KOJIMA, M., KIM, YA., ENDO, M., LEE, JW., Synthesis and characterization of porous carbon nanofibers with hollow cores through the thermal treatment of electrospun copolymeric nanofiber webs. *Small*, 3:91-95, 2007.
- [65] KIM, C., YANG, KS., KOJIMA, M., YOSHIDA, K., KIM, YJ., KIM, Y A., ENDO, M., Fabrication of electrospinning-derived carbon nanofiber webs for the anode material of lithium-ion secondary batteries. *Adv. Funct. Mater.*, 16:2393-2397, 2006.
- [66] KUMAR, A., Nanofibers. ISBN 978-953-7619-86-2, InTech, 2010.
- [67] KUMAR, PS., SAHAY, R., ARAVINDAN, V., SUNDARAMURTHY, J., LING, WC., THAVASI, V., MHAISALKAR SG., MADHAVI, S., RAMAKRISHNA, S., Free-standing electrospun carbon nanofibres-a high performance anode material for lithium-ion batteries. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 45:265302 (5pp), 2012.
- [68] JI, LW., ZHANG, XW., Fabrication of porous carbon nanofibers and their application as anode materials for rechargeable lithium-ion batteries. *Nanotechnology*, 20:155705 (7pp), 2009.
- [69] YOON, SH., PARK, CW., YANG, HJ., KORAI, Y., MOCHIDA, I., BAKER, RTK., RODRIGUEZ, NM., Novel carbon nanofibers of high graphitization as anodic materials for lithium ion secondary batteries. *Carbon*, 42:21-32, 2004.
- [70] DOI, T., FUKUDA, A., IRIYAMA, Y., ABE, T., OGUMI, Z., NAKAGAWA, K., ANDO, T., Low-temperature synthesis of graphitized nanofibers for reversible lithium-ion insertion/extraction. *Electrochem. Commun.*, 7:10-13, 2005.
- [71] LEE, C., WEI, X., KYSAR, J.W., HONE, J., Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science*, 321:385-388, 2008.
- [72] PEIGNEY, A., LAURENT, C., FLAHAUT, E., BACSA, RR., ROUSSET, A., Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes, *Carbon* 39(4):507-514, 2001.

- [73] NOVOSELOV, KS., GEIM, AK., MOROZOV, SV., JIANG, D., ZHANG, Y., DUBONOS, SV., GRIGORIEVA, IV., FIRSOV, AA., Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 306:666-669, 2004.
- [74] CHEN, J-H., JANG, C., XIAO, S., ISHIGAMI, M., FUHRER, MS., Intrinsic and Extrinsic Performance Limits of Graphene Devices on SiO₂. *Nature Nanotechnology*, 3:206-209, 2008.
- [75] RAO, CNR., SOOD, AK., SUBRAHMANYAM, KS., GOVINDARAJ, A., Graphene: the new two-dimensional nanomaterial. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48(42):7752-7777, 2009.
- [76] RAZA, H., Graphene Nanoelectronics, Metrology, Synthesis, Properties and Applications. Springer Heidelberg Dordrecht London New York, 2012.
- [77] WANG, C., LI, D., TOO CO., WALLACE, GG., Electrochemical Properties of Graphene Paper Electrodes Used in Lithium Batteries. *Chem. Mater.*, 21:2604-2606, 2009.
- [78] YOO, E., KIM, J., HOSONO, E., ZHOU, H-S., KUDO, T., HONMA, I., Large Reversible Li Storage of Graphene Nanosheet Families for Use in Rechargeable Lithium Ion Batteries. *Nano Lett.*, 8(8):2277-2282, 2008.
- [79] KUMAR, A., REDDY, ALM., MUKHERJEE, A., DUBEY, M., ZHAN, X., SINGH, N., CI, L., BILLUPS, WE., NAGURNY, J., MITAL G., AJAYAN, PM., Direct Synthesis of Lithium-Intercalated Graphene for Electrochemical Energy Storage Application. *American Chemical Society*, 5(6):4345-4349, 2011.
- [80] YIN, F., SU, X., LI, Z., WANG, J., Thermodynamic assessment of the Li-Sn (Lithium-Tin) system. *Journal of Alloys and Compounds*, 393:105-108, 2005.
- [81] HU RZ., LIU H., ZENG MQ., LIU JW., ZHU M., Progress on Sn-based thin-film anode materials for lithium-ion batteries. *Chin Sci Bull.*, 57(32):4119-4130, 2012.
- [82] SCHWARTZ, M., Tin and Alloys, Properties, *Encyclopaedia of Materials. Parts and Finishes*, CRC Press, 2002.
- [83] KAMALI, AR., FRAY, DKJ., Tin-based materials as advanced anode materials for lithium ion batteries: a review. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 27:14-24, 2011.

- [84] YU, Y., GU L., WANG, C., DHANABALAN A., VAN AKEN, PA., MAIER, J., Encapsulation of Sn@carbon nanoparticles in bamboo-like hollow carbon nanofibers as an anode material in lithium-based batteries. *Angew Chem Int Ed Engl.*, 48(35):6485-9, 2009.
- [85] NAZRI, G-A., PISTOIA, G., *Lithium batteries: science and technology.* Kluwer, Boston, 2003.
- [86] PARK, MS., WANG, GX., KANG, YM., WEXLER, D., DOU, SX., LIU, HK., Preparation and electrochemical properties of SnO₂ nanowires for application in lithium-ion batteries. *Angew Chem Int Ed Engl.*, 46(5):750-753, 2007.
- [87] PARK, MS., KANG, YM., WANG, GX., DOU, SX., LIU, HK., The effect of morphological modification on the electrochemical properties of SnO₂ nanomaterials. *Advanced Functional Materials*, 18(3):455-461, 2008.
- [88] WANG, Y., LEE, JY., Molten salt synthesis of tin oxide nanorods: Morphological and electrochemical features. *Journal of Physical Chemistry B*, 108(46):17832-17837, 2004.
- [89] WANG, Y., LEE, JY., ZENG, HC., Polycrystalline SnO₂ nanotubes prepared via infiltration casting of nanocrystallites and their electrochemical application. *Chem. Mater.*, 17:3899-3903, 2005.
- [90] ZHU, X., ZHU, Y., MURALI S., STOLLER, MD., RUOFF, RS., Reduced graphene oxide/tin oxide composite as an enhanced anode material for lithium ion batteries prepared by homogenous coprecipitation. *Journal of Power Sources*, 196:6473-6477, 2011.
- [91] CHEN, Y-C., CHEN, J-M., HUANG, Y-H., LEE, Y-R., SHIH, HC., Size effect of tin oxide nanoparticles on high capacity lithium battery anode materials. *Surf. Coat. Technol.*, 202:1313-1318, 2007.
- [92] DERRIEN, G., HASSOUN, J., PANERO, S., SCROSATI, B., Nanostructured Sn-C composite as an advanced anode material in high-performance lithium-ion batteries. *Adv. Mater.*, 19:2336-2340, 2007.
- [93] LEE, SH., MATHEWS, M., TOGHIANI, H., WIPF, DO., PITTMAN, CU., Fabrication of Carbon-Encapsulated Mono- and Bimetallic (Sn and Sn/Sb Alloy) Nanorods. *Potential Lithium-Ion Battery Anode Materials*, *Chem. Mater.*, 21(11):2306-2314, 2009.
- [94] PARK, J., EOM J., KWON, H., Fabrication of Sn-C composite electrodes by electrodeposition and their cycle performance for Li-ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 11(3):596-598, 2009.

- [95] ZHENG, JW., NAI, SML., NG, MF., WU, P., WEI, J., GUPTA, M., DFT Study on Nano Structures of Sn/CNT Complex for Potential Li-ion Battery Application. *Journal of Physical Chemistry C*, 113(31):14015-14019, 2009.
- [96] KEZHI, L., XIAOLIN, W., YANHUI, X., GUOHUA, L., Nano-sized Sn/MWNTs and MWNTs served as the anode of lithium ion battery. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 21(4):60-63, 2006.
- [97] GUO, BK., SHU, J., TANG, K., BAI, Y., WANG, ZX., CHEN, LQ., Nano-Sn/hard carbon composite anode material with high-initial coulombic efficiency. *J. Power Sources*, 177:205-210, 2008.
- [98] WANG, GX., WANG, B., WANG, XL., PARK, J., DOU, SX., AHN, H., KIM, K., Sn/graphene nanocomposite with 3D architecture for enhanced reversible lithium storage in lithium ion batteries. *J. Mater. Chem.*, 19:8378-8384, 2009.
- [99] LUO, B., WANG, B., LIANG, M., NING, J., LI, X., ZHI, L., Reduced graphene oxide-mediated growth of uniform tin-core/carbon-sheath coaxial nanocables with enhanced lithium ion storage properties. *Adv. Mater.*, 24:1405-1409, 2012.
- [100] WANG, Y., JIANG, X., XIA, Y., A solution-phase, precursor route to polycrystalline SnO₂ nanowires that can be used for gas sensing under ambient conditions. *J. Am. Chem. Soc.*, 125:16176-16177, 2003.
- [101] LAW, M., KIND, H., MESSER, B., KIM, F., YANG, P., Photochemical sensing of NO₂ with SnO₂ nanoribbon nanosensors at room temperature. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41:2405-2408, 2002.
- [102] IDOTA, Y., KUBOTA, T., MATSUFUJI, A., MAEKAWA, Y., MIYASAKA, T., Tin-based amorphous oxide: A high-capacity lithium-ion-storage material. *Science*, 276:1395-1397, 1997.
- [103] MEDURI, P., PENDYALA, C., KUMAR, V., SUMANASEKERA, GU., SUNKARA, MK., Hybrid Tin Oxide Nanowires as Stable and High Capacity Anodes for Li-Ion Batteries. *Nano Letters*, 9(2):612-616, 2009.
- [104] MEI, L., LI, C., QU, B., ZHANG, M., XU, C., LEI, D., CHEN, Y., XU, Z., CHEN, L., LI, Q., WANG, T., Small quantities of cobalt deposited on tin oxide as anode material to improve performance of lithium-ion batteries. *Nanoscale*, 4:5731-5737, 2012.
- [105] BESENHARD, JO., YANG, J., WINTER, M., Will advanced lithium-alloy anodes have a chance in lithium-ion batteries?. *Journal of Power Sources*, 68(1):87-90, 1997.

- [106] LEE, KT., JUNG YS., OH, SM., Synthesis of tin-encapsulated spherical hollow carbon for anode material in lithium secondary batteries. *J. Am. Chem. Soc.*, 125:5652-5653, 2003.
- [107] HERNANDEZ, D., MENDOZA, F., FEBUS, E., WEINER, BR., MORELL, G., Binder Free SnO₂-CNT Composite as Anode Material for Li-Ion Battery. *Journal of Nanotechnology*, 2014:381273(pp 9), 2014
- [108] PARK, MS., KANG, YM., KIM, JH., WANG, GX., DOU, SX., LIU, HK., Effects of low-temperature carbon encapsulation on the electrochemical performance of SnO₂ nanopowders. *Carbon*, 46:35-40, 2008.
- [109] NG, SH., WANG, J., KONSTANTINOV, K., WEXLER, D., CHEN, J., LIU, HK., Spray pyrolyzed PbO-carbon nanocomposites as anode for lithium-ion batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 153:A787-A797, 2006.
- [110] NG, SH., WANG, J., WEXLER, D., CHEW SY., LIU, HK., Amorphous carbon-coated silicon nanocomposites: A low-temperature synthesis via spray pyrolysis and their application as high-capacity anodes for lithium-ion batteries. *J. Phys. Chem. C*, 111:11131-11138, 2007.
- [111] LOU, XW., CHEN, JS., CHEN, P., ARCHER, LA., One-Pot Synthesis of Carbon-Coated SnO₂ Nanocolloids with Improved Reversible Lithium Storage Properties. *Chem. Mater.*, 21:2868-2874, 2009.
- [112] SUN, XM., LIU, JF., LI, YD., Oxides@C core-shell nanostructures: One-pot synthesis, rational conversion, and Li storage property. *Chem. Mat.*, 18:3486-3494, 2006.
- [113] KIM, J-C., HWANG, I-S., SEO, S-D., LEE, G-H., SHIM, H-W., PARK, K-S., KIM, D-W., Superior long-term cycling stability of SnO₂ nanoparticle/multiwalled carbon nanotube heterostructured electrodes for Li-ion rechargeable batteries. *Nanotechnology*, 23:465402 (8pp), 2012.
- [114] LOU, XW., LI CM., ARCHER, LA., Designed Synthesis of Coaxial SnO₂@carbon Hollow Nanospheres for Highly Reversible Lithium Storage. *Advanced Materials*, 21(24):2536-2539, 2009.
- [115] FU, Y., MA, R., SHU, Y., CAO, Z., MA, X., Preparation and characterization of SnO₂/carbon nanotube composite for lithium ion battery applications. *Materials Letters*, 63:1946-1948, 2009.
- [116] ZHU, C-L., ZHANGA, M-L., QIAOA, Y-J., GAOA, P., CHE, Y-J., High capacity and good cycling stability of multi-walled carbon nanotube/SnO₂ core-shell structures as anode materials of lithium-ion batteries. *Mater. Res. Bull.*, 45: 437-441, 2010.

- [117] YANG, SB., SONG, HH., YI, HX., LIU, WX., ZHANG, HJ., CHEN, XH., Carbon nanotube capsules encapsulating SnO₂ nanoparticles as an anode material for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 55(2):521-527, 2009.
- [118] WEN, ZH., WANG, Q., ZHANG, Q., LI, JH., In Situ Growth of Mesoporous SnO₂ on the Multiwalled Carbon Nanotubes: a Novel Composite with Porous-tube Structure as Anode for Lithium Batteries. *Adv. Funct. Mater.*, 17:2772-2778, 2007.
- [119] CHEN, G., WANG, Z., XIA, D., One-Pot Synthesis of Carbon Nanotube@SnO₂-Au Coaxial Nanocable for Lithium-Ion Batteries with High Rate Capability. *Chemistry of Materials*, 20(22):6951-6956, 2008.
- [120] WANG, Y., ZENG, HC., LEE, JY., Highly Reversible Lithium Storage in Porous SnO₂ Nanotubes with Coaxially Grown Carbon Nanotube Overlayers. *Advanced Materials*, 18(5):645-649, 2006.
- [121] DU, N., ZHANG, H., CHEN, B., MA, XY., HUANG, XH., TU, JP., YANG, DR., Synthesis of polycrystalline SnO₂ nanotubes on carbon nanotube template for anode material of lithium-ion battery. *Mater. Res. Bull.*, 44:211-215, 2009.
- [122] JI, L., LIN, Z., GUO, B., MEDFORD, AJ., ZHANG, X., Assembly of Carbon-SnO₂ Core-Sheath Composite Nanofibers for Superior Lithium Storage. *Chem. Eur. J.*, 16:11543-11548, 2010.
- [123] PAEK, SM., YOO, E., HONMA, I., Enhanced cyclic performance and lithium storage capacity of SnO₂/graphene nanoporous electrodes with three-dimensionally delaminated flexible structure. *Nano Lett.*, 9(1):72-77, 2009.
- [124] YAO, J., SHEN, XP., WANG, B., LIU, HK., WANG, G. X., *In situ* chemical synthesis of SnO₂-graphene nanocomposite as anode materials for lithium-ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 11(10):1849-1852, 2009.
- [125] WANG, D., KOU, R., CHOI, D., YANG, Z., NIE, Z., LI, J., SARAF, LV., HU, D., ZHANG, J., GRAFF, GL., LIU, J., POPE, MA., AKSAY, IA., Ternary self-assembly of ordered metal oxide-graphene nanocomposites for electrochemical energy storage. *ACS Nano* 4:1587-1595, 2010.
- [126] ZHANG, L-S., JIANG, L-Y., YAN, H-J., WANG, WD., WANG, W., SONG, W-G., GUO, Y-G., WAN, L-J., Mono dispersed SnO₂ nanoparticles on both sides of single layer graphene sheets as anode materials in Li-ion batteries. *J. Mater. Chem.*, 20:5462-5467, 2010.

- [127] CHEN, MH., HUANG, ZC., WU, GT., ZHU, GM., YOU, JK., LIN, ZG., Synthesis and characterization of SnO-carbon nanotube composite as anode material for lithium-ion batteries. *Mater. Res. Bull.* 38:831-836, 2003.
- [128] BONANNI, B., ANDOLFI, L., BIZZARRI, AR., CANNISTRARO, S., Functional metalloproteins integrated with conductive substrates: detecting single molecules and sensing individual recognition events, *J Phys Chem B.*, 111(19):5062-5075, 2007.
- [129] DAS, R., KILEY, PJ., SEGAL, M., NORVILLE, J., YU, AA., WANG, LY., TRAMMELL, SA., REDDICK, LE., KUMAR, R., STELLACCI, F., LEBEDEV, N., SCHNUR, J., BRUCE, BD., ZHANG, SG., BALDO, M., Integration of photosynthetic protein molecular complexes in solid-state electronic devices. *Nano Letters*, 4:1079-1083, 2004.
- [130] KLIBANOV, AM., Immobilized enzymes and cells as practical catalysts. *Science*, 219(4585):722-727, 1983.
- [131] EL KASMI, A., LEOPOLD, MC., GALLIGAN, R., ROBERTSON, RT., SAAVEDRA, SS., EL KACEMI, K., BOWDEN, EF., Adsorptive Immobilization of Cytochrome *c* on Indium/Tin Oxide (ITO): Electrochemical Evidence for Electron Transfer-Induced Conformational Changes. *Electrochem. Commun.*, 4:177-181, 2002.
- [132] JULIEN, C., STOYNOV, Z., *Materials for Lithium-Ion Batteries.* Springer-Science+Business Media, BV., Kluwer Academic Publishers, 2000.
- [133] WANG, Y., DJERDJ, I., SMARSLY, B., ANTONIETTI, M., Antimony-Doped SnO₂ Nanopowders with High Crystallinity for Lithium-Ion Battery Electrode. *Chem. Mater.*, 21:3202-3209, 2009.
- [134] WU, FD., WU, M., WANG, Y., Antimony-doped tin oxide nanotubes for high capacity lithium storage. *Electrochemistry Communications*, 13:433-436, 2011.
- [135] BOUKAMP, BA., LESH, GC., HUGGINS, RA., All-solid lithium electrodes with mixed-conductor matrix. *J. Electrochem. Soc.*, 128:725-729, 1981.
- [136] WINTER, M., BESENHARD, JO., SPAHR, ME., NOVAK, P., Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Adv. Mater.*, 10:725-763, 1998.
- [137] WEN, CJ., HUGGINS, RA., Chemical diffusion in intermediate phase in the lithium-silicon system. *Journal of Solid State Chemistry*, 37(3):271-278, 1981.

- [138] KASAVAJJULA, U., WANG, C., APPLEBY, A.J., Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells. *J. Power Sources*, 163:1003-1039, 2007.
- [139] LI, H., HUANG, XJ., CHEN, LQ., WU, ZG., LIANG, Y., A high capacity nano-Si composite anode material for lithium rechargeable batteries. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2:547-549, 1999.
- [140] ZHANG, Y., ZHANG, XG., ZHANG, HL., ZHAO, ZG., LI, F., LIU, C., CHENG, HM., Composite anode material of silicon/graphite/carbon nanotubes for Li-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 51:4994-5000, 2006.
- [141] WANG, GX., AHN, JH., YAO, J., BEWLAY, S., LIU, HK., Nanostructured Si-C composite anodes for lithium-ion batteries. *Electrochem. Commun.*, 6:689-692, 2004.
- [142] SHU, J., LI, H., YANG, RZ., SHI, Y., HUANG, XJ., Cage-like carbon nanotubes/Si composite as anode material for lithium ion batteries. *Electrochem. Commun.*, 8:51-54, 2006.
- [143] WANG, CS., WU, GT., ZHANG, XB., QI, ZF., LI, WZ., Lithium insertion in carbon-silicon composite materials produced by mechanical milling. *J. Electrochem. Soc.*, 145:2751-2758, 1998.
- [144] HE, XJ., DU, JH., YING, Z., CHENG, HM., Positive temperature coefficient effect in multiwalled carbon nanotube/high-density polyethylene composites. *Appl. Phys. Lett.*, 86:0621121-1-0621121-3, 2005.
- [145] ENDO, M., HAYASHI, T., KIM, YA., TANTRAKARN, K., YANAGISAWA, T., DRESSELHAUS, M.S., Nanofiber toughened polyethylene composites. *Carbon*, 42:2329-2331, 2004.
- [146] KHOMENKO, V., FRACKOWIAK, E., BEGUIN, F., Determination of the specific capacitance of conducting polymer/nanotubes composite electrodes using different cell configurations. *Electrochem. Acta*, 50:2499-2506, 2005.
- [147] LEE, H-Y., LEE, S-M., Carbon-coated nano-Si dispersed oxides/graphite composites as anode material for lithium ion batteries. *Electrochem. Commun.*, 6:465-469, 2004.
- [148] DILLON, AC., GENNETT, T., JONES, KM., ALLEMAN, JL., PARILLA, PA., HEBEN, MJ., A Simple and Complete Purification of Single-Walled Carbon Nanotube Materials. *Advanced Materials*, 11(16): 1354-1358, 1999.

- [149] CHEN, XH., CHEN, CS., CHEN, Q., CHENG, FQ., ZHANG, G., CHEN, ZZ., Non-destructive purification of multi-walled carbon nanotubes produced by catalyzed CVD. *Materials Letters*, 57:734-773, 2002.
- [150] 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.
- [151] SMITH, BC., *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, Taylor and Francis Group, LLC, 2011.
- [152] BRANCA, C., FRUSTERI, F., MAGAZU, V., MANGIONE, A., Characterization of Carbon Nanotubes by TEM and Infrared Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*, 108:3469-3473, 2004.
- [153] LIU, L., QIN, Y., GUO, Z-X., ZHU, D., Reduction of solubilized multi-walled carbon nanotubes. *Carbon*, 41:331-335, 2003.
- [154] TURRELL, G., CORSET, J., *Raman Microscopy Developments and Applications*. Elsevier Ltd, 1996.
- [155] HOLLAS, JM., *Modern Spectroscopy*. John Wiley & Sons Ltd, 2004.
- [156] BELIN, T., EPRON, F., Characterization methods of carbon nanotubes: a review. *Materials Science and Engineering B*, 119:105-118, 2005.
- [157] PAWLEY, J., *The Development of Field-Emission Scanning Electron Microscopy for Imaging Biological Surfaces*. *Scanning*, 19:324-336, 1997.
- [158] REIMER, L., KOHL, H., *Transmission Electron Microscopy, Physics of Image Formation*. Fifth Edition, Springer Science+Business Media, LLC, 2008.
- [159] CULLITY, BD., *Elements of X-Ray Diffraction*. 2nd ed. Reading, Massachusetts, USA: Addison-Wesley, 1978.
- [160] DALCHIELE, EA., MAROTTI, RE., CORTES, A., RIVEROS, G., GOMEZ, H., MARTINEZ, L., ROMERO, R., LEINEN, D., MARTIN, F., RAMOS-BARRADO, JR., Silver nanowires electrodeposited into nanoporous templates: Study of the influence of sizes on crystallinity and structural properties, *Physica E* 37:184-188, 2007.
- [161] HARRIS, GB., X. Quantitative measurement of preferred orientation in rolled uranium bars. *Philosophical Magazine Series* 7:43(336), 1952.

- [162] GAO, X., Measurement of Protein Mechanical Properties Using Atomic Force Microscopy and Molecular Dynamics Simulation, A Thesis Presented to the Graduate and Research Committee of Lehigh University in Candidacy for the Degree of Master of Science, Lehigh University, September, 2012.
- [163] SCHRODER, DK., Semiconductor Material And Device Characterization. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2006.
- [164] BARSOUKOV, E., MACDONALD, JR., Impedance spectroscopy, theory, experiment and applications. 2nd ed. John Wiley & Sons. Inc, New Jersey, 2005.
- [165] LUO, W., LV, C., WANG, L., LIU, C., Study on Impedance Model of Li-ion Battery. 6th IEEE Conference on Industrial Electronics and Applications, 2011.
- [166] BARD, AJ., FAULKNER, LR., Electrochemical Methods Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons, Inc., 2001.
- [167] ALSAMURAE, AMA., JAAFER, HI., AMEEN HA., ABDULLAH, AQ., Electrochemical impedance spectroscopic evaluation of corrosion protection properties of polyurethane/polyvinyl chloride blend coatings on steel. *Am. J. Sci. Ind. Res.*, 2(5):761-768, 2011.
- [168] YANG, J., WANG, S-C., ZHOU, X-Y., XIE, J., Electrochemical Behaviors of Functionalized Carbon Nanotubes in LiPF₆/EC+DMC Electrolyte. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7:6118-6126, 2012.
- [169] HAMON, MA., HUI, H., BHOWMIK, P., ITKIS, HME., HADDON, RC., Ester-Functionalized Soluble Single-Walled Carbon Nanotubes. *Appl. Phys. A*, 74:333-338, 2002.
- [170] GOYANES, S., RUBIOLO, GR., SALAZAR, A., JIMENO, A., CORCUERA, MA., MONDRAGON, I., Carboxylation treatment of multiwalled carbon nanotubes monitored by infrared and ultraviolet spectroscopies and scanning probe microscopy. *Diamond & Related Materials*, 16:412-417, 2007.
- [171] STOBINSKIA, L., LESIAKA, B., KOVERC, L., TOHC, J., BINIAKD, S., TRYKOWSKID, G., JUDEKE, J., Multiwall carbon nanotubes purification and oxidation by nitric acid studied by the FTIR and electron spectroscopy methods. *Journal of Alloys and Compounds*, 501:77-84, 2010.
- [172] HUANG, HY., YANG, RT., CHINN, D., MUNSON, CL., Amine-Grafted MCM-48 and Silica Xerogel as Superior Sorbents for Acidic Gas Removal from Natural Gas. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42:2427-2433, 2003.

- [173] DAVIS, WM., ERIEKSON, CL., JOHNSTON, CT., DELFINO, JJ., PORTER, JE., Quantitative Fourier Transform Infrared Spectroscopic Investigation of Humic Substance Functional Group Composition. *Chemosphere*, 38:2913-2928, 1999.
- [174] DRESSELHAUS MS., DRESSELHAUS, G., SAITO, R., JORIO, A., Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Physics Reports*, 409(2):47-99, 2005.
- [175] JORIO, A., SAITO, R., HERTEL T., WEISMAN, RB., DRESSELHAUS G., DRESSELHAUS, MS., Carbon Nanotube Photophysics. *MRS Bulletin*, 29(04):276-280, 2004.
- [176] REICH, S., THOMSEN, C., MAULTZSCH, J., Carbon Nanotubes Basic Concepts and Physical Properties. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.K GaA, Weinheim, 2004.
- [177] DRESSELHAUS, MS., DRESSELHAUS, G., JORIO, A., SOUZA FILHO, AG., SAITO, R., Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes. *Carbon*, 40:2043-2061, 2002.
- [178] CHIPARA, DM., CHIPARA, AC., CHIPARA, M., Raman Spectroscopy of Carbonaceous Materials: A Concise Review. *Spectroscopy* 26(10):42-47, 2011.
- [179] OSORIO, AG., SILVEIRA, ICL., BUENO, VL., BERGMANN, CP., H₂SO₄/HNO₃/HCl Functionalization and its effect on dispersion of carbonnanotubes in aqueous media. *Applied Surface Science*, 255:2485-2489, 2008.
- [180] PATEL, KJ., DESAI, MS., PANCHAL, CJ., Properties of RF magnetron sputtered indium tin oxide thin films on externally unheated glass substrate. *J Mater Sci: Mater Electron*, 22:959-965, 2011.
- [181] DE A., RAY, S., A study of the structural and electronic properties of magnetron sputtered tin oxide films. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 24:719-726, 1991.
- [182] HUH, MS., YANG, BS., LEE, J., HEO, J., HAN, SJ., YOON, K., YANG, S-H., HWANG, CS., KIM, HJ., Improved electrical properties of tin-oxide films by using ultralow-pressure sputtering process. *Thin Solid Films*, 518:1170-1173, 2009.
- [183] SUZUKI, K., MIZUHASHI, M., Structural, electrical and optical properties of r.f. magnetron-sputtered SnO₂:Sb film. *Thin Solid Films*, 97(2):119-127, 1982.
- [184] KILIC, C., ZUNGER, A., Origins of coexistence of conductivity and transparency in SnO₂. *Physical Review Letters*, 88(9):095501-4, 2002.

- [185] TANG, IT., WANG, YC., HWANG, WC., Investigation of piezoelectric ZnO film deposited on diamond like carbon coated onto Si substrate under different sputtering conditions. *Journal of Crystal Growth*, 252(1-3)190-198, 2003.
- [186] KORBER, C., SUFFNER J., KLEIN, A., Surface energy controlled preferential orientation of thin films. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43:055301-4, 2010.
- [187] KIM, SE-K., OLIVER, M., Structural, Electrical, and Optical Properties of Reactively Sputtered SnO₂ Thin Films. *Met. Mater. Int.*, 16(3):441-446, 2010.
- [188] GUBBINS, M., CASEY V., NEWCOMB, S., Nanostructural characterisation of SnO₂ thin films prepared by reactive r.f. magnetron sputtering of tin. *Thin Solid Films*, 405:270-275, 2002.
- [189] ESPINOSA, A., MENENDEZ, N., PRIETO, C., DE ANDRES, A., Structural study of undoped and (Mn,In)-doped SnO₂ thin films grown by RF sputtering. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354:5269-5271, 2008.
- [190] MUKASHEV, B., TOKMOLDIN, S., BEISENKHANOV, N., KIKKARIN, S., VALITOVA, I., GLAZMAN, V., AIMAGAMBETOV, A., DMITRIEVA, E., VEREMENITHEV, B., Influence of structure changes of oxide films on their physical properties. *Materials Science and Engineering B*, 118:164-169, 2005.
- [191] LEE, SU., BOO, J-H., HONG, B., Structural, Electrical, and Optical Properties of SnO₂:Sb Films Prepared on Flexible Substrate at Room Temperature. *Japanese Journal of Applied Physics*, 50:01AB10-5, 2011.
- [192] LEE, SU., HONG, B., CHOI, WS., Structural, electrical, and optical properties of antimony-doped tin oxide films prepared at room temperature by radio frequency magnetron sputtering for transparent electrodes. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 27(4), 996-1000, 2009.
- [193] LIU, J-W., LEE S-C., YANG, C-H., Properties of Strontium Copper Oxide Films Prepared by Radio Frequency Reactive Magnetron Sputtering with Different Oxygen Partial Pressures. *Materials Transactions*, 48(10):2743-2746, 2007.
- [194] GÜLER, MO., Li-iyon pillere uygun nanokristal SnO₂ kaplamaların incelenmesi. *Doktora Tezi*, 2010.
- [195] SYARIF, DG., MIYASHITA, A., YAMAKI, T., SUMITA, T., CHOI, Y., ITOH, H., Preparation of anatase and rutile thin films by controlling oxygen partial pressure. *Applied Surface Science*, 193:287-292, 2002.

- [196] MONTERO, J., HERRERO, J., GUILLEN, C., Preparation of reactively sputtered Sb-doped SnO₂ thin films: Structural, electrical and optical properties. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 94:612-616, 2010.
- [197] YUAN, L., GUO, ZP., KONSTANTINOV, K., LIU, HK., DOU, SX., Nano-structured spherical porous SnO₂ anodes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 159:345-348, 2006.
- [198] SHI S-L., LIU Y-G., ZHANG J-Y., WANG T-G., Electrochemical properties of SnO₂ nanorods as anode materials in lithium-ion battery. *Chinese Physics B*, 18(10):4564-4570, 2009.
- [199] LI, N., MARTIN, CR., SCROSATI, B., Nanomaterial-based Li-ion battery electrodes. *Journal of Power Sources*, 97-98:240-243, 2001.
- [200] 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. *Electrochimica Acta*, 56:4532-4539, 2011.
- [201] LIU, B., GUO, ZP., DU, G., NULI, Y., HASSAN, MF., JIA, D., In situ synthesis of ultra-fine, porous, tin oxide-carbon nanocomposites via a molten salt method for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 195:5382-5386, 2010.
- [202] AURBACH, D., NIMBERGER, A., MARKOVSKY, B., LEVI, E., SOMINSKI, E., GEDANKEN, A., Nanoparticles of SnO Produced by Sonochemistry as Anode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *Chem. Mater.*, 14:4155-4163, 2002.
- [203] 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. *Electrochimica Acta*, 55:2582-2586, 2010.
- [204] ZHAO, B., ZHANG, G., SONG, J., JIANG, Y., ZHUANG, H., LIU, P., FANG, T., Bivalent tin ion assisted reduction for preparing graphene/SnO₂ composite with good cyclic performance and lithium storage capacity. *Electrochimica Acta*, 56:7340-7346, 2011.
- [205] WINTER, M., BESENHARD, JO., Electrochemical lithiation of tin and tin-based intermetallics and composites. *Electrochimica Acta*, 45:31±50, 1999.
- [206] LEE, J., Effects of oxygen concentration on the properties of sputtered SnO₂:Sb films deposited at low temperature. *Thin Solid Films*, 516:1386-1390, 2008.

- [207] SANTOS-PENA, J., BROUSSE, T., SANCHEZ, L., MORALES, J., SCHLEICH, DM., Antimony doping effect on the electrochemical behaviour of SnO₂ thin film electrodes. *Journal of Power Sources*, 97-98:232-234, 2001.
- [208] HAN, J-B., ZHOU, H-J., WANG, Q-Q., Conductivity and optical nonlinearity of Sb doped SnO₂ films. *Materials Letters*, 60(2):252-254, 2006.
- [209] YANG, HM., HU, YH., QIU, GZ., Preparation of antimony-doped SnO₂ nanocrystallites. *Materials Research Bulletin*, 37(15):2453-2458, 2002.
- [210] HUH, KS., HONG, HJ., LEE, EW., PARK, SY., JEON CW., LEE, SH., Properties of Transparent Conducting ATO Films Deposited by RF Magnetron Sputtering. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 532:65/[481]-71/[487], 2010.
- [211] LEITE, ER., BERNARDI, MIB., LONGO, E., VARELA, JA., PASKOCIMAS, CA., Enhanced electrical property of nanostructured Sb-doped SnO₂ thin film processed by soft chemical method. *Thin Solid Films*, 449:67-72, 2004.
- [212] HAMMAD TM., HEJAZY, NK., Structural, electrical, and optical properties of ATO thin films fabricated by dip coating method. *International Nano Letters*, 1(2): 123-128, 2011.
- [213] WANG, Y., CHEN, T., Nonaqueous and template-free synthesis of Sb doped SnO₂ microspheres and their application to lithium-ion battery anode. *Electrochimica Acta*, 54:3510-3515, 2009.
- [214] MORALES, J., SÁNCHEZ, L., Improving the Electrochemical Performance of SnO₂ Cathodes in Lithium Secondary Batteries by Doping with Mo. *J. Electrochem. Soc.*, 146: 1640-1642, 1999.
- [215] YANG, J., WINTER, M., BESENHARD, JO., Small particle size multiphase Li-alloy anodes for lithium-ionbatteries. *Solid State Ionics*, 90(1-4):281-287, 1996.
- [216] WANG, B., LUO, B., LI, X., ZHI, L., The dimensionality of Sn anodes in Li-ion batteries. *Materials Today*, 15(12):544-552, 2012.
- [217] ZHAO, L., GAO, L., Coating of multi-walled carbon nanotubes with thick layers of tin (IV) oxide. *Carbon*, 42:1858-1861, 2004.
- [218] ZHANG, Y., FRANKLIN, NW., CHEN, RJ., DAI, H., Metal coating on suspended carbon nanotubes and its implication to metal-tube interaction. *Chemical Physics Letters*, 331:35-41, 2000.

- [219] SATISHKUMAR, BC., VOGL, EM., GOVINDARAJ, A., RAO, CNR., The decoration of carbon nanotubes by metal nanoparticles. *Journal of Physics D: Applied physics*, 29:3173-3176, 1996.
- [220] LÜ, M-S., PANG Z-Y., XIU X-W., DAI, Y., HAN, S-H, Effect of RF power on the properties of transparent conducting zirconium-doped zinc oxide. *Chinese Physics*, 16(2):548-552, 2007.
- [221] BANERJEE, I., KUMARI, N., SINGH, AK., KUMAR, M., LAHA, P., PANDA, AB., PABI, SK., BARHAI, PK., MAHAPATRA, SK., Influence of RF power on the electrical and mechanical properties of nano-structured carbon nitride thin films deposited by RF magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 518:7240-7244, 2010.
- [222] KIM J-W., KIM, H-B., Effect of RF Power on an Al-doped ZnO Thin Film Deposited by RF Magnetron Sputtering. *Journal of the Korean Physical Society*, 59(3):2349-2353, 2011.
- [223] LI, C., ZHANG, R., LI, W., ZHAO, L., HU, S., RAO, M., XU, J., Ultrasonic-electrodeposited Sn-CNTs composite used as anode material for lithium ion battery. *The Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 17: 934-936, 2007.
- [224] DING, L., HE, S., MIAO, S., JORGENSEN, MR., LEUBNER, S., YAN, C., HICKEY, SG., EYCHMULLER, AR., XU J., SCHMIDT, OG., Ultrasmall SnO₂ Nanocrystals: Hot-bubbling Synthesis, Encapsulation in Carbon Layers and Applications in High Capacity Li-Ion Storage. *Scientific Reports*, 4:4647(8 pp), 2014.
- [225] REN, J., YANG, J., ABOUIMRANE, A., WANG, D., AMINE, K., SnO₂ nanocrystals deposited on multiwalled carbon nanotubes with superior stability as anode material for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 196:8701-8705, 2011.
- [226] 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.
- [227] WANG, Z., WANG, ZC., MADHAVI S., (DAVID) LOU, XW., One-Step Synthesis of SnO₂ and TiO₂ Hollow Nanostructures with Various Shapes and Their Enhanced Lithium Storage Properties. *Chem. Eur. J.*, 18:7561-7567, 2012.
- [228] SONG, H., LI, N., CUI, H., WANG, C., Monodisperse SnO₂ nanocrystals functionalized multiwalled carbonnanotubes for large rate and long lifespan anode materials in lithiumion batteries. *Electrochimica Acta*, 120:46-51, 2014.

- [229] LIU, P., LEE, S-H., TRACY, CE., YAN, Y., TURNER, JA., Preparation and lithium insertion properties of mesoporous vanadium oxides. *Advanced Materials*, 14:27-30, 2002.
- [230] EXNAR, I., KAVAN, L., HUANG, SY., GRÄTZEL, M., Novel 2 V rocking-chair lithium battery based on nano-crystalline titanium dioxide. *Journal of Power Sources*, 68:720-722, 1997.
- [231] MOHAMEDI, M., LEE, S-J., TAKAHASHI, D., NISHIZAWA, M., ITOH, T., UCHIDA, I., Amorphous tin oxide films: preparation and characterization as an anode active material for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 46:1161-1168, 2001.
- [232] 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. *Electrochimica Acta*, 59:160-167, 2012.
- [233] AHN, D., XIAO, X., LI, Y., SACHDEV, AK., PARK, HW., YU, A., CHEN, Z., Applying functionalized carbon nanotubes to enhance electrochemical performances of tin oxide composite electrodes for Li-ion battery. *Journal of Power Sources*, 212:66-72, 2012.

ÖZGEÇMİŞ

Özgür Cevher, 18.02.1979 da Sakarya' da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Mithatpaşa'da tamamladı. 1997 yılında başladığı SAÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünü 2001 yılında bitirdi. 2002 – 2003 yılları arasında 500. İstihkam Ana Depo ve Fabrika Komutanlığında Ar-Ge mühendisi olarak çalıştı. 2007'den beri Sakarya Üniversitesi'nde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır. Evli ve iki çocuk babasıdır.