



**Yeni Nano Yapılı Metal Oksit Esaslı Yarı İletken
Anotlar Kullanılarak Li İyon Pillerin Kapasitelerinin
Geliştirilmesi**

Proje No: 109M464

Prof.Dr. Hatem AKBULUT
Prof. Dr. Ali Osman AYDIN
Prof. Dr: Ahmet ALP
Prof. Dr. Mahmut ÖZACAR
Yrd. Doç. Dr. Mehmet Özalp GÜLER
Met. Malz. Yük. Müh. Miraç ALAF
Met. Malz. Yük. Müh. Yasemin AYDIN
Met. Malz. Yük. Müh. Safa PARLAK
Yük. Kimyager Hilal KÖSE
Yük. Kimyager Fatih DOĞAN

EKİM 2012
SAKARYA

ÖNSÖZ

Son yıllarda teknolojiadaki hızlı gelişmelerle küreselleşen dünyamızda enerjiye olan ihtiyaç her geçen gün artmaktadır. Uygarlığın başlangıcından beri düzenli ve konforlu hayat standardını sağlamak için enerji kaynakları sürekli araştırılmakta ve enerji kaynağı olarak da özellikle fosil yakıtlar, nükleer enerji ve güneş enerjisi gibi kaynaklar kullanılmaya devam etmektedir.

Yenilebilir enerji kaynaklarını alanı içinde en önemlilerinden bir tanesi de özellikle enerji depolama konusudur. Tanınabilir elektronik cihazlar, iletişim cihazları (örneğin; cep telefonları, tanınabilir bilgisayarlar ve navigasyon cihazları, vs.), bilgisayar hafıza sistemleri, medikal cihazlar (insan vücuduna yerleştirilen minik devreler), elektrikli ve hibrit araçlar, çevresel koruma ve sensörler sürekli olarak çalışabilmek için enerjiye ihtiyaç duymaktadırlar. Bu nedenle, enerji depolamaya olan gereksinimler sürekli olarak artmaktadır. Bu gelişmelere paralel olarak düşük boyutlarına oranla yüksek spesifik enerjiye, yüksek enerji depolama kapasitesine ve yüksek çevrim sayısına sahip olan doldurulabilir ince film formunda lityum piller, son dönemde üzerinde büyük bir titizlikle çalışılan alternatif enerji kaynağı haline gelmiştir.

109M464 nolu “Yeni Nano Yapılı Metal Oksit Esaslı Yarı İletken Anotların Lityum Pillerin Kapasitelerinin Geliştirilmesi” isimli bu çalışmamızı maddi olarak destekleyen TÜB TAK’a (Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu) teşekkürlerimizi sunarız. Çalışmamızın her safhasında yakın ilgi ve alakalarını eksik etmeyen TÜB TAK-MAG (Mühendislik Araştırma Grubu) yönetici ve çalışanlarına özverili desteklerinden dolayı da teşekkür ederiz.

Ç NDEK LER

ÖNSÖZ.....	ii
Ç NDEK LER.....	iii
EK LLER L STES	vii
TABLÖLAR L STES	xxv
ÖZET.....	xxvii
SUMMARY.....	xxviii

BÖLÜM 1.

G R	1
1.1. Elektrokimyanın Temelleri.....	3
1.2. Katı Hal Elektrokimyasının Temelleri.....	6
1.3. Pil Performansının De erlendirilmesi.....	9
1.4. Lityum yon Pillerde Nanoteknoloji.....	12
1.5. Yeni Nano Yapılı Metal Oksit Esaslı Yarı letken Anotların Üretimi, Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Özellikleri.....	13

BÖLÜM 2.

L TYUM YON P LLER	15
2.1. Lityum yon Piller.....	15
2.1.1. Lityum yon Pillerin Genel Özellikleri.....	17
2.2. Nano Yapılı Metal Oksit Esaslı Yarı letken Anotlar.....	19
2.2.1. Kalay (IV)Oksit.....	19
2.2.2. Çinko Oksit (ZnO).....	21
2.2.3. Titanyum Dioksit (TiO ₂).....	23
2.2.4. Karbon Nanotüpler (KNT).....	25

BÖLÜM 3.

METAL OKS T ESASLI YARI LETKEN ANOT ELEKTROTLARININ SENTEZ , KARAKTER ZASYONU ve ELEKTROK MYASAL TESTLER	29
--	----

3.1. Vakum Filtrasyon Yöntemi ile KNT Kâ ıt Üretimi.....	29
3.1.1. Deneysel Çalı malar.....	29
3.1.1. Deneysel Sonuçlar.....	31
3.2. Termal Buharla tırma ve Plazma Oksidasyon Yöntemi ile Üretilmi Sn/SnO ₂ ve Sn/SnO ₂ /KNT Nanokompozit Elektrotlar.....	36
3.2.1. Deneysel Çalı malar.....	37
3.2.1.1. Sn/SnO ₂ Nanokompozit Elektrotların Üretimi.....	37
3.2.1.2. Sn/SnO ₂ /KNT Nanokompozit Elektrotların Üretimi.....	38
3.2.2. Sn/SnO ₂ ve Sn/SnO ₂ /KNT Kompozit Elektrotların Karakterizasyonu.....	39
3.2.3. Deneysel Sonuçlar.....	40
3.2.3.1. Sn/SnO ₂ Nanokompozit Elektrotlar.....	40
3.2.3.2. Sn/SnO ₂ /KNT Nanokompozit Anot Elektrotlar.....	45
3.3. DC Manyetik Sıçratma ve Plazma Oksidasyon Yöntemi ile Üretilmi TiO ₂ ve TiO ₂ /KNT Nanokompozit Elektrotlar.....	57
3.3.1. TiO ₂ Esaslı Anot Elektrotlar.....	57
3.3.2. TiO ₂ Esaslı KNT Takviyeli Anot Elektrotlar.....	71
3.4. RF Manyetik Sıçratma Yöntemi ile Üretilmi SnO ₂ ve SnO ₂ /KNT Nanokompozit Elektrotlar.....	78
3.4.1. SnO ₂ Esaslı Anot Elektrotlar.....	78
3.4.2. SnO ₂ /KNT Esaslı Anot Elektrotlar.....	95
3.5. RF Manyetik Sıçratma Yöntemi ile Üretilmi SnO ₂ /Sb ve SnO ₂ /Sb/KNT Nanokompozit Elektrotlar	107
3.5.1. SnO ₂ /Sb Esaslı Anot Elektrotlar.....	107
3.5.2. SnO ₂ /Sb/KNT Esaslı Anot Elektrotlar.....	120
3.6. RF Manyetik Sıçratma Yöntemi ile Üretilmi ZnO ve ZnO/KNT Nanokompozit Elektrotlar.....	131
3.6.1. ZnO Esaslı Anot Elektrotlar.....	131
3.6.2. ZnO/KNT Esaslı Anot Elektrotlar.....	143
3.7. Termal Buharla tırma ve Plazma Oksidasyon Yöntemi ile Üretilmi Zn/ZnO ve ZnO/KNT Nanokompozit Elektrotlar.....	152
3.7.1. Zn/ZnO Esaslı Anot Elektrotlar.....	152

3.7.1.1. Kaplama yöntemleri.....	153
3.7.1.2. Termal Buharlaştırma.....	154
3.7.1.3. Plazma Oksidasyon.....	156
3.7.1.4. Elektrokimyasal Testler.....	171
3.7.2. KNT/Zn/ZnO Esaslı Anot Elektrotlar.....	174
3.7.2.1. Elektrokimyasal Testler.....	177
3.8. Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi ile Üretilmiş ZnO	
Elektrotlar.....	180
3.8.1. Elektrokimyasal Testler.....	193
3.9. Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi ile SnO ₂ /SnO ₂ /F Esaslı	
Kaplamaların Üretimi, Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Testler...	195
3.9.1. Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi ile SnO ₂ Filmlerin	
Üretimi.....	195
3.9.2. Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi ile SnO ₂ /F Esaslı	
Kaplamaların Üretimi ve Karakterizasyonu.....	215
3.9.3. Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi ile SnO ₂ ve SnO ₂ /F	
Esaslı Kaplamaların Elektrokimyasal Analizleri.....	220
3.9.3.1. Elektrokimyasal yöntemler ve kapasite hesabı.....	221
3.10. Sol-Jel Yöntemleri ile SnO ₂ ve SnO ₂ /CNT Esaslı Kaplamaların	
Elektrokimyasal Analizleri.....	227
3.10.1. SnO ₂ toz numunelerinin sentezi.....	227
3.10.2. Elektrokimyasal hücrenin hazırlanması ve testler.....	229
3.10.3. SnO ₂ /ÇDKNT nanokompozit film anot üretimi.....	229
3.10.4. Elektrokimyasal hücrenin hazırlanması ve testler.....	230
3.10.5. Materyallerin karakterizasyonu.....	230
3.10.6. SnO ₂ Tozlarından Üretilen Anotların Deneysel	
Sonuçları.....	231
3.10.7. SnO ₂ /ÇDKNT Nanokompozit Film Anotlarının	
Deneysel Sonuçları.....	238
3.11. Pulse Elektrolitik Kaplama ve Plazma Oksidasyon Yöntemiyle	
Üretilmiş Sn/CNT ve Sn/SnO ₂ /CNT Elektrotlar.....	249
3.11.1. Deneysel Çalışmalar.....	252
3.11.2. Deneysel Sonuçlar.....	255

BÖLÜM 4	
GENEL SONUÇLAR.....	270
4.1. Deneysel Sonuçlar.....	270
4.2. Projenin Yaygın Etkisi ve Katma De eri.....	286
KAYNAKLAR.....	295
PROJE ÖZET B LG FORMU.....	317

EKLER LİSTESİ

ekil 1.1	Elektrokimyasal hücrelerin ematik olarak gösterilmesi.....	5
ekil 1.2	Elektrokimyasal hücrenin ba langıç, tersinir olmayan ve tersinir kapasitelerini gösteren tipik bir voltaj grafi i.....	12
ekil 2.1	Tipik bir elektrokimyasal hücre.....	16
ekil 2.2	Hacimsel ve spesifik enerji yo unluklarına ba lı olarak pil türlerinin kar ıla tırılması.....	19
ekil 2.3	Karbonun sekiz allotropu: a) Elmas, b) Grafit, c) Lonsdaleite, d) C60, e) C540, f) C70, g) Amorf karbon ve h) Karbon nanotüp.....	26
ekil 3.1	a) Vakum filtrasyon ünitesi, b) Membrandan sıyrılmamı KNT ka ıt, c) ve d) sıyrılmı KNT ka ıtlar.....	31
ekil 3.2	Üç farklı kimyasalla fonksiyonelle tirilen KNT'ler için FTIR spektrumu.....	32
ekil 3.3	Farklı asitler ile fonksiyonelle tirilmi ÇDKNT'lerin Raman spektrumları.....	33
ekil 3.4	Üç farklı oksitleyici ile fonksiyonelle tirilen KNT'ler için termogravimetrik analiz sonuçları.....	33
ekil 3.5	KNT ka ıtların X30.000 büyütmedeki FESEM görüntüleri.....	35
ekil 3.6	KNT ka ıtların X100.000 büyütmedeki FESEM görüntüleri.....	35
ekil 3.7	Sn/SnO ₂ nanokompozitlerin üretiminin ematik gösterimi.....	38
ekil 3.8	Sn/SnO ₂ /KNT nanokompozitlerin üretiminin ematik gösterimi.....	39
ekil 3.9	1 Pa Ar atmosferinde termal buharla tırılmı kalay filminin a) XRD paterni ve b) SEM foto rafı.....	40
ekil 3.10	Sn/SnO ₂ nanokompozitlerin plazma oksidasyon süresine ba lı XRD paternleri.....	41
ekil 3.11	Sn/SnO ₂ nanokompozitlerinin % Sn ve % SnO ₂ miktarları.....	42
ekil 3.12	a) 30 dakika b) 45 dakika c) 60 dakika plazma oksidasyon yapılmı Sn/SnO ₂ nanokompozitlerin SEM foto rafları.....	42
ekil 3.13	Sn/SnO ₂ nanokompozit elektrotların ilk be çevrim için akım-voltaj (CV) e rileri.....	43

ekil 3.14	a) 30 dakika b) 45 dakika ve c) 60 dakika plazma oksidasyon işlemi ile üretilmiş Sn/SnO ₂ nanokompozit elektrotların voltaj profilleri.....	44
ekil 3.15	Sn/SnO ₂ nanokompozit elektrotların çevrim sayısına bağlı spesifik de arj kapasiteleri.....	45
ekil 3.16	a) KNT ka ıtlar, b) yüzey SEM foto rafı ve c) kesit SEM foto rafı.....	46
ekil 3.17	Termal buharla tırma sürelerine bağlı Sn/CNT kompozitlerinin XRD paternleri.....	46
ekil 3.18	Sn/KNT kompozitlerinin SEM yüzey foto rafları a) 1 dakika b) 2 dakika c) 3 dakika termal buharla tırma süresinde.....	47
ekil 3.19	a) 1 dakika b) 2 dakika c) 4 dakika süre termal buharla tırma yapılmış Sn/KNT ka ıtların kesit SEM-EDS haritalama analizleri d), e) ve f) yüzeyden itibaren 6 µm derinliğe kadar bir hat boyunca 10 noktadan alınmış nokta analizi sonuçlarına göre % atomik kalay miktarı.....	48
ekil 3.20	1 dakika termal buharla tırma ile üretilmiş Sn/KNT nanokompozitinin farklı sürelerde plazma oksidasyon sonrası a) XRD paternleri b) ana piklerin FWHM değerleri.....	49
ekil 3.21	1 dakika termal buharla tırma ile üretilmiş Sn/KNT nanokompozitinin farklı sürelerde plazma oksidasyon sonrası FE-SEM yüzey görüntüleri a) 30 dakika b) 45 dakika c) 60 dakika.....	50
ekil 3.22	1 dakika, 2 dakika ve 4 dakika termal buharla tırma ile üretilmiş Sn/KNT nanokompozitinin 60 dakika plazma oksidasyon sonrası XRD paternleri.....	51
ekil 3.23	1 dakika, 2 dakika ve 4 dakika termal buharla tırma ile üretilmiş Sn/KNT nanokompozitinin 60 dakika plazma oksidasyon sonrası yüzey FE-SEM görüntüleri.....	51
ekil 3.24	Sn/SnO ₂ /KNT nanokompozitinin 1 µm × 1 µm'lik alandan alınmış 3D ve yüzey AFM görüntüsü (1-60).....	52
ekil 3.25	a) 1 dakika termal buharla tırılma ve farklı sürelerde plazma oksidasyon yapılmış b) farklı sürelerde termal buharla tırma yapıldıktan sonra 60 dakika plazma oksidasyon yapılmış Sn/SnO ₂ /KNT nanokompozitlerinin % faz oranları.....	52
ekil 3.26	Sn/SnO ₂ ile kısmen kaplanmış bir karbon nano tüpün TEM foto rafı ve EDS spektrası.....	53
ekil 3.27	Sn/SnO ₂ ile tamamen kaplanmış bir karbon nano tüpün a) düşük ve b) büyük büyütmede TEM foto rafı.....	53

ekil 3.28	Sn/SnO ₂ /KNT nanokompozit elektrotların ilk dört çevrim için akım-voltaj e rileri.....	54
ekil 3.29	1 dakika termal buharla tırmanın ardında 30, 45 ve 60 dakika plazma oksidasyon ile üretilmi Sn/SnO ₂ /KNT nanokompozit elektrotların çevrim sayısına ba lı spesifik de arj kapasiteleri.....	55
ekil 3.30	1 dakika, 2 dakika ve 4 dakika termal buharla tırması ardından 60 dakika plazma oksidasyon yapılarak üretilen Sn/SnO ₂ /KNT nanokompozit elektrotların çevrim sayısına ba lı spesifik de arj kapasiteleri.....	56
ekil 3.31	125 DC gücü kullanılarak sırası ile; a) % 12,5, b) % 25 ve c) % 50 oksijen kısmi basınçlarında oksidasyona tabi tutulmu titanyum oksit ince filmlerin kesit görüntüleri.....	58
ekil 3.32	75 DC gücü kullanılarak sırası ile a) % 12,5, b) % 25 ve c) % 50 oksijen kısmi basınçlarında oksidasyona tabi tutulmu titanyum oksit ince filmlerin yüzey görüntüleri.....	59
ekil 3.33	100 DC gücü kullanılarak sırası ile a) % 12,5, b) % 25 ve c) % 50 oksijen kısmi basınçlarında oksidasyona tabi tutulmu titanyum oksit ince filmlerin yüzey görüntüleri.....	59
ekil 3.34	125 DC gücü kullanılarak sırası ile a) % 12,5, b) %25 ve c) % 50 oksijen kısmi basınçlarında oksidasyona tabi tutulmu titanyum oksit ince filmlerin yüzey görüntüleri.....	60
ekil 3.35	DC Manyetik sıçratma yöntemi ile silisyum wafer altlık üzerine biriktirilm saf titanyumun a) 2 boyutlu, b) 3 boyutlu görüntüsü.....	61
ekil 3.36	% 12,5 oksijen kısmi basıncında sırası ile a) 75 W, b) 100 W ve c) 125 W DC gücünde plazma oksidasyon i lemne tabi tutulmu ince filmlerin 2 boyutlu ve 3 boyutlu görüntüleri.....	62
ekil 3.37	% 25 Oksijen kısmi basıncında sırası ile a) 75 W, b) 100 W ve c) 125 W DC gücünde plazma oksidasyon i lemne tabi tutulmu ince filmlerin 2 boyutlu ve 3 boyutlu görüntüleri.....	63
ekil 3.38	% 50 Oksijen kısmi basıncında sırası ile a) 75 W, b) 100 W ve c) 125 W DC gücünde plazma oksidasyon i lemne tabi tutulmu ince filmlerin 2 boyutlu ve 3 boyutlu görüntüleri.....	64
ekil 3.39	DC Manyetik Sıçratma yöntemi ile silisyum wafer altlık üzerine biriktirilm saf titanyumun x-1 nları paternleri.....	65
ekil 3.40	% 12,5 oksijen kısmi basıncında sırası ile 75 W, 100 W ve 125 W DC gücünde plazma oksidasyon i lemne tabi tutulmu ince filmlerin x-1 nları paternleri.....	66

ekil 3.41	% 25 Oksijen kısmi basıncında sırası ile 75 W, 100 W ve 125 W DC gücünde plazma oksidasyon i lemine tabi tutulmuş ince filmlerin x-1 inleri paternleri.....	67
ekil 3.42	% 50 Oksijen kısmi basıncında sırası ile 75 W, 100 W ve 125 W DC gücünde plazma oksidasyon i lemine tabi tutulmuş ince filmlerin x-1 inleri paternleri.....	67
ekil 3.43	Elde edilen TiO ₂ ince filmlerinin oksijen kısmi basıncına ba lı olarak ortalama tane boyutunda gözlemlenen de i meler.....	68
ekil 3.44	% 50 Oksijen kısmi basıncı altında sırası ile a) 125 W, b) 100 W ve c) %75 W DC gücü kullanılarak oksidasyona tabi tutulmuş TiO ₂ ince filmlerin spesifik kapasite-voltaj e rileri.....	69
ekil 3.45	De i en oksijen kısmi basınçları ve oksidasyon güçleri altında oksidasyona tabi tutulmuş TiO ₂ ince filmlerin 50 döngü sonundaki spesifik enerji de i im e rileri.....	71
ekil 3.46	Vakum infiltrasyon yöntemi ile üretilmiş KNT ka ıt altlıklarının a) yüzey b) kesit görüntüleri.....	72
ekil 3.47	Sırası ile a) 75 W, b) 100 W ve c) 125 W DC gücü ile kaplanmış olan TiO ₂ -KNT nanokompozit yapıların SEM görüntüleri.....	73
ekil 3.48	Sırası ile a) 75 W, b) 100 W ve c) 125 W DC gücü ile kaplanmış olan TiO ₂ -KNT nanokompozit yapıların x-1 inleri paterni.....	74
ekil 3.49	% 50 oksijen kısmi basıncı altında sırası ile a) 75 W, b) 100 W ve c) 125 W DC gücü kullanılarak oksidasyona tabi tutulmuş TiO ₂ ince filmlerin spesifik kapasite-voltaj e rileri.....	76
ekil 3.50	% 50 oksijen kısmi basıncı altında sırası ile a) 75 W, b) 100 W ve c) 125 W DC gücü kullanılarak oksidasyona tabi tutulmuş TiO ₂ ince filmlerin 50 döngü sonundaki spesifik enerji de i im e rileri.....	77
ekil 3.51	75 W DC gücü kullanılarak % 50 oksijen kısmi basıncı altında üretilmiş ince filmlerin CV e rileri.....	78
ekil 3.52	Farklı parametrelerde kaplanmış SnO ₂ ince film kaplama kesitlerin SEM görüntüsü.....	80
ekil 3.53	75 W RF gücü ve de i en oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan SnO ₂ ince filmlerin XRD paternleri.....	81
ekil 3.54	100 W RF gücü ve de i en oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan SnO ₂ ince filmlerin XRD paternleri.....	82
ekil 3.55	125 W RF gücü ve de i en oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan SnO ₂ ince filmlerin XRD paternleri.....	83

ekil 3.56	SnO ₂ ince filmlerin oksijen kısmi basıncı ve RF gücüne ba lı olarak ortalama tane boyutu de i imi.....	84
ekil 3.57	75 W RF gücünde üretilmi SnO ₂ ince film kaplamaların AFM görüntüleri a) Saf argon, b) % 5 ve c) % 10 oksijen kısmi basıncı.....	85
ekil 3.58	100 W RF gücünde üretilmi SnO ₂ ince film kaplamaların AFM görüntüleri a) saf argon, b) % 5 ve c) % 10 oksijen kısmi basıncı.....	85
ekil 3.59	125 W RF gücünde üretilmi SnO ₂ ince film kaplamaların AFM görüntüleri a) Saf argon, b) % 5 ve c) % 10 oksijen kısmi basıncı.....	86
ekil 3.60	SnO ₂ ince filmlerin oksijen kısmi basıncı ve RF gücüne ba lı olarak yüzey pürüzlülü ü (R _a) de i imi.....	87
ekil 3.61	SnO ₂ ince filmlerin oksijen kısmi basıncı ve RF gücüne ba lı olarak özdirenç de i imi.....	87
ekil 3.62	Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak üretilen SnO ₂ anot malzemelerin akım-voltaj e rileri.....	89
ekil 3.63	Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak 75 W RF gücü ve saf argonda üretilen SnO ₂ anot malzemenin galvanostatik voltaj-kapasite eması.....	90
ekil 3.64	Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak 100 W RF gücü ve saf argonda üretilen SnO ₂ anot malzemenin galvanostatik de arj- arj voltaj eması.....	91
ekil 3.65	Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak 125 W RF gücü ve saf argonda üretilen SnO ₂ anot malzemenin galvanostatik de arj- arj voltaj eması.....	91
ekil 3.66	Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak 75 W RF gücü ve % 5 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO ₂ anot malzemenin kapasite-voltaj grafi i.....	92
ekil 3.67	Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak 100 W RF gücü ve % 5 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO ₂ anot malzemenin kapasite-voltaj grafi i.....	92
ekil 3.68	Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak 125 W RF gücü ve % 5 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO ₂ anot malzemenin kapasite-voltaj grafi i.....	93
ekil 3.69	Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak 75 W RF gücü ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO ₂ anot malzemenin kapasite-voltaj grafi i.....	93

ekil 3.70	Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak 100 W RF gücü ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO ₂ anot malzemenin kapasite-voltaj grafi i.....	94
ekil 3.71	Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak 125 W RF gücü ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO ₂ anot malzemenin kapasite-voltaj grafi i.....	94
ekil 3.72	Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak farklı RF güçleri ve oksijen kısmi basınçlarında üretilen SnO ₂ anot malzemelerin kar ıla tırmalı kapasite-çevrim sayısı grafi i.....	95
ekil 3.73	% 10 oksijen kısmi basıncı ve farklı RF güçleri kullanarak üretilen KNT-SnO ₂ kompozit malzemelerin SEM görüntüleri.....	97
ekil 3.74	Farklı RF güçleri ve % 10 oksijen kısmi basıncı kullanılarak üretilen KNT-SnO ₂ kompozitlerin kesitleri ve map görüntüleri.....	97
ekil 3.75	% 10 oksijen kısmi basıncı ve farklı RF güçleri kullanarak üretilen ÇDKNT-SnO ₂ kompozit malzemelerin XRD paternleri.....	98
ekil 3.76	ÇDKNT-SnO ₂ filmlerin % 10 oksijen kısmi basıncında farklı RF güçlerine ba lı olarak ortalama tane boyutu de i imi.....	99
ekil 3.77	125 W RF gücü ve farklı oksijen kısmi basınçlarında üretilen KNT-SnO ₂ kompozit malzemelerin SEM görüntüleri.....	99
ekil 3.78	Farklı oksijen kısmi basınçları ve 125 W RF gücü kullanılarak üretilen KNT-SnO ₂ kompozitlerin kesitleri ve map görüntüleri.....	100
ekil 3.79	125 W RF gücü ve farklı oksijen kısmi basınçlarında üretilen KNT-SnO ₂ kompozit malzemelerin XRD paternleri.....	101
ekil 3.80	ÇDKNT-SnO ₂ filmlerin 125W RF gücü ve farklı oksijen kısmi basınçlarına ba lı olarak ortalama tane boyutu de i imi.....	101
ekil 3.81	ÇDKNT-SnO ₂ kompozit anot malzemelerin voltaj-akım grafi i.....	102
ekil 3.82	ÇDKNT-SnO ₂ kompozit anot malzemenin kapasite-voltaj grafi i (75 W RF gücü ve % 10 O ₂ oksijen kısmi basıncı).....	103
ekil 3.83	ÇDKNT-SnO ₂ kompozit anot malzemenin kapasite-voltaj grafi i (100 W RF gücü ve % 10 O ₂ oksijen kısmi basıncı).....	104
ekil 3.84	ÇDKNT-SnO ₂ kompozit anot malzemenin kapasite-voltaj grafi i (125 W RF gücü ve saf Ar).....	104
ekil 3.85	ÇDKNT-SnO ₂ kompozit anot malzemenin kapasite-voltaj grafi i (125 W RF gücü ve % 5 O ₂ oksijen kısmi basıncı).....	105

ekil 3.86	ÇDKNT-SnO ₂ kompozit anot malzemenin kapasite-voltaj grafi i (125 W RF gücü ve % 10 O ₂ oksijen kısmi basıncı).....	105
ekil 3.87	Farklı RF güçleri ve oksijen kısmi basınçlarında üretilen ÇDKNT-SnO ₂ kompozit anot malzemelerin kar ıla tırmalı kapasite-çevrim sayısı grafi i.....	106
ekil 3.88	Farklı parametrelerde kaplanmı SnO ₂ /Sb ince film kaplamaların yüzey FESEM görüntüsü.....	108
ekil 3.89	Farklı parametrelerde kaplanmı SnO ₂ /Sb ince film kaplamaların kesitlerin FESEM görüntüsü.....	109
ekil 3.90	SnO ₂ /Sb ince filmlerin oksijen kısmi basıncı ve RF gücüne ba lı biriktirme hızı de i imi.....	109
ekil 3.91	75 W RF Gücü ve de i en oksijen kısmi basınçlarında üretilmi olan SnO ₂ /Sb ince filmlerin XRD paternleri.....	110
ekil 3.92	100 W RF Gücü ve de i en oksijen kısmi basınçlarında üretilmi olan SnO ₂ /Sb ince filmlerin XRD paternleri.....	110
ekil 3.93	125 W RF Gücü ve de i en oksijen kısmi basınçlarında üretilmi olan SnO ₂ /Sb ince filmlerin XRD paternleri.....	111
ekil 3.94	SnO ₂ /Sb ince filmlerin oksijen kısmi basıncı ve RF gücüne ba lı olarak ortalama tane boyutu de i imi.....	113
ekil 3.95	75 W RF gücünde üretilmi SnO ₂ /Sb ince film kaplamaların AFM görüntüleri a) Saf argon, b) % 5 O ₂ ve c) % 10 O ₂	113
ekil 3.96	100 W RF gücünde üretilmi SnO ₂ /Sb ince film kaplamaların AFM görüntüleri a) Saf argon, b) % 5 O ₂ ve c) % 10 O ₂	114
ekil 3.97	100 W RF gücünde üretilmi SnO ₂ /Sb ince film kaplamaların AFM görüntüleri a) Saf argon, b) % 5 O ₂ ve c) % 10 O ₂	114
ekil 3.98	SnO ₂ /Sb ince filmlerin oksijen kısmi basıncı ve RF gücüne ba lı olarak yüzey pürüzlülü ü (R _a) de i imi.....	115
ekil 3.99	SnO ₂ /Sb ince filmlerin oksijen kısmi basıncı ve RF gücüne ba lı olarak özdirenç de i imi.....	115
ekil 3.100	Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak üretilen SnO ₂ /Sb anot malzemelerin voltaj-akım grafi i.....	116
ekil 3.101	Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak 75 W RF gücü ve % 5 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO ₂ /Sb anot malzemenin kapasite-voltaj grafi i.....	117

ekil 3.102	Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak 75 W RF gücü ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO ₂ /Sb anot malzemenin kapasite-voltaj grafi i.....	117
ekil 3.103	Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak 100 W RF gücü ve % 5 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO ₂ /Sb anot malzemenin kapasite-voltaj grafi i.....	118
ekil 3.104	Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak 100 W RF gücü ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO ₂ /Sb anot malzemenin kapasite-voltaj grafi i.....	118
ekil 3.105	Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak 125 W RF gücü ve % 5 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO ₂ /Sb anot malzemenin kapasite-voltaj grafi i.....	119
ekil 3.106	Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak 125 W RF gücü ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO ₂ /Sb anot malzemenin kapasite-voltaj grafi i.....	119
ekil 3.107	Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak farklı RF güçleri ve oksijen kısmi basınçlarında üretilen SnO ₂ /Sb anot malzemenin kar ıla tırmalı kapasite-çevrim sayısı grafi i.....	120
ekil 3.108	Farklı parametrelerde üretilen KNT/SnO ₂ /Sb kompozit anot malzemeler.....	121
ekil 3.109	Farklı RF güçlerinde ve % 5 oksijen kısmi basıncında üretilen KNT/SnO ₂ /Sb anot malzemelerin FESEM görüntüleri.....	122
ekil 3.110	Farklı RF güçleri ve % 5 oksijen kısmi basıncı kullanılarak üretilen KNT/SnO ₂ kompozitlerin kesitleri ve map görüntüleri.....	122
ekil 3.111	ÇDKNT ka ıt ve ÇDKNT ka ıt üzerine % 5 oksijen kısmi basıncı ve farklı RF güçleri kullanarak biriktirilen SnO ₂ /Sb kaplamaların XRD paternleri.....	123
ekil 3.112	ÇDKNT-SnO ₂ /Sb filmlerin % 5 oksijen kısmi basıncında farklı RF güçlerine ba lı olarak ortalama tane boyutu de i imi.....	123
ekil 3.113	Farklı RF güçlerinde ve %10 oksijen kısmi basıncında üretilen KNT-SnO ₂ /Sb anot malzemelerin FESEM görüntüleri.....	124
ekil 3.114	Farklı RF güçleri ve % 10 oksijen kısmi basıncı kullanılarak üretilen KNT-SnO ₂ kompozitlerin kesitleri ve map görüntüleri.....	125
ekil 3.115	ÇDKNT ka ıt ve ÇDKNT ka ıt üzerine % 10 oksijen kısmi basıncı ve farklı RF güçleri kullanarak biriktirilen SnO ₂ /Sb kaplamaların XRD paternleri.....	126

ekil 3.116	ÇDKNT-SnO ₂ /Sb filmlerin % 10 oksijen kısmi basıncında farklı RF güçlerine ba lı olarak ortalama tane boyutu de i imi.....	126
ekil 3.117	ÇDKNT-SnO ₂ /Sb kompozit anot malzemelerin voltaj-akım grafi i.....	127
ekil 3.118	ÇDKNT-SnO ₂ /Sb kompozit anot malzemenin kapasite-voltaj grafi i (75 W RF gücü ve % 5 O ₂ oksijen kısmi basıncı).....	128
ekil 3.119	ÇDKNT-SnO ₂ /Sb kompozit anot malzemenin kapasite-voltaj grafi i (75 W RF gücü ve % 10 O ₂ oksijen kısmi basıncı).....	128
ekil 3.120	ÇDKNT-SnO ₂ /Sb kompozit anot malzemenin kapasite-voltaj grafi i (100 W RF gücü ve % 5 O ₂ oksijen kısmi basıncı).....	129
ekil 3.121	ÇDKNT-SnO ₂ /Sb kompozit anot malzemenin kapasite-voltaj grafi i (100 W RF gücü ve % 10 O ₂ oksijen kısmi basıncı).....	129
ekil 3.122	ÇDKNT-SnO ₂ /Sb kompozit anot malzemenin kapasite-voltaj grafi i (125 W RF gücü ve % 5 O ₂ oksijen kısmi basıncı).....	130
ekil 3.123	ÇDKNT-SnO ₂ /Sb kompozit anot malzemenin kapasite-voltaj grafi i (125 W RF gücü ve % 10 O ₂ oksijen kısmi basıncı).....	130
ekil 3.124	Farklı RF güçleri ve oksijen kısmi basınçlarında üretilen ÇDKNT-SnO ₂ kompozit anot malzemelerin kar ılı tırmalı kapasite-çevrim sayısı grafi i.....	131
ekil 3.125	Farklı parametrelerde kaplanmış ZnO ince film kaplama kesitlerinin SEM görüntüsü.....	132
ekil 3.126	75 W RF gücü ve de i en oksijen kısmi basınçlarında üretilmi olan ZnO ince filmlerin XRD paternleri.....	133
ekil 3.127	100 W RF gücü ve de i en oksijen kısmi basınçlarında üretilmi olan ZnO ince filmlerin XRD paternleri.....	133
ekil 3.128	125 W RF gücü ve de i en oksijen kısmi basınçlarında üretilmi olan ZnO ince filmlerin XRD paternleri.....	134
ekil 3.129	ZnO ince filmlerin oksijen kısmi basıncı ve RF gücüne ba lı olarak ortalama tane boyutu de i imi.....	135
ekil 3.130	75 W RF gücünde üretilmi ZnO ince film kaplamaların AFM görüntüleri a) Saf argon, b) % 5 O ₂ ve c) % 10 O ₂	136
ekil 3.131	100 W RF gücünde üretilmi ZnO ince film kaplamaların AFM görüntüleri a) Saf argon, b) % 5 O ₂ ve c) % 10 O ₂	136
ekil 3.132	125 W RF gücünde üretilmi ZnO ince film kaplamaların AFM görüntüleri a) Saf argon, b) % 5 O ₂ ve c) % 10 O ₂	137

ekil 3.133	ZnO ince filmlerin oksijen kısmi basıncı ve RF gücüne ba lı olarak yüzey pürüzlülü ü (Ra) de i imi.....	137
ekil 3.134	ZnO ince filmlerin oksijen kısmi basıncı ve RF gücüne ba lı olarak öz direnç de i imi.....	138
ekil 3.135	ZnO ile Li arasındaki elektrokimyasal olayların gösterimi.....	138
ekil 3.136	Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak üretilen ZnO anot malzemelerin voltaj-akım grafi i.....	139
ekil 3.137	Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak 75 W RF gücü ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen ZnO anot malzemenin kapasite-voltaj grafi i.....	140
ekil 3.138	Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak 100 W RF gücü ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen ZnO anot malzemenin kapasite-voltaj grafi i.....	141
ekil 3.139	Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak 125 W RF gücü ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen ZnO anot malzemenin kapasite-voltaj grafi i.....	141
ekil 3.140	Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak 125 W RF gücü ve % 5 oksijen kısmi basıncında üretilen ZnO anot malzemenin kapasite-voltaj grafi i.....	142
ekil 3.141	Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak 125 W RF gücü ve saf Ar atmosferinde üretilen ZnO anot malzemenin kapasite-voltaj grafi i....	142
ekil 3.142	Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak farklı RF güçleri ve oksijen kısmi basınçlarında üretilen ZnO anot malzemenin kar ıla tırmalı kapasite-çevrim sayısı grafi i.....	143
ekil 3.143	% 10 oksijen kısmi basıncı ve farklı RF güçleri kullanarak üretilen KNT-ZnO kompozit malzemelerin SEM görüntüleri.....	144
ekil 3.144	Farklı RF güçleri ve % 10 oksijen kısmi basıncı kullanılarak üretilen KNT-ZnO kompozitlerin kesitleri ve map görüntüleri.....	145
ekil 3.145	ÇDKNT-ZnO filmlerin % 10 oksijen kısmi basıncında farklı RF güçlerine ba lı olarak ortalama tane boyutu de i imi.....	145
ekil 3.146	125 W RF gücü ve farklı oksijen kısmi basınçlarında üretilen KNT-ZnO anot malzemelerin SEM görüntüleri.....	146
ekil 3.147	Farklı oksijen kısmi basınçları ve 125 W RF gücü kullanılarak üretilen KNT-ZnO kompozitlerin kesitleri ve map görüntüleri.....	147

ekil 3.148	ÇDKNT-ZnO filmlerin 125 W RF gücü ve farklı oksijen kısmi basınçlarına ba lı olarak ortalama tane boyutu de i imi.....	147
ekil 3.149	ÇDKNT-ZnO kompozit anot malzemelerin voltaj-akım grafi i.....	148
ekil 3.150	ÇDKNT-ZnO kompozit anot malzemenin kapasite-voltaj grafi i (75 W RF gücü ve % 10 O ₂ oksijen kısmi basıncı.....	149
ekil 3.151	ÇDKNT-ZnO kompozit anot malzemenin kapasite-voltaj grafi i (100 W RF gücü ve % 10 O ₂ oksijen kısmi basıncı.....	149
ekil 3.152	ÇDKNT-ZnO kompozit anot malzemenin kapasite-voltaj grafi i (125 W RF gücü ve saf Ar).....	150
ekil 3.153	ÇDKNT-ZnO kompozit anot malzemenin kapasite-voltaj grafi i (125W RF gücü ve %5 O ₂ oksijen kısmi basıncı.....	151
ekil 3.154	ÇDKNT-ZnO kompozit anot malzemenin kapasite-voltaj grafi i (125W RF gücü ve %10 O ₂ oksijen kısmi basıncı.....	151
ekil 3.155	Farklı RF güçleri ve oksijen kısmi basınçlarında üretilen ÇDKNT-SnO ₂ kompozit anot malzemelerin kar ıla tırmalı kapasite-çevrim sayısı grafi i.....	152
ekil 3.156	Termal buharla tırma tekni i ile biriktirilen saf Zn filminin XRD paterni.....	154
ekil 3.157	Saf çinko ince filmlerinin sırası ile (a) 1 Pa argon, (b) 1,5 Pa argon ve (c) 2 Pa argon kısmi basınçlarda üretilmi olan saf çinko filmlerin kesitlerinin SEM görüntüleri.....	155
ekil 3.158	X20.000 büyütmede sırası ile (a) 1 Pa argon, (b) 1,5 Pa argon ve (c) 2 Pa argon kısmi basınçlarda üretilmi olan saf çinko filmlerinin SEM görüntüleri.....	156
ekil 3.159	1 Pa kaplama basıncı ile üretilmi olan saf çinko filmlerinin sırası ile % 12,5 oksijen, % 25 oksijen ve % 50 oksijen kısmi basınçlarında 60 dk oksitlenmesi sonrası elde edilmi ürünlerin XRD paternleri.....	157
ekil 3.160	1,5 Pa kaplama basıncı ile üretilmi olan saf çinko filmlerinin sırası ile % 12,5 oksijen, % 25 oksijen ve % 50 oksijen kısmi basınçlarında 60 dk oksitlenmesi sonrası elde edilmi ürünlerin XRD paternleri.....	157
ekil 3.161	2 Pa kaplama basıncı ile üretilmi olan saf çinko filmlerinin sırası ile % 12,5 oksijen, % 25 oksijen ve % 50 oksijen kısmi basınçlarında 60 dk oksitlenmesi sonrası elde edilmi ürünlerin XRD paternleri.....	158
ekil 3.162	1 Pa, 1,5 Pa ve 2 Pa kaplama basınçları ile üretilmi olan saf çinko filmlerinin sırası ile % 12,5, % 25 ve % 50 Pa oksijen kısmi	

	basınçlarında oksitlenmiş ince filmlerin oksidasyon süresine bağlı olarak tane boyutunun değişimi.....	159
ekil 3.163	1 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko filmlerinin % 12,5 oksijen kısmi basıncında sırası ile (a) 20 dk, (b) 40 dk ve (c) 60 dk oksidasyon süreleri sonunda elde edilmiş yüzey morfolojileri.....	160
ekil 3.164	1 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko filmlerinin % 25 oksijen kısmi basıncında sırası ile (a) 20 dk, (b) 40 dk ve (c) 60 dk oksidasyon süreleri sonunda elde edilmiş yüzey morfolojileri.....	161
ekil 3.165	1 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko filmlerinin % 50 oksijen kısmi basıncında sırası ile (a) 20 dk, (b) 40 dk ve (c) 60 dk oksidasyon süreleri sonunda elde edilmiş yüzey morfolojileri.....	162
ekil 3.166	1,5 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko filmlerinin % 12,5 oksijen kısmi basıncında sırası ile (a) 20 dk, (b) 40 dk ve (c) 60 dk oksidasyon süreleri sonunda elde edilmiş yüzey morfolojileri.....	163
ekil 3.167	1,5 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko filmlerinin % 25 oksijen kısmi basıncında sırası ile (a) 20 dk, (b) 40 dk ve (c) 60 dk oksidasyon süreleri sonunda elde edilmiş yüzey morfolojileri.....	164
ekil 3.168	1,5 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko filmlerinin % 50 oksijen kısmi basıncında sırası ile (a) 20 dk, (b) 40 dk ve (c) 60 dk oksidasyon süreleri sonunda elde edilmiş yüzey morfolojileri.....	165
ekil 3.169	2 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko filmlerinin % 12,5 oksijen kısmi basıncında sırası ile (a) 20 dk, (b) 40 dk ve (c) 60 dk oksidasyon süreleri sonunda elde edilmiş yüzey morfolojileri.....	166
ekil 3.170	2 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko filmlerinin % 25 oksijen kısmi basıncında sırası ile (a) 20 dk, (b) 40 dk ve (c) 60 dk oksidasyon süreleri sonunda elde edilmiş yüzey morfolojileri.....	167
ekil 3.171	2 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko filmlerinin % 50 oksijen kısmi basıncında sırası ile (a) 20 dk, (b) 40 dk ve (c) 60 dk oksidasyon süreleri sonunda elde edilmiş yüzey morfolojileri.....	168
ekil 3.172	2 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko filmlerinin % 50 oksijen kısmi basıncında sırası ile (a) 20 dk, (b) 40 dk ve (c) 60 dk oksidasyon süreleri sonunda elde edilmiş kesit görüntüleri.....	169
ekil 3.173	2 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş saf çinko filmlerinin 1 saat süre ile (a) % 12,5 (b) % 25 ve (c) % 50 oksijen kısmi basınçları sonunda elde edilmiş AFM görüntüleri.....	170
ekil 3.174	2 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş saf çinko filmlerinin 1 saat süre ile sırasıyla % 12,5, % 25 ve % 50 oksijen kısmi basınçları sonunda elde edilmiş Ra pürüzlülük değerleri.....	171

ekil 3.175	2 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş saf çinko filmlerinin 1 saat süreyle sırasıyla % 12,5, % 25 ve % 50 oksijen kısmi basınçları sonunda elde edilmiş ince filmlerin galvanostatik arj-de arj e rileri.....	172
ekil 3.176	2 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş saf çinko filmlerinin 1 saat süre ile sırasıyla % 12,5, % 25 ve % 50 oksijen kısmi basınçları sonunda elde edilmiş ince filmlerin 20 döngü sonundaki kapasite de erleri.....	173
ekil 3.177	Sırası ile (a) % 12,5, (b) % 25 ve (c) % 50 oksijen kısmi basıncı altında oksitlenmiş ZnO-KNT nanokompozit yapıların SEM görüntüleri.....	175
ekil 3.178	Sırası ile (a) % 12,5, (b) % 25 ve (c) % 50 oksijen kısmi basıncı altında oksitlenmiş ZnO-KNT nanokompozitlerin x-1 inları paterni...	176
ekil 3.179	Sırası ile % 12,5, % 25 ve % 50 oksijen kısmi basıncı altında oksitlenmiş ZnO-KNT nanokompozit ince filmlerin (002) düzlemi esas alınarak hesaplanmış olan ortalama tane boyutu ve FWHM de erleri.....	176
ekil 3.180	Sırası ile % 12,5, % 25 ve % 50 oksijen kısmi basıncı altında oksitlenmiş ZnO-KNT nanokompozit ince filmlerin galvanostatik arj/de arj e rileri.....	178
ekil 3.181	Sırası ile % 12,5, % 25 ve % 50 oksijen kısmi basıncı altında oksitlenmiş ZnO-KNT nanokompozit ince filmlerin döngü sayısı /de arj kapasitesi e rileri.....	179
ekil 3.182	200 °C'de sırası ile (a) 1 L/dk, (b) 3 L/dk ve (c) 5 L/dk oksijen akı hızı ile üretilmiş ZnO ince filmlerinin yüzey morfolojileri.....	181
ekil 3.183	300 °C'de sırası ile (a) 1 L/dk, (b) 3 L/dk ve (c) 5 L/dk oksijen akı hızı ile üretilmiş ZnO ince filmlerinin yüzey morfolojileri.....	182
ekil 3.184	400 °C'de sırası ile (a) 1 L/dk, (b) 3 L/dk ve (c) 5 L/dk oksijen akı hızı ile üretilmiş ZnO ince filmlerinin yüzey morfolojileri.....	183
ekil 3.185	200 °C'de sırası ile (a) 1 L/dk, (b) 3 L/dk ve (c) 5 L/dk oksijen akı hızı ile üretilmiş ZnO ince filmlerinin kesit görüntüleri.....	184
ekil 3.186	300 °C'de sırası ile (a) 1 L/dk, (b) 3 L/dk ve (c) 5 L/dk oksijen akı hızı ile üretilmiş ZnO ince filmlerinin kesit görüntüleri.....	185
ekil 3.187	400 °C'de sırası ile (a) 1 L/dk, (b) 3 L/dk ve (c) 5 L/dk oksijen akı hızı ile üretilmiş ZnO ince filmlerinin kesit görüntüleri.....	186
ekil 3.188	200 °C'de sırası ile (a) 1 L/dk, (b) 3 L/dk ve (c) 5 L/dk oksijen akı hızı ile üretilmiş ZnO ince filmlerinin X-1 inları paterni.....	187

ekil 3.189	300 °C'de sırası ile (a) 1 L/dk, (b) 3 L/dk ve (c) 5 L/dk oksijen akı hızı ile üretilmi ZnO ince filmlerinin X-ı nları paterni.....	187
ekil 3.190	400 °C'de sırası ile (a) 1 L/dk, (b) 3 L/dk ve (c) 5 L/dk oksijen akı hızı ile üretilmi ZnO ince filmlerinin X-ı nları paterni.....	188
ekil 3.191	300 °C'de sırası ile (a) 1 L/dk, (b) 3 L/dk ve (c) 5 L/dk oksijen akı hızı ile üretilmi ZnO ince filmlerinin ortalama tane boyutları.....	188
ekil 3.192	200 °C'de sırası ile (a) 1 L/dk, (b) 3 L/dk ve (c) 5 L/dk oksijen akı hızı ile üretilmi ZnO ince filmlerinin AFM görüntüleri.....	190
ekil 3.193	300 °C'de sırası ile (a) 1 L/dk, (b) 3 L/dk ve (c) 5 L/dk oksijen akı hızı ile üretilmi ZnO ince filmlerinin AFM görüntüleri.....	191
ekil 3.194	400 °C'de sırası ile (a) 1 L/dk, (b) 3 L/dk ve (c) 5 L/dk oksijen akı hızı ile üretilmi ZnO ince filmlerinin AFM görüntüleri.....	192
ekil 3.195	Sırası ile (a) 1 L/dk, (b) 3 L/dk ve (c) 5 L/dk gaz akı hızlarından üretilmi ince filmlerin galvanostatik arj/de arj e rileri.....	193
ekil 3.196	Sırası ile 5 L/dk, 3 L/dk ve 1 L/dk gaz akı hızlarından üretilmi ince filmlerin 20 döngü sonrasındaki kapasite de erleri.....	194
ekil 3.197	CVD yöntemiyle gerçekleştirilen reaksiyon mekanizması.....	196
ekil 3.198	Gaz akı hızının biriktirme oranına etkisi.....	197
ekil 3.199	400°C sıcaklıktaki kaplamanın SEM ve EDS analizi.....	198
ekil 3.200	450°C sıcaklıktaki kaplamanın SEM ve EDS analizi.....	199
ekil 3.201	500 °C sıcaklıktaki kaplamanın SEM ve EDS analizi.....	200
ekil 3.202	550 °C sıcaklıktaki kaplamanın SEM ve EDS analizi.....	201
ekil 3.203	450 °C sıcaklıkta 150 cm ³ /dk O ₂ gaz akı ile 15 dakika kaplama süresinin SEM görüntüleri ve EDS sonuçları.....	203
ekil 3.204	450°C sıcaklıkta 150 cm ³ /dk O ₂ gaz akı ile 30 dakika kaplama süresinin SEM görüntüleri ve EDS sonuçları.....	204
ekil 3.205	450 °C sıcaklıkta 150 cm ³ /dk O ₂ gaz akı ile 45 dakika kaplama süresinin SEM görüntüleri ve EDS sonuçları.....	205
ekil 3.206	450°C sıcaklıkta 30 dakika süre ile 150 cm ³ /dk O ₂ gaz akı ı sonucunda olu an tanelerin SEM ve EDS analizleri.....	206
ekil 3.207	450°C sıcaklıkta 30 dakika süre ile 450 cm ³ /dk O ₂ gaz akı ı sonucunda olu an tanelerin SEM ve EDS analizleri.....	207

ekil 3.208	450°C sıcaklıkta 30 dakika süre ile 750 cm ³ /dk O ₂ gaz akı 1 sonucunda olu an tanelerin SEM ve EDS analizleri.....	208
ekil 3.209	400 °C sıcaklık, 30 dakika kaplama süresi ve 450 cm ³ /dk akı hızı ile yapılan kaplamanın XRD analizi.....	210
ekil 3.210	450 °C sıcaklık, 30 dakika kaplama süresi ve 450 cm ³ /dk akı hızı ile yapılan kaplamanın XRD analizi.....	211
ekil 3.211	500 °C sıcaklık, 30 dakika kaplama süresi ve 450 cm ³ /dk akı hızı ile yapılan kaplamanın XRD analizi.....	211
ekil 3.212	550 °C sıcaklık, 30 dakika kaplama süresi ve 450 cm ³ /dk akı hızı ile yapılan kaplamanın XRD analizi.	212
ekil 3.213	450 °C sıcaklık, 150 cm ³ /dk akı hızı ve 15 dakika süreyle yapılan kaplamanın XRD analizi.....	212
ekil 3.214	450 °C sıcaklık, 150 cm ³ /dk akı hızı ve 30 dakika süreyle yapılan kaplamanın XRD analizi.....	213
ekil 3.215	450 °C sıcaklık, 150 cm ³ /dk akı hızı ve 45 dakika süreyle yapılan kaplamanın XRD analizi.....	213
ekil 3.216	450 °C sıcaklık, 30 dakika süre ve 150 cm ³ /dk akı hız ile yapılan kaplamanın XRD analizi.....	214
ekil 3.217	450 °C sıcaklık, 30 dakika süre ve 450 cm ³ /dk akı hız ile yapılan kaplamanın XRD analizi.....	214
ekil 3.218	450 °C sıcaklık, 30 dakika süre ve 750 cm ³ /dk akı hız ile yapılan kaplamanın XRD analizi.....	215
ekil 3.219	SnO ₂ /F ince film kaplamanın x-ı nları paternleri.....	217
ekil 3.220	F katkılı SnO ₂ ince filmlerin farklı sıcaklıklardaki SEM görüntüleri; (a) 450 °C, (b) 500 °C, (c) 550 °C.....	218
ekil 3.221	Boro silikat cam üzerine kaplanan SnO ₂ /F ince filmlerin farklı sıcaklıklardaki 3D AFM görüntüleri.....	219
ekil 3.222	Tipik bir CR2016 türü arj edilebilir pil ve montajı.....	220
ekil 3.223	450 °C'de ve 150 cm ³ /dk akı hızında 15 dk'lık kaplama süresi boyunca üretilen SnO ₂ ince filmlerin kapasite-voltaj grafi i.....	222
ekil 3.224	450 °C'de ve 150 cm ³ /dk akı hızında 30 dk'lık kaplama süresi boyunca üretilen SnO ₂ ince filmlerin kapasite-voltaj grafi i.....	223

ekil 3.225	450 °C'de ve 150 cm ³ /dk akı hızında 45 dk'lık kaplama süresi boyunca üretilen SnO ₂ ince filmlerin kapasite-voltaj grafi i.....	223
ekil 3.226	450 °C'de ve 150 cm ³ /dk akı hızında 15 dk'lık kaplama süresi boyunca üretilen SnO ₂ /F ince filmlerin kapasite-voltaj grafi i.....	224
ekil 3.227	450 °C'de ve 150 cm ³ /dk akı hızında 30 dk'lık kaplama süresi boyunca üretilen SnO ₂ /F ince filmlerin kapasite-voltaj grafi i.....	225
ekil 3.228	450 °C'de ve 150 cm ³ /dk akı hızında 45 dk'lık kaplama süresi boyunca üretilen SnO ₂ /F ince filmlerin kapasite-voltaj grafi i.....	225
ekil 3.229	450 °C'de ve 150 cm ³ /dk akı hızlarında üretilmi SnO ₂ ve SnO ₂ /F ince filmlerin kapasite-döngü sayısı grafi i.....	226
ekil 3.230	a) A, b) B, c) C ve d) D numunesinden elde edilen SnO ₂ tozlarının SEM görüntüleri.....	231
ekil 3.231	a) A, b) B, c) C ve d) D numunesinden elde edilen SnO ₂ tozlarının yüksek büyütmedeki SEM görüntüleri.....	232
ekil 3.232	Fonksiyonelle tirilmi ÇDKNT, saf SnO ₂ , SnO ₂ -ÇDKNT toz numunelerinden alınan FTIR spektrumlarının kar ıla tırması.....	233
ekil 3.233	Saf ÇDKNT, A, B, C ve D numunesinden elde edilen SnO ₂ tozlarının XRD analizi.....	234
ekil 3.234	SnO ₂ numunelerinin anodik performansları: 0,02-2,5 V arasında be döngü için galvanostatik voltaj profilleri a) A numunesi, b) B numunesi c) C numunesi, ve d) D numunesi.....	235
ekil 3.235	2,0-0,1 V potansiyel aralı nda 0,05 mVs ⁻¹ tarama hızında C numunesi için dönü ümlü voltamogram e rileri.....	236
ekil 3.236	50 mAg ⁻¹ sabit akımda A, B, C ve D numunesinden elde edilen SnO ₂ anotlarının elektrokimyasal de arj performansı.....	237
ekil 3.237	(a) ÇDKNT ka ıt altlıkların üretim yönteminin ematik gösterimi, (b) ÇDKNT ka ıt yüzeyinin SEM görüntüsü (c) ÇDKNT ka ıdn SEM kesit görüntüsü.....	239
ekil 3.238	(a) ÇDKNT ka ıt ve (b) 5K, (c) 10K numunelerinin aynı büyütmedeki SEM görüntüleri.....	240
ekil 3.239	SnO ₂ /ÇDKNT nanokompozit filminin (5K) AFM görüntüsü ve yüzey analizi.....	241
ekil 3.240	SnO ₂ /ÇDKNT kompozit filmlerinin EDS analizi (a) 5K, (b) 10K.....	241

ekil 3.241	5K numunesinin kesit görüntüsünden alınan elementel haritalama (a)SnO ₂ /ÇDKNT kompozit filminin kesitinden alınan SEM görüntüsü ve (b) C, (c) O, (d) Sn element haritaları.....	242
ekil 3.242	10K numunesinin kesit görüntüsünden alınan elementel haritalama (a)SnO ₂ /ÇDKNT kompozit filminin kesitinden alınan SEM görüntüsü ve (b) C, (c) O, (d) Sn element haritaları.....	243
ekil 3.243	a) 5K ve b) 10K numunlerinin EDS ile alınan çizgisel spektrumları....	243
ekil 3.244	SnO ₂ /ÇDKNT kompozit filmlerinin XRD analizleri, (a) saf ÇDKNT ka ıt, (b) 5K, (c) 10K.....	244
ekil 3.245	2,0-0,01 V potansiyel aralı nda 5 döngü için 5K elektrotundan alınan dönü ümlü voltamogram e rileri, tarama hızı 0,1 mVs ⁻¹	245
ekil 3.246	SnO ₂ /ÇDKNT kompozit filmlerinin anodik performansları: 5 döngü için 0,2 ve 2,5 V aralı ndaki galvanostatik voltaj profilleri (a) 5K, (b) 10K.....	246
ekil 3.247	(a) 5K, (b) 10K SnO ₂ /ÇDKNT kompozit film anotlarının 50 mA g ⁻¹ akım hızında döngü sayısı-spesifik kapasite e risi.....	247
ekil 3.248	a) SnO ₂ /ÇDKNT kompozit film anotlarının 5 ve 100 arj-de arj döngüsü sonrasında alınan Nyquist e rileri ve e de er devre modeli, b) SnO ₂ /ÇDKNT kompozit filminin 100 döngü sonunda alınan SEM görüntüsü.....	248
ekil 3.249	Pulse parametrelerini gösteren pulse kaplamanın ekli.....	250
ekil 3.250	Kaplama düzene inin ematik gösterimi 1 kalay anot, 2 bakır altlık, 3 D.C redresör, 4 ısıtıcı-karı tırıcı, 5 manyetik balık, 6 elektrolit.....	253
ekil 3.251	ÇDKNT konsantrasyonunun Sn/ÇDKNT kompozit kaplamaların morfolojisine etkisini gösteren SEM görüntüleri; (a) 1 g/l, b) 2 g/l, c) 5 g/l ÇDKNT).....	255
ekil 3.252	ÇDKNT konsantrasyonunun Sn/ÇDKNT kompozit kaplamaların morfolojisine etkisini gösteren yüksek büyütmelelerdeki (x30.000) SEM görüntüleri; (a) 1 g/l, b) 2 g/l, c) 5 g/l ÇDKNT).....	256
ekil 3.253	ÇDKNT konsantrasyonuna ba lı olarak elde edilen kompozit kaplamaların XRD pikleri.....	257
ekil 3.254	ÇDKNT konsantrasyonuna ba lı olarak ortalama tane boyutundaki de i im	258
ekil 3.255	Akım yo unlu unun Sn/KNT kompozit kaplamaların morfolojisine etkisini gösteren SEM görüntüleri;a) 10 mA/cm ² (B1), b) 20 mA/cm ² (B2), c) 40 mA/cm ² (B3).....	259

ekil 3.256	Farklı akım yoğunluklarında elde edilen Sn/KNT kompozit malzemelerin XRD pikleri.....	260
ekil 3.257	Akım yoğunluğuna bağlı olarak ortalama tane boyutundaki değişim...	261
ekil 3.258	B1, B2 ve B3 kodlu numunelerin 125 W'lık DC güçle oksitlenmesi sonucu elde edilen Sn/SnO ₂ /ÇDKNT kompozitlerin SEM görüntüsü..	262
ekil 3.259	125 W DC gücü kullanılarak oksidasyona tabi tutulmuş Sn/SnO ₂ /ÇDKNT kompozitlerin XRD pikleri.....	263
ekil 3.260	Pulse elektrolitik kaplama sonunda elde edilen elektrotların 1. ve 2. çevrim dönüşümlü voltaj-akım grafiği; a) Sn/ÇDKNT(5g/l) b) Saf Sn ...	263
ekil 3.261	Sabit akım yoğunluğunda, değişen ÇDKNT konsantrasyonunda elde edilmiş kompozit elektrotların 1, 2, 15 ve 30 çevrim için galvanostatik voltaj-kapasite eğrileri; a) saf kalay, b) 1g/l, c) 2 g/l, d) 5g/l.....	265
ekil 3.262	Sabit ÇDKNT konsantrasyonunda, değişen akım yoğunluğunda elde edilmiş kompozit elektrotların 1, 2, 15 ve 30 çevrim için galvanostatik voltaj-kapasite eğrileri; a)10 mA/cm ² , b) 20 mA/cm ² , c) 40 mA/cm ²	266
ekil 3.263	Sn/ÇDKNT esaslı kompozit elektrotların çevrim sayısı-dejenerasyon kapasitesi; a)ÇDKNT konsantrasyonuna bağlı olarak, b)akım yoğunluğuna bağlı olarak.....	266
ekil 3.264	Sn/SnO ₂ /ÇDKNT kompozit kaplamaların sabit akım yoğunluğunda ilk iki çevrim için galvanostatik voltaj-kapasite eğrileri; a) B,1 b)B2, c)B3.....	269
ekil 3.265	Sn/SnO ₂ /ÇDKNT kompozit elektrotların çevrim sayısı-dejenerasyon kapasitesi.....	269

TABLolar L STES

Tablo 2.1	Çe itli arj edilebilir piller ve ortalama hücre potansiyelleri.....	17
Tablo 3.1	Sn/SnO ₂ /KNT nanokompozit elektrotların spesifik de arj kapasiteleri ve kapasite korunum de erleri.....	56
Tablo 3.2	Tablo 3.2. Farklı parametrelerde üretilmi olan SnO ₂ ince film kaplamalar.....	79
Tablo 3.3	75 W RF gücü ile üretilmi olan SnO ₂ ince film kaplamaların tekstür katsayıları.....	81
Tablo 3.4	100W RF gücü ile üretilmi olan SnO ₂ ince film kaplamaların tekstür katsayıları.....	83
Tablo 3.5	125 W RF gücü ile üretilmi olan SnO ₂ ince film kaplamaların tekstür katsayıları.....	84
Tablo 3.6	KNT ka ıt üzerine SnO ₂ film biriktirme parametreleri.....	96
Tablo 3.7	SnO ₂ /Sb ince film kaplamaların biriktirme parametreleri.....	107
Tablo 3.8	75 W RF gücü ile üretilmi olan SnO ₂ /Sb ince film kaplamaların tekstür katsayıları.....	111
Tablo 3.9	100 W RF gücü ile üretilmi olan SnO ₂ /Sb ince film kaplamaların tekstür katsayıları.....	112
Tablo 3.10	125 W RF gücü ile üretilmi olan SnO ₂ /Sb ince film kaplamaların tekstür katsayıları.....	112
Tablo 3.11	KNT ka ıt üzerine SnO ₂ /Sb film biriktirme parametreleri.....	121
Tablo 3.12	Farklı parametrelerde üretilmi olan ZnO ince film kaplamalar.....	132
Tablo 3.13	75 W RF gücü ile üretilmi olan ZnO ince film kaplamaların tekstür katsayıları.....	134
Tablo 3.14	100 W RF gücü ile üretilmi olan ZnO ince film kaplamaların tekstür katsayıları.....	134
Tablo 3.15	125 W RF gücü ile üretilmi olan ZnO ince film kaplamaların tekstür katsayıları.....	135
Tablo 3.16.	KNT ka ıt üzerine ZnO film biriktirme parametreleri.....	144
Tablo 3.17.	Çinkoca zengin çinko oksit ince filmlerinin elde edilme parametreleri.	153

Tablo 3.18	Atomlar arasındaki ba enerjilerinin kar ıla tırılması.....	197
Tablo 3.19.	SnO ₂ /F ince filmler için artan sıcaklıkla direnç de i imi.....	218
Tablo 3.20	A, B ve C numunelerinden elde edilen SnO ₂ tozlarının tane boyutları..	233
Tablo 3.21	SnO ₂ anot numunelerinin pil de arj kapasitelerinin kar ıla tırılması....	238
Tablo 3.22	SnO ₂ /ÇDKNT nanokompozit film anotlarının pil de arj kapasitelerinin kar ıla tırılması.....	247
Tablo 3.23.	Kalay/ÇDKNT kompozit kaplamada kullanılan banyo bile imi ve kaplama parametreleri.....	254
Tablo 4.1.	Proje kapsamında yapılmı yayınların listesi.....	289

ÖZET

Nano teknoloji uygulamalarında çok farklı nano yapı morfolojileri ile karşılaşmaktadır. Nano kemer, nano tüp ve nano çubuk yapıları morfolojilerde özellikle tek kristal halinde ise, yüzey/hacim oranlarının çok yüksek olmasından dolayı, Li iyon pil elektrotlarında, sensörlerde ve güneş pillerinde kullanılan yarı iletken oksitler, çok önemli bir malzeme olarak görünmektedir. Sunulan bu projede, tamamen proje ekibine özgün özgün yaklaşımlarla eksenli nano taneli ve çubuksal nano kristal morfolojisine sahip anotlar, SnO₂, SnO₂:Sb (%90:10), ZnO, TiO₂ ince filmleri kullanılarak üretilmesi amaçlanmıştır. Üretilen anot malzemelerinin pil performansı testleri, üretilen elektrotlar CR2016 tipi piller içerisinde monte edilerek gerçekleştirilmiştir. Paslanmaz çelik, bakır ve silikon wafer altlık malzemeleri üzerine kaplanacak yarı iletken metal oksitler ve doplu filmlerin üretiminde farklı teknikler kullanılmıştır. Söz konusu depozyon teknikleri; RF/DC manyetik sıçratma, termal buharla tırma ve takiben plazma oksidasyon, saf metalik filmlerin elektrolitik kaplanması ve sonrasında D.C. plazma oksidasyon, atmosferik basınç kimyasal buhar depozyonu ve sol-jel kaplama teknikleridir. Li iyon pil anot malzemeleri için üretilen filmler, üretim teknikleri ve elde edilecek nano kristalin yapı, tek boyutlu nano çubuklar, karbon nanotüp ilaveli kompozit anotlar açısından bu çalışmaya özgün malzemelerdir. Mevcut projede, karbon nanotüplerden katı formunda serbest elektrotlar üretilmiş ve kalay, çinko ve titanyum esaslı elektrotlara termal buharla tırma, elektrolitik kaplama ve manyetik sıçratma yöntemleri ile ilave edilmiştir. Böylelikle lityum iyonları ile tersinir bileşikler yapma süresince ortaya çıkacak hacimsel genleşmelerin ortadan kaldırılması hedeflenmiştir. Farklı nano yapıları filmlerde pil performansı için elektrokimyasal analizler gerçekleştirilmiştir ve literatürde elde edilmiş verilerden çok daha yüksek verilerin elde edildiği görülmüştür. Üretilen nano yapıları filmlerin karakterizasyonu X-ışınları difraksiyonu (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM ve FESEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile yapılmıştır. Farklı altlıklar üzerine yapılan iletken kaplamalarda, aynı zamanda dört uçlu prob yöntemi ile öz direnç ölçümleri de gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Li-iyon Piller, SnO₂, SnO₂:Sb (%90:10), ZnO, TiO₂, RF/DC Manyetik Sıçratma, Termal Buharla tırma, Plazma Oksidasyon, Atmosferik basınçta kimyasal buhar biriktirme, sol-jel kaplamalar, Karbon Nanotüpler.

ABSTRACT

There are several nano structure morphologies of nano crystals related with the nano technology applications. Nano tubes, nano rods and nano belts morphologies of semiconducting oxides are very promising for Li ion battery electrodes, sensors and solar cells due to the fact that the surface-to-volume ratio is very high, especially if the oxide is single crystalline. In this proposed comprehensive project, anode electrodes for Li-ion batteries are aimed to produce by using basically SnO₂ and ZnO films with equiaxed nano grains and nano rod crystal morphologies with completely authentic approaches planned by project team. The performance tests of the batteries were performed by assembling the manufactured electrodes into CR2016 type batteries. Different deposition techniques were used for semi conducting metal oxide films and doped thin films on different substrates such as stainless steel, copper and silicon wafer. The deposition techniques were R.F. magnetron sputtering, thermal evaporation and subsequent plasma oxidation, electrolytic deposition and then D.C. plasma oxidation of pure metallic films, atmospheric pressure chemical vapor deposition (APCVD) and sol-gel techniques. The thin films as an anode material for Li-ion batteries were in the form of nanocrystalline structure, one-dimensional nanorods, carbon nano tube (CNT) added composites and will be an original study for literature. In the concurrent comprehensive project, highly flexible free-standing electrodes named as “Buckypapers” were also produced from carbon nanotubes and were then introduced into thermally evaporated, electrolytically deposited and magnetron sputtered tin, zinc and titanium oxide based electrodes. It is aimed to eliminate volumetric expansions of the these electrodes based anode electrodes during lithium intercalation. In general, the produced films for anode materials for Li ion batteries are original in terms of production techniques and additives. It is suggested the battery performance and cyclic efficiency will be improved compared with the studies carried out with similar materials at the open literature. Electrochemical analyses of battery performance were conducted on the various nanostructured films. The characterization of the produced nanostructured films were done by X-ray Diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM and FESEM) and atomic force microscopy (AFM). The four point probe resistivity measurements will also be done on the conductive films deposited on the different substrates.

Keywords: Li-Ion Batteries, SnO₂, SnO₂:Sb (%90:10), ZnO, TiO₂, RF/DC Magnetron Sputtering, Thermal Evaporation, Plasma Oxidation, Atmospheric Chemical Vapor Deposition, Sol-Gel, Carbon Nanotubes.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Yüksek hıza ve güce sahip olan cihazların kullanıcılar tarafından daha da küçültülmesi talebi, cihazların çalıştırılması için gerekli olan enerji için de yoğun çalışmaların sarf edilmesine neden olmuştur. Bunun yanı sıra, sıfır emisyon değerlerine sahip olan elektrikli araçların geliştirilme çabaları hem yüksek enerji hem de yüksek güç yoğunluğuna sahip şarj edilebilir enerji kaynaklarına ihtiyacı artırmıştır. Bu tür ihtiyaçların karşılanmasında, lityum iyon pilleri üstün niteliklerinden dolayı günümüzde büyük önem taşımaktadır. Bu pil türü günümüzde özellikle cep telefonları, mini kameralar ve dizüstü bilgisayarları gibi portatif elektronik ürünlerin gereksinim duyduğu enerji miktarını sınırlı bir zaman dilimi içerisinde başarılı bir şekilde karşılayabilmektedir. İlk olarak Sony Energetic [1] tarafından ticari olarak piyasaya sürülmüş olan lityum iyon piller halen ticari anlamda başarılı bir şekilde kullanılmaktadır.

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

Günümüzde gelinen noktada özellikle 1990'dan bu yana lityum iyon pillerde kullanılan malzemelerde büyük değişimler gözlenmiştir. Özellikle son yirmi yılda, lityum iyon pillerin katot malzemeleri teknolojik açıdan büyük evrimler geçirmiştir. Anot olarak ele alındığında ise bu tür pillerde halen grafit kullanılan en gözde malzemedir. Grafitten çok daha üstün niteliklere sahip ve bu tür pillerdeki mevcut katot sistemleri ile uyumlu olan ve mevcut elektronik cihazların

daha etkili bir şekilde kullanılmasına yardımcı olabilecek bir malzeme geliştirmek bu çalışmanın temelini oluşturmaktadır.

Yüksek kapasiteli Li-iyon pil uygulamaları için lityum ile reaksiyona giren birçok metal bulunmaktadır. Ancak bu malzemelerin çevrim ömürleri oldukça zayıftır. Bunun nedeni ise bu malzemelerin lityum ile reaksiyonu sonrasında çözünmeye, parçalanmaya ve çatlama uğramalarıdır. Günümüzde, lityum iyon pillerin anot malzemeleri konusunda yapılan çalışmalar ağırlıklı olarak “aktif-inaktif” kompozitler düşüncesi göz önüne alınarak gerçekleştirilmektedir. Bu tür malzemelerin temel niteliği ise elektrokimyasal çevrim boyunca anot malzemesinin hacimsel olarak genişmesi sağlanırken herhangi bir hasarın ortaya çıkmasının engellenmesi şeklinde düşünülebilir [2].

Son yirmi beş yılda, lityum iyon piller üzerine yapılan çalışmalarda katot sistemleri üzerine yoğun bir ilginin olduğu görülmektedir. Buna bağlı olarak da, anot sistemleri oldukça zayıf kalmıştır. Günümüzde, ticarileşmiş olan lityum iyon pillerinin büyük bir kısmında anot malzemesi olarak grafit kullanılmaktadır. Grafitin özellikleri incelendiğinde ise yaklaşık olarak 372 mAhg^{-1} gravimetrik ve 818 Ah/L 'lik bir hacimsel kapasiteye sahip olduğu görülmektedir [3]. Fakat özellikle son yıllarda piyasa çıkan çeşitli dizüstü bilgisayar ve çok fonksiyonlu cep telefonlarından dolayı daha yüksek kapasiteye sahip olan lityum iyon pillerdeki anot sistemleri tekrardan çalışılmaya başlanmıştır.

Grafitin anot malzemesi olarak tercih edilmesi yanı sıra bir takım metaller de anot malzemesi olarak çalışılmıştır. Bunun en temel nedeni ise grafitten çok daha yüksek kapasitelere sahip olmalarıdır. Özellikle silisyum ve antimuan üzerinde yapılan çalışmalarda her bir silisyum ve antimuan atomunun elektrokimyasal olarak 4,4 Li atomu ile birleşmesi ile sırasında 4199 mAhg^{-1} ve 1073 mAhg^{-1} lık bir enerjinin ortaya çıktığı görülmüştür [3]. Bununla birlikte, lityum alaşımları ile üretilen anot malzemelerinde şarj ve deşarj esnasında büyük hacimsel değişimlerin meydana geldiği ve belirli bir çevrimden sonrada anotta çatlakların ve kırılmaların ortaya çıktığı gözlemlenmiştir. Günümüzde yapılan anot malzemesi üretimi çalışmaları ise ağırlıklı olarak intermetalik nano kompozitler üzerinde yoğunlaşmaktadır. Özellikle kalay oksit esaslı cam seramikler üzerine

yapılan çalışmalar bu stratejinin bir devamı olarak gösterilebilir [4]. Kalay oksit esaslı cam kompozitlerden üretilen anot malzemeleri ilk olarak Fuji mühendisleri [4] tarafından geliştirilmiş ve çevrimler sonrası anotta meydana gelen hasarlar ortadan kaldırılmıştır. Bununla birlikte, kalay esaslı anotların çevrimleri esnasında kalay ile yapılan bileşiklerde tersinir olmayan ürünlerin de ortaya çıkmasından dolayı pilin ömründe geçen zamanla birlikte yaklaşık olarak % 55 ile % 60 arasında kayıplar meydana gelmektedir. Tersinir olmayan reaksiyonlarından dolayı kalay oksit esaslı cam seramikler de lityum iyon pillerde anot malzeme olarak kullanılmaya uygun değildir. Daha yüksek kapasite ve elektrokimyasal özelliklere sahip olan anot malzemeleri için halen farklı malzeme sistemleri üzerinde çalışmalar devam etmektedir.

Anot malzemeler üzerine yapılan mevcut çalışmaların birçoğu inaktif bir altlık üzerine çok ince bir şekilde dağılmış aktif fazlar içeren yapılar üzerinde yoğunlaşmaktadır. Yapılan araştırmaların birçoğunda ise nano kristal olarak elde edilen aktif fazların kristalografik yapının kararlılığını koruduğu, yüksek oranda hacimsel değişimlerden anot malzemesinin etkilenmemesini sağladığı görülmüştür. Anot malzemeleri konusunda Dahn ve çalışma grubu Sn-Fe-C esaslı nanokompozit sistemleri ve Thackeray ve grubu [4,5] ise Cu_6Sn_5 ile InSb sistemleri üzerinde detaylı çalışmalar gerçekleştirmiştir. Benzer şekilde SnSb esaslı sistemler de araştırılmıştır. Bu sistemlerin birçoğu temel olarak kalay oksit esaslı cam kompozitlerinin bir nevi türevi şeklinde gerçekleştirilmiştir. Çok umut verici olsalar da gerek kapasite gerekse kullanım ömürleri konusunda halen bir takım problemler ortaya çıkarmaktadırlar. Sonuç olarak, bu konudaki açıkların giderilmesi hususunda halen yapılan çalışmaların devam etmesi gerekmektedir. Mevcut çalışmamızda ise aktif olmayan bir altlık üzerine lityum ile bileşik yapabilen ve n-tipi bir yarı iletken olan kalay oksit kaplamaları üzerine çalışılmıştır.

1.1. Elektrokimyanın Temelleri

Temel olarak elektrokimyasal hücreler kendiliğinden gelişen bir redoks reaksiyonunun ortaya çıkardığı enerjiden elektrik akımı üretebilen cihazlardır. Böylelikle bir Li-iyon hücresindeki durum, lityum iyonlarının bir elektrottan

diğerine elektrolit yoluyla geçmesi sırasında elektronların da eş zamanlı olarak bir dış devrede hareket etmeleri şeklinde açıklanabilir. Kimyasal dengeye ulaşamamış olan hücreler, elektrotlar arasındaki reaksiyonlar sonucunda, elektronların dış bir devreden geçmesini sağlarlar. Elektronların devreyi tamamlaması için gerekli olan enerji miktarı pozitif ve negatif elektrot arasındaki potansiyel farka bağlı olarak değişir. Bu nedenle, negatif elektrot potansiyelinin düşük ve pozitif elektrot potansiyelinin yüksek olması durumunda hücre içerisindeki voltaj farkı maksimize edilecektir. Pil hücrelerinde redoks prosesleri ya da yarı reaksiyonlar fiziksel biçimde iyonik olarak iletken ancak elektriksel olarak yalıtkan olan bir separatör vasıtasıyla ayrılırlar. Hücrenin kapasitesi ise elektrotlar arasındaki potansiyel farkı ile belirlenir. İki yarı reaksiyonun standart elektrot potansiyelleri arasındaki $\Delta\epsilon_0$ potansiyel farkı ise hücrenin voltajını verir. Lityum metali tek başına ele alındığında en yüksek negatif voltaja ($\Delta\epsilon_0 = - 3,045 \text{ V}$) sahip metaldir ve negatif indirgenmeye karşılık en yüksek pozitif oksitlenme potansiyeli nedeni ile de negatif elektrotlar için en ideal adaydır. Şekil 1.1’de özellikle lityum iyon piller hususunda oldukça gözde olan malzemelerin standart potansiyelleri gösterilmektedir.

Termodinamik olarak bir elektrokimyasal reaksiyon, komşu lityum atomlarının konsantrasyonlarının değişmesi olarak tanımlanabilir. Sabit sıcaklık ve basınçta Gibbs serbest enerjisindeki (G) değişim kimyasal potansiyel (μ) yoluyla eklenen lityum atomlarının sayısına bağlıdır [6].

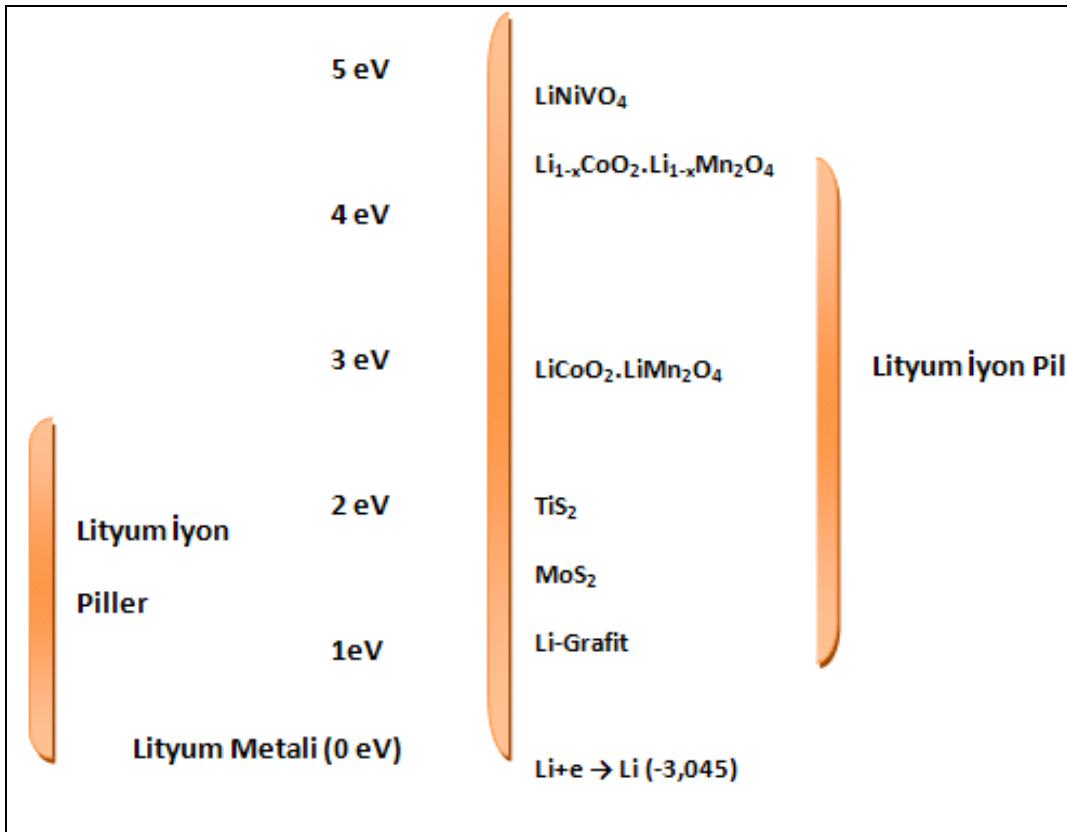
$$\mu = \left(\frac{\delta G}{\delta n} \right)_{T,P} \quad (1.1)$$

Kimyasal potansiyel ise doğrudan elektrotlar arasındaki voltaj farkı ölçülerek belirlenir. Örneğin, bir hücre içerisinde kimyasal potansiyeli μ olan bir elektrotla ve karşıt olarak kimyasal potansiyeli μ_0 olan bir lityum metalini düşünelim. Dış devreden geçen ve $\Delta\epsilon_{00}$ ’lık bir potansiyel farkı oluşturan her bir elektron için konukçu elektroda lityum iyonunun geçişi için gerekli enerji miktarı ise aşağıdaki eşitlikten hesaplanabilir:

$$\mu - \mu_0 = -e\Delta\epsilon_{00} \quad (1.2)$$

Eşitlik (1.2)'de e bir elektronun yükünü temsil etmektedir. Yük değeri 1'den büyük olan iyonlar için eşitliğe bir de z katsayısı ilave edilmelidir. Ancak lityum iyon pillerde lityum yük değerinin +1 olmasından dolayı z değeri yukarıdaki ifadede ihmal edilmiştir.

Bir hücrenin boşalma sürecinde, lityum iyonlarının konukçu elektroda geçmesi ile değişen kimyasal potansiyelin ölçümü ise, denge durumunda hücre voltajının elektrotlar arasında geçen yükün bir fonksiyonu olarak verilir. $\Delta\varepsilon_{00}$ değeri sıfıra ulaştığında ve iki elektrotun kimyasal potansiyeli birbirine eşit olduğunda hücre tamamen boşalır.



Şekil 1.1. Elektrokimyasal hücrelerin şematik olarak gösterilmesi [3].

Bir hücrenin boşalma sürecinde, lityum iyonlarının konukçu elektroda geçmesi ile değişen kimyasal potansiyelin ölçümü, denge durumunda hücre voltajının elektrotlar arasından geçen yükün bir fonksiyonu olarak verilmek suretiyle yapılır. $\Delta\varepsilon_{00}$ değeri sıfıra ulaştığında ve iki elektrotun kimyasal potansiyeli birbirine eşit olduğunda hücre tamamen boşalır.

Genel olarak sıvılar için bir hücrenin yarı reaksiyonunun kimyasal potansiyeli (μ_i) aşağıdaki ifadeye bağlı olarak o elektrotta reaksiyona giren bileşenlerin konsantrasyonuna (c_i) bağlıdır.

$$\mu_i = \mu_{i,0} + RT \ln c_i \quad (1.3)$$

Eşitlik (1.4)'deki Nernst denklemi en önemli elektrokimyasal ifadelerden bir tanesidir ve bu ifadede c_i konsantrasyonu, $\Delta\varepsilon_0$ denge voltajını, $\Delta\varepsilon_{00}$ standart potansiyeli, a_1 katot malzemesinin aktivitesini, a_2 anot malzemesinin kimyasal aktivitesini ve F ise Faraday sabitini ifade etmektedir.

$$\Delta\varepsilon_0 = \Delta\varepsilon_{00} + \frac{RT}{zF} \sum \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (1.4)$$

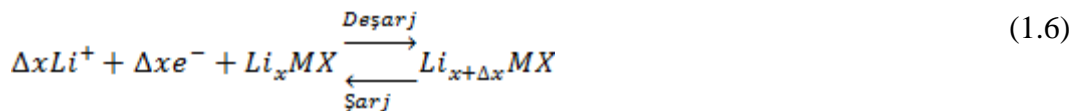
Bir hücrenin boşalması için Li^+ iyonlarının bir elektrottan diğerine geçişi sağlanmalıdır. Böyle bir reaksiyon ise aşağıdaki gibi ifade edilebilir [7]:

$$m = (A/zF) I.t \quad (1.5)$$

şeklinde ifade edilir. (1.5) denkleminde m aktif kütleyi yani elektrottan ayrılacak metal miktarını ya da değişilen lityum miktarını, A ise lityumun mol/atom ağırlığını, z değişimi gerçekleştirilmiş elektronların sayısını (pil durumunda bu değer 1e eşittir) ve F ise Faraday sabitini ifade etmektedir.

1.2. Katı Hal Elektrokimyasının Termodinamiği

Bir konukçu elektrot üzerine lityumun eklenme reaksiyonu aşağıdaki gibi özetlenebilir [8].



(1.6) denkleminde x sıfırdan büyük ya da sıfıra eşit bir değeri, X ya bir sülfürü ya da bir oksidi ve M ise bir geçiş metal iyonunu ifade etmektedir. Hücrenin voltaj

değerini belirlemede iki önemli faktör bulunmaktadır. Bunlardan ilki her iki elektrottaki lityumun kimyasal potansiyelleri (μ_{Li}^{katot} ve μ_{Li}^{anod}) arasındaki fark olan kapalı devre voltajdır ve aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$V = - \frac{(\mu_{Li}^{katot} - \mu_{Li}^{anod})}{nF} \quad (1.7)$$

Eşitlikte n transfer edilen elektronların sayısını ve F Faraday sabitini ifade etmektedir. Aşağıdaki ifadeden de anlaşılacağı gibi yüksek hücre voltajı için katot malzemesi mutlaka düşük bir μ_{Li} değeri verebilecek bir malzemedir tercih edilmelidir.

$$\mu_{Li}^{katot} = \mu_{Li^+}^{katot} + \mu_e^{-} \quad (1.8)$$

(1.8) eşitliğinde μ_{Li} ve μ_e sırası ile lityum iyonunun ve elektronların kimyasal potansiyellerini ifade etmektedir. Eşitlikten de anlaşılacağı üzere katot potansiyeli ve hücrenin toplam voltaj değeri konukçu elektrottaki lityum iyonlarının ve elektronlarının enerjisine doğru orantılı olarak bağlıdır. Ayrıca, konukçuya eklenen elektronlar Fermi seviyesine geçerler.

$$E_f = \mu_e^{-} \quad (1.9)$$

Böylelikle arzu edilen katot malzemesi düşük bir Fermi enerji düzeyine sahip olacak ve hücre potansiyelini artıracaktır. Fermi düzeyinin pozisyonu değerlik bantlarının enerjileriyle belirlenir. Bu nedenle valans bandı 2p olan oksitler değerlik bandı 3p olan sülfürlerden daha düşük Fermi enerji seviyesine sahiptirler. Bu nedenle, oksit formundaki malzemeler katot malzemesi olarak daha fazla arzu edilirler. Birçok metal oksitli bileşiklerde katyonların d seviyesindeki orbitalleri malzemenin Fermi enerji seviyesini belirler.

Elektrokimyasal işlemler lityum iyonlarının katoda eklenmesi ile son bulur. Bu işlem tamamen bir katı hal reaksiyonu olup lityum gibi bir iyonun konukçu elektrotla bileşik yapması ile sonlanır. Böyle bir reaksiyonda ise eş zamanlı olarak iki işlem gerçekleşir. Konukçu matrisi içerisinde kristalografik olarak erişilebilir bir

bölgeye katyonun yerleşmesi ve eş zamanlı olarak konuk alıcısına mevcut elektronun kabul edilmesi ve katot malzemeleri indirgeyici ya da oksitleyici bir elemente sahip olmanın yanında eklenen katyonun kabul edilebileceği bir kristalografik bölgeye de sahip olmalıdırlar. Bu tür malzemeler genel olarak redoks reaksiyonlarının termodinamiklerine bağlı olarak 3 sınıfa ayrılırlar. Birinci türe dahil olan malzemeler katı çözelti davranışlarına göre sınıflandırılır [9]. Bu ise konukçu elektrotun lityum ilavesi boyunca bütünlüğünü oksidasyon yoluyla sağlaması ve lityum iyonlarının kabulünün değişkenlikler göstermesi anlamına gelmektedir. İkinci tür malzemelerde ise lityum iyonlarının kabulü konukçu elektrotta yapısal, elektronik yada her ikisinin de aynı anda gerçekleştiği çeşitli değişkenlerin ortaya çıkmasını sağlar. Bu değişikliklerin temel nedeni, konukçu elektrotun oksidasyonu ya da indirgenmesi boyunca ortaya çıkan çeşitli elektrostatik etkileşimler (örneğin, grafit içerisinde lityum iyonlarının istiflenmesi) ve elastik sınırlamalardır. Üçüncü tip malzemelerde ise lityum ilavesi hususunda kararsız olan ve yüksek oranda faz dönüşümleri ortaya çıkaran malzemelerdir. Bu tez çalışmasına konu olan kalay oksit malzemeler üçüncü türe dahildir.

Birinci türe ait malzemelerde lityum ilavesi işlemi Nernst denklemi ile ifade edilir. Eşitlik (1.10)'da x_i ifadesi x bölgesi içerisine giren Li^+ iyonların, $x_{i(\text{maks})}$ ifadesi ise x bölgesindeki iyonların maksimum konsantrasyonunu ifade etmektedir. Bu durumda konukçu elektroda ilave edilen iyonlar arasında herhangi bir etkileşimin olmadığı söylenebilir.

$$\mu_{\text{Li}^+} = \mu_{\text{Li}^+}^0 + RT \ln \frac{x_i}{x_{i(\text{maks})} - x_i} \quad (1.10)$$

Benzer şekilde konuk edilen iyonlara karşılık gelen ve konukçu elektroda ilave olan elektronlar da Nernst denklemi ile ifade edilir. Bu denklemde ise x_e ifadesi elektronlar tarafından doldurulan bölgeleri temsil etmektedir.

$$\mu_{e^-} = \mu_{e^-}^0 + RT \ln \frac{x_e}{x_{e(\text{maks})} - x_e} \quad (1.11)$$

İyonik ve elektronik ifadeler bir araya getirildiğinde ise aşağıdaki ifade elde edilir.

$$\mu_{Li} = \mu_{Li}^0 + \nu RT \ln \frac{x}{1-x} \quad (1.12)$$

Denklem (1.12)'deki ν terimi ya 1'e ya da 2'ye eşittir. $\nu=1$ durumu için konukçu elektrotta iyonik yada elektronik bölgelerin sayısı ile sistem sınırlandırılmıştır. Bu ise lityum iyon ilavesi için konukçu elektrotta daha fazla oksitlenebilecek metal iyonunun bulunmadığını işaret etmektedir. $\nu=2$ durumu için ise hem elektronik hem de iyonik bölgeler sınırlıdır ve belirli bir miktarda lityum iyonunu konukçu elektroda gönderebilmek için gerekli olan enerji $\nu=1$ durumundan fazladır.

Lityumun potansiyel değerinin sıfıra eşitlemesi durumunda ise (1.13) eşitliği elde edilir.

$$E = E^0 + \frac{\nu kT}{e} \ln \frac{x}{1-x} \quad (1.13)$$

Denkleminde lityum iyonları arasında meydana gelen çekme ve itme ilaveleri de yapılabilir. Böylelikle ilave edilen lityum miktarının bir fonksiyonu olarak ifade değişecektir.

$$E = E^0 - \gamma U(x)x + \frac{\nu kT}{e} \ln \frac{x}{1-x} \quad (1.14)$$

(1.14) denkleminde γ , lityumun ilk kabuğundaki en yakın komşularının sayısını ve U ise lityum iyonları arasındaki çekme yada itmeye bağlı olarak değişen, sırası ile pozitif ya da negatif bir değeri temsil etmektedir. Bu açıklamalar sadece katı çözeltilere lityumun ilavesinde geçerlidir.

1.3. Pil Performansının Değerlendirilmesi

Amaçların değişkenliğine ve farklı taleplere bağlı olarak tek bir pil sistemi her uygulama için uygun değildir. Örneğin, tek tip bir pil hem sabit ve düşük enerji tüketen bir saat için hem de yüksek akım ve voltaj yoğunluğu gerektiren bir hibrit araç için uygun değildir. Benzer şekilde farklı ihtiyaçlara göre değişen enerji taleplerine bağlı olarak günümüz pil pazarında birbirinden farklı niteliklere sahip olan pil çeşitlerinin ortaya çıkmasına neden olmuştur. Buna bağlı olarak, daha

uzun ömürlü ve daha yüksek enerji kapasitelerine sahip pillerin üretimi için bilimsel çalışmalar halen hızlı bir şekilde devam etmektedir. Şarj edilebilir pillerin değerlendirilmesinde özellikle altı ölçüt göz önünde bulundurulmalıdır.

- Pil potansiyeli
- Deşarj/şarj grafiği
- Kapasite
- Enerji yoğunluğu
- Kulombik etkinlik
- Döngüsel ömür

Bir pilin değerlendirilmesinde kullanılan ilk ölçüt, kullanılan elektrolitin sınırları içerisinde en üst düzeye çıkarılması gereken iki elektrot arasındaki potansiyel farkıdır. Örneğin, ticari olarak kullanılmakta olan LiCoO_2 katot malzemesi lityum metalinin anot olarak kullanılması durumunda yaklaşık olarak 4 V'luk bir potansiyel değeri verir. Yüksek voltaj değerine bağlı olarak hücrenin elektriksel gücü de ($P=IxV$) maksimumlaştırılmalıdır. Bir pil hücresinin güç yoğunluğu W/kg olarak değerlendirilir [3].

Pil performansının ölçülmesinde kullanılan diğer bir araç ise karakteristik deşarj/şarj eğrileridir. Şekil 1.2'de benzeri bir pilin voltaj-kapasite eğrisi görülmektedir. Voltaj-kapasite eğrisinin çiziminde tüm hücre kapasitesi için sabit bir voltaj değeri kullanılır. Böylelikle hücrenin voltajı sıfıra düştüğü zaman sahip olunan tüm enerji harcanmış olur. Hücrenin deşarj edildiği oranında büyük önemi bulunmaktadır. "C" deşarj oranı hücrenin tamamen deşarj edilmesi için gerekli olan süre ile ters orantılıdır. Örneğin C/20, 20 saatlik bir zaman dilimi içerisinde hücrenin tamamen deşarj edilmesi anlamına gelir. Belirli bir malzeme için artan deşarj oranı hücrenin elde edilebilir kapasitesini düşürebilir. Bunun nedeni ise reaksiyon kinetiklerinin özellikle çok yüksek akım değerlerinde meydana gelmemesinden kaynaklanmaktadır. Şekil 1.2'den de görülebileceği gibi ilk deşarj sonrası kapasitede görünür bir düşüş gerçekleşmiştir. Özellikle anot malzemeleri için gerçekleşen reaksiyonların kinetiklerinin yüksek akım miktarlarına hızlı bir

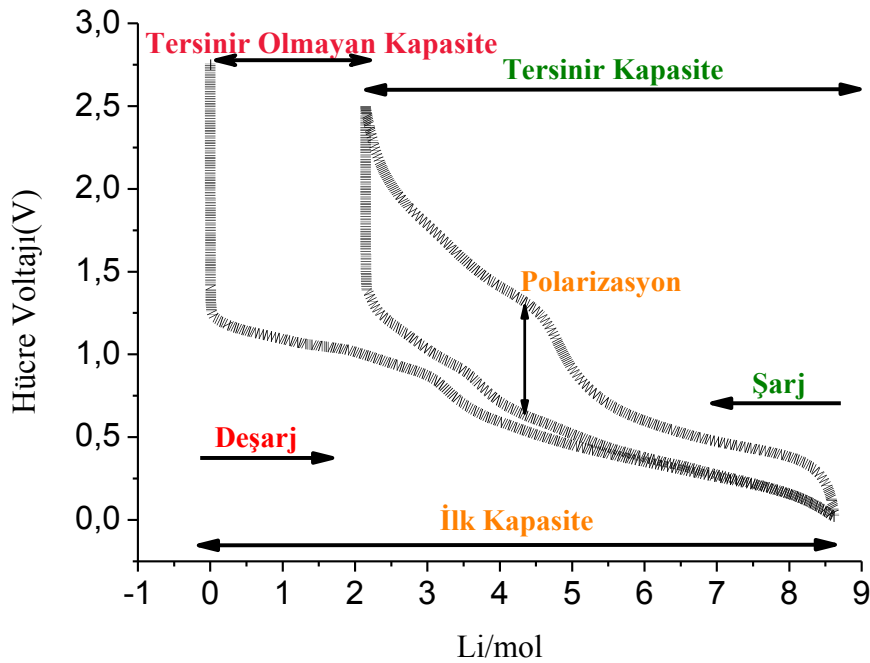
şekilde cevap verememesinden dolayı artandeşarj oranları mevcut hücrenin kapasitesini önemli oranda düşürebilir.

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

Bir hücrenin kulombik etkinliğinin (q_{Ah}) ölçülmesi yoluyla pil hücresi içerisindeki elektrokimyasal enerji dönüşümünün verimliliği belirlenmiş olur. Kulombik etkinlik ölçümü kulomb ya da akım-zaman birimleri ile Eşitlik (1.15) kullanılarak belirlenebilir.

$$q_{Ah} = \frac{Q_{deşarj}}{Q_{şarj}} \quad (1.15)$$

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



Şekil 1.2. Elektrokimyasal hücrenin başlangıç, tersinir olmayan ve tersinir kapasitelerini gösteren tipik bir voltaj grafiği [3].

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

1.4. Lityum İyon Pillerde Nanoteknoloji

İlk nesil lityum iyon pillerin elektrot malzemeleri ağırlıklı olarak milimetre boyutlarında tane boyutuna sahip ve sıkıştırılmış tozlardan oluşmaktaydı. Bu nedenle üretilen piller her ne kadar yüksek enerji yoğunluklarına sahip olsa da, düşük şarj ve deşarj kapasitelerinden dolayı nispeten düşük enerjili cihazların çalıştırılmasında kullanılabilmekteydi. Yüksek kapasiteye sahip lityum iyon pil elektrotların tasarımları üzerinde yaratıcı olursa da, katı haldeki lityum iyonlarının difüzyonu (yaklaşık olarak $10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$) tasarımları büyük oranda

sınırlamaktadır. Difüzyon değerindeki bu sınırlama ise lityum ile bileşik yapma oranını düşürmekte ve buna bağlı olarak da şarj/deşarj değerleri azalmaktadır. Bununla birlikte, lityum iyon pillerin şarj /deşarj oranlarındaki nispi bir artış bile yeni nesil elektronik cihazlarının verimli bir şekilde kullanılmasını sağlayacaktır. Her ne kadar nanoteknolojiler lityum iyon piller konusunda her derde deva olamasalar da, lityum iyon pillerde ortaya koydukları avantajları şu şekilde sıralanabilir [10].

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

1.5. Yeni Nano Yapılı Metal Oksit Esaslı Yarı İletken Anotların Üretimi, Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Özellikleri

Mevcut proje çalışmasında kalay oksit, çinko oksit ve titanyum dioksit ince filmlerinin ve karbon nanotüp takviyeli kompozit anot elektrotlarının lityum iyon

pillerde anot malzemesi olarak kullanılabilirliği üzerinde yoğunlaşılmıştır. Çalışmanın öncesinde çeşitli raporlar, patentler ve uluslar arası makalelerde konu ile ilgili olarak literatür taraması gerçekleştirilmiş ve ticari grafit elektrotlarla karşılaştırıldığında bu filmlerin çok daha yüksek elektrokimyasal değere sahip olduğu saptanmıştır. Söz konusu anot elektrolarının üretiminde Manyetik Sıçratma, Termal Buharlaştırma ve Plazma Oksidasyon, Kimyasal Buhar Biriktirme, Elektrolitik Kaplama ve Sol-jel toz üretimi yöntemleri kullanılarak söz konusu malzemelerin sentezlenmesi sağlanmıştır. Bu üretim yöntemleri göz önüne alındığında, oldukça yüksek mekanik özelliklere sahip kaplamaların elde edilmesinin yanı sıra çok yüksek safiyetli malzemelerin de sentezlenmesi mümkündür. Üretilen malzemelerin tane boyutu, tercihli yönlenmesi ve yüzey pürüzlülüğü üretim parametreleri ile kolaylıkla ayarlanabilir.

Proje çalışmasının en temel amaçlarından bir tanesi de mevcut lityum iyon pillerde anot malzemesi olarak kullanılmakta olan grafit esaslı malzemelerin yerine kapasitesi daha yüksek olabilecek metal oksit esaslı malzemeler üretmektir. Bu amaçla gerçekleştirilen bir takım elektrokimyasal testlerin yanı sıra üretilmiş olan anot elektrotlarının analizleri, Fourier Dönüşüm Kızıl Ötesi Spektroskopisi (FTIR), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), X-Işınları Difraksiyonu (XRD), Atomik Güç Mikroskobu (AFM) ve 4 Noktalı Elektriksel İletkenlik testleri ile gerçekleştirilmiştir.

BÖLÜM 2. Li-İYON PİLLER

2.1. Li-İyon Piller

Piller enerjiyi elektrokimyasal formlarda biriktirebilen hücreler olup, farklı uygulamalar için enerjiye ihtiyaç duyan cihazlarda ağırlıklı olarak kullanılmaktadır. Elektrokimyasal enerji yarı düzenli bir formda olup ısı ile elektrik formunda değişkenlik göstermektedir. Tek yönlü dönüşümün etkinliği ise maksimum % 85 ile 90 arasındadır. Temel olarak pilleri iki şekilde sınıflandırmak mümkündür.

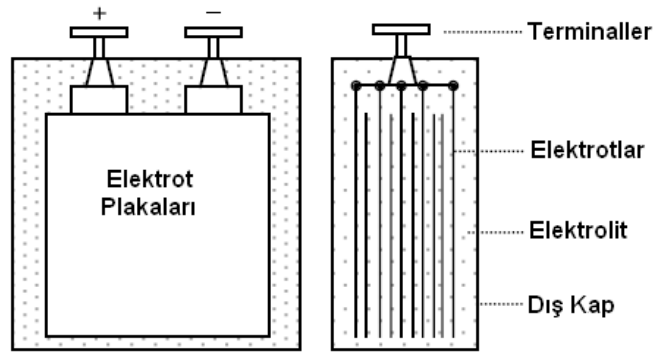
a) Birincil Piller: Bu tür piller kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürür, bu sırada meydana gelen elektrokimyasal reaksiyon tersinir değildir ve tam deşarj sonrası pil tekrardan kullanılmaz. Bu nedenle bu tür piller genellikle tek kullanımda yüksek enerji yoğunluğu gerektiren cihazlarda tercih edilirler.

b) İkincil Piller: Bu sınıfta yer alan piller “şarj edilebilen piller” olarak da bilinir ve bu tür pillerde elektrokimyasal reaksiyonlar tersinirdir. Deşarj sonrası dışarıdan akım vermek suretiyle pil tekrardan şarj edilebilir. Bu tür piller deşarj esnasında kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine, şarj sırasında ise elektrik enerjisini kimyasal enerjiye dönüştürür. Her iki durumda da enerjinin bir kısmı pil içerisinde ısı enerjisine dönüşür. Tam bir çevrimde pilin verimliliği yaklaşık olarak % 80-90 arasında değişkenlik gösterir.

Tipik bir elektrokimyasal hücrenin şematik yapısı Şekil 2.1'deki gibidir. Hücre birbirleri ile izole edilmiş pozitif ve negatif elektrot plakaları ve plakalar arasında iletkenliği sağlayan bir elektrolitten meydana gelmektedir. Elektrotların her iki grubu da iki terminale bağlıdır. Bu hücreler çok düşük elektrik potansiyellerinde enerji depolayabilirler. Hücrelerin kapasiteleri ise C ile tarif edilir. Tipik bir hücrenin kapasitesi ise Amper-saat (Ah) ile tanımlanır. Amper-saat ise hücrenin bir saatte verebileceği amper anlamına gelmektedir. Pil ise arzu edilen akım ya da voltaj değerleri için birbirlerine paralel ya da seri olarak bağlanmış çeşitli hücrelerden meydana gelmektedir. Örneğin, pilin kullanıldığı

cihazda hem yüksek voltaj değerleri hem de yüksek amper değerleri sağlamak için birbirlerine seri olarak bağlanmış çok sayıda pil olmalıdır. Pillerin kullanım esnasındaki doluluk oranları ise ortalama voltaj değerlerine göre hesaplanır. Pilin şarj ve deşarj oranları ise Amper-saat kapasite değeri göz önüne alınarak belirlenir. Örneğin, Herhangi bir zamanda pilin “şarj durumu” ise aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanabilir:

$$\text{şarj durumu} = \frac{\text{Pilde kalan Ah kapasitesi}}{\text{Oranlanmış Ah kapasitesi}} \quad (2.1)$$



şekil 2.1. Tipik bir elektrokimyasal hücre [3].

Günümüzde ticarileşmiş olan altı çeşit şarj edilebilir pil aşağıdaki gibi sıralanabilir.

- Kurşun-Asit (Pb-Asit),
- Nikel-Kadmiyum (NiCd),
- Nikel-Metal Hidrür (NiMH),
- Çinko-Hava,
- Lityum-İyon (Li-İyon),
- Lityum-İyon Polimer.

Pillerin elektrokimyasalarına bağlı olarak deşarj sırasındaki ortalama voltajları Tablo 2.1’de gösterilmektedir.

Tablo 2.1. Çeşitli şarj edilebilir piller ve ortalama hücre potansiyelleri [3].

Elektrokimyası	Hücre Voltajı (V)	Açıklama
Kurşun Asit	2,0	En ucuz teknoloji
Nikel Kadmiyum	1,2	Hafıza etkisi gösterir
Nikel Metal Hidrür	1,2	Sıcaklığa duyarlıdır
Lityum İyon	3,4	Emniyetli, metalik lityum içermez
Lityum Polimer	3,0	Metalik lityum içerir
Çinko Hava	1,2	Kendi kendine deşarj oranını azaltmak için iyi bir hava yönetimi gerektirir.

2.1.1. Lityum İyon Pillerinin Genel Özellikleri

Lityum iyon pilleri tüm şarj edilebilir pil sistemleri ile karşılaştırıldığında en yüksek güce sahip olan sistemlerdir. Kameralar, diz üstü bilgisayarları ve cep telefonları gibi en gözde tüketici elektroniklerinde güç kaynakları olarak kullanılmaktadırlar. En önemli tercih nedenleri ise hafif olmaları, esnek kullanıma sahip olmaları ve daha uzun servis süreleridir. Örneğin, elektrikli bir araç için ise daha büyük seviyede üretimleri de gerçekleştirilebilmektedir. Şekil 2.2 farklı türdeki ikincil pillerin enerji yoğunluklarını göstermektedir. Şekilden de anlaşılacağı gibi gerek hacim gerekse spesifik enerji yoğunluğu bazında en güçlü piller lityum iyon pilleridir.

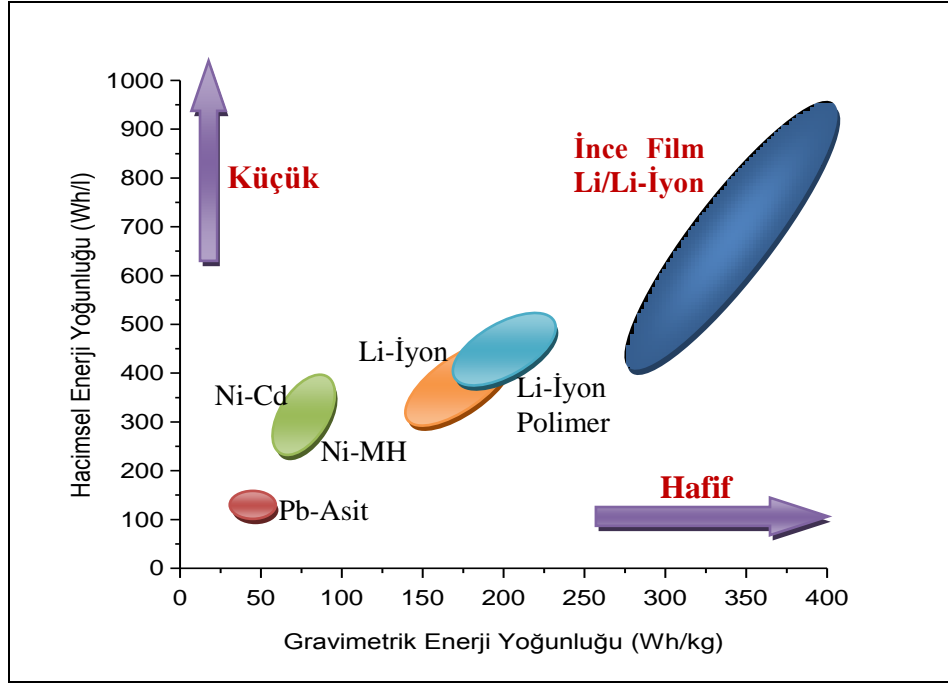
Günümüzde lityum iyon pillerin enerji yoğunluğu, çevrimsel ömrü ve güvenilirliğinin artırılması için halen çalışmalar devam etmektedir. Ticari sektör olarak bakıldığında da üstün performanslarından dolayı neredeyse tüm pil ihtiyacı duyan elektronik gereçlerinde lityum iyon pillerin tercih edildiği görülebilir.

Bu güne kadar, şarj edilebilir pillerde anot malzemesi olarak en yüksek elektronegatifliğe sahip (-3,04 V) ve en hafif elementlerden (6,94 g/mol) bir tanesi olan lityum metalinin kullanımına yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Anot elektrodu lityum olan ilk pil 1970'de üretilmiştir. Bu piller gerçekten de çok yüksek kapasiteye sahip olmuş ve kısa zaman içerisinde saat, hesap makinesi ve taşınabilir tıbbi cihazlarda kullanıma sunulmuştur. Lityum iyon pillerle ilgili olarak ilk çalışmalar Exxon ve grubu tarafından gerçekleştirilmiştir. Geliştirmiş oldukları pilde pozitif elektrot olarak TiS_2 , negatif elektrot olarak ise lityum

metali ve iletkenliği sağlayan elektrolit olarak da dioksalan içerisinde perklorat kullanılmıştır [3,4]. TiS_2 bileşiği çok kararlı bir yapıya sahip olup lityum ile kolaylıkla tersinir reaksiyonlar gerekleştirebilmekteydi. Ancak bu pilin kullanımı sonrası birçok problem ortaya çıkmıştır. Bunun temel nedeni ise lityum metal elektrotunun yüzeyinde büyüyen dendritik yapılar olmuştur. Bu yapıların oluşumu ise elektrolit ve lityum metalinin etkileşiminden kaynaklanmaktadır. Zamanla büyüyen dendritlerin separatörü parçalayarak kısa devrelerin meydana gelmesine ve bu kısa devrelerin ise yangın ve hatta patlamalara neden olduğu gözlemlenmiştir. Bu tür problemlerin ortaya çıkışı ile araştırmalar farklı malzeme türlerine yönelmiş ve lityum metali yerine lityum bakır ve lityum demir esaslı alaşımlar üzerine yoğunlaşmıştır [4,5]. Kalay oksit ya da lityum alaşımlarının organik elektrolitler içerisinde elektrokimyasal tepkimelerin gerçekleştirdiğini literatürde göze çarpmaktadır [11-17]. Günümüzde alternatif olarak birçok anot malzeme üretimi gerçekleştirilmiştir. Lityum alaşımlarının enerji yoğunlukları, saf lityum metali ile karşılaştırıldığında iki ya da üç kat daha düşük hale gelmiştir [18-20]. Bunun yanı sıra lityum metalinin alaşım matrisine girişi ya da çıkışında ortaya çıkan elektrokimyasal enerji de yetersiz olmuştur. Bu ise alaşım anotlarının daha hızlı bir şekilde bütünlüğünün bozulmasına ve zamanla anotta çatlaklara ve parçalanmalara neden olmuştur. Anot malzemesi olarak lityum alaşımları kullanan şarj edilebilir lityum iyon pillerinin servis ömrü buna bağlı olarak oldukça düşük değerler vermekteydi. Sonrasında yapılan çalışmalarda ise grafitin boyutsal olarak oldukça kararlı olduğu gözlemlenmiştir. Lityumun karbon yapısı içerisine girmesi ve oluşan LiC_6 bileşiğinin oluşması ile katmanlar arası mesafenin maksimum %10 olduğu gözlemlenmiştir [21]. Bu nedenle grafit, lityum iyon pillerinde lityum metalinin ve alaşımlarının yerini alabilecek günümüzde tek çözüm olarak kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra, daha ağır olan halojenitlerin yerini alabilecek olan oksitler gibi bir takım malzemelerin araştırmasında da başarılar elde edilmiştir [22,23].

Goodenough, Bruce ve arkadaşları Li_xMO_2 ailesine ait ($M = Co, Ni$ ya da Mn) bir takım katot malzemesi üretimini gerçekleştirmişlerdir [24,25]. 1980'lerin sonuna gelindiğinde ise anot, katot ve elektrolit uyumluluğu düzgün olan lityum iyon pillerin üretimi tam anlamıyla gerçekleştirilebilmiştir. Lityum iyon pillerin bileşenlerinin tam olarak açıklanabilmesi ilk olarak Murphy [26] ve sonrasında ise

Scrosati [27] ve arkadaşları tarafından tanımlanmıştır. Nihai olarak da Sony [28] ticari ilk lityum iyon pili piyasaya sürmüştür. Günümüzde lityum iyon piller tüketici elektroniğinde, hibrit araçlarda, askeri uygulamalarda, uzay ve özellikle kablosuz iletişim teknolojisinde yoğun olarak kullanılmaktadır.



Şekil 2.2. Hacimsel ve spesifik enerji yoğunluklarına bağlı olarak pil türlerinin karşılaştırılması.

2.2. Nano Yapılı Metal Oksit Esaslı Yarı İletken Anotlar

2.2.1. Kalay(IV) Oksit

Kalay oksit, en önemli ticari gelişmelerden bir tanesini sağlamış şeffaf yarı iletkenlerden bir tanesidir. Geniş kullanım alanına sahip olmasının en önemli nitelikleri arasında hem yüksek optik geçirgenliğe sahip olması hem de yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Kalay oksit gibi oksijen boşlukları ile iletkenlik gösteren çinko oksit, indiyum oksit ve titanyum oksit de bu tür arzu edilen özelliklerin elde edilmesinde kullanılabilirler. Kalay oksit ile ilgili olarak yapılmış olan birçok çalışmaya literatür örneklerinde karşılaşmak mümkündür [29].

Özellikle son yıllarda kalay oksit ince filmlerin kullanım alanı oldukça genişlemiştir. Örneğin, doplanmış ve doplanmamış olan kalay oksit filmleri şeffaf iletken filmlerin eldesinde [30-32], kızılötesi ışınları yüksek oranda yansıtma özelliklerinden dolayı mimari cam kaplamalarında [33] ve yüksek sertlik, kimyasal ve mekanik kararlılıklarından dolayı ise aynı zamanda koruyucu kaplama malzemesi olarak da yoğun bir şekilde kullanılmaktadır [34]. Ayrıca, yanıcı olmayan gazların belirlenmesinde, katı-hal gaz sensörlerinde de kullanılmaktadır [35].

Kalay oksit filmlerinin üretilmesi termal buharlaştırma [36], reaktif sıçratma [37], sol jel teknikleri [38], kimyasal buhar biriktirme ve sprey piroliz [39] gibi birçok teknik kullanılarak gerçekleştirilebilmektedir. Bu filmlerin optik ve elektriksel iletkenleri ise ağırlıklı olarak biriktirme tekniğine bağlıdır.

İnce bir film tabakası olarak kaplandığında kalay oksit % 95 oranlarına varan ölçüde yüksek şeffaflığa sahip olmaktadır. Kalay oksit n-tipi bir yarı iletkenidir ve optik bant aralığı yaklaşık olarak 3,6 eV olan polikristalin formunda bulunmaktadır [40]. Kalay oksit ince filmlerinin nitelikleri ağırlıklı olarak hazırlanış şekline göre değişkenlik gösterir. Örneğin, sıçratılmış filmlerin mikroyapısı kullanılan altlığa göre ve biriktirme sıcaklığına bağlı olarak değişkenlik gösterebilir. Film özellikleri, aynı zamanda sıcaklık aralığı, zaman ve gaz atmosferlerine bağlı olarak da değişkenlik gösterebilmektedir. Kalay oksit filmleri düşük sıcaklıklarda (<550 K) nispeten amorf ve polikristalin [36] formlarda meydana gelirler. Fakat altlığın ısıtılması ile de kristalin fazların yoğun olarak meydana geldikleri literatürde gözlemlenmiştir. Film özelliklerini etkileyen diğer faktörler ise yoğunlaşan atomların çökme oranı ve altlığın yüzey özellikleridir.

Kalay metalinin lityum iyon pillerde elektrot malzemesi olarak ilk defa denenmesi Huggins tarafından çalışılmıştır [41]. Sonrasında ise bu çalışma Foster ve arkadaşları tarafından daha da geliştirilmiştir [42]. Özellikle bu iki bilim adamının çalışmaları göz önüne alındığında, ikili lityum-kalay sisteminin Li_2Sn_5 , $LiSn$, Li_7Sn_3 , Li_5Sn_2 , $Li_{13}Sn_5$, Li_7Sn_2 ve $Li_{22}Sn_5$ olmak üzere yedi farklı fazdan meydana geldiği görülmüştür. Sonrasında ise Courtney yapmış olduğu çalışma ile Li-Sn faz

diyagramı ve lityum-kalay bileşiğinin voltaj eğrisini elde etmiştir [43]. Elde edilen teorik sonuçların ise deneysel çalışmalarla uyumlu olduğu da sonrasında yapılan çalışmalarla kanıtlanmıştır [44,45].

Lityum iyon pilleri için anot malzemesi olarak en yüksek kapasiteye sahip kalay esaslı malzeme kalay oksittir ($\approx 1497 \text{ mAhg}^{-1}$) [46,47]. Özellikle kalay esaslı amorf oksitli malzemelerden yüksek oranda verim elde edilmesi sonrasında negatif elektrot olarak kalay oksit üzerine ilgi daha da artmıştır [48]. 1995 yılında ticari olarak ilk kalay oksit esaslı lityum iyon pil piyasaya Fuji tarafından sürülmüştür [49]. Kalay esaslı cam kompozit malzemedan meydana gelen elektrottan elde edilen spesifik enerji miktarı ise 600 mAhg^{-1} 'dan daha yüksektir. Kalay esaslı elektrot malzemelerinden başarılı ticari uygulamaların elde edilmesi sonrasında özellikle kalay ve kalay alaşımları üzerine olan ilgi daha da artmıştır. Özellikle elektrokimyasal prosesler sırasında, farklı çevrim süreleri sonucunda yapılan x-ışınları karakterizasyonları ile de lityumun farklı kalay bileşikleri ile reaksiyonları detaylı bir şekilde incelenmiştir [50]. Günümüze kadar yapılan çalışmalarda, özellikle SnO, SnO₂, SnP₂O₇, SnHPO₄, SnPO₄Cl, SnSiO₃, SnBPO₆, Sn(C₂O₄) ve SnSO₄ gibi kalay esaslı bileşiklerin lityum ile reaksiyonu sonucu elde edilen bileşiklerin tam olarak ne olduğu kesin olarak bilinmektedir [50].

Fuji'nin kalay oksit esaslı lityum iyon pil patentinden sonra ilk olarak test edilen kalay esaslı elektrot malzemesi SnO olmuştur. Tabakalı bir yapıya sahip olan SnO bileşiğinin lityum ile reaksiyonunun oldukça karmaşık ve birçok adıma sahip olduğu görülmüştür. Bunun temel nedeninin ise Li₂O oluşumunun yanında Sn(II)'nin Sn(0)'a indirgenmesidir. Yapılan çalışmalarda kalay metalinin tamamen indirgenmesinin sonrasında yaklaşık 600 mAhg^{-1} 'lik bir spesifik enerji yoğunluğu elde edilmiştir [51].

2.2.2. Çinko Oksit (ZnO)

Optik ve elektriksel özelliklerinden dolayı metal oksit yarıiletken filmler son yıllarda yoğun bir şekilde çalışılmakta ve oldukça ilgi çekmektedir. Çinko oksit doğada zinkit olarak bulunur. ZnO bileşiği hekzagonal yapıda kristalleşmektedir ve ağ sabitleri $a = 3,24982 \text{ \AA}$, $c = 5,20661 \text{ \AA}$ dur. ZnO birim hücresinin

hekzagonal yapısında her Zn atomu birinci kabukta dört O atomu ve ikinci kabukta on iki Zn atomu ile çevrilmiştir.

Çinkonun doğada bol miktarda bulunması ve ucuz bir malzeme oluşu çinko oksit ince filmlerin maliyetini düşürmektedir. Çinko oksit filmlerin görünür ışık bölgesinde saydam oluşu nedeniyle saydam iletken malzeme olarak çok büyük ilgi görmektedir. ZnO bileşiği görünür bölgede yaklaşık % 80-90 optik geçirgenliğe ve 10^{-3} - 10^{+2} Ω .cm bölgesinde bir elektriksel dirence sahiptir [52].

Çinko oksit sahip olduğu özel elektriksel ve optik niteliklerinden dolayı özellikle elektronik, optoelektronik ve bilişim teknolojilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır [53-55]. Bunun yanı sıra özellikle farklı gaz türlerine karşı elektriksel hassasiyet göstermesi, yüksek oranda termal ve mekanik kararlılığa sahip olması, kolay doplanabilmesi, zehirleyici etkisinin bulunmaması ve nispeten ucuz bir malzeme olması gibi özelliklere sahip olmasından dolayı sensör alanında tercih edilen bir malzeme haline gelmesini sağlamıştır. Özellikle gaz sensörü uygulamalarında tek kristal, sinterlenmiş peletler, nano kristaller, nano çubuklar ve ince filmler şeklinde çalışmalara literatürde sıkça rastlanabilmektedir [56-58].

Diğer metal oksit bileşikler ile karşılaştırıldığında çinko oksit, düşük maliyetli olması, kolay sentezlenebilmesi ve kimyasal olarak kararlı olması nedeniyle oldukça gözde bir yapıdır. Lityum iyon pillerde anot malzemesi olarak teorik kapasitesi 978 mAhg^{-1} olarak rapor edilmiştir [59]. Ancak çinko oksidin çok düşük akım yoğunluklarında bile çok hızlı bir şekilde kapasite kaybına uğraması bu alanda çok fazla kullanım alanı bulamamasına neden olmuştur. Kapasitede büyük oranda kayıpların meydana gelmesinin temel nedeni çinko oksidin hem elektriksel iletkenliğinin düşük olması hem de lityum ile alaşımlama sırasında kafes yapısında meydana gelen hacimsel genleşmelerdir [60,61]. Hacimsel genleşmelere bağlı olarak şarj sırasında akım toplayıcı üzerinden dökülerek pilin etkinliğini sadece birkaç şarj/deşarj işlemi sonrasında tamamen kaybolmasına neden olmaktadır. Bu problemin ortadan kaldırılabilmesi amacıyla literatürde pek çok çalışmaya rastlamak mümkündür ve bu çalışmalar şu şekilde sıralanabilir: (i) elektrot malzemesinin yüzeyinin Ni, C ya da NiO-C tabakaları ile kaplamak [62,63]; (ii) nano yapıları elektrot malzemeler üretmek [64,65]. Söz konusu

yöntemler çinko oksidin elektriksel iletkenliğini ya da lityum ile alaşımlama sonrası meydana gelen hacimsel artışlara karşı direncini artırmış ancak halen tam olarak bir sonucun ortaya konmasına yardımcı olmamıştır.

Literatür incelemeleri sonucunda ZnO esaslı nano yapıların farklı yöntemlerle üretildiği anlaşılmaktadır. Bu yöntemler kimyasal buhar biriktirme [66], termal oksidasyon [67], kesikli lazer biriktirme [68], kesikli elektron saçılımlı biriktirme [69], elektrolitik kaplama [70] ve sol-jel [71] gibi yöntemlerdir.

2.2.3. Titanyum Dioksit (TiO₂)

TiO₂ amorf ve üç farklı kristal yapıda bulunabilir; rutil, anataz, brokit [72]. Literatürde şimdiye kadar rutil ve anataz yapısındaki kaplamalar ayrıntılı olarak incelenmiştir [73]. Anataz ve rutil yapı TiO₆ oktahedra zincirlerinin düzeni ile tanımlanır. Her iki yapıda da her bir Ti⁺⁴ iyonu, 6 tane O⁻² iyonundan oluşan oktahedron tarafından çevrelenir. Bir oksijen atomu 3 tane titanyum atomu ile bağ kurmuştur yani üç tane oktahedraya aittir [74].

Anataz ve rutil yapının her ikisi de tetragonal, brokit ise ortorombik kristal yapıdadır. Anataz ve rutil yapısı birim hücre başına sırasıyla 12 ve 6 atom içerir ki yapının komşu atomlar arasındaki uzaklıkları farklıdır. Ti-Ti arasındaki uzaklık, anataz yapısında rutil yapıdan daha kısa iken, Ti-O arasındaki uzaklık ise rutil yapıdan daha uzundur [75].

Bir Ti atomunun oksijen atomlarıyla yaptığı 6 bağdan iki tanesinin uzunluğu daha büyüktür. Her iki yapıda da Ti-O ve O-Ti-O arasında iki farklı bağ açısı vardır [76-79]. Anataz yapıdaki oktahedra olan komşuluk sayısı rutil yapının komşuluk sayısından azdır. Anataz yapıda her bir oktahedron 4 kenarda 4 köşede olmak üzere 8 komşuluğa sahip iken, rutil yapı 2 kenarda ve 8 köşede olmak üzere toplam 10 komşuluğa sahiptir [80].

Termodinamik olarak yüksek sıcaklıklarda TiO₂ kristalleri incelendiğinde anataz 11 nm boyutları altında kararlı iken, brokit 11 ile 35 nm arasında, rutilde ise partikül boyutları 35 nm den büyük durumda kararlı olduğu görülmüştür [81].

TiO₂ kristallerinden özellikle anataz formu fotoaktiftir ve iletkenlik bandı ve değerlik bandı arasındaki enerji aralığı 3,2 eV olup UV ışınları ile kolayca fotoaktif hale gelir. Bir TiO₂ fotokatalizörü UV ışığı absorbladığında, havadaki oksijen veya sudan aktif oksijen oluşur. Bu işlem klorofil güneş ışığı aldığı anda, su ve CO₂'i oksijen ve glikoza dönüştüren fotosentezin tersidir. Oluşan aktif oksijen güçlü bir yükseltgeyicidir ve organik materyalleri veya kötü kokan gazları ayrıştırır ve bakterileri öldürür [82,83].

Yüksek katalitik aktivitesi nedeniyle saf anataz formundaki TiO₂ (% 99,0 saflıkta) kullanılır. Anataz kristalinin ortalama partikül çapı 325 mesh dolayındadır. Anataz formundaki titanyum dioksit dikey olarak kristallenmiş bir yapıya sahiptir ve rutil formundan farklı özelliklere sahiptir [84].

İnce filmler materyallerin yüzeyine nanometreden mikrometre boyutuna kadar çeşitli kalınlıklarda başka bir malzemenin kaplanmasıdır. Bu çeşit bir kaplama ile korozyondan koruma yapılabileceği gibi elektronik yarı iletkenler, optik parçalar ve sıra dışı özelliklere sahip materyaller üretilebilir. İnce film kaplama ile ferromanyetik özellik kazanan malzemeler bilgisayarlar için bilgi depolama sistemlerinde kullanılmaktadır [85].

Son yıllarda yapılan çalışmalarda özellikle oksit esaslı nano tüplerin ve nano tellerin üretimi üzerinde yoğun çalışmaların olduğu bilinmektedir [80,81]. Özellikle fotovoltajik, fotokatalitik, yarı iletken, katalitik ve gaz sensörü uygulamalarında TiO₂ esaslı nanotüplerin üretimi üzerine büyük çabaların sarf edildiği bilinmektedir [82-84]. Bunun yanı sıra TiO₂ esaslı malzemelerin lityum iyon pillerde negatif elektrot malzemesi olarak kullanıldığı da bilinmektedir [85]. Lityum iyon pillerin elektrot malzemeleri hususunda özellikle nano tüp morfolojisinin büyük avantajlara sahip olduğu bilinen bir husustur [86,87]. Nano tüp formunda TiO₂ sentezlenmesi ile ilgili yapılan ilk çalışmalarda elde edilen nano tüplerin aslında Na_yH_{2-y}Ti_nO_{2n+1}.xH₂O şeklinde olduğu kanıtlanmıştır [88,89]. Sonrasında ise çeşitli hidrotermal yöntemlerle TiO₂-B polimorfu esas alınarak TiO₂ nano tüplerinin elde edilmesi sağlanmıştır. Elde edilen nanotüplerin TiO₂'nin diğer polimorfları olan rutil, anataz ve brukitten çok daha düşük bir yoğunluğa sahip olduğu görülmüştür. Bu nedenle özellikle lityum iyon pil

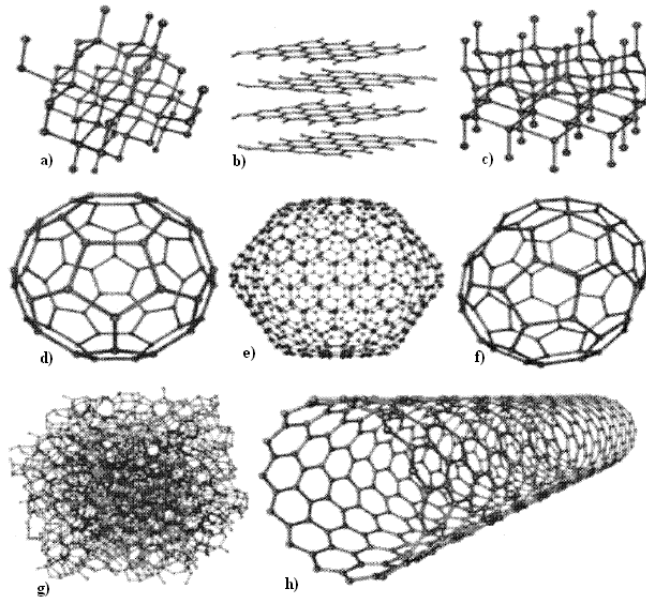
uygulamalarında lityum iyonlarının ve elektronlarının kontrollü bir şekilde nano tüp içerisine geçişi sağlanabilmektedir. Nano tüp formunda üretilmiş olan $\text{TiO}_2(\text{B})$ lityum ile reaksiyonu sonucu $\text{Li}_{0,91}\text{TiO}_2(\text{B})$ bileşiği oluşturulmuş ve 305 mAhg^{-1} lık spesifik enerji elde edilmiştir. $\text{Li}_{0,91}\text{TiO}_2(\text{B})$ bileşiğinin diğer bir avantajı ise çevrimler boyunca nano tüplerde herhangi bir deformasyon gözlenmemiştir. TiO_2 'nin diğer bir polimorfu olan anataz ile yapılan elektrot uygulamalarında ise lityum ile reaksiyon sonucu $\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_2$ bileşiği ve bunun sonucu olarak 165 mAhg^{-1} lık spesifik enerji elde edilmiştir. Spinel formundaki $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ve $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bileşikleri kullanılarak üretilmiş olan negatif elektrotlarla ise 175 mAhg^{-1} lık spesifik enerji elde edilmiştir. Ancak gerek anatazın gerekse spinel formundaki TiO_2 bileşiklerinin çevrimsel ömürleri nanotüp formundaki $\text{TiO}_2(\text{B})$ kadar uzun olamamıştır [90-92].

$\text{TiO}_2(\text{B})$ ilk olarak Marchand tarafından $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ bileşiğinin hidratlı bir yapıya dönüştürülmesi ve $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de kalsine edilmesi ile elde edilmiştir. Kalsinasyon sonrasında ise 3 boyutlu nanotüp formunda bir morfoloji elde edilmiştir [93]. Nanotüp formunda elde edilen bu yapı rutil, anataz ya da brukitten çok daha fazla boşluğa ve sürekli devam eden kanallı bir yapıya sahiptir. Bu nedenle şarj sırasında lityum iyonları nano tüp yapısı içerisine kolaylıkla girebilmekte ve deşarjda ise nano tüp yapısına herhangi bir zarar vermeden katoda dönebilmektedir [94,95].

2.2.4. Karbon Nanotüpler (KNT)

Karbon dört değerli bir ametaldir. Karbon nerdeyse 10 milyon bileşik oluşturmasıyla ve kendisiyle bağ yapabilme özelliğiyle ilginç bir ametaldir. Karbonun en iyi bilinen 8 allotropu elmas, grafit, lonsdaleite, C_{60} , C_{540} , C_{70} , amorf karbon ve karbon nanotüptür (Şekil 2.3). Elmas bilinen en sert mineraldir ve her bir karbon atomu komşu dört karbon atomuna tetrahedral koordinasyonda bağlanmıştır. Grafit hegzagonal kristal yapısına sahiptir. Lonsdaleite bozulmuş bir elmadır ve hegzagonal kristal yapısına sahiptir [96]. Kroto, Smalley ve çalışma arkadaşları tarafından keşfedilen fullerenler, içi boş küresel top şeklinde 60 karbon atomunun birbirine bağlanmasıyla meydana gelirler [97]. Fullerenlerin en iyi bilineni buckyball (C_{60}), hemen hemen küresel, içi boş, beşgen ve altıgenlerin

(20 altıgen ve 12 beşgen) bir araya gelmesiyle oluşmuştur. Diğer fulleren yapıları da (C70, C540) çoğu karbon yapısı gibi kafes benzeri yapıya sahiptir, fakat beşgen ve altıgenlerden oluşmuştur. Amorf karbon cam gibi bir maddedir ve kristalin olmayan, düzensiz ve camsı haldeki karbon moleküllerinin karışımından oluşan bir yapıya sahiptir [96]. KNT'ler 1991'de Sumio Lijima tarafından keşfedilmiştir [97]. KNT'ler fulleren ailesinin bir üyesidir. Bir KNT, fulleren molekülünün genişletilerek 12 beşgen ve milyonlarca altıgenden oluşan bir yapıya sahip olduğu hayal edilebilir. Altıgen yapılar nanotüpün duvarları boyunca sıralanmıştır ve beşgenler nanotüpün uçlarındaki kapalı yapıları oluşturur.



Şekil 2.3. Karbonun sekiz allotropu: a) Elmas, b) Grafit, c) Lonsdaleite, d) C60, e) C540, f) C70, g) Amorf karbon ve h) Karbon nanotüp.

KNT'ler atomların dizilişine bağlı olarak tek duvarlı ve çok duvarlı olmak üzere iki gruba ayrılır. Tek duvarlı karbon nanotüp (TDKNT), yuvarlanmış bir düzlemsel altıgen karbon 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 daha çok ortak merkezli katmanla daha yüksek olabilir [98].

Karbon nanotüp değişik yapı ve eşsiz özelliklerinden dolayı keşfedildiğinden beri dikkat çekicidir. Bu KNT özelliklerinin organik, inorganik ve biyolojik türler ile yüzey modifikasyonundan önemli ölçüde etkilendiği belirtilmiştir. Bu nedenle KNT üzerine araştırmalar yüzey modifikasyonuna odaklanmıştır. Birçok metal oksit ve sülfür (örneğin TiO_2 , SnO_2 , ZnS ve CdS) KNT'leri modifiyede başarıyla kullanılmaktadır [99].

Oksidasyon veya ozonlama açık nanotüp uçlarında veya nanotüp kenarlarında hata bölgeleri oluşturmak için kullanılmıştır. Bu oksijenli fonksiyonel gruplar amidler içeren diğer türevlere dönüştürülebilir. Diğer işlem, ilave reaksiyonlar kullanarak nanotüp kenarlarında direkt kimyasal modifikasyon meydana getirme uygulamasıdır. İlk başarılı kovalent kimyası sülfürik asit-nitrik asit veya sülfürik asit-hidrojen peroksit karışımı içeren ultrasonik banyoda gerçekleştirilmiştir. Bu işlem sadece nanotüp malzemelerini karbon empüritelere temizlemez aynı zamanda nanotüp boyutunu da kısaltır. Bu prosesi takiben çeşitli oksitlenmiş fonksiyonel gruplar, nanotüp kenarları boyunca aşırı derecede reaktif hata bölgelerinde veya nanotüp uçlarında bulunur. Bu gruplar karboksilik asit, esterler, kinonlar ve anhidritler içerir. Daha çok karboksilik asit grupları tiyonil klorür ile işlem gördüğünde aktive olur [99]. Oksidasyon ile (örneğin, nitrik asit veya sülfürik ve nitrik asit karışımı içinde) nanotüp yüzeyleri $-OH$ ve $-COOH$ gibi oksijen içeren fonksiyonel gruplar gösterebilir. Nanotüp uçları oksitleyici ortamda açılabilir. Oksitlenmiş tüpler etanol gibi su içinde de çok iyi dağılmış elektrostatik olarak kararlı kolloid oluşturabilir. TDKNT demeti HNO_3 ile ara (intercalation) bileşikler oluşturabilir ve TDKNT'ler HNO_3 ile uzun süre işleme tabi tutulduğunda birbirinden ayrı TDKNT'ler demetten pul pul dökülebilir. Oksitleyici grupların mevcudiyeti yüzeye organik veya inorganik malzemelerin bağlanmasına yardım eder. Bu da kimyasal sensörler için, moleküllerin kendiliğinden bir araya gelip bağlanması için veya çözünmüş nanotüpler için önemlidir [100].

KNT kağıt, karbon nano tüplerin uçlarında ki van der Waals bağları tarafından birbirine rastgele tutunmuş, kendi kendini destekleyen KNT ağlarıdır. KNT kağıtlar, iyi disperse edilmiş KNT çözeltisinden vakum filtrasyon veya sıkıştırma yöntemi ile üretilebilir. KNT kağıtların son özellikleri KNT çözeltisinin konsantrasyonuna, sonikasyon süresine, vakum basıncına, nano tüplerin üretim metotları ve/veya yüzey fonksiyonelleştirmelerine göre değişir. KNT kağıtlar radyo frekansı filtreleri, pil elektrotları, gaz ayırıcılar, aktüatörler, alan emisyonlu transistörler, sensörler ve kapasitörler gibi alanlarda ve kompozit üretiminde kullanılır [101].

BÖLÜM 3. METAL OKSİT ESASLI YARI İLETKEN ANOT ELEKTROTLARININ SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU ve ELEKTROKİMYASAL TESTLERİ

3.1. Vakum Filtrasyon Yöntemi ile KNT Kâğıt Üretimi

3.1.1. Deneysel Çalışmalar

Kağıt üretiminde kullanmak amacıyla KNT'ler "Array Nano Materials and Nanotechnology" isimli firmadan temin edilmiştir. KNT kağıtların üretiminde 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.

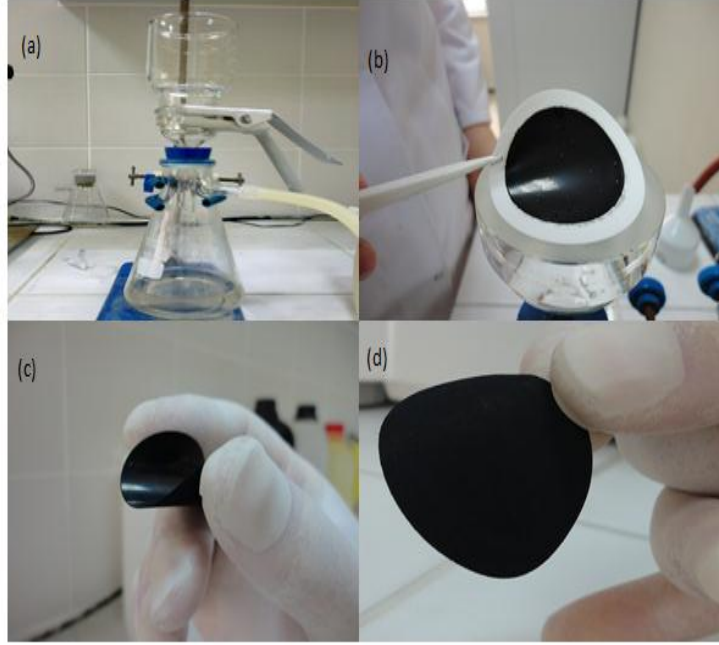
Karbon nanotüpler herhangi bir uygulamada kullanılmadan önce saflaştırılmaları gerektiğinden [103], saflaştırma işleminde iki aşamalı proses kullanılmıştır. İlk aşama, üretici firmadan alınan karbon nanotüplerin içerisinde bulunan karbon nanotüp formunda olmayan karbon içeriğinin giderilmesidir. Bu aşamada, 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 katalizör kalıntıları içerirler [104]. Metalik kalıntıların elimine edilmesi için karbon nano tüpler 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 destile su ile pH değeri 5-6 olana kadar yıkanmış ve 50 °C' de 24 saat kurutulmuştur.

Karbon nanotüp kağıt üretimindeki ikinci adım nanotüplerin fonksiyonelleştirilmesidir. Karbon nanotüplerin hem sulu kimyasal yöntemlerle hem de foto-oksidasyon, plazma oksidasyon gibi yöntemlerle fonksiyonelleştirilmesi, grafitik ağın saflaştırılması ve kimyasal reaktifliğin artırılması konusunda dikkat çekmektedir [105]. 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) karışımları. 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 $-COOH$, $-OH$, $-C=O$ gibi fonksiyonel grupların oluşmasına yol açacaktır. Meydana gelen fonksiyonel gruplar karbon nanotüp yığınlarını dağıtacak, karbon nanotüplerin kağıt üretiminde birbirleri ile iyi etkileşim sağlamasını ve kağıt yapısal bütünlüğünü sağlayacaktır. Çalışmada, fonksiyonelleştirme işlemi bahsedilen üç farklı çözelti ile oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Her bir çözelti 60 mL oksitleyici ve 1 g KNT kullanılarak hazırlanmıştır. Daha sonra hazırlanan karışımlar birer saat süre ile manyetik karıştırıcıda karıştırılmış ardından vakum filtrasyon yöntemi ile süzülerek pH değeri 5-6 olana kadar destile su ile yıkanmış ve 50 °C' de 24 saat kurutulmuştur.

Fonksiyonelleştirme işleminin ardından, KNT kağıt üretimi için KNT solüsyonu destile edilmiş su ile hazırlanmış ve içine KNT'lerin aglomerasyonunu engellemek için ortama yüzey aktif madde (sodyum dodesil sülfat - NaDDS, $CH_3(CH_2)_{11}OSO_3Na$) ilave edilmiştir. Bu solüsyon Hielscher marka ultrasonik parçalayıcıda 2 saat tutulmuştur. Üç farklı oksitleyici ile fonksiyonelleştirilen nanotüplerin her biri için bu işlem gerçekleştirilmiştir. Her bir çözelti 50 mg KNT, 100 mg yüzey aktif madde ve 60 mL destile su kullanılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler kullanılarak bir sonraki adımda üç adet KNT kağıt üretilmiştir.

KNT kağıt üretimindeki son adım hazırlanan çözeltilerin vakum filtrasyon sistemi ile süzülerek kağıt haline getirilmesidir. Bu işlemde, vakum filtrasyon ünitesinde KNT çözeltileri 0,22 mikron gözenek büyüklüğüne sahip polimer membranlar ile süzülmüştür. Her süzme işlemi, çözeltideki yüzey aktif madde giderilene kadar destile su ile defalarca tekrarlanmıştır. Vakum işlemi ile çözeltideki KNT'ler membran üzerinde biriktirilmiştir. Vakum işlemi sonrası membran 40 °C' de 24 saat kurutulmuş ve KNT kağıtlar membranlardan sıyrılmıştır. Yapılan her farklı fonksiyonelleştirme için farklı mekanik özelliklere sahip, elle tutulabilen esnek KNT kağıtlar elde edilmiştir.

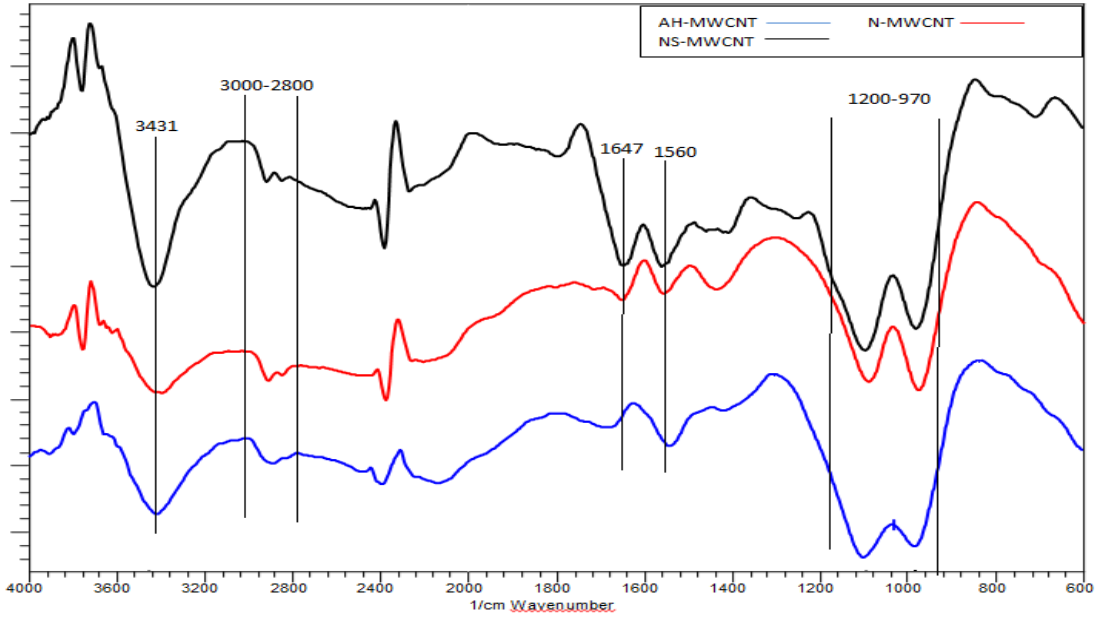


Şekil 3.1. a) Vakum filtrasyon ünitesi, b) Membrandan sıyrılmamış KNT kağıt, c) ve d) sıyrılmış KNT kağıtlar.

3.1.2. Deneysel Sonuçlar

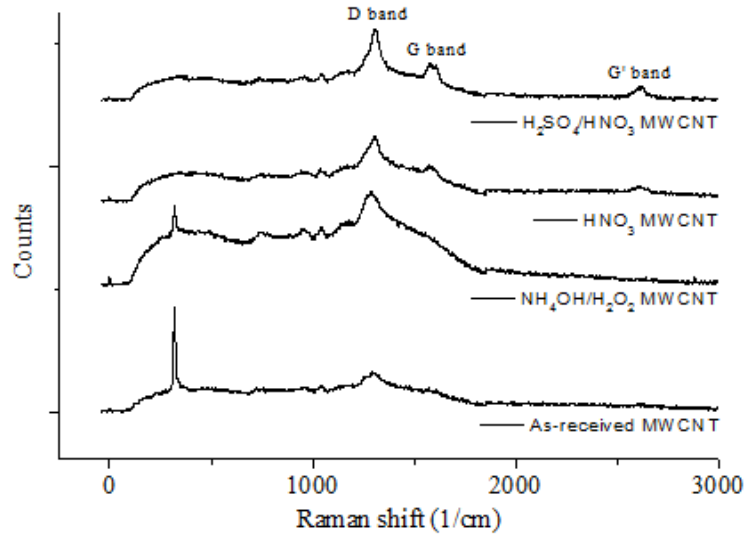
Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), kimyasal olarak modifiye edilmiş karbon nanotüpleri karakterize etmek için kullanılan tipik yöntemdir [106]. Karbon nanotüpler üzerinde meydana gelen fonksiyonel grupların varlığını tespit etmek için, farklı şekilde fonksiyonelleştirilen KNT'ler FTIR yöntemi ile analiz edilmiştir. Sonuçlar Şekil 3.2'de sunulmuştur.

1560 cm^{-1} deki pik karbon nanotüp iskeletinin gerilmesi ile ilişkilendirilebilir. 3431 cm^{-1} dalga sayısındaki spektrum, karboksil gruplarındaki hidroksil gruplarından kaynaklanan pikleri göstermektedir. 1640 cm^{-1} dalga numarasında karşımıza çıkan pikler karbonil gruplarının varlığından ileri gelmektedir. 2800-3000 cm^{-1} aralığındaki karakteristik absorpsiyon dalga sayıları C-H gruplarının esnemesinden, 1200-970 cm^{-1} aralığındaki titreşim bandları ise -C-O gruplarından kaynaklanmaktadır [106-108]. FTIR analizi sonuçları göstermiştir ki fonksiyonelleştirme işlemi sonrasında karbon nanotüp hatalı bölgelerinde çeşitli fonksiyonel gruplar meydana gelmiştir.



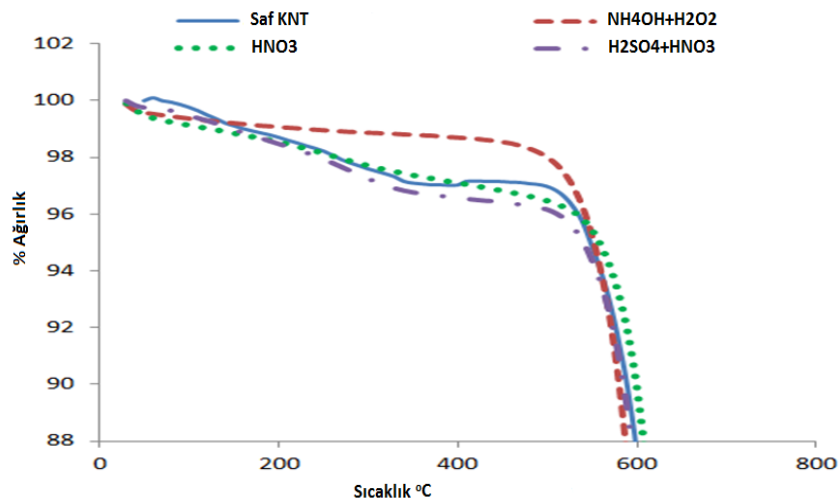
Şekil 3.2. Üç farklı kimyasalla fonksiyonelleştirilen KNT'ler için FTIR spektrumu.

Şekil 3.3'de farklı asitler ile fonksiyonelleştirilmiş ÇDKNT'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 [109]. Bu sebeple KNT'lerin Raman spektroskopisi konusunda çalışmalar çoğunlukla, RBM, kusur kaynaklı modun (D bandı) ve teğetsel modun (G bandı) incelenmesi üzerine odaklanmıştır [110]. Bir KNT spektrumunda elde edilen piklerin çoğu bir grafit spektrumundaki piklerle aynı yapıya ve frekansa sahiptir. Ancak düşük frekanslı RBM sadece KNT'ye özgüdür [111,112]. TDKNT'lerde RBM, spektrumda $150\text{ cm}^{-1} - 350\text{ cm}^{-1}$ aralığında yer alır. Bazı ÇDKNT'ler ve karbon fiberler geniş bir alanda RBM bölgesinde görülebilir, fakat bu alan belirgin değildir ve karbon yapıların çap-boyu ile ilişkilidir [109,112]. Yüksek frekanslı G bandı, Raman spektrumunda $1500\text{ cm}^{-1} - 1605\text{ cm}^{-1}$ aralığında yer alır ve tüm sp^2 yapıli karbonlu yapılarda gözlenir [111,112]. Kusur kaynaklı mod olan D bandı, grafit için oldukça uzun bir süredir bilinmekle birlikte, KNT'deki D bandı da grafitten ileri gelmektedir [111]. D bandı, spektrumda $1200\text{ cm}^{-1} - 1400\text{ cm}^{-1}$ aralığında yer alır [113]. G' bandı, D bandının harmonik frekans modu olup, oldukça saçılımlı özellik göstermektedir [113]. Spektrumda 2700 cm^{-1} civarında gözlenmektedir.



Şekil 3.3. Farklı asitler ile fonksiyonelleştirilmiş ÇDKNT'lerin Raman spektrumları.

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 [105]. 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 3.4'de tüm numuneler için yapılan termogravimetrik analizin sonuçları gösterilmiştir.

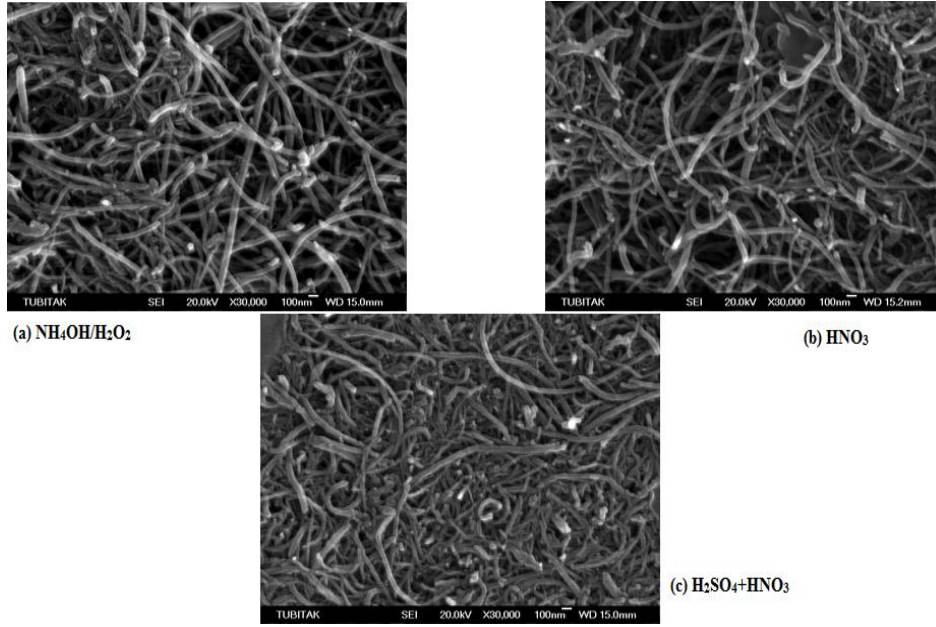


Şekil 3.4. Üç farklı oksitleyici ile fonksiyonelleştirilen KNT'ler için termogravimetrik analiz sonuçları.

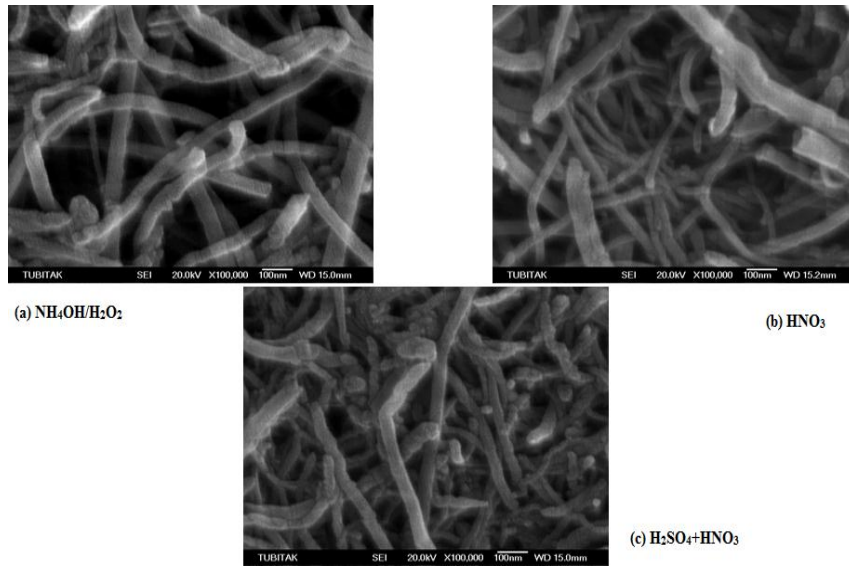
180° C e kadar süren sıcaklıklarda tüm numuneler için yaklaşık % 1 lik ağırlık kaybı meydana gelmiş olup sebebi karbon nanotüplerce absorbe edilen fiziksel suyun buharlaşmasıdır. NH₄OH/H₂O₂ ile fonksiyonelleştirilmiş numuneleri hariç olmak üzere diğer numunelerin yaklaşık 220 ila 400 ° C sıcaklıkları arasına denk gelen ikinci ağırlık kaybı basamağı, KNT'lerin hatalı bölgelerinde fonksiyonelleştirme sonucu oluşan karboksil gruplarının dekarboksilasyonundan kaynaklanmaktadır [114]. NH₄OH/H₂O₂ ile fonksiyonelleştirilmiş numunelerdeki termal bozulma eksikliği, bu çözeltinin oksitleme özelliğinin en düşük olmasından ve yapıların yeterince hasara uğramaması neticesi termal kararlılığın hemen hemen devam etmesinden kaynaklanmıştır. Bunun aksine ise en fazla ağırlık kaybı nitrik/sülfürik aitle fonksiyonelleştirilmiş numunede meydana gelmiştir ve bunun sebebi de yapılan işlemin KNT' ler üzerine oksidatif etkisinin en fazla oluşu ve bağ yapılarında en fazla miktarda karboksil gruplarının meydana gelmesidir. Son ağırlık kaybı basamağı yaklaşık 500 ila 600°C ler arasında meydana gelmiş olup, hidroksil gruplarının dehidroksilasyon sonucu yapıdan uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır.

Üretilen üç tür KNT kağıt FESEM ile farklı büyütmelelerde morfolojileri incelenmiştir. Yapılan incelemeler sonucu değişik fonksiyonel işlemlerden geçirilen KNT'ler ile üretilen kağıtlarda yapısal olarak farklılıklar gözlemlenmiştir. Şekil 3.5 ve Şekil 3.6'da farklı büyütmelelerde KNT kağıtlar gösterilmiştir.

FESEM görüntüleri farklı kimyasal işlemlerden geçmiş KNT'ler ile üretilen kağıtların yapılarının birbirleri ile aynı olmadığını göstermektedir. Termogravimetrik analiz sonuçlarına paralel olarak FESEM görüntüleri de en yüksek miktarda fonksiyonelleştirmenin sülfürik/nitrik asit çözeltisi kullanımı ile meydana geldiğini göstermektedir. Sülfürik/nitrik asit ile işlem görmüş KNT kâğıdın yapısı diğer kâğıtların yapısına göre daha fazla yapısal bütünlük, daha az boşluklu ama homojen bir yapı sunması, bu kâğıdı oluşturan KNT lerin en fazla fonksiyonelleşen grup olduğunu ispatlamaktadır.



Şekil 3.5. KNT kağıtların X30.000 büyütmedeki FESEM görüntüleri.



Şekil 3.6. KNT kağıtların X100.000 büyütmedeki FESEM görüntüleri.

Şekil 3.6'da görüldüğü gibi en yoğun ve homojen bir fiziksel yapı sülfürik/nitrik asit çözeltisi ile işlem gören KNT kağıda aittir. Bu yapıdaki amonyum hidroksit/hidrojen peroksit ile işlem gören KNT kağıdın ise en düşük yapısal bütünlüğe sahip olduğu, KNT ler arasındaki boşlukların en fazla olduğu ve yeterince fonksiyonelleşmediği görülmektedir. Bunun sebebi önceki analiz sonuçları ile örtüşmekte ve bazik ortamda muamele sırasında sıvı fazdaki oksidasyonun diğer işlemlere göre az olmasından kaynaklanmaktadır.

3.2. Termal Buharlaştırma ve Plazma Oksidasyon Yöntemi ile Üretilmiş Sn/SnO₂ ve Sn/SnO₂/KNT Nanokompozit Elektrotlar

Fiziksel buhar biriktirme prosesi temel olarak buharlaştırma, sıçratma ve hibrit bir proses olan iyon kaplama olmak üzere üç farklı çeşittir. Fiziksel buhar biriktirme prosesleri arasında en ekonomik olan buharlaştırma prosesi külçe, toz, tel veya granül gibi çok çeşitli formlarda bulunabilen hedef malzemelerin buharlaştırılmasına izin verir. Ayrıca buharlaştırma prosesinde saf kaynak kullanımı ile yüksek saflıkta ince filmler kolaylıkla üretilebilir [115].

Literatürde çok fazla çalışmanın olmadığı termal buharlaştırma ile üretilen kalay esaslı oksit filmler bir çok farklı özellikte üretilebilir. Kalay oksit esaslı filmlerin termal buharlaştırma prosesi ile üretimi vakum buharlaştırma sistemi, kuartz tüp fırını veya yatay bir fırın kullanılarak yapılabilir. Termal buharlaştırma yöntemi toz veya pelet şeklinde ve Sn, SnO veya SnO₂ gibi farklı şekil ve kimyada hedef malzemeleri kullanımına olanak sağlar. Basınç, sıcaklık, hedef-altlık arası, altlık çeşidi gibi etkenlere bağlı olarak termal buharlaştırma ile bir çok farklı mikroyapıda Sn esaslı oksit filmler üretilebilir. Mikrotel, nanotel, nanopartikül, iğne şeklinde, nanoşerit ve nanodisket gibi farklı yapıda Sn esaslı oksit filmlerin termal buharlaştırma yöntemi ile üretimi literatürde yer almaktadır. Ayrıca termal buharlaştırma yöntemiyle kalayın SnO, SnO₂ ve SnO_{2-χ} formdaki oksitlerini üretmek mümkündür [116–121].

Kalay (Sn) ve kalay oksitin (SnO₂) Li-iyon piller için yüksek kapasite değerleri bu malzemeleri negatif elektrot malzemesi olarak çekici kılar. Yüksek kapasite değerlerine rağmen kalay ve kalay oksit esaslı elektrot malzemelerin şarj/deşarj sırasında yüksek hacim genişmesi kapasite kayıplarına neden olmaktadır son çalışmalarda bu problemin üstesinden gelmek için malzemeler nanoyapılı üretilmekte ve nanoyapılı başka malzemeler ile mukavemet artışı sağlanılmaya çalışılmaktadır. Bu problemi aşmak için Sn esaslı malzemelerin diğer malzemeler ile alaşımlandığı yada doplandığı birçok çalışma vardır. Diğer oksit matrisler ve/veya yüzeylerde Sn esaslı malzemelerin dispersiyonunu oluşturmak suretiyle kompozit elektrotlar üretilir. Anot matrisinde Sn/Li₂O oranının artması ile kapasiteyi arttırarak ve çevrim sırasında kapasite düşüşlerini engelleyerek kalay-kalayoksit

kompozit elektrotların kullanımı bir çözümdür [122]. Bu problemi aşmak için diğer bir etkili yol, çevrimler sırasında hacim değişimine karşı mukavemeti sağlamak için kalay esaslı malzemeleri karbon bir matris içine disperse etmek veya karbon ile sarmalamaktır. Bir matris altlık olarak karbon nanotüpler, yüksek mekanik mukavemetleri, elektriksel özellikleri ve lityuma karşı aktif olduklarından ilgi çekicidir [123]. Bunların arasında SnO₂/karbon nanotüp kompozitleri yeni araştırmalar için dikkat çekici olmuştur [124].

3.2.1. Deneysel Çalışmalar

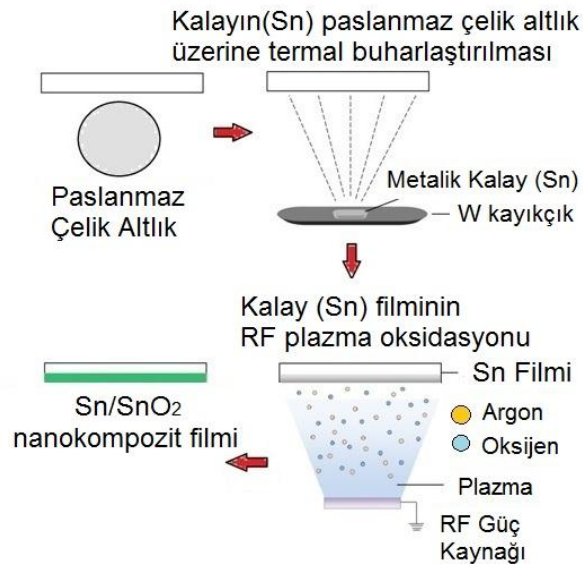
Sn/SnO₂ ve Sn/SnO₂/KNT nanokompozit elektrotların üretimi termal buharlaştırma ve bunu takiben plazma oksidasyon olmak üzere iki adımda gerçekleştirilmiştir. İlk adım olarak paslanmaz çelik altlıklar ve KNT kağıtlar üzerine metalik kalay termal olarak buharlaştırılmış ve ardından SnO₂ oluşumu için Ar/O₂ gaz karışımında plazma oksidasyona maruz bırakılmıştır. Sn/SnO₂ oranı plazma oksidasyon süresi ile kontrol edilmiştir. Sn/SnO₂/KNT nanokompozitlerinde Sn/SnO₂/KNT oranı ise termal buharlaştırma süresi ile kontrol edilmiştir. Paslanmaz çelik altlık üzerine biriktirilen Sn/SnO₂ nanokompozitler ve herhangi bir akım toplayıcı üzerine biriktirilmeden, serbest halde (free-standing) üretilmiş olan bu Sn/SnO₂/KNT nanokompozit elektrotlar Li-iyon pil hücresinde elektrot olarak kullanılmış ve elektrokimyasal testleri gerçekleştirilmiştir.

3.2.1.1. Sn/SnO₂ Nanokompozit Elektrotların Üretimi

Sn/SnO₂ nanokompozit anotlar termal buharlaştırma ve bunu takiben plazma oksidasyon yöntemi olmak üzere iki adımlı olarak Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme laboratuvarında bulunan Genertec Technol Science Co. Ltd. şirketinin nin üretimi olan ONC MT 200 model Çok Fonksiyonlu Kaplama Cihazı ile yapılmıştır. İnce filmler etanol ile ultrasonik banyo kullanılarak temizlenen Si wafer ve 16 mm çapında 1 mm kalınlığında paslanmaz çelik elektrotlar üzerine biriktirilmiştir. Metalik kalay filmlerin biriktirilmesi işlemi kaynak malzemesi olan % 99,998 saflıkta metalik kalayın W (tungsten) kayıkçıktan 100 A akımda 1 Pa Ar atmosferinde termal olarak buharlaştırılması ile gerçekleştirilmiştir. Bu

şartlarda kalayın birikme hızı 120 nm/dakikadır ve kaplama kalınlığı 600 nm olacak şekilde buharlaştırma yapılmıştır. Sistem öncelikle mekanik pompa ardından ise moleküler pompa ile 10^{-3} Pa vakuma kadar indirilmiş ve takiben % 99,999 saflıkta Ar sisteme verilerek 1 Pa basınç elde edilmiştir.

İkinci adım olarak plazma oksidasyon işlemi aynı PVD cihazı kullanılarak ve RF gücü ile plazma oluşturarak gerçekleştirilmiştir. Sistem öncelikle mekanik pompa ardından ise moleküler pompa ile 10^{-3} Pa vakuma kadar indirilmiş ve takiben 1:1 oranında % 99,999 saflıkta Ar ve % 99,998 saflıkta O_2 gaz karışımı sisteme verilerek 1,5 Pa basınç elde edilmiştir. RF gücü olarak 80 W seçilmiş ve 30 dakika, 45 dakika ve 60 dakika olmak üzere üç farklı sürede plazma oksidasyon işlemi yapılmıştır. Şekil 3.7’de Sn/SnO₂ elektrotların üretimleri şematik olarak sunulmuştur.

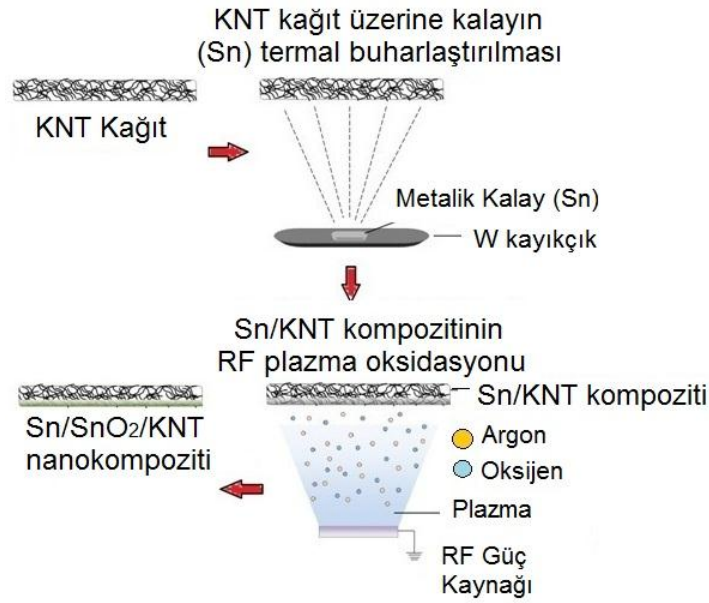


Şekil 3.7. Sn/SnO₂ nanokompozitlerin üretiminin şematik gösterimi.

3.2.1.2. Sn/SnO₂/KNT Nanokompozit Elektrotların Üretimi

Ortalama 80 mikrometre kalınlığında 16 mm çapında ve yaklaşık 10 mg ağırlığında esnek, çatlaksız homojen karbon nanotüp kağıtlar vakum filtrasyon yöntemi ile hazırlanmıştır. Kontrollü poroziteye sahip KNT kağıtlar birer altlık gibi PVD sistemine tutturulmuş ve üzerine termal buharlaştırma yöntemi ile metalik kalay biriktirilmiştir. Sn/SnO₂ kompozit anotların üretim adımları aynı şekilde bu KNT kağıtların kaplanmasına da uygulanmıştır. Karbon nano tüplerin

üzerine biriken Sn/SnO₂ kompozitinin yoğunluğu ve derinliğinin etkisini incelemek için kalayın termal buharlaştırılması 1 dakika, 2 dakika ve 4 dakika olmak üzere üç farklı sürede gerçekleştirilmiştir. Plazma oksidasyonda yine aynı şekilde 1:1 oranında % 99,999 saflıkta Ar ve % 99,998 saflıkta O₂ gaz karışımında 30 dakika, 45 dakika ve 60 dakika olmak üzere üç farklı sürede gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.8’de Sn/SnO₂/KNT kompozit anotların üretimi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.8. Sn/SnO₂/KNT nanokompozitlerin üretiminin şematik gösterimi.

3.2.2. Sn/SnO₂ ve Sn/SnO₂/KNT Kompozit Elektrotların Karakterizasyonu

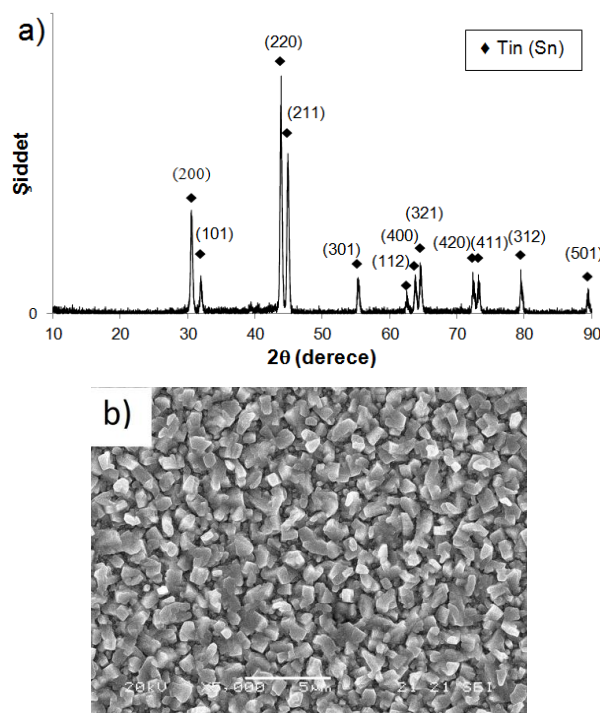
Nanokompozitlerin yapısal karakterizasyonu x-ışını difraksiyonu (XRD-Rigaku D/MAX 2000), taramalı elektron mikroskobu (SEM JEOL 6060LV, FE-SEM JEOL 6335-F ve FE-SEM Philips XL 30 SFEG) geçirimli elektron mikroskobu (TEM Tecnai G² F20 S-TWIN) ve atomik güç mikroskobu (AFM Quesant) ile yapılmıştır. Sn/SnO₂ ince film kompozitlerin XRD incelemesi 2°/dakika tarama hızında ince film aparatı kullanılarak 1° açı ile taranarak yapılmıştır. Sn/SnO₂/KNT kompozit elektrotlar ise 2°/dakika tarama hızında standart aparat ile 5° açı ile taranmıştır.

Düğme tipi CR2016 test hücreleri argon dolu eldivenli kutu içinde hazırlanmıştır. Negatif ve pozitif başlık arasına anot olarak Sn/SnO₂ ve Sn/SnO₂/KNT kompozit elektrotlar, karşı elektrot olarak Li metal folyo, separatör olarak mikro porlu polipropilen membran (Cellgrad 2300) ve elektrolit olarak da 1M'lık LiPF₆ tuzu + hacimce % 50 dimetil karbonat ve % 50 etilen karbonat konularak Li-iyon hücre elde edilmiştir. Elektrokimyasal performansı test etmek için MTI BST8-MA Battery Analyzer cihazında Sn/SnO₂ elektrotlar 0,1-2 V aralığında ve Sn/SnO₂/KNT elektrotlar ise 0,1-3 V aralığında 0,5 C hızında şarj ve deşarj edilmişlerdir. Akım voltaj eğrileri ilk üç çevrim için Gamry Instrument Version 5.67 cihazında 0,01-3 V aralığında 0,5 mVs⁻¹ hızında yapılmıştır.

3.2.3. Deneysel Sonuçlar

3.2.3.1. Sn/SnO₂ Nanokompozit Elektrotlar

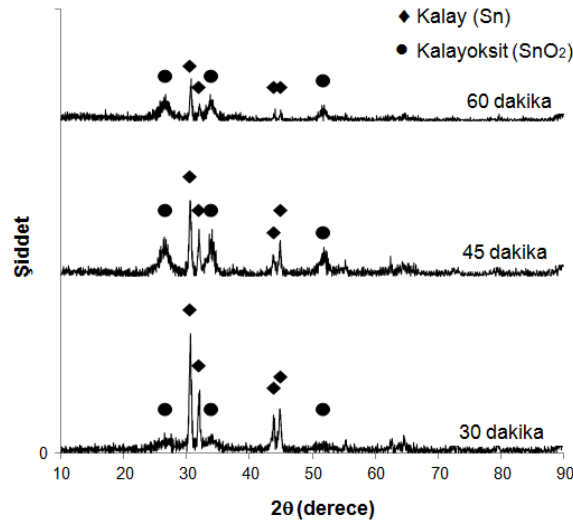
% 99,998 saflıktaki metalik kalayın 1 Pa argon atmosferinde termal buharlaştırılma yöntemi ile Si wafer üzerine biriktirilen ince filmin XRD paterni ve SEM fotoğrafı Şekil 3.9'da sunulmuştur.



Şekil 3.9. 1 Pa Ar atmosferinde termal buharlaştırılmış kalay filminin a) XRD paterni ve b) SEM fotoğrafı.

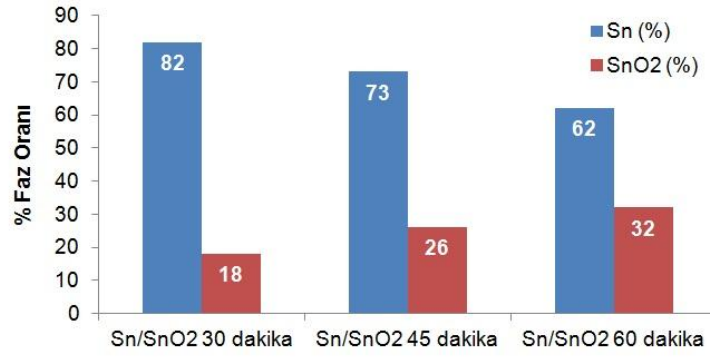
Kalayın JCPDS kart numarası 01-089-2958'dir ve herhangi bir empürite pikine rastlanmamıştır. Bu da filmin yüksek saflıkta olduğunu gösterir. (220), (211) ve (200) düzlemlerine ait pikler en şiddetli piklerdir. Termal buharlaştırma sonrası metalik kalay Şekil 3.9b'de ki SEM fotoğrafında görüldüğü gibi kristalin bir mikroyapı göstermiştir. Scherer formülü ile hesaplanan tane boyutu 34 nm'dir.

Termal buharlaştırılmış nanokristalin Sn filminden Ar:O₂ gaz karışımında plazma oksidasyon ile Sn/SnO₂ nanokompozit anotları üretilmiştir. Farklı Sn/SnO₂ oranları elde etmek için 30 dakika, 45 dakika ve 60 dakika olmak üzere üç farklı sürede oksidasyon yapılmıştır. Şekil 3.10 plazma oksidasyon süresine bağlı olarak XRD paternini göstermektedir. 30 dakika plazma oksidasyon sonrası SnO₂ yapısı oluşmaya başladığı SnO₂ piklerinin varlığından anlaşılmaktadır. Plazma oksidasyon süresinin artması ile Sn piklerinin şiddetinde azalma ve SnO₂ piklerinin şiddetinde artma görülmektedir.



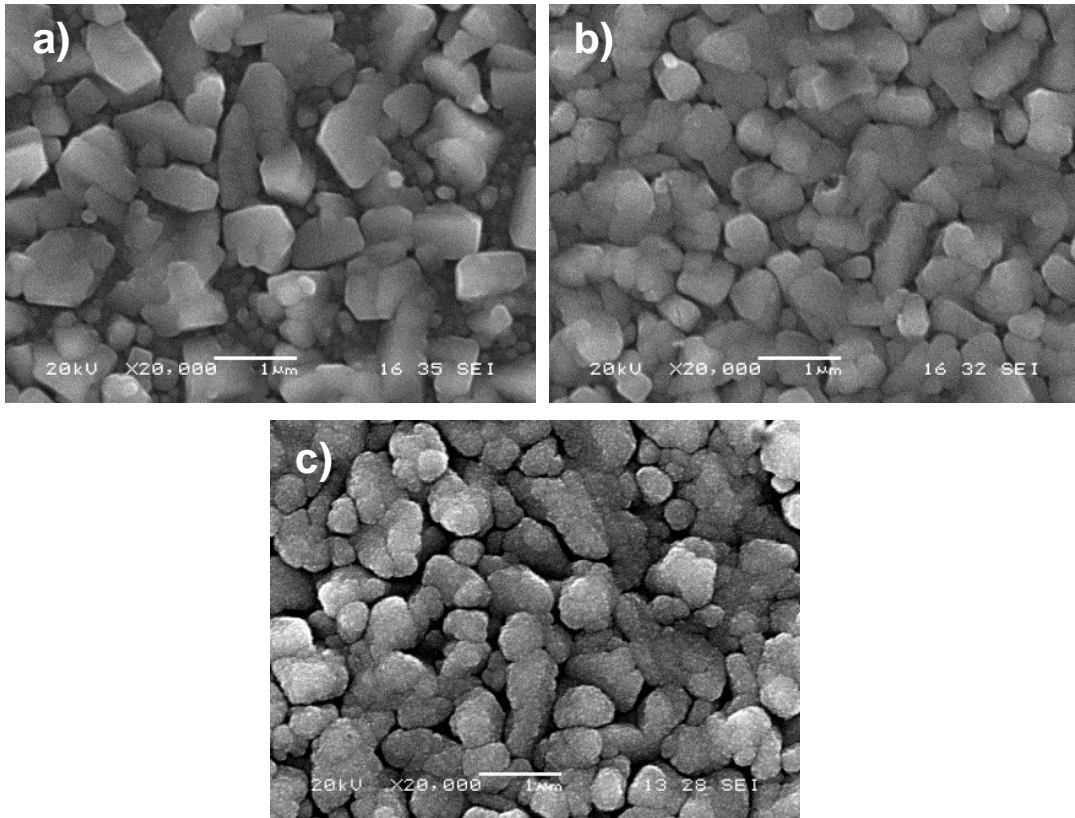
Şekil 3.10. Sn/SnO₂ nanokompozitlerin plazma oksidasyon süresine bağlı XRD paternleri.

Farklı Sn/SnO₂ oranları elde etmek için farklı sürelerde yapılan plazma oksidasyonun ardından XRD sonuçlarından kantitatif faz analizi Rigaku Software kullanılarak Reitveld Refinement Method ile yapılmıştır. Şekil 3.11'de ki grafikte Sn/SnO₂ nanokompozitlerinin kantitatif faz analizi sonucu % Sn ve % SnO₂ oranları görülmektedir.



Şekil 3.11. Sn/SnO₂ nanokompozitlerinin % Sn ve % SnO₂ miktarları.

Sn filminden plazma oksidasyon ile üretilmiş Sn/SnO₂ nanokompozitlerinin yüzey SEM görüntüleri Şekil 3.12'de sunulmuştur. Plazma oksidasyon süresinin artması yani SnO₂ oranının artmasıyla makro bakışla tanelerin fiziksel görünüşlerinin daha yuvarlak hale geldiğidir. Tanelerin yüzeylerinin ise daha pürüzlü hale gelmesi muhtemelen oluşan SnO₂ fazından kaynaklanmaktadır.

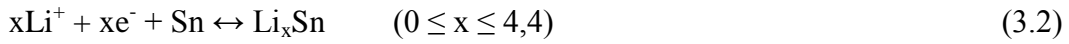


Şekil 3.12. a) 30 dakika b) 45 dakika c) 60 dakika plazma oksidasyon yapılmış Sn/SnO₂ nanokompozitlerin SEM fotoğrafları.

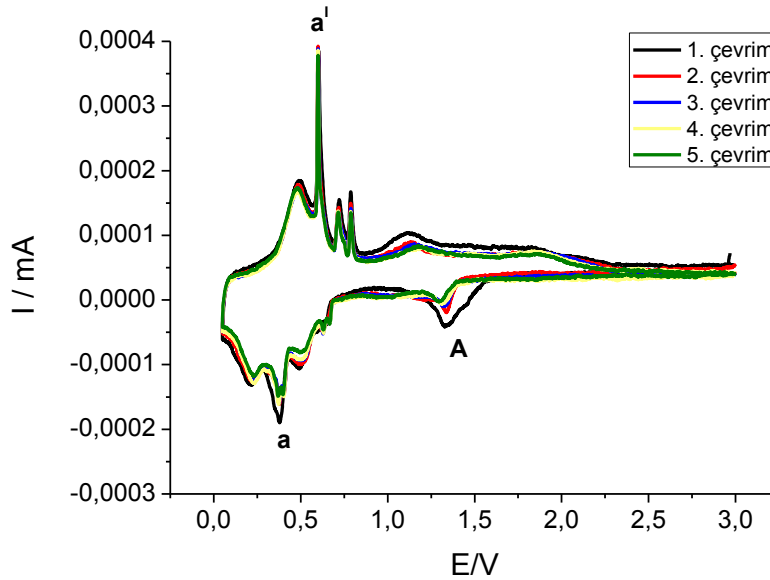
Şekil 3.13 Sn/SnO₂ nanokompozit elektrotunun ilk beş çevrim için akım voltaj eğrisini vermektedir. Siyah renkli eğri ilk çevrim eğrisidir. 1,34 V değerinde olan katodik pik (A piki) aşağıdaki reaksiyonda gösterildiği gibi geri dönüşümsüz olan SnO₂'nin Sn metaline redüksiyonu ve katı elektrolit arayüzeyi (SEI) oluşumunu gösterir.



0,34 V değerinde olan diğer katodik pik (a piki) aşağıda ki reaksiyonda belirtilen Li_xSn alaşımının oluşumunu işaret eder.



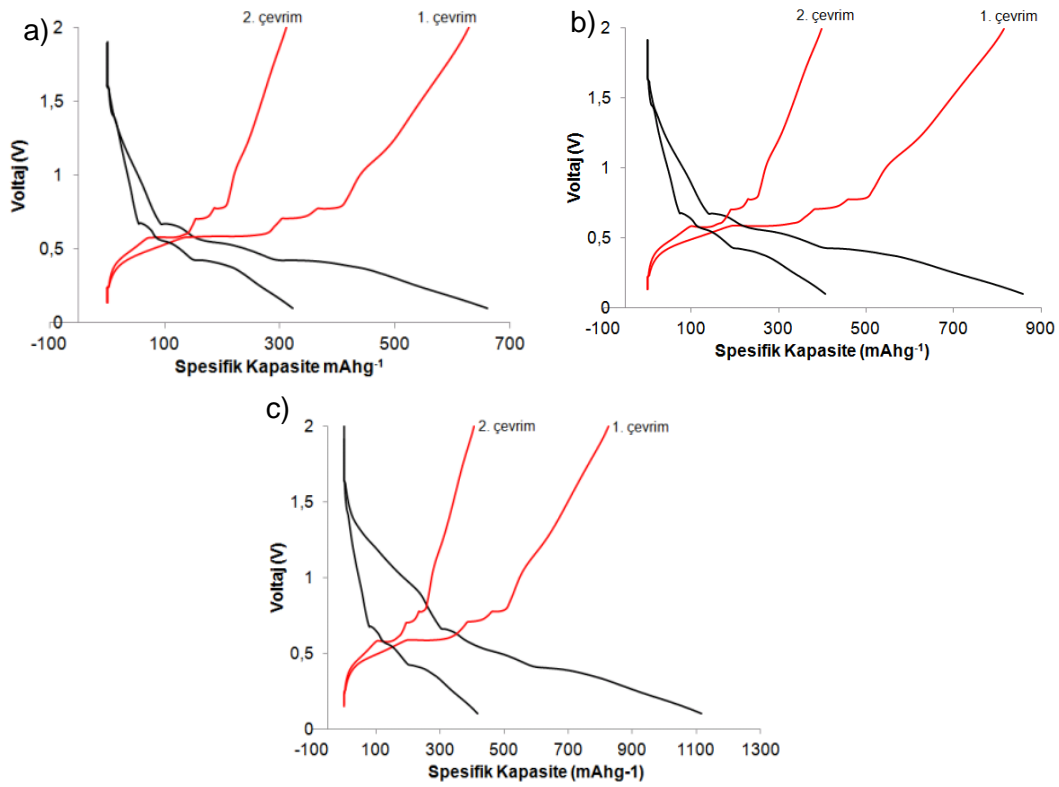
0,63 V değerinde olan anodik pik ise (a¹ piki) Li_xSn'nin de-alaşımını göstermektedir. a ve a¹ piklerinin yanlarında ki diğer küçük pikler Li_xSn alaşımının lityum interkalasyonunun birden fazla adımda gerçekleştiğini gösterir [125].



Şekil 3.13. Sn/SnO₂ nanokompozit elektrotların ilk beş çevrim için akım-voltaj (CV) eğrileri.

Şekil 3.14. 30, 45 ve 60 dakika plazma oksidasyon işlemi ile üretilmiş Sn/SnO₂ nanokompozit elektrotların ilk iki çevrim için voltaj profillerini göstermektedir. Siyah eğriler deşarjı ve kırmızı eğriler de şarjı göstermektedir. 30, 45 ve 60 dakika

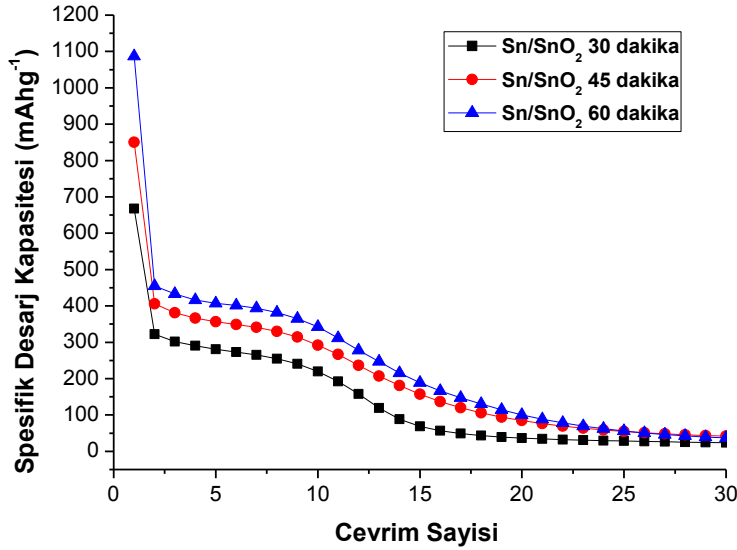
plazma oksidasyon ile üretilmiş Sn/SnO₂ nanokompozit elektrotların ilk çevrimde sipesifik deşarj kapasiteleri sırasıyla 667 mAhg⁻¹, 849 mAhg⁻¹ ve 1086 mAhg⁻¹ olarak bulunmuştur. Eğrilerdeki eğim değişimleri yani düzlükler akım-voltaj eğrilerinde görünen, lityumun alaşımlama ve de-alaşımlama reaksiyonlarını işaret eden piklere tekabül etmektedir [126]. 2.çevrimde kapasitedeki ani düşüş ise geri dönüşümsüz SnO₂'nin redüksiyonundan (reak. 3.1) dolayı bir kısım elektronların tüketilmesi ve katı elektrolit arayüzeyi (SEI- Li₂O) oluşumundan ve interaktif lityumun bir kısmının oksit formuna dönüşmesinden kaynaklanmaktadır [127].



Şekil 3.14. a) 30 dakika b) 45 dakika ve c) 60 dakika plazma oksidasyon işlemi ile üretilmiş Sn/SnO₂ nanokompozit elektrotların voltaj profilleri

Şekil 3.15'de Sn/SnO₂ elektrotlara ait çevrim sayısına bağlı olarak verilen sipesifik deşarj kapasite değerleri sunulmaktadır. 30, 45 ve 60 dakika plazma oksidasyon ile üretilmiş Sn/SnO₂ nanokompozit elektrotların ilk çevrimde sipesifik deşarj kapasiteleri sırasıyla 667 mAhg⁻¹, 489 mAhg⁻¹ ve 1086 mAhg⁻¹'dir. SnO₂ oranının fazla olması ilk kapasite değerinin yüksek olması sonucunu doğurmuştur. Benzer bir ilişki Sivashanmugam ve çalışma arkadaşı tarafından da ortaya konmuştur [128]. Ancak kalay esaslı elektrotların şarj ve deşarj sırasında meydana gelen hacim genişlemesinden dolayı yüksek olan ilk kapasite değerlerini

koruyamadıkları literatürde açık bir şekilde belirtilmiştir [129]. Bundan dolayıdır ki Sn/SnO₂ nanokompozit elektrotlarda kapasite değeri 20 çevrimden sonra sıfır değerine ulaşmıştır.



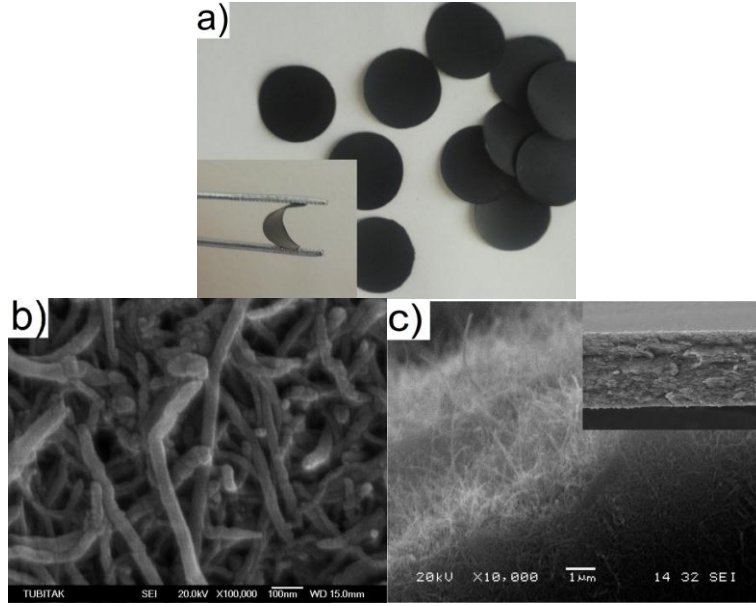
Şekil 3.15. Sn/SnO₂ nanokompozit elektrotların çevrim sayısına bağlı spesifik deşarj kapasiteleri.

3.2.3.2. Sn/SnO₂/KNT Nanokompozit Anot Elektrotlar

Bir ağ şeklinde birbirine dolanmış karbon nanotüplerden meydana gelen ve kontrollü poroziteli bir yapıya sahip KNT kağıtlar üzerine Sn/SnO₂ fiziksel buhar biriktirme yöntemiyle biriktirilerek ve bu Sn/SnO₂ yapısının boşluklara dolması suretiyle Sn/SnO₂/KNT nanokompozitleri elde edilmiştir. 1 Pa Ar atmosferinde 100 A akımda W kayıkçık kullanılarak metalik kalayın (Sn) buharlaştırılması işlemi KNT kağıtlar üzerine 1 dakika, 2 dakika ve 4 dakika süre ile gerçekleştirilmiştir. Birikme hızı belirlenen şartlarda 120 nm/dk.'dır. KNT kağıtların sahip olduğu boşluklara biriken Sn/SnO₂ miktarı ve derinliğinin değişimi farklı sürelerde buharlaştırma yapılarak incelenmiştir. Sn:SnO₂ oranının incelenmesi için ise plazma oksidasyon zamanı 30 dakika, 45 dakika ve 60 dakika olarak üç farklı şekilde seçilmiştir.

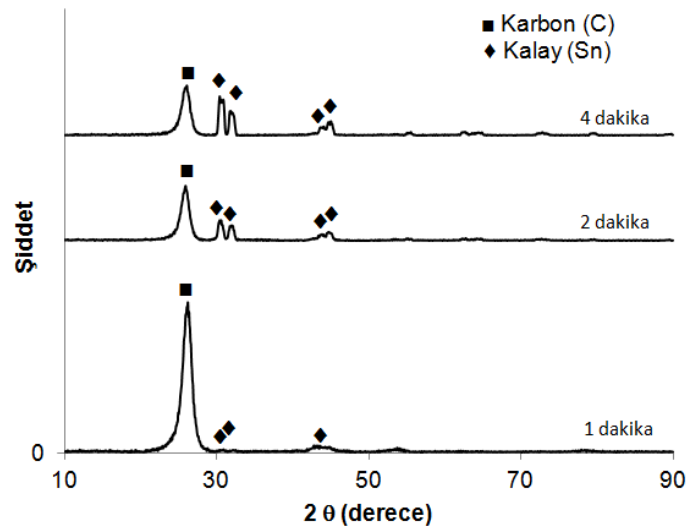
Şekil 3.16 esnek, üniform, çatlaksız ve pürüzsüz olarak üretilmiş KNT kağıtlara ait fotoğrafları göstermektedir. Şekil 3.16a'da Li-iyon pil için uygun boyutta

üretilmiş KNT kağıtların fotoğrafları sunulmaktadır. Şekil 3.16b ve 3.16c KNT kağıtların yüzeyinden ve kesitten alınmış FE-SEM fotoğraflarıdır. Kompozit üretimi için uygun KNT kağıtlar poröz yapıdadır.



Şekil 3.16. a) KNT kağıtlar, b) yüzey SEM fotoğrafı ve c) kesit SEM fotoğrafı.

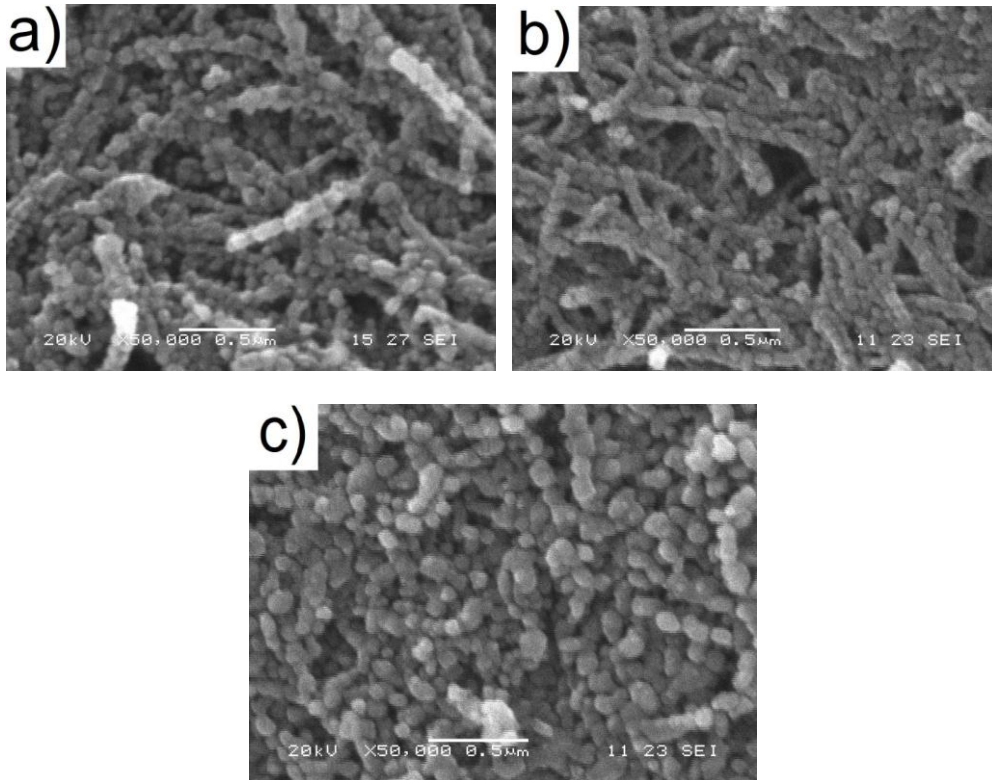
Sn/SnO₂/KNT nanokompozit üretimi için ilk adım olan Sn/KNT kompozitlerinin üretimi termal buharlaştırma yöntemi ile KNT porları arasına biriken Sn miktarının etkisini incelemek amacıyla üç farklı sürede yapılmıştır ve nanokompozitlere ait XRD paternleri Şekil 3.17’de sunulmuştur.



Şekil 3.17. Termal buharlaştırma sürelerine bağlı Sn/CNT kompozitlerinin XRD paternleri

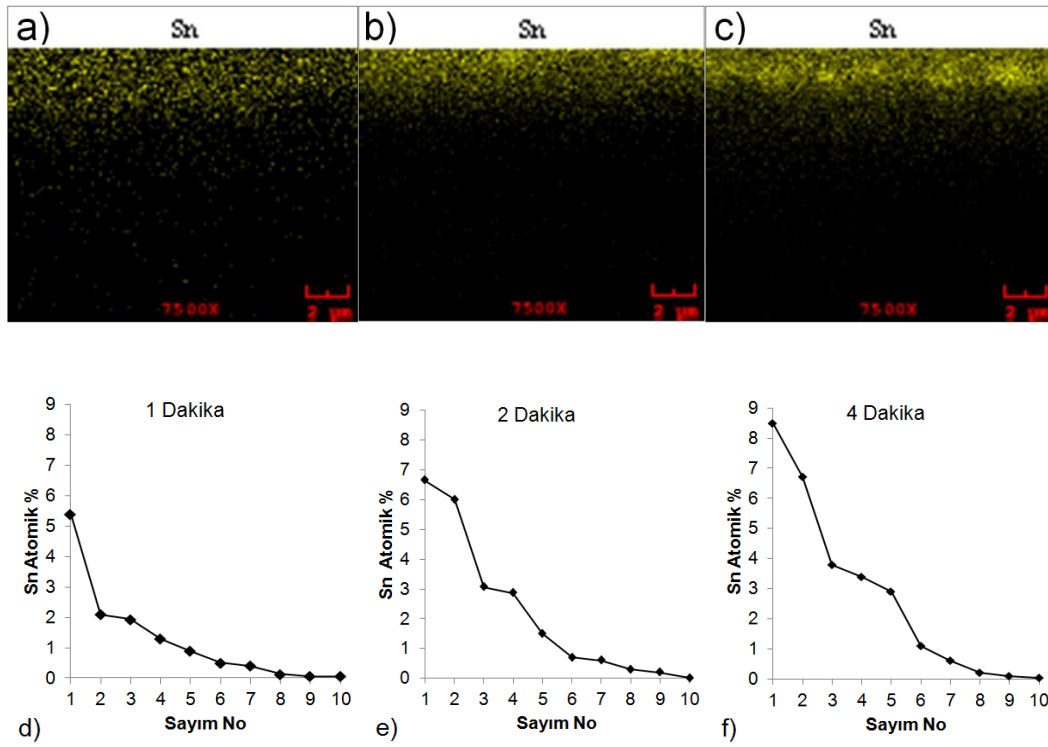
Ortaya çıkan pikler kalay (Sn) ve karbon (C) pikleri olup standart kristalografik datalar ile uyumludur (Sn:JCPDS No. 01-089-2958 C :JCPDS No. 00-026-1080). Herhangi bir empürite pikine rastlanmamıştır ve bu da numunelerin yüksek saflıkta olduğunu gösterir. Beklendiği gibi metalik kalayın termal buharlaştırılma süresi arttıkça Sn piklerinin şiddetinde artma görülmektedir.

1 dakika, 2 dakika ve 4 dakika olmak üzere üç farklı termal buharlaştırma süresinde üretilmiş Sn/KNT kompozitlerinin yüzeyden alınmış SEM fotoğrafları Şekil 18’de verilmiştir. Core-shell yapısı oluşturacak biçimde kalayın karbon nano tüplerin yüzeyine biriktiği 1 dakika (Şekil 18a) ve 2 dakika (Şekil 18b) sürede üretilmiş Sn/KNT kompozitlerinin SEM fotoğraflarında görülmektedir. Termal buharlaştırma süresinin artması ile buharlaşan kalay KNT kağıdın sahip olduğu boşlukları doldurduktan sonra yüzeyde birikmeye başlamıştır (Şekil 18c) Benzer morfolojide Sn/karbon fiber kompoziti üretimi de Shafiei ve çalışma arkadaşı tarafından da elde edilmiştir [130].



Şekil 3.18. Sn/KNT kompozitlerinin SEM yüzey fotoğrafları a) 1 dakika b) 2 dakika c) 3 dakika termal buharlaştırma süresinde.

Sn metalinin KNT kağıt boşlukları içinde ne kadar derinliğe ve ne kadar yoğunlukta nüfuz ettiğini incelemek için Sn/KNT nanokompozit numunelerine kesitten SEM-EDS haritalama analizi yapılmıştır. Şekil 3.19a, b ve c termal buharlaştırma süresine bağlı olarak Sn metalinin haritalama analiz sonucunu göstermektedir. Buharlaşan kalay miktarının artması ile kalay metalinin boşluklarda ki yoğunluğunun arttığı açıkça görülmektedir. Ancak derinlikte belirgin bir değişiklik görülmemektedir ve kalayın nüfuz edebildiği ortalama derinlik 5 mikrometredir. Yüzeyden itibaren 6 mikrometre derinliğe kadar düz bir hat boyunca 10 noktadan EDS nokta analizi yapılmıştır ve kalayın % atomik oranı termal buharlaştırma süresine bağlı olarak Şekil 3.19d, e ve f de verilmiştir.

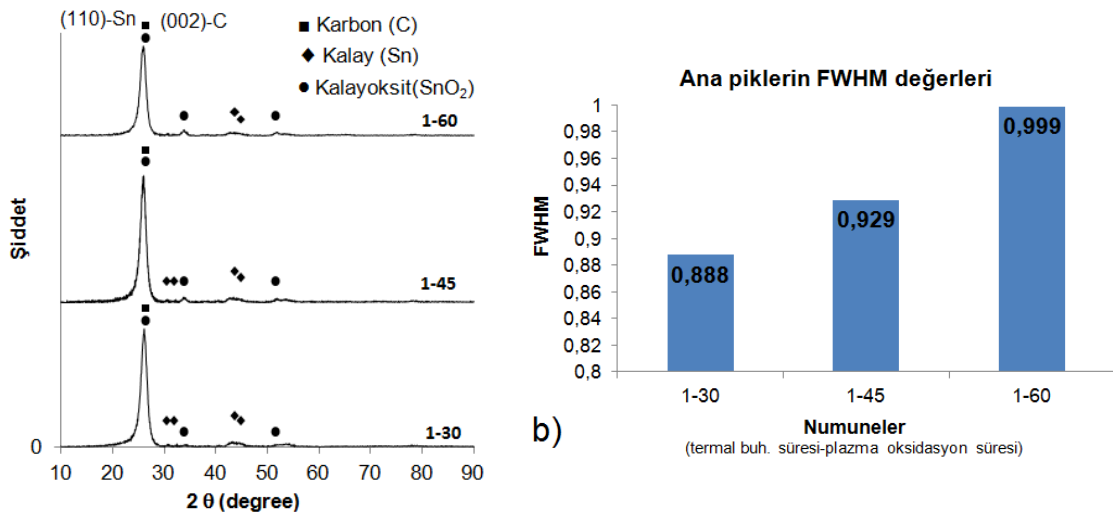


Şekil 3.19. a) 1 dakika b) 2 dakika c) 4 dakika süre termal buharlaştırma yapılmış Sn/KNT kağıtların kesit SEM-EDS haritalama analizleri d), e) ve f) yüzeyden itibaren 6 µm derinliğe kadar bir hat boyunca 10 noktadan alınmış nokta analizi sonuçlarına göre % atomik kalay miktarı.

Kalay miktarı her nokta da aynı değildir ve yüzeyden merkeze doğru gradyan bir bileşim göstermektedir. Kompozitlerde gradyan faz dağılımının çatlak ilerlemesine ve bunun sonucu olan hasara karşı direncinin artmasını sağladığı açıkça bilinmektedir [131,132].

Sn/SnO₂/KNT nanokompozitlerini elde etmek için Sn/KNT kompozitleri Ar:O₂ gaz karışımında RF plazma oksidasyonuna maruz bırakılmıştır. Üç farklı termal buharlaştırma süresi (1 dakika, 2 dakika ve 4 dakika) ve üç farklı plazma oksidasyon süresinde (30 dakika, 45 dakika ve 60 dakika) yapılan üretimlerde önce termal buharlaştırma süresi 1 dakika da sabit tutulup plazma oksidasyon süresinin etkisi incelenecektir. Ardından plazma oksidasyon süresi 60 dakika da sabit tutulup termal buharlaştırma süresinin etkisi incelenecektir.

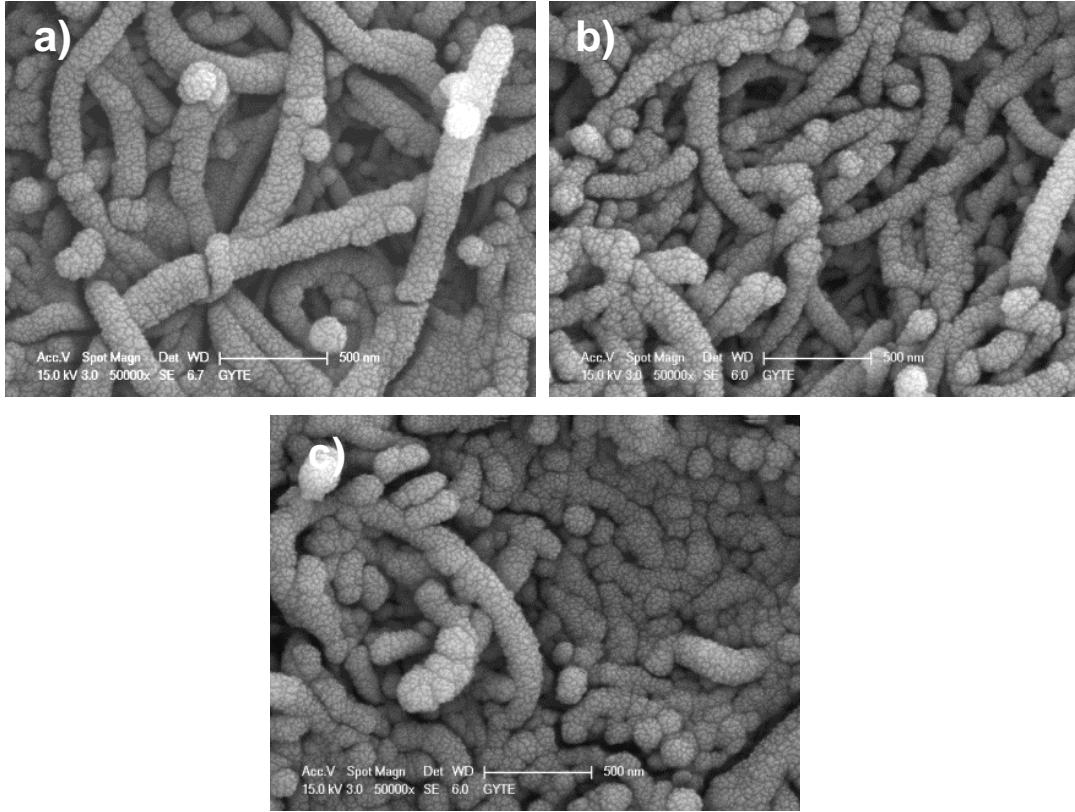
Şekil 3.20 1 dakika süre ile metalik kalayın KNT kağıt üzerine biriktirilmesi ve ardından 30 dakika, 45 dakika ve 60 dakika plazma oksidasyon yapılmış Sn/SnO₂/KNT nanokompozitlerinin XRD patern grafiğini sunmaktadır. Plazma oksidasyon süresinin artması ile Sn piklerinin şiddeti iyice azalmış ve SnO₂ piklerinin şiddeti artmıştır. Ayrıca (110) SnO₂ (kasiterit) piki ile (002) C (karbon) piklerinde çakışma söz konusudur [133]. Çakışan bu piklerin FWHM değerleri hesaplanmış ve Şekil 3.20b de her numuneye ait olarak grafik halinde gösterilmiştir. FWHM değerleri karşılaştırıldığında pikteki genişleme artan SnO₂ miktarına işaret eder.



Şekil 3.20. 1 dakika termal buharlaştırma ile üretilmiş Sn/KNT nanokompozitinin farklı sürelerde plazma oksidasyon sonrası a) XRD paternleri b) ana piklerin FWHM değerleri.

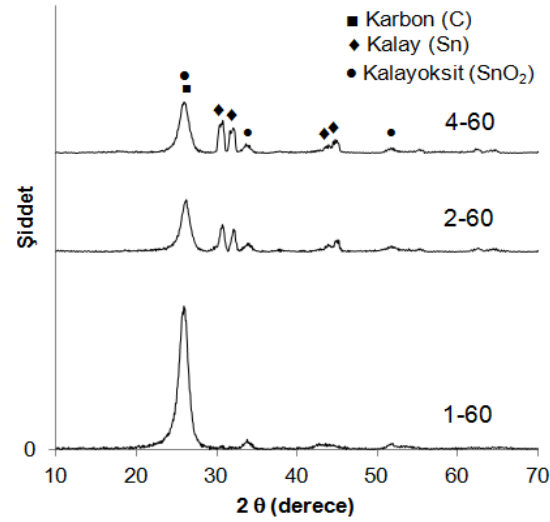
Şekil 3.21 1 dakika süre ile metalik kalayın KNT kağıt üzerine biriktirilmesi ve ardından 30 dakika, 45 dakika ve 60 dakika plazma oksidasyon yapılmış Sn/SnO₂/KNT nanokompozitlerinin yüzey FE-SEM fotoğraflarını göstermektedir.

Core-shell yapısı oluşturacak şekilde karbon nano tüplerin üzerine biriken Sn/SnO₂ yapısı görülmektedir.



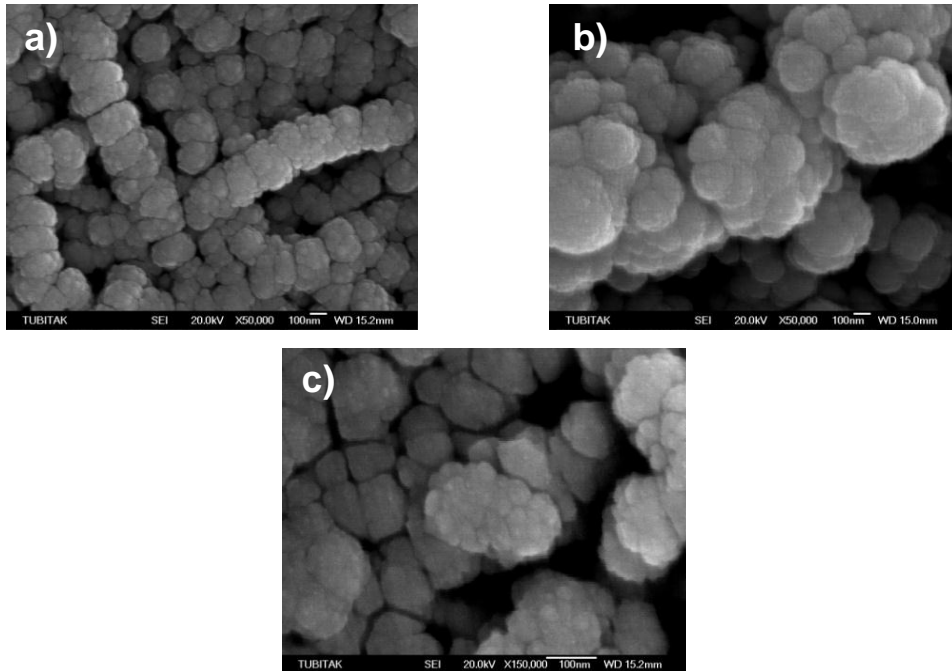
Şekil 3.21. 1 dakika termal buharlaştırma ile üretilmiş Sn/KNT nanokompozitinin farklı sürelerde plazma oksidasyon sonrası FE-SEM yüzey görüntüleri a) 30 dakika b) 45 dakika c) 60 dakika

Şekil 3.22’de ise 1 dakika, 2 dakika ve 4 dakika süre ile metalik kalayın KNT kağıt üzerine biriktirilmesi ve ardından 60 dakika plazma oksidasyon yapılmış Sn/SnO₂/KNT nanokompozitlerinin XRD patern grafiğini sunmaktadır. Termal buharlaştırma süresinin en kısa olduğu yani KNT kağıdın porlarına nüfuz eden kalay miktarının daha az olduğu numunede kalayoksit pik şiddeti en az diğerleri kadardır. Termal buharlaştırma ile kalayın karbon nano tüplerin üzerine daha fazla birikmesiyle boşluklar iyice dolmuştur ve oksidasyon kinetiği azalmıştır.



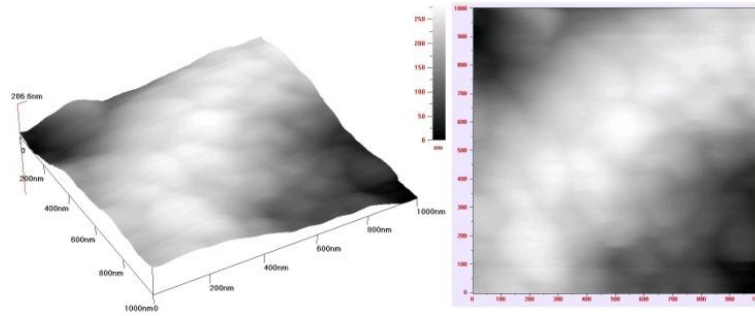
Şekil 3.22. 1 dakika, 2 dakika ve 4 dakika termal buharlaştırma ile üretilmiş Sn/KNT nanokompozitinin 60 dakika plazma oksidasyon sonrası XRD paternleri

Şekil 3.23 1 dakika, 2 dakika ve 4 dakika termal buharlaştırma ile üretilmiş Sn/KNT nanokompozitinin 60 dakika plazma oksidasyon sonrası yüzey FE-SEM görüntülerini sunmaktadır. Karbon nanotüplerin yüzeyini core-shell yapısı oluşturacak şekilde kaplayan Sn/SnO₂ yapısı termal buharlaştırma süresinin artması ile KNT kağıdı bir altlık gibi kullanarak yüzeye birikmiştir. FE-SEM görüntülerinde termal buharlaştırma süresinin artması sonucu klasik Sn/SnO₂ morfolojisi görülmektedir.



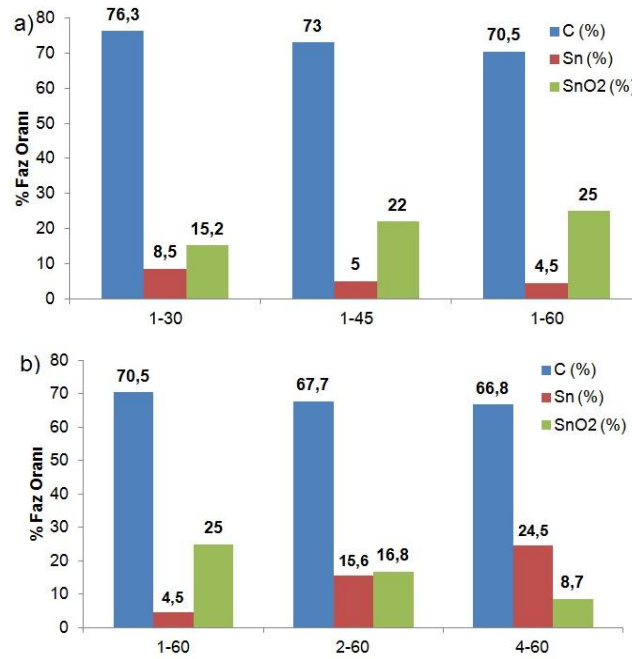
Şekil 3.23. 1 dakika, 2 dakika ve 4 dakika termal buharlaştırma ile üretilmiş Sn/KNT nanokompozitinin 60 dakika plazma oksidasyon sonrası yüzey FE-SEM görüntüleri

Şekil 3.24 Sn/SnO₂/KNT nanokompozitinin atomik kuvvet mikroskobu analizini göstermektedir. 1 µm × 1 µm'lik bir alandan alınan görüntü KNT yüzeyine birikmiş olan Sn/SnO₂ yapısının SEM fotoğraflarını kanıtlamaktadır.



Şekil 3.24. Sn/SnO₂/KNT nanokompozitinin 1 µm × 1 µm'lik alandan alınmış 3D ve yüzey AFM görüntüsü (1-60).

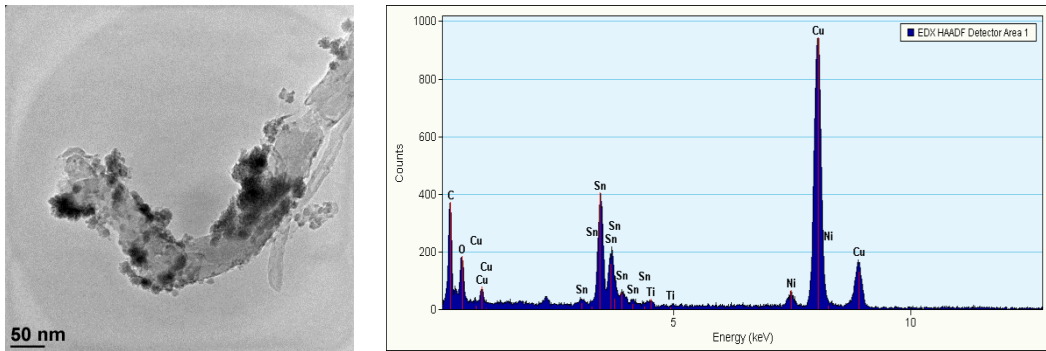
Farklı Sn:SnO₂ oranları elde etmek için farklı sürelerde yapılan plazma oksidasyonun ardından XRD sonuçlarından kantitatif faz analizi Rigaku Software kullanılarak Reitveld Refinement Method ile yapılmıştır. Şekil 3.25'de ki grafiklerde Sn/SnO₂/KNT nanokompozitlerinin kantitatif faz analizi sonucu % C % Sn ve % SnO₂ oranları sunulmuştur.



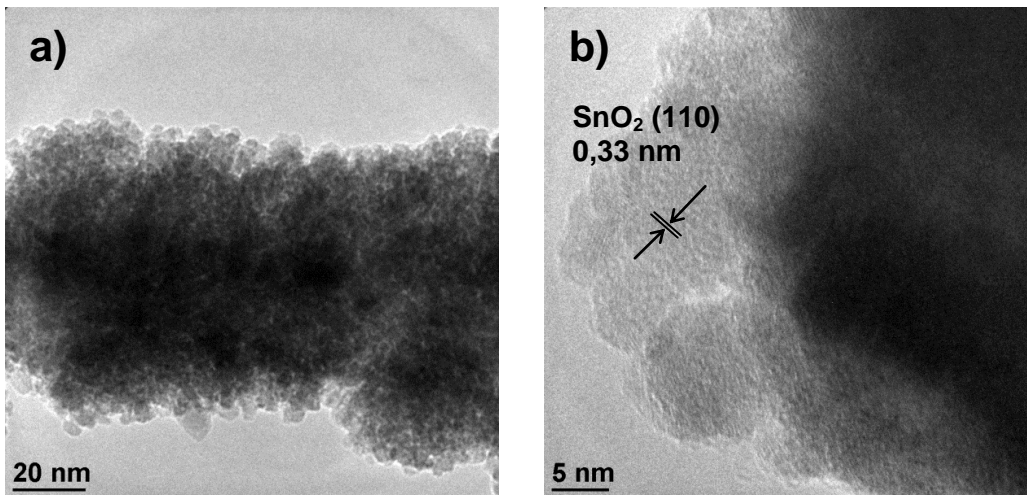
Şekil 3.25 a) 1 dakika termal buharlaştırılma ve farklı sürelerde plazma oksidasyon yapılmış b) farklı sürelerde termal buharlaştırma yapıldıktan sonra 60 dakika plazma oksidasyon yapılmış Sn/SnO₂/KNT nanokompozitlerinin % faz oranları.

Sn/SnO₂/KNT nanokompozitleri, karbon nanotüp yüzeyinde Sn ve SnO₂ nanopartiküllerinin varlığını kanıtlamak için geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile de incelenmiştir. Bunun için, KNT kağıt üzerinden kırılarak alınan küçük bir parça numune tutucuya yerleştirilmiştir. Şekil 3.26 kısmen kaplanmış bir karbon nano tüpü ve EDS spektrasını göstermektedir. Karbon, kalay ve oksijen pikleri açık bir şekilde görülmekte ve bakır ile nikel pikleri ise numune tutucudan gelmektedir.

Sn/SnO₂ ile tamamen kaplanmış karbon nanotüpün düşük büyütmedeki ve daha büyük büyütmede ki TEM fotoğrafı ise Şekil 3.27'de sunulmuştur. Biriktirilen Sn/SnO₂ yapısının tane boyutunun 5-10 nm olduğu açıkça görülmektedir. Sn ve SnO₂ ye ait latis saçakları (lattice fringes) da Şekil 3.27b'de görülebilir. Kalayın (002) düzlemine ve kasiteritin (110) düzlemine ait düzlemler arası mesafe sırasıyla 0,29 nm ve 0,33 nm'dir.



Şekil 3.26. Sn/SnO₂ ile kısmen kaplanmış bir karbon nano tüpün TEM fotoğrafı ve EDS spektrası.

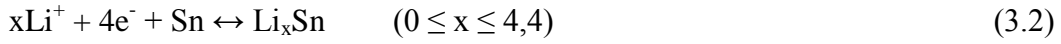


Şekil 3.27. Sn/SnO₂ ile tamamen kaplanmış bir karbon nano tüpün a) düşük ve b) büyük büyütmede TEM fotoğrafı.

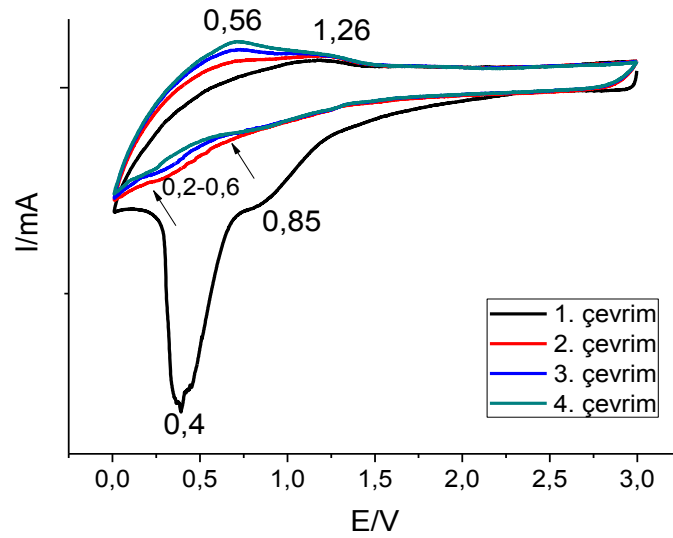
Şekil 3.28 Sn/SnO₂/KNT nanokompozit elektrotunun en uzun süre termal buharlaştırma ve en uzun süre plazma oksidasyon yapılmış olan numunesine ait (4-60) ilk dört çevrim için akım voltaj eğrisini vermektedir. Siyah renkli eğri ilk çevrimi vermektedir. 0,4 V ve 0,85 V değerinde olan katodik pik aşağıdaki reaksiyonda gösterildiği gibi geri dönüşümsüz olan SnO₂'nin Sn metaline reduksiyonu ve katı elektrolit arayüzeyi (SEI- Li₂O tabakası) oluşumunu gösterir.



0,2-0,6 V aralığında olan diğer katodik pik aşağıda ki reaksiyonda belirtilen Li_xSn alaşımının oluşumunu işaret eder.



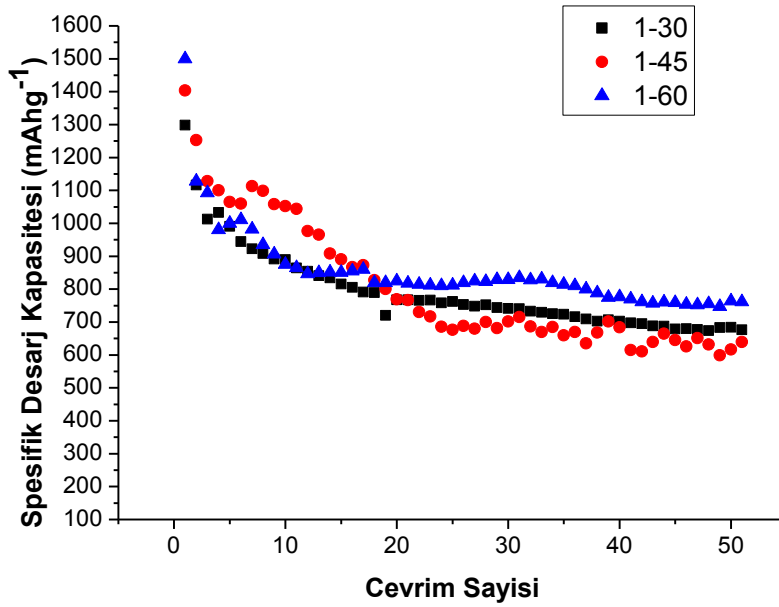
0,56 V değerinde olan anodik pik ise Li_xSn'nin de-alaşımını göstermektedir. 1,26 V değerinde ki pik ise de-alaşım sırasında elektronların transferinden kaynaklanmaktadır [133].



Şekil 3.28. Sn/SnO₂/KNT nanokompozit elektrotların ilk dört çevrim için akım-voltaj eğrileri.

Sn/SnO₂/KNT nanokompozitlerinin spesifik kapasite ve çevrim sayısı ilişkisi, sabit bir termal buharlaştırma süresi ile farklı plazma oksidasyon sürelerinin ve farklı termal buharlaştırma süreleri ile sabit bir plazma oksidasyon süresinin yapıya etkisinin incelendiği şekilde sunulmuştur.

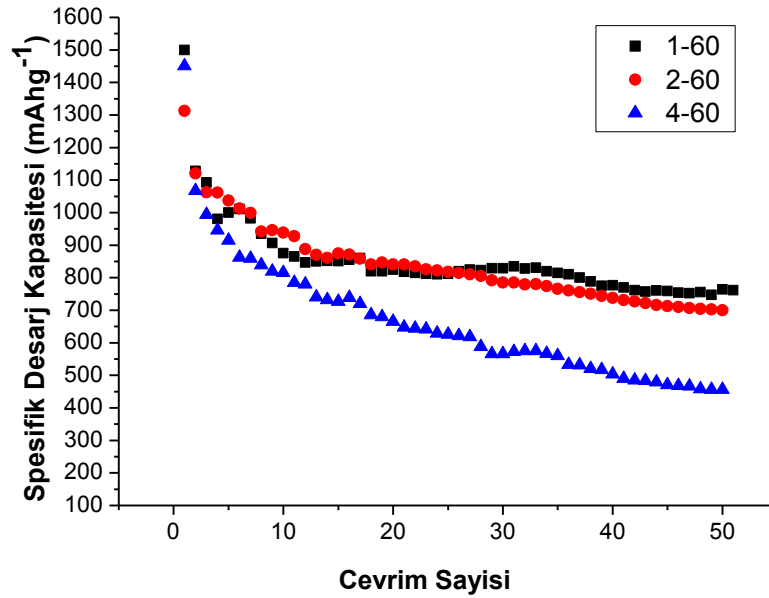
Şekil 3.29 en kısa süre termal buharlaştırma süresi olan 1 dakika boyunca metalik kalayın KNT kağıt üzerine termal olarak buharlaştırılması ve 30 dakika, 45 dakika ve 60 dakika boyunca Ar/O₂ gaz karışımında plazma oksidasyon yapılan elektrotların 50 çevrim boyunca C/2 hızında şarj ve deşarj edilmeleri sonucu ortaya çıkan spesifik deşarj kapasite değerlerini sunmaktadır. 30, 45 ve 60 dakika plazma oksidasyon ile üretilmiş Sn/SnO₂/KNT nanokompozit elektrotların ilk çevrimde spesifik deşarj kapasiteleri sırasıyla 1298 mAhg⁻¹, 1404 mAhg⁻¹ ve 1500 mAhg⁻¹'dir. Plazma oksidasyon süresinin artması ile SnO₂ oranının artmasından dolayı ilk çevrimde kapasite değerleri daha yüksektir. SnO₂'nin Li⁺ ile yaptığı geri dönüşümsüz Li₂O oluşum reaksiyonunda dolayı kapasite değeri daha yüksektir. En yüksek SnO₂ oranında sahip elektrotun 50 çevrim sonunda sahip olduğu kapasite değeri ise 764 mAhg⁻¹ ve kapasite korunumu % 51'dir.



Şekil 3.29. 1 dakika termal buharlaştırmanın ardından 30, 45 ve 60 dakika plazma oksidasyon ile üretilmiş Sn/SnO₂/KNT nanokompozit elektrotların çevrim sayısına bağlı spesifik deşarj kapasiteleri.

Şekil 3.30 KNT kağıtlar üzerine kalayın 1 dakika, 2 dakika ve 4 dakika termal buharlaştırması ardından 60 dakika Ar/O₂ gaz karışımında plazma oksidasyon yapılarak üretilen Sn/SnO₂/KNT nanokompozit elektrotlara ait 50 çevrim boyunca ölçülmüş spesifik deşarj kapasite değerleridir. En yüksek SnO₂ oranına sahip ve core-shell şeklinde karbon nanotüplerin etrafı en ince şekilde Sn/SnO₂ ile sarılı olan en kısa süre termal buharlaştırılma yapılmış olan numune olduğundan en

yüksek ilk çevrim kapasite değerleri numunededir ve 1500 mAhg^{-1} 'dir. KNT kağıdın sahip olduğu poroziteleri doldurduktan sonra bir altlık gibi KNT kağıt üzerine en fazla Sn/SnO₂ yapısının biriktiği 4-60 elektrotu yapılan testlerde en hızlı kapasite kaybeden elektrottur.



Şekil 3.30. 1 dakika, 2 dakika ve 4 dakika termal buharlaştırması ardından 60 dakika plazma oksidasyon yapılarak üretilen Sn/SnO₂/KNT nanokompozit elektrotların çevrim sayısına bağlı spesifik deşarj kapasiteleri.

Tablo 3.1. Sn/SnO₂/KNT nanokompozit elektrotların spesifik deşarj kapasiteleri ve kapasite korunum değerleri

		Spesifik Deşarj Kapasitesi (mAhg ⁻¹)			Kapasite Korunumu (%)	
		1. Çevrim	10. Çevrim	50. Çevrim	10. Çevrim	50. Çevrim
Numuneler (Termal Buh. Süresi-Plazma Oksi. Süresi)	1-30	1298	889	683	68	53
	1-45	1404	1052	616	75	44
	1-60	1500	875	764	58	51
	2-30	1100	718	493	65	45
	2-45	1253	809	591	65	47
	2-60	1313	938	669	71	51
	4-30	1287	752	510	58	40
	4-45	1313	620	495	47	38
	4-60	1451	815	456	56	31

Tablo 3.0'da 3 farklı termal buharlaştırma süresi ve 3 farklı plazma oksidasyon süresinde üretilmiş Sn/SnO₂/KNT nanokompozit elektrotların spesifik deşarj kapasiteleri ve kapasite korunum değerleri verilmektedir.

3.3. DC Manyetik Sıçratma ve Plazma Oksidasyon Yöntemi ile Üretilmiş TiO₂ ve TiO₂/KNT Nanokompozit Elektrotlar

3.3.1. TiO₂ Esashlı Anot Elektrotlar

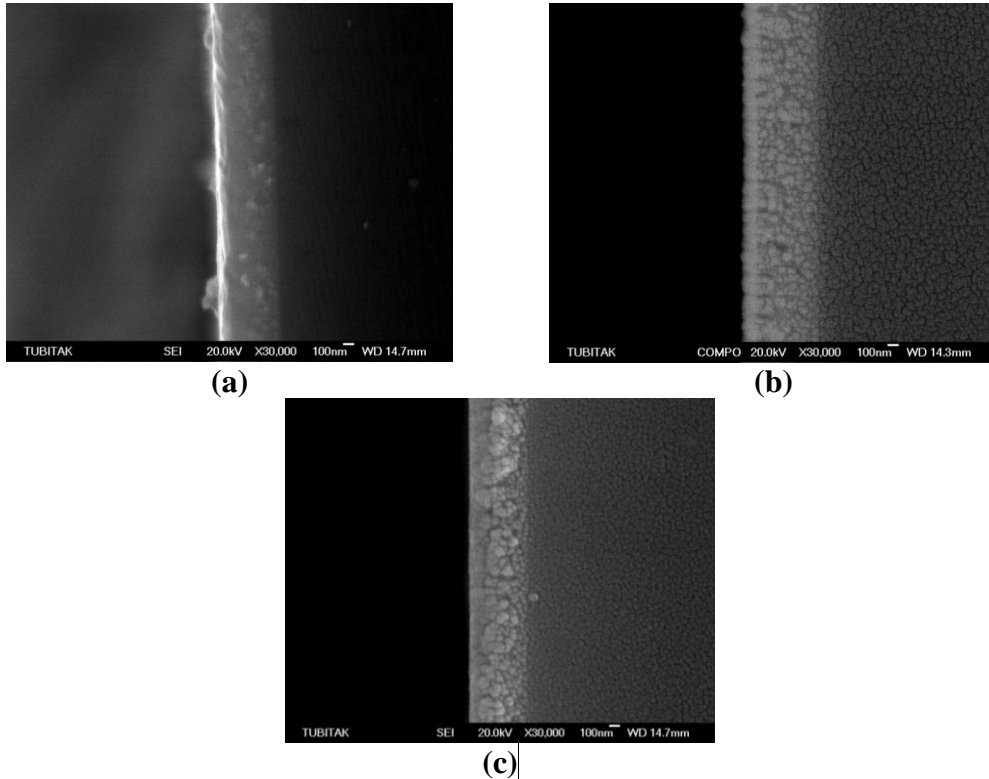
Proje kapsamında gerçekleştirilmiş TiO₂ anot elektrotu sentezi çalışmalarında kimyasal, mikroyapısal karakterizasyonlar için 1 cm x 1 cm boyutlarında silisyum wafer ve 3 cm x 3 cm boyutlarında paslanmaz çelik altlıklar kullanılmıştır. Altlıklar hacimce 1:1:5 oranlarında NH₃:H₂O₂:saf su çözeltisinde ultrasonik banyoda ~50°C civarında 15 dk boyunca temizlenmiştir. Daha sonra aseton ile durularak ~50°C sıcaklıkta 20 dakika kadar etüv de bekletilmiştir. Elektrokimyasal prosesler içinse paslanmaz çelik altlıklar üzerine kaplama işlemleri gerçekleştirilmiştir. Tüm işlemler kaplanacak yüzeye el değmeden gerçekleştirilmiştir.

Kaplamalar Genertec Technol Science Co. Ltd. şirketine ait ONC MT 200 model Çok Fonksiyonlu Kaplama Cihazı ile yapılmıştır. Metalik olarak kaplanacak titanyum için kaynak malzemesi olarak 2 inç çapında % 99,999 saflıkta titanyum (Ti) kullanılmıştır. Sistem öncelikle mekanik pompa ardından ise moleküler pompa ile 10⁻³ Pa vakuma kadar indirilmiş ve takiben % 99,999 saflıkta Ar sisteme verilerek çalışılması düşünülen basınçlar elde edilmiştir. Manyetik Sıçratma 1 Pa kaplama basıncı altında 90 W güç kullanılarak 45 dk'lık sürelerde gerçekleştirilmiştir.

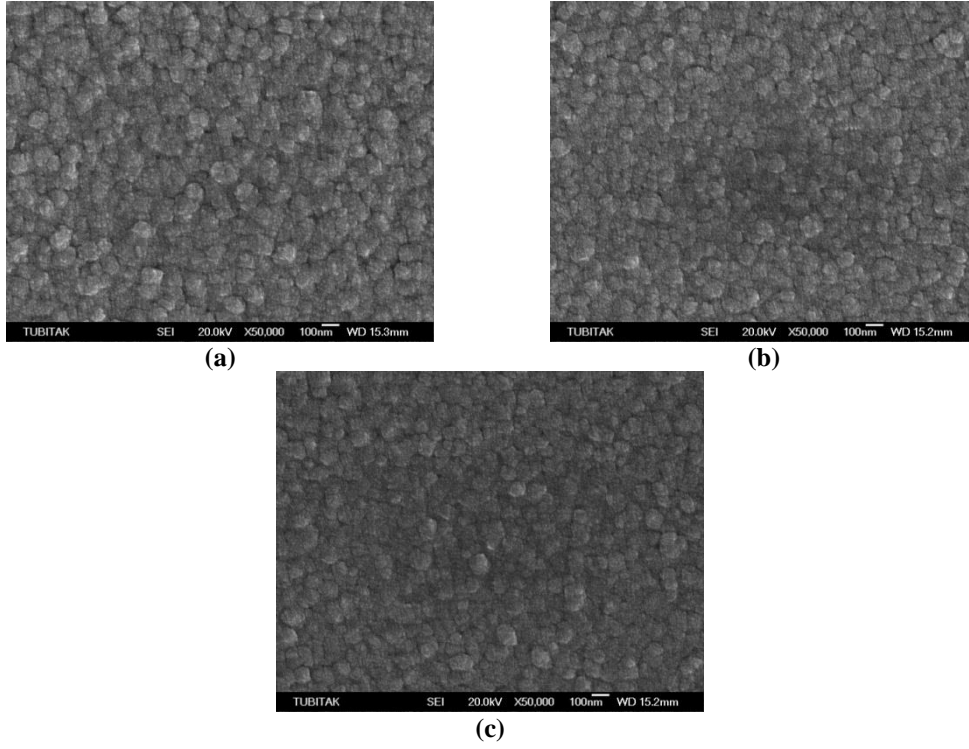
Termal buharlaştırma yöntemiyle kalay kaplanan altlıklara DC destekli plazma oksidasyon işlemi yine termal buharlaştırmanın yapıldığı Çok Fonksiyonlu Kaplama Cihazında % 99,999 saflıkta Argon ve % 99,999 saflıkta Oksijen gazları karışımı kullanılarak yapılmıştır. % 12,5, % 25, % 50 O₂/Ar atmosferinde çalışılmıştır. Oksidasyon öncesi sistem önce mekanik ardından moleküler pompa ile 8x10⁻⁴ Pa basınca indirilerek vakumlanmıştır. Oksidasyon gücü olarak sırası

ile 75 W, 100 W ve 125 W'lık DC gücü kullanılarak toplam 1 saat süre ile kaplama işlemleri gerçekleştirilmiştir.

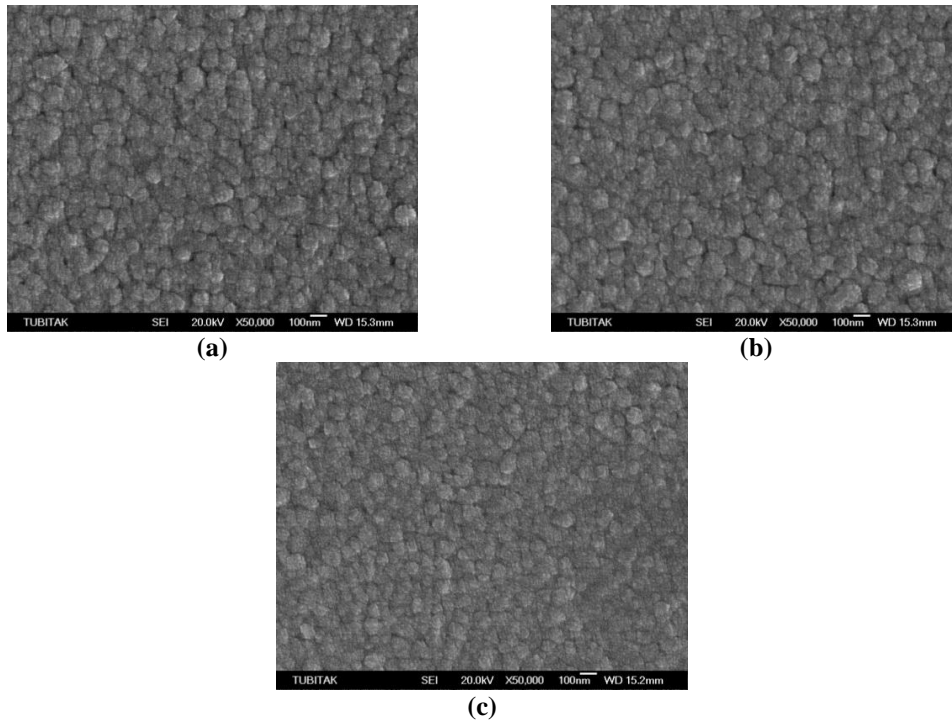
Şekil 3.31'de 75 W DC gücü kullanılarak sırası ile % 12,5, % 25 ve % 50 oksijen kısmi basınçlarında 1 saat süre ile oksidasyona maruz bırakılmış ince filmlerin kesit görüntüleri sunulmuştur. Şekillerden de anlaşılacağı üzere oksijen kısmi basıncının artışı ile filmi oluşturan kolonların gittikçe kalınlaştığı ve % 50 oksijen kısmi basıncında tamamen görünür hale geldiği gözlemlenmektedir. Bunun temel nedeni oksidasyon işlemi süresince metalik titanyum yüzeyine çarpan oksijen iyonlarının sayısı artışı ile açıklanabilir. Yüksek oksijen kısmi basınçlarında gerçekleştirilen oksidasyon işlemlerinde birim altlık yüzeyine çarpan oksijen miktarında yüksek oranda artışlar meydana gelmektedir. Kaplama katmanına oksijen girişinin artan basınçla kolaylaşması sonucu daha hızlı oksitlenme ve küçük kristalli daha yoğun bir oksidasyon tabakası oluşması bu sebeptir.



Şekil 3.31. 125 DC gücü kullanılarak sırası ile; a) % 12,5, b) % 25 ve c) % 50 oksijen kısmi basınçlarında oksidasyona tabi tutulmuş titanyum oksit ince filmlerin kesit görüntüleri.

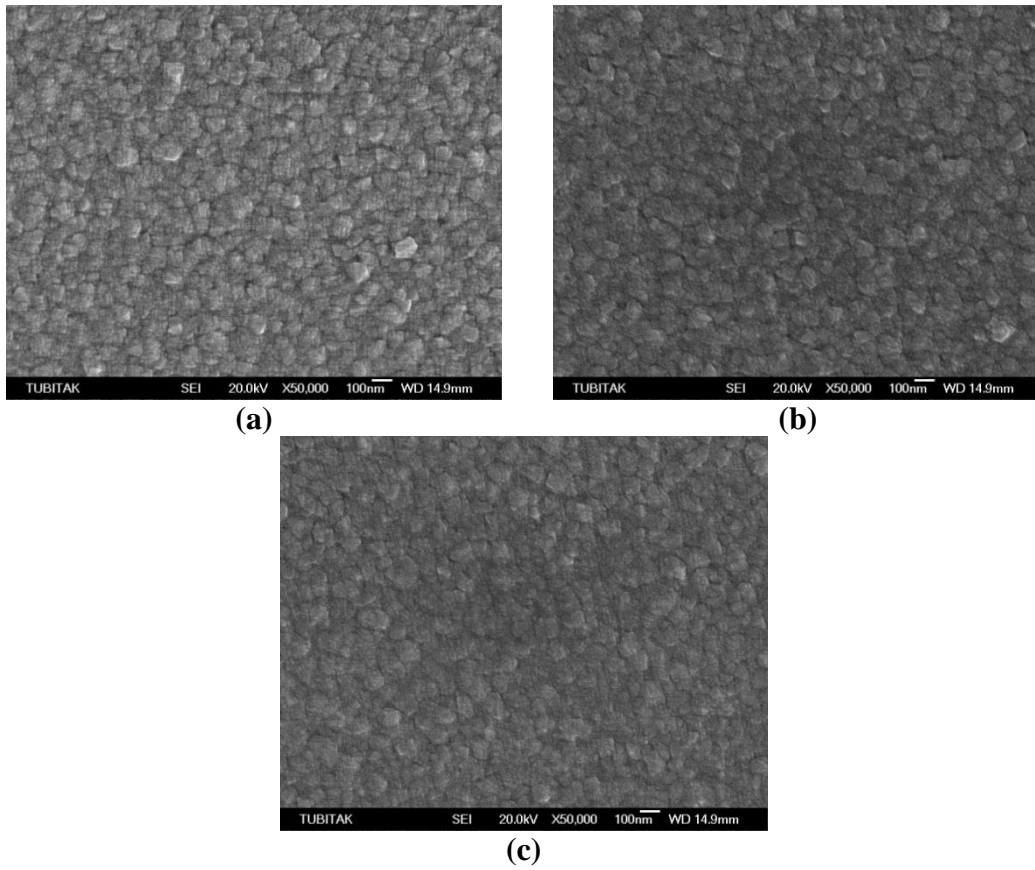


Şekil 3.32. 75 DC gücü kullanılarak sırası ile a) % 12,5, b) % 25 ve c) % 50 oksijen kısmi basınçlarında oksidasyona tabi tutulmuş titanyum oksit ince filmlerin yüzey görüntüleri.



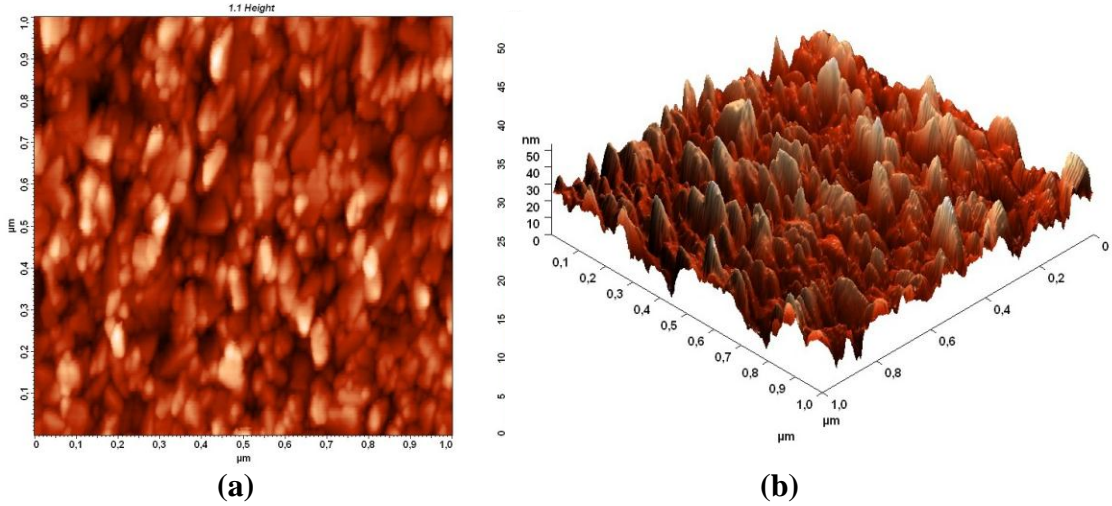
Şekil 3.33. 100 DC gücü kullanılarak sırası ile a) % 12,5, b) % 25 ve c) % 50 oksijen kısmi basınçlarında oksidasyona tabi tutulmuş titanyum oksit ince filmlerin yüzey görüntüleri.

Şekil 3.32, Şekil 3.33 ve Şekil 3.34 sırası ile 75 W, 100 W ve 125 W DC gücü ile kullanılarak % 12,5, % 25 ve % 50 oksijen kısmi basınçlarında oksitlenmiş ince filmlerin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri sunulmaktadır. Şekillerden de anlaşılacağı üzere oksidasyon basıncının artışı ile elde edilen tane boyutları daha da küçülmekte ve daha yoğun bir film tabakası elde edilmektedir. Oksidasyon gücünün artışı ile de tane boyutu daha da küçülmekte ve çok daha yoğun bir film tabakası elde edilmektedir.



Şekil 3.34. 125 DC gücü kullanılarak sırası ile a) % 12,5, b) %25 ve c) % 50 oksijen kısmi basınçlarında oksidasyona tabi tutulmuş titanyum oksit ince filmlerin yüzey görüntüleri.

DC Manyetik Sıçratma yöntemi ile silisyum wafer altlık üzerine biriktirilmiş titanyumun 2 boyutlu ve 3 boyutlu görüntüleri Şekil 3.35’de gösterilmiştir.

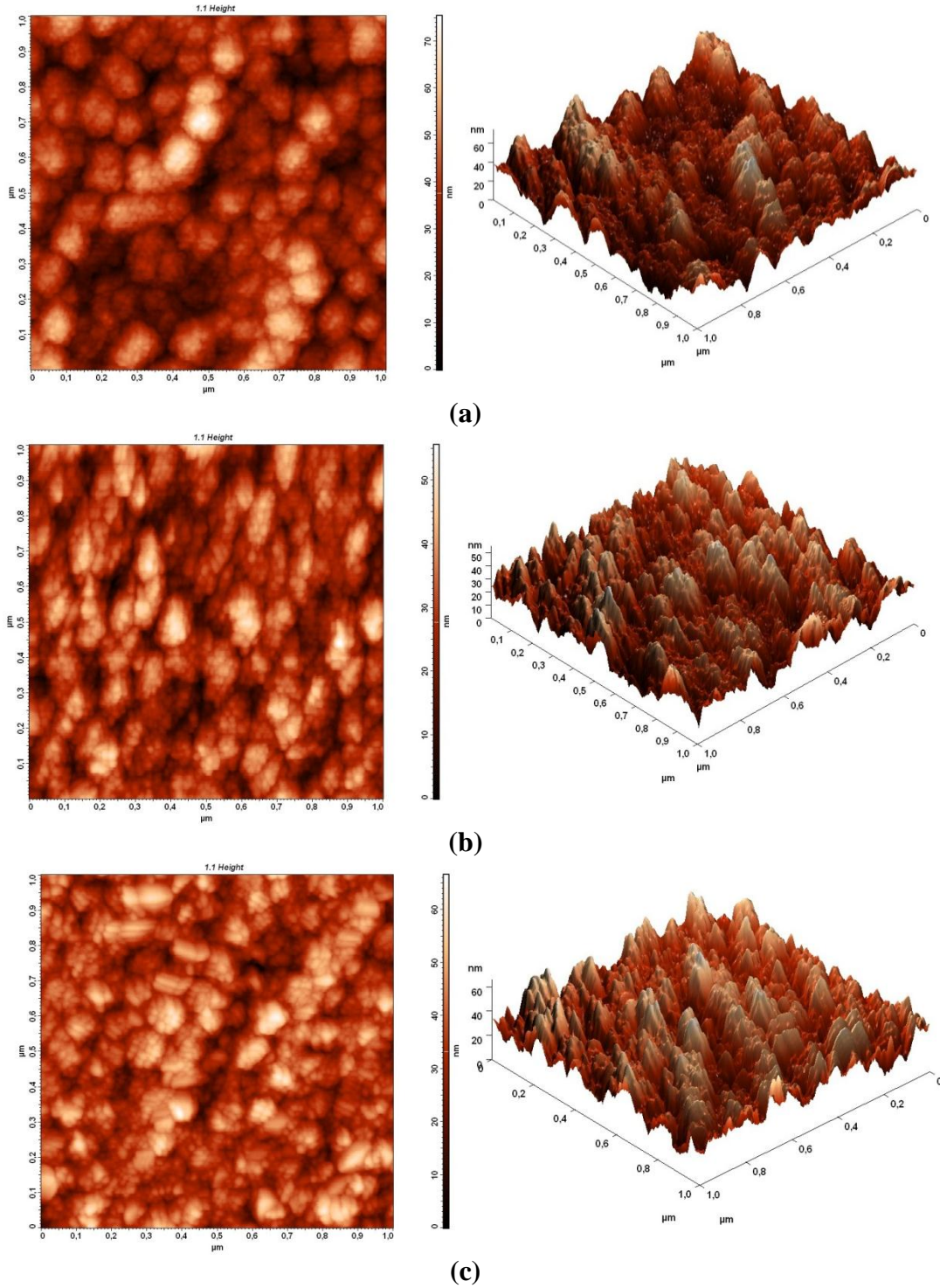


Şekil 3.35. DC Manyetik sıçratma yöntemi ile silisyum wafer altlık üzerine biriktirilmiş saf titanyumun a) 2 boyutlu, b) 3 boyutlu görüntüsü.

1x1 μm 'lik alan içerisinde yapılmış olan taramada oldukça yüksek oranda yüzey porözitesine sahip ve eş eksenli nano tanelerden oluşan bir yapının elde edildiği gözlemlenmiştir. 3 boyutlu resim incelendiğinde ise oldukça düşük yüzey pürüzlüğüne sahip bir film tabakasının olduğu görülmüştür. AFM ile ayrıca ölçülmüş R_a ortalama pürüzlülük değeri ise 6,077 nm olarak saptanmıştır. Bu ise kaplamanın oldukça düşük yüzey pürüzlülüğüne sahip olduğunu göstermektedir.

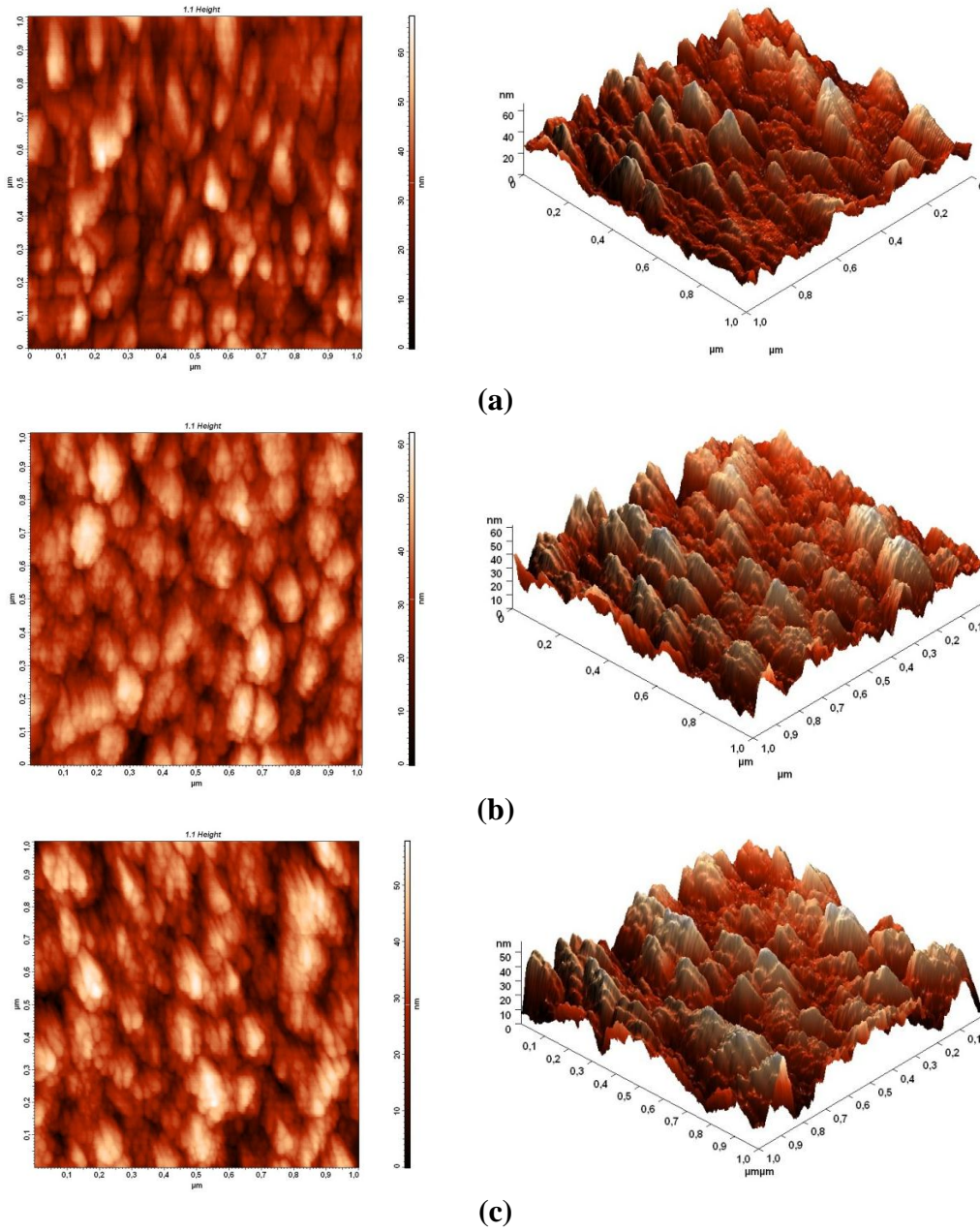
% 12,5 oksijen kısmi basıncı altında sırası ile 75 W, 100 W ve 125 W DC güçlerinde oksidasyona tabi tutulmuş titanyum ince filmlerinin 2 boyutlu ve 3 boyutlu görüntüleri Şekil 3.36'daki gibidir. 2 boyutlu şekillerden de anlaşılacağı üzere oksijen kısmi basıncının artması ile nano kristalin titanyum taneleri parçalanarak kümeler şeklinde çekirdeklenmeye başlamışlardır. Oksijen kısmi basıncının artması ile de (Şekil 3.36b ve 3.36c) kümeler üzüm salkımına benzer bir durum ortaya çıkarmıştır. Özellikle 125 W gücünde oksidasyon işlemine tabi tutulmuş filmlerde nano kristalin TiO_2 yapılarının daha belirgin hale geldiği gözlemlenmiştir (Şekil 3.36c). Elde edilmiş ince filmlerin 3 boyutlu AFM görüntüleri incelendiğinde ise düşük oksidasyon sürelerinde R_a ortalama pürüzlülük değerinin arttığı, artan oksidasyon sürelerine bağlı olarak ise giderek azaldığı gözlemlenmiştir. Artan oksidasyon sürelerinde metalik titanyum içersine daha fazla oksijenin difüze olması ile mezoporlu yapının giderek azaldığı 2 boyutlu AFM görüntülerinden de anlaşılmaktadır. Böylelikle ortalama pürüzlülük değerlerinde de düşüş gözlemlenmektedir. 75 W, 100 W ve 125 W DC güçlerinde

oksidasyona tabi tutulmuş numunelerin R_a ortalama pürüzlülük değerleri sırasıyla 9,065 nm, 8,756 nm ve 8,176 nm olarak ölçülmüştür.



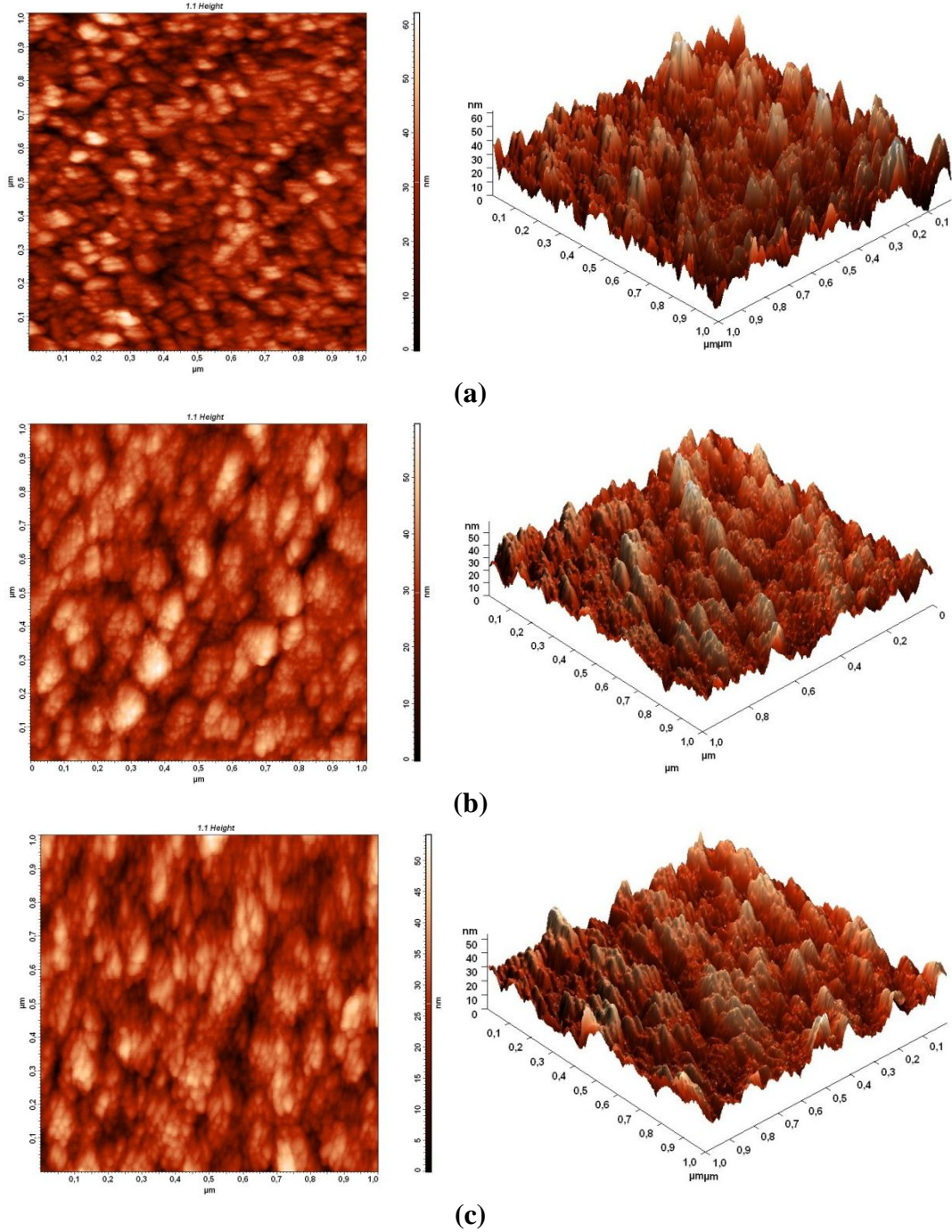
Şekil 3.36. % 12,5 oksijen kısmi basıncında sırası ile a) 75 W, b) 100 W ve c) 125 W DC gücünde plazma oksidasyon işlemine tabi tutulmuş ince filmlerin 2 boyutlu ve 3 boyutlu görüntüleri.

% 25 oksijen kısmi basıncı altında sırası ile 75 W, 100 W ve 125 W DC güçlerinde oksidasyona tabi tutulmuş titanyum ince filmlerinin 2 boyutlu ve 3 boyutlu görüntüleri Şekil 3.37'deki gibidir. Yüzey morfolojisi olarak incelendiğinde % 12,5 oksijen kısmi basıncında üretilmiş numunelere benzer şekilde yapılar elde edilmiştir. Ancak oksijen kısmi basıncının artışı ile tane boyutlarının daha da küçüldüğü R_a ortalama pürüzlülük değerlerinin daha da azaldığı gözlemlenmiştir. 75 W, 100 W ve 125 W DC güçlerinde oksidasyona tabi tutulmuş numunelerin R_a ortalama pürüzlülük değerleri sırasıyla 8,072 nm, 7,956 nm ve 7,776 nm olarak ölçülmüştür.



Şekil 3.37. % 25 Oksijen kısmi basıncında sırası ile a) 75 W, b) 100 W ve c) 125 W DC gücünde plazma oksidasyon işlemine tabi tutulmuş ince filmlerin 2 boyutlu ve 3 boyutlu görüntüleri.

% 50 oksijen kısmi basıncı altında sırası ile 75 W, 100 W ve 125 W DC gücünde oksidasyona tabi tutulmuş titanyum ince filmlerinin 2 boyutlu ve 3 boyutlu görüntüleri Şekil 3.38'deki gibidir.

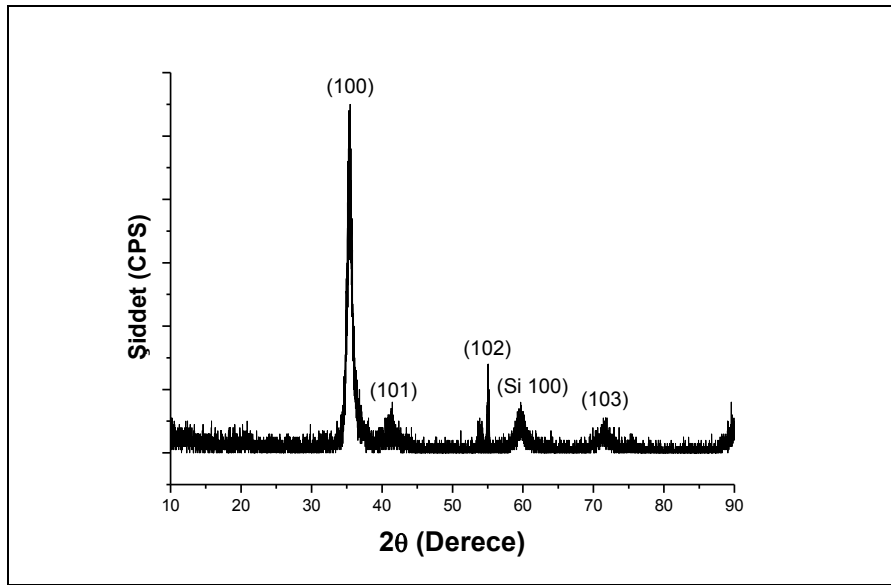


Şekil 3.38. % 50 Oksijen kısmi basıncında sırası ile a) 75 W, b) 100 W ve c) 125 W DC gücünde plazma oksidasyon işlemine tabi tutulmuş ince filmlerin 2 boyutlu ve 3 boyutlu görüntüleri.

Yüzey morfolojisi olarak incelendiğinde % 12,5 ve % 25 oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş numunelere benzer şekilde yapılar elde edilmiştir. Ancak oksijen kısmi basıncının artışı ile tane boyutlarının daha da küçüldüğü R_a ortalama

pürüzlülük değerlerinin daha da azaldığı gözlemlenmiştir. 75 W, 100 W ve 125 W DC gücünde oksidasyona tabi tutulmuş numunelerin R_a ortalama pürüzlülük değerleri sırasıyla 7,406 nm, 7,256 nm ve 7,116 nm olarak ölçülmüştür.

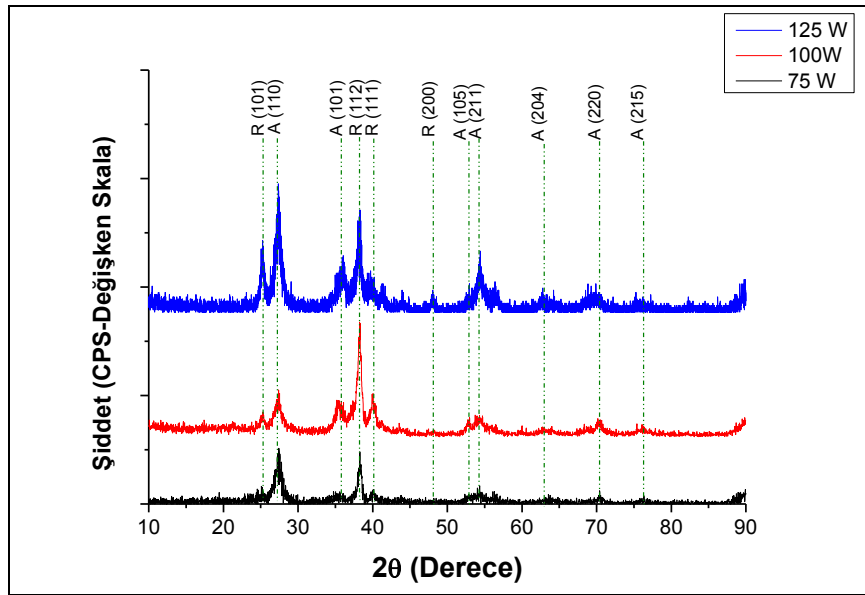
% 99,9999 Saflıktaki metalik titanyumun 1 Pa Ar atmosferinde DC Manyetik Sıçratma yöntemi ile silisyum wafer altlık üzerine biriktirilerek elde edilen titanyum filminin XRD paterni Şekil 3.39'daki gibidir. Klasik saf Ti piklerinin olduğu paternde en baskın düzlem (100) düzlemidir.



Şekil 3.39. DC Manyetik Sıçratma yöntemi ile silisyum wafer altlık üzerine biriktirilmiş saf titanyumun x-ışınları paternleri.

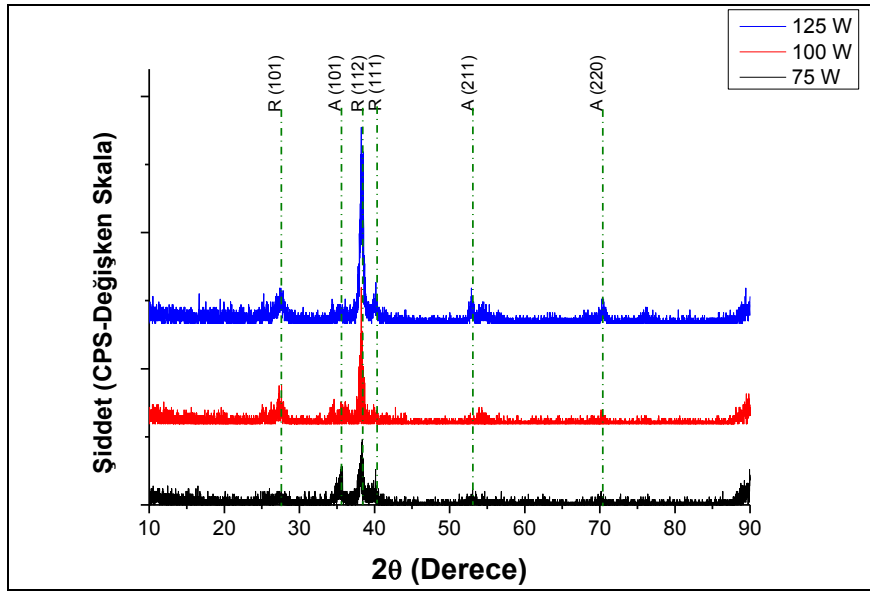
% 12,5 oksijen kısmi basıncında sırası ile 75 W, 100 W ve 125 W DC gücünde oksidasyon işlemine tabi tutulmuş titanyum dioksit ince filmlerinin XRD paternleri Şekil 3.40'da sunulmuştur. Şekilden de anlaşılacağı üzere 75 W DC gücünde gerçekleştirilmiş oksidasyon işlemi sonrasında tercihli yönlenme Anataz kristal yapısında (110) düzleminde ve Rutil kristal yapısında (112) düzleminde iken oksidasyon süresindeki artışlara bağlı olarak tercihli yönlenme Rutil kristal yapısında (101), (112), (111) ve (200) ve Anataz kristal yapısında (110), (101), (105), (211), (204), (220) ve (215) düzlemlerine doğru geçiş göstermiştir. Oksidasyon süresindeki artışların TiO_2 'in çekirdeklenme düzlemlerinde yoğun olarak artışa neden olduğu gözlemlenmiştir.

% 25 oksijen kısmi basıncında sırası ile 75 W, 100 W ve 125 W DC gücünde oksidasyon işlemine tabi tutulmuş titanyum dioksit ince filmlerinin XRD paternleri ise Şekil 3.41'deki gibidir. Artan oksijen kısmi basıncıyla büyüme düzlemlerinde azalma meydana gelmiştir. 15 dk'lık oksidasyon işleminde tercihli yönelme düzlemleri Anataz kristal yapısında (101) düzleminde ve Rutil kristal yapısında (112) ve (111) düzlemlerinde gerçekleşmiştir. Oksidasyon süresinin artması ile büyüme düzlemlerinde artış meydana gelmiş Rutil kristal yapısında (101) düzleminde ve Anataz kristal yapısında (211) ve (220) düzlemlerinde tercihli büyümenin gerçekleşmesine neden olmuştur.

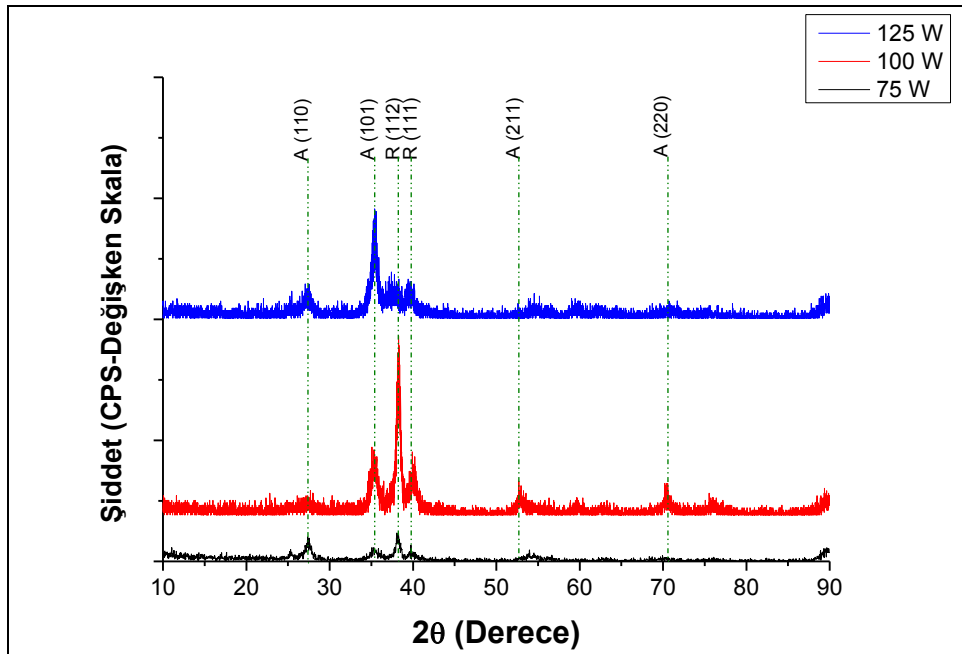


Şekil 3.40. % 12,5 oksijen kısmi basıncında sırası ile 75 W, 100 W ve 125 W DC gücünde plazma oksidasyon işlemine tabi tutulmuş ince filmlerin x-ışınları paternleri.

% 50 oksijen kısmi basıncında sırası ile 75 W, 100 W ve 125 W DC gücünde oksidasyon işlemine tabi tutulmuş titanyum dioksit ince filmlerinin XRD paternleri ise Şekil 3.42'deki gibidir. Artan oksijen kısmi basıncıyla büyüme düzlemlerinde daha da fazla azalma meydana gelmiştir. 75 W güç kullanılarak gerçekleştirilmiş olan oksidasyon işleminde tercihli yönelme düzlemleri anataz kristal yapısında (101), (110) düzlemlerinde ve rutil kristal yapısında (112) ve (111) düzlemlerinde gerçekleşmiştir. Oksidasyon süresinin artması ile büyüme düzlemlerinde nispi oranlarda artış meydana gelmiş anataz kristal yapısında (211) ve (220) düzlemlerinde tercihli büyümenin gerçekleşmesine neden olmuştur.



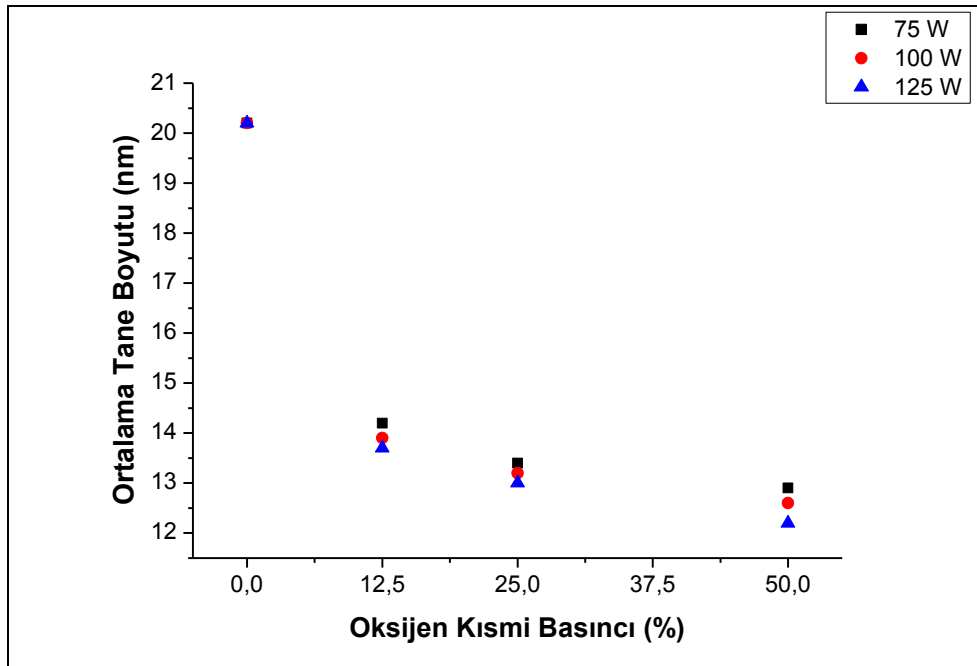
Şekil 3.41. % 25 Oksijen kısmi basıncında sırası ile 75 W, 100 W ve 125 W DC gücünde plazma oksidasyon işlemine tabi tutulmuş ince filmlerin x-ışınları paternleri.



Şekil 3.42. % 50 Oksijen kısmi basıncında sırası ile 75 W, 100 W ve 125 W DC gücünde plazma oksidasyon işlemine tabi tutulmuş ince filmlerin x-ışınları paternleri.

Farklı oksijen kısmi basınçlarında ve oksidasyon sürelerinde üretilmiş olan numunelerin Scherrer formülü ile ortalama tane boyutları hesaplanmış ve Şekil 3.43'de sunulmuştur. Şekilden de görülebileceği gibi artan kaplama basıncına bağlı olarak tane boyutunda düşüşler meydana gelmektedir. Kaplama basıncının artışı büyüme yönlerinde de artışlara neden olmakta ve buna bağlı olarak tane

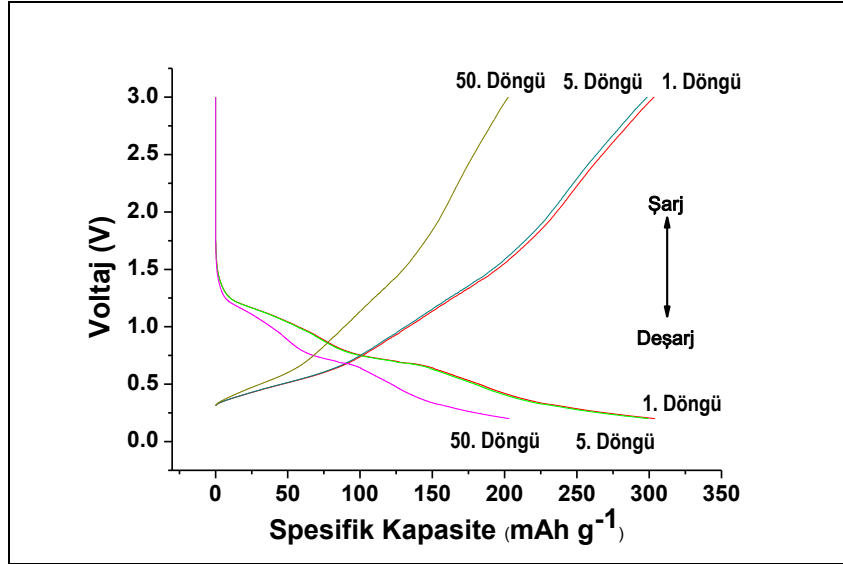
boyutu düşmektedir. Bunun yanı sıra artan oksijen kısmi basıncı ortalama serbest yolu artırmakta ve bu ise elde edilen ince filmlerin tane boyutunun daha düşük olmasına neden olmaktadır. DC Manyetik sıçratma sonrasında elde edilmiş tane boyutu 20,2 nm iken % 12,5 oksijen kısmi basıncında ve sırası ile 75, 100 ve 125 W DC gücünde oksidasyon süreleri sonunda elde edilmiş tane boyutları 14,2 nm, 13,9 nm ve 13,7 nm'dir. % 25 oksijen kısmi basıncında ve sırası ile 75 W, 100 W ve 125 W DC gücünde oksidasyon süreleri sonunda elde edilmiş tane boyutları 13,4 nm, 13,2 nm ve 13 nm olarak hesaplanmıştır. % 50 oksijen kısmi basıncında ve sırası ile 75, 100 ve 125 W DC gücünde oksidasyon süreleri sonunda elde edilmiş tane boyutları ise 12,9 nm, 12,6 nm ve 12,2 nm olarak hesaplanmıştır.



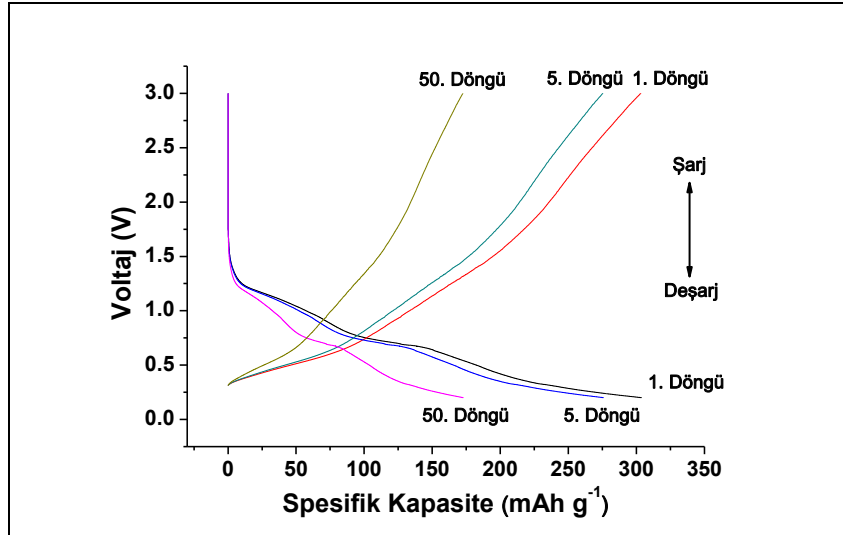
Şekil 3.43. Elde edilen TiO₂ ince filmlerinin oksijen kısmi basıncına bağlı olarak ortalama tane boyutunda gözlemlenen değişimler.

Anataz ve rutil formundaki titanyum dioksitin lityum ile tersinir reaksiyonları aşağıdaki eşitliğe bağlı olarak gerçekleşmektedir.

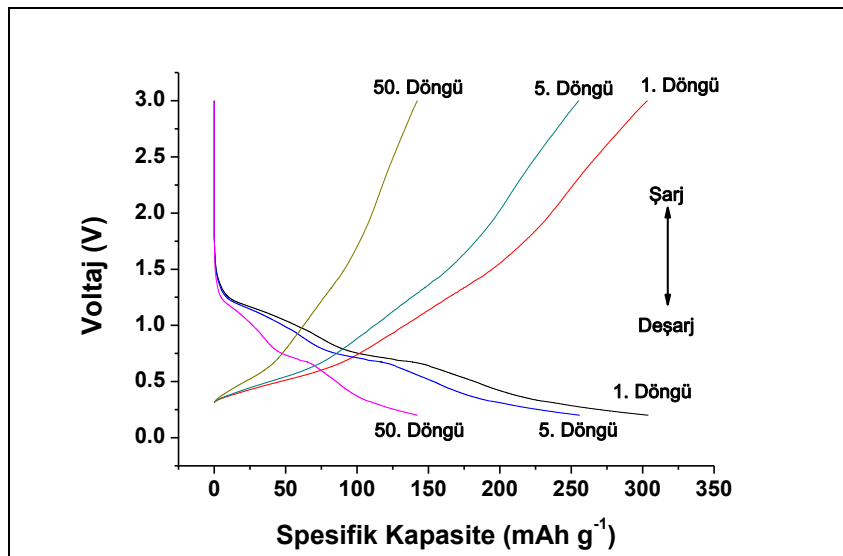




(a)



(b)



(c)

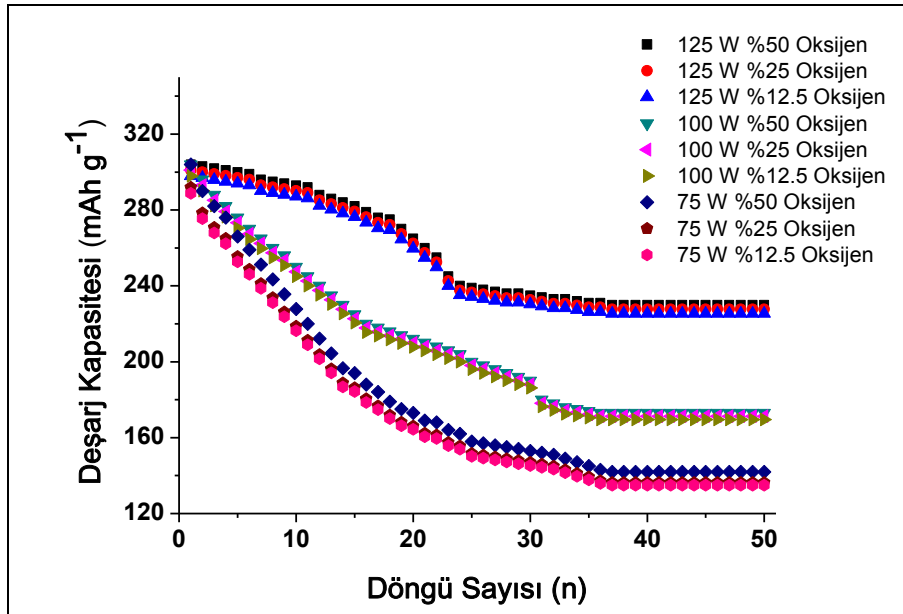
Şekil 3.44. % 50 Oksijen kısmi basıncı altında sırası ile a) 125 W, b) 100 W ve c) %75 W DC gücü kullanılarak oksidasyona tabi tutulmuş TiO_2 ince filmlerin spesifik kapasite-voltaj eğrileri.

Elde edilen ince filmlerin galvanostatik şarj ve deşarj işlemleri 33,5 mA'lık akım kullanılarak 0,02 V ile 3,0 V'luk potansiyel aralığında gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 3.44(a), (b) ve (c)'de verilmiştir.

Şekillerden de anlaşılacağı üzere artan oksidasyon gücüne bağlı olarak aktif Li iyonlarının sayısında meydana gelen düşüşlerde azalmalar meydana gelmiştir. 50 çevrim sonunda elde edilen minimum Li iyonlarının sayısı 75 W ve 100 W için sırası ile 0,27 ve 0,30 olarak elde edilmiştir. Dönüştürülen lityum iyonlarının sayısındaki azalmalar tetragonal kristal yapısındaki TiO_2 'nin ortorombik $\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_2$ 'ye dönüşmesinden kaynaklanmaktadır. Böyle bir faz dönüşümü ise yapıda % 3-4'lük hacimsel genişlemeye neden olmaktadır [134,135]. Meydana gelen bir hacimsel genişleme ise kristal yapıya lokal olarak hasar vermektedir ve uzun çevrimler sonrasında dönüştürülen lityum iyonları sayısında ise azalmalara neden olmaktadır [136]. Şekil 3.44(c)'de ise azalan tane boyutuna bağlı olarak en yüksek aktif Li iyonları elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlardan küçülen tane boyutunun Li ile bileşik yapma sonucu elektrot malzemesine daha az zarar verdiği anlaşılmaktadır [137].

Şekil 3.45 ise farklı oksijen kısmi basınçları altında ve sırası ile 75 W, 100 W ve 125 W DC gücü ile oksitlenmiş ince filmlerin 0,02-3,0 V aralığında testlerinden elde edilmiş döngü performanslarını göstermektedir. Şekilden de anlaşılacağı üzere % 50 oksijen kısmi basıncı altında 75 W, 100 W ve 125 W DC güçlerinde oksitlenmiş ince filmlerin 50 döngü sonundaki kapasite kayıpları sırası ile % 44, % 40 ve % 25 olarak elde edilmiştir. 27. döngü sonunda kapasite kaybı tüm örneklerde kararlı hale gelmiş ve sonrasında herhangi bir kaybın meydana geldiği gözlemlenmemiştir.

75 W ve 100 W DC güçlerinde oksitlenmiş ince filmlerde meydana gelen yüksek kapasite kaybı anot malzemesinin Li ile bileşik yapma sonrası meydana gelen hacimsel genişlemenin kristal yapıya zarar vermesi ve deşarj sırasında lityum iyonlarının katoda geri dönememesi ile açıklanabilir. 125 W DC gücü ile oksitlenmiş üretilmiş ince filmlerde ise daha yüksek kapasite değerlerinin elde edilmesi ise tane boyutunun daha da küçülmesi ve buna bağlı olarak daha geniş bir yüzey alanının elde edilmesi ile açıklanabilir [137].



Şekil 3.45. Değişen oksijen kısmi basınçları ve oksidasyon güçleri altında oksidasyona tabi tutulmuş TiO_2 ince filmlerin 50 döngü sonundaki spesifik enerji değişim eğrileri.

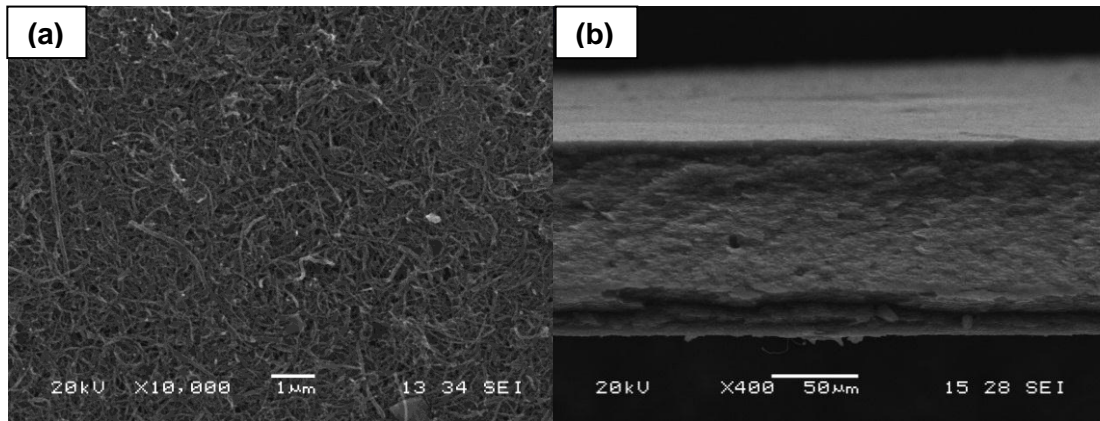
3.3.2. TiO_2 Esaslı KNT Takviyeli Anot Elektrotlar

TiO_2 esaslı nanokompozit anot elektrotları ağırlıklı olarak karbon yüzeyinde TiO_2 nanokristaller içermektedir. Bu tür piller göz önüne alındığında Li iyonları şarj ve deşarj işlemlerinde anot ve katot arasında çok daha hızlı bir şekilde hareket edebilmektedirler. Nanokristal formunda elektrotlar üretmenin diğer önemli bir avantajı da yüksek güç gerektiren uygulamalarda teorik kapasitelere yakın değerler elde edilebilmektir. TiO_2 esaslı anot elektrotlarındaki temel problem titanyum dioksitin çok düşük elektronik değerlere sahip olmasıdır. Kağıt benzeri serbest KNT filmleri enerji depolama da olmak üzere birçok uygulamada başarılı bir şekilde kullanılmıştır [138-140]. KNT esaslı kağıtların üretimi günümüzde tek çeperli [141,142], çift çeperli [143] ve çok çeperli [144] karbon nanotüplerden farklı yöntemlerle başarılı bir şekilde üretilebilmektedir. KNT kağıtların elektriksel iletkenliği, çekme mukavemeti ve yüzey alanı gibi özellikleri yapımlarında kullanılan KNT'lerin boyu, çeper sayısı ve çapları gibi özellikleri ile belirlenebilir. Mevcut proje kapsamında vakum filtrasyon yöntemi ile üretilmiş olan KNT kağıtların yüzeyleri TiO_2 ince filmler ile kaplanmıştır. Nano yapılı TiO_2 ince filmler iki basamaklı bir üretim yöntemi ile üretilmiş ve üretim parametrelerinin pil performanslarına etkisi incelenmiştir. İlk basamakta Ti ince filmler DC manyetik sıçratma ile üretilmiş ve sonrasında DC plazma oksidasyon

yöntemi ile Ti filmler oksidasyona maruz bırakılmışlardır. Oksidasyon gücünün ince film oluşumuna ve elektrokimyasal proseslere etkileri detaylı bir şekilde araştırılmıştır.

Kaplamalar Genertec Technol Science Co. Ltd. MT 200 model Çok Fonksiyonlu Kaplama Cihazı ile yapılmıştır. Metalik olarak kaplanacak titanyum için kaynak malzemesi olarak % 99,999 saflıkta metalik titanyum (Ti) kullanılmıştır. Sistem öncelikle mekanik pompa ardından ise moleküler pompa ile 10^{-3} Pa vakuma kadar indirilmiş ve takiben % 99,999 saflıkta Ar sisteme verilerek çalışılması düşünülen basınçlar elde edilmiştir. Titanyum ince filmler 0,5 Pa kaplama basıncı altında saf argon kullanılarak 5 dk süre ile gerçekleştirilmiştir. Titanyum ince filmlerin plazma oksidasyon işlemleri ile 1 Pa kaplama basıncı altında % 50 oksijen kısmi basınçlarında sırası ile 75 W, 100 W ve 125 W DC gücü kullanılarak oksidasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir.

% 99.999 saflıktaki metalik Ti hedef malzemesinden reaktif DC Manyetik Sıçratma yöntemi ile KNT kağıt altlıklar üzerine biriktirilmiş ve yüzey-kesit resimleri Şekil 3.46'da sunulmuştur.

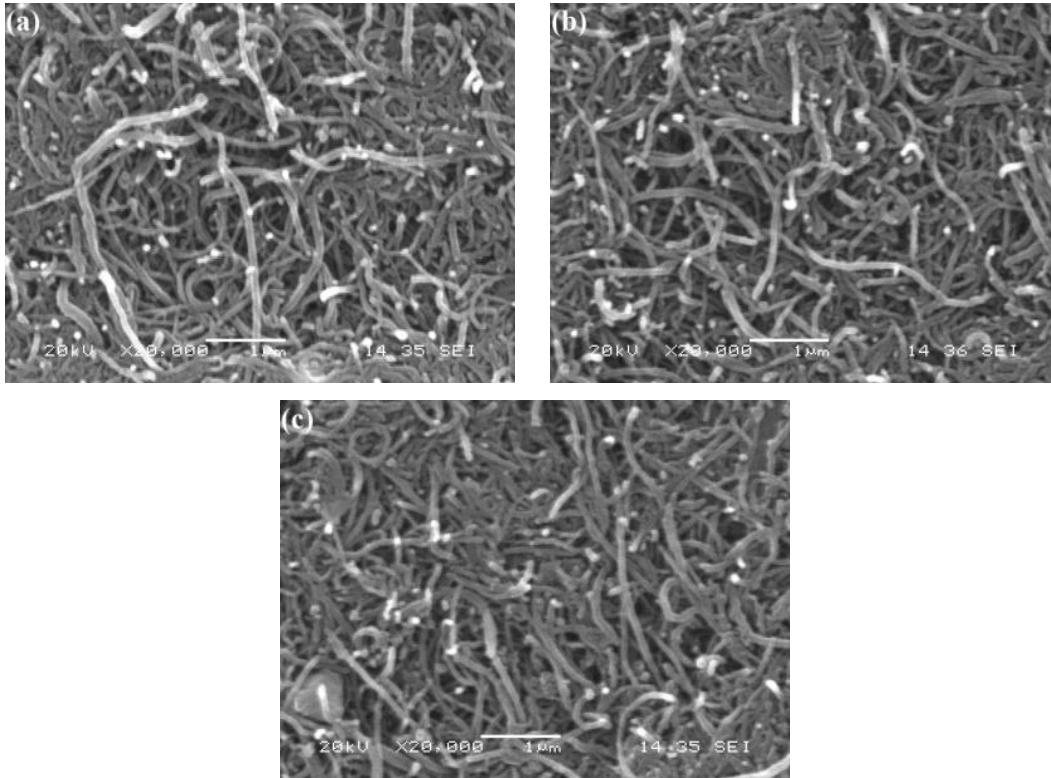


Şekil 3.46. Vakum infiltrasyon yöntemi ile üretilmiş KNT kağıt altlıkların a) yüzey b) kesit görüntüleri.

Vakum infiltrasyon yöntemi ile üretilmiş KNT kağıtlarının yüzey SEM görüntüleri Şekil 3.46(a)'daki gibidir. Şekilden de anlaşılacağı üzere oldukça düzgün, çatlak içermeyen ve yapısal bir bütünlük arz eden mikroyapı elde edilmiştir. Mikroyapıdan da anlaşılacağı üzere KNT'lerin rastgele şekillerde

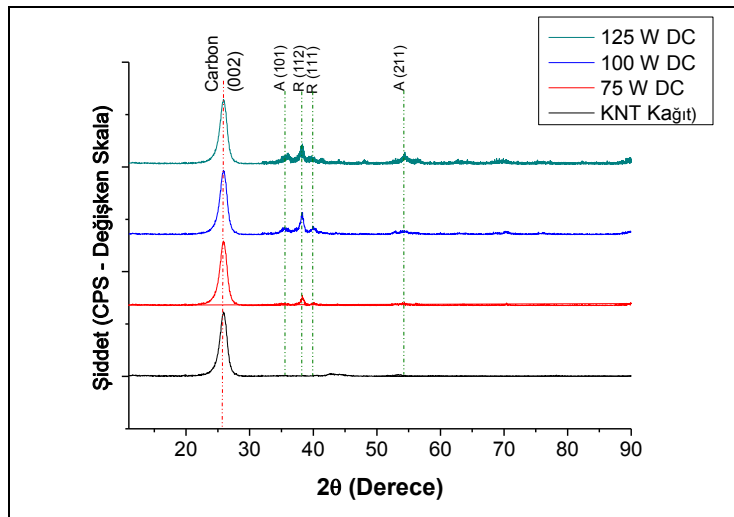
birbirleri ile bağlanması sonucu yüksek oranda porozite içeren bir yapı şekli elde edilmiştir. Elde edilmiş KNT kağıtlarının kesit görüntüleri ise Şekil 3.46(b)'de sunulmuştur. Yaklaşık olarak 100 µm kalınlığında elde edilmiş KNT kağıtlarının morfolojinin oldukça yoğun bir şekilde oluşmasına yardımcı olmuştur.

DC manyetik sıçratma yöntemi 5 dk süre ile kaplanmış olan KNT kağıtlarının yüzey görüntüleri ise Şekil 3.47'de sunulmuştur. Şekillerden de anlaşılacağı üzere kaplanmış olan KNT kağıtlarındaki KNT'lerin hacimlerinde yüksek oranda artışların olduğu gözlemlenmiştir. DC manyetik sıçratma yöntemi ile KNT'lerin yüzeylerinin TiO_2 ile sarıldığı ve mikron yada nano seviyede herhangi çekirdeklenmiş TiO_2 partikülü ile karşılaşılmamıştır. TiO_2 ile kaplanmış KNT'lerin 3 boyutlu bir yapı oluşturduğu görüntülerden ayrıca anlaşılmaktadır. 125 W DC gücü kullanılarak biriktirilmiş olan ince filmlerin artan iyonizasyon gücüne bağlı olarak çok daha yoğun bir mikroyapıya sahip olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 3.47. Sırası ile a) 75 W, b) 100 W ve c) 125 W DC gücü ile kaplanmış olan TiO_2 -KNT nanokompozit yapıların SEM görüntüleri.

Üretilmiş olan KNT kağıtların ve TiO_2 ince filmlerinin x-ışınları paternleri Şekil 3.48'deki gibidir. Şekillerden de anlaşılacağı üzere elde edilmiş pikler sırası ile karbon (JCPDS 026-1080), titanyum dioksite (anataz) (JCPDS 21-1272) ve rutil (JCPDS 21-1276) ait oldukları belirlenmiştir. RF gücünün artışı ile rutil fazına ait olan (112) düzleminin şiddeti belirgin oranda artış göstermiştir. Artan DC gücünün biriken atomların hareketliliğini daha da artırmış ve kristalin kalitesini artırmıştır. DC gücünün artışının sağladığı diğer önemli gelişme ise elde edilmiş ince filmlerin özellikle (112) düzleminde çekirdeklenmesi ve buna bağlı olarak (112) düzleminde tercihli yönlenmeyi teşvik etmesi olmuştur.



Şekil 3.48. Sırası ile a) 75 W, b) 100 W ve c) 125 W DC gücü ile kaplanmış olan TiO_2 -KNT nanokompozit yapıların x-ışınları paterni.

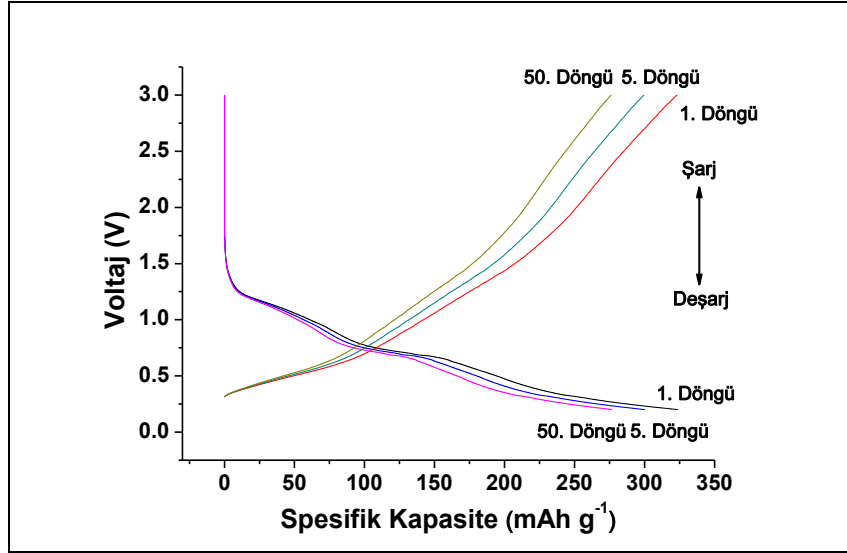
TiO_2 ince filmlerin ortalama tane boyutları Scherrer formülü kullanılarak hesaplanmıştır. Artan RF gücünün hedef malzemedeki koparılan atomların kinetik enerjisini ve sayısını artırması KNT kağıtlarının üzerinde biriktirilmiş olan TiO_2 ince filmdeki tane boyutlarında artışlara neden olmuştur. Sırası ile 75 W, 100 W ve 125 W DC gücü kullanılarak üretilmiş olan ince filmlerin tane boyutları 3,23 nm 9,25 nm ve 14,4 nm olarak hesaplanmıştır.

Mikroskopik seviyede Ti filminin oksidasyonu göz önüne alındığında oksidasyon işlemi ilk olarak her bir Ti tanesinin yüzeyinde ve tane sınırında başlamaktadır [144]. Yeterli miktarda oksijenin tane içerisine difüze olması ile Ti tanesi TiO_2 kristaline dönüşmektedir. Buna bağlı olarak, Ti tanelerinin TiO_2 kristali için

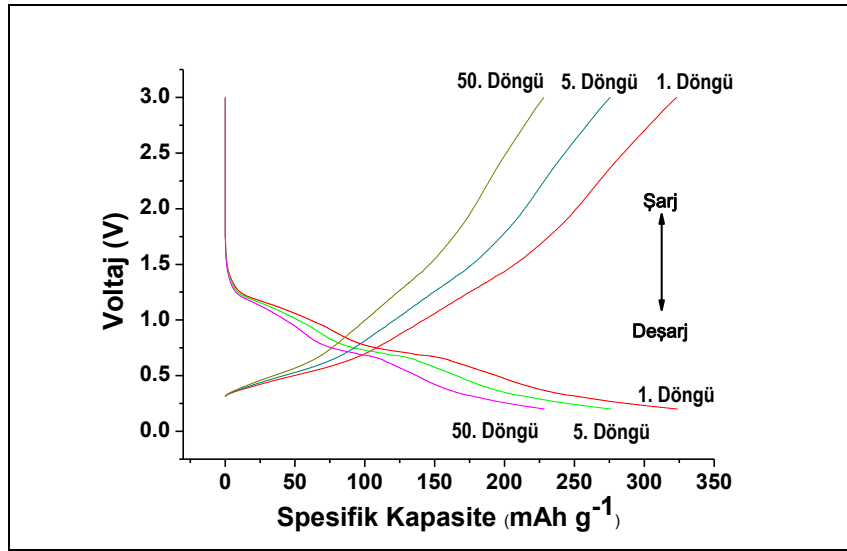
çekirdekçik olarak görev yaptığı kabul edilebilir. Bunun yanı sıra TiO_2 bileşiğinin molar hacminin Ti'dan çok yüksek olduğu bilinmelidir. Böylelikle Ti tanelerinin oksidasyonu boyunca sürekli olarak filmde iç gerilmeler meydana gelecektir. Bunun yanı sıra rutil fazındaki TiO_2 bileşiğinin anataz ile karşılaştırıldığında termodinamik olarak çok daha kararlı olduğu bilinmektedir [144]. Ayrıca, TiO_2 bileşiğinin elde edilmesinde oksidasyon atmosferinin de çok önemli olduğu bilinen bir gerçektir [145].

Üretilmiş olan KNT takviyeli anot elektrotlarının pil testleri 25 mAdm^{-2} (1C)'lik akım kullanılarak 1-2,5 V aralığında gerçekleştirilmiş ve Şekil 3.49'da sunulmuştur. Her üç şart altında da oksidasyona maruz bırakılmış anot elektrotunda teorik 0,98 Li iyonuna denk gelen 324 mAhg^{-1} 'lık bir kapasite değeri elde edilmiştir. Teorik kapasiteye yakın kapasite değerlerinin elde edilmesi ağırlıklı olarak nano yapıları anot elektrotlarında gözlemlenir. İlk deşarj işleminde çok yüksek oranda Li iyonlarının aktif olmasının temel nedeni anot elektrotunun kristalin boyutunun düşük ve yüzey alanının yüksek olması ile ilgilidir [146,147].

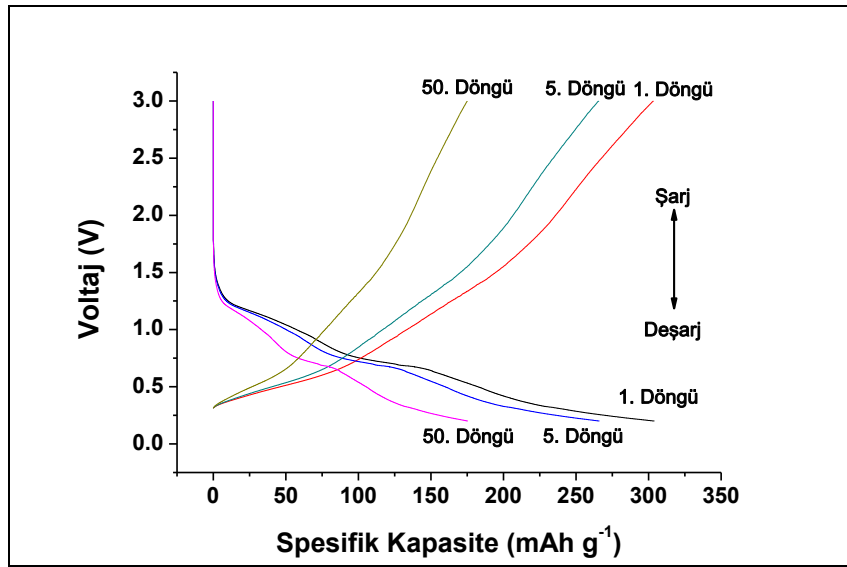
En iyi pil testi sonuçları 75 W DC gücü kullanılarak oksitlenmiş anot elektrotlarında elde edilmiştir. Eğrilerden de görülebileceği gibi 50 döngü sonunda 275 mAhg^{-1} 'lık bir kapasite değeri elde edilmiştir. 100 W DC ve 125 W DC oksidasyon gücü kullanılarak oksidasyona maruz bırakılmış ince filmlerin 50 döngü sonunda sırası ile 228 mAhg^{-1} ve 185 mAhg^{-1} 'lık kapasite değerleri elde edilmiştir. 50 döngü sonunda kapasitede meydana gelen düşüşler tetragonal TiO_2 bileşiğinin ortorombik $\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_2$ bileşiğine dönüşümünden meydana gelmektedir [148,149]. Benzeri bir dönüşüm lityum alaşımlaması sonrasında kafes yapısında meydana gelen % 3-4'lük hacimsel genleşmelerden meydana gelmektedir. Şekil 3.49 (c)'den de görülebileceği gibi elektrot malzemesinde artan tane boyutuna bağlı olarak kapasitede düşüşlerin meydana geldiği gözlemlenmektedir. Kristalin boyutu düşük olan malzemelerde artan yüzey alanına bağlı olarak elektrokimyasal özelliklerde artışlar gözlemlenmektedir.



(a)



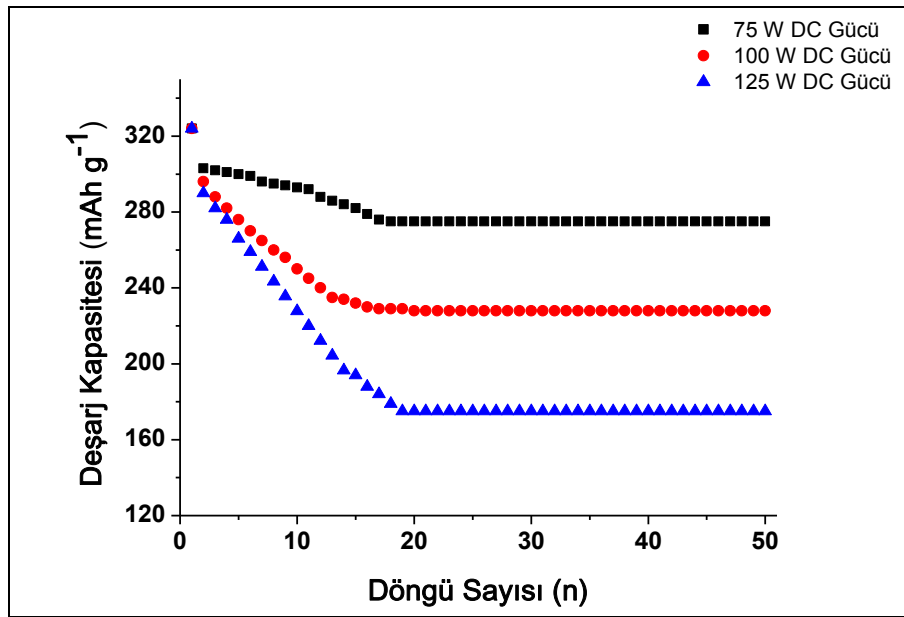
(b)



(c)

Şekil 3.49. % 50 oksijen kısmi basıncı altında sırası ile a) 75 W, b) 100 W ve c) 125 W DC gücü kullanılarak oksidasyona tabi tutulmuş TiO_2 ince filmlerin spesifik kapasite-voltaj eğrileri

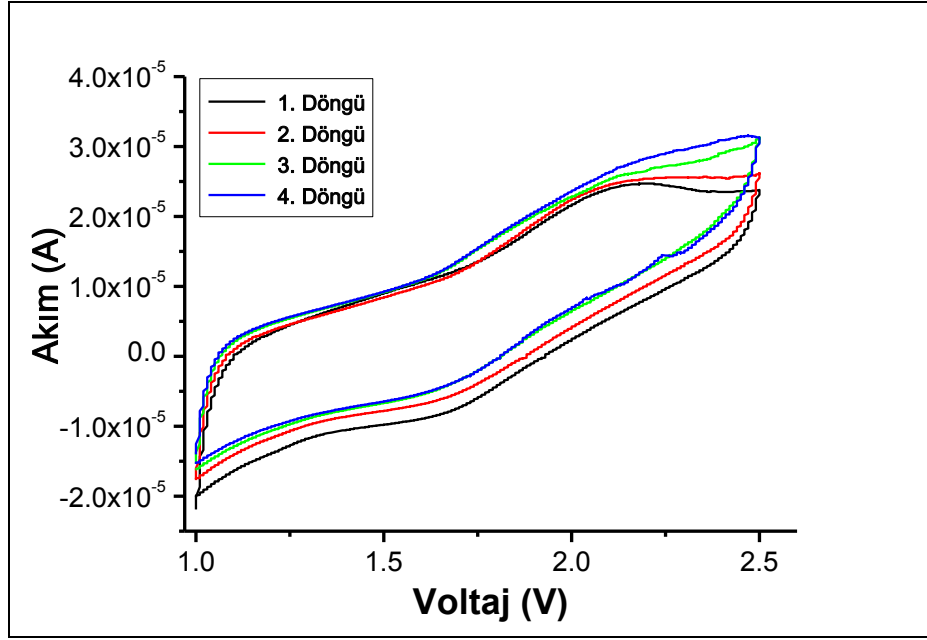
Şekil 3.50’de ise KNT/TiO₂ nanokompozit anot elektrotlarının pil performansı değerleri görülmektedir. 75 W, 100 W ve 125 W DC gücü kullanılarak oksidasyona tabi tutulmuş ince filmlerin kapasite değerleri sırası ile % 15, % 29 ve % 42 olarak hesaplanmıştır. Kapasite düşüşü ise yaklaşık olarak 25 döngüden sonra kararlı hale gelmiş ve sonrasında ise herhangi bir kayda değer kapasite düşüşü gözlemlenmemiştir. 75 W DC gücü kullanılarak oksitlenmiş filmlerin daha kararlı bir performans sergilemenin temel nedeni yüzey alanının artırılması ve TiO₂ yapısı ile KNT kağıt arasındaki adhezyonun çok daha güçlü olmasından ileri gelmektedir.



Şekil 3.50. % 50 oksijen kısmi basıncı altında sırası ile a) 75 W, b) 100 W ve c) 125 W DC gücü kullanılarak oksidasyona tabi tutulmuş TiO₂ ince filmlerin 50 döngü sonundaki spesifik enerji değişim eğrileri.

Şekil 3.51’de ise üretilmiş olan nanokompozit anot elektrotlarının 1 ile 2,5 V arasında çekilmiş olan CV eğrileri gösterilmektedir. 1-2,5 V arasında tarama işlemi 0,1 mVs⁻¹ hızında gerçekleştirilmiştir. Şekilden de görülebileceği gibi bir çift katodik ve anodik pik görülmektedir. Katodik (alaşım) ve anodik (dealaşım) pikler sırası ile 1,69 V ve 2,04 V aralığında görülmektedir. Katodik ve anodik piklerin alanlarının birebir aynı olmaları şarj ve deşarj işlemlerinin aynı seviyelerde ortaya çıktığını göstermektedir. Bu ise lityum alışım ve dealışım işlemlerinin yüksek oranda tersinir olduğunu ve tüm

potansiyel tarama boyunca redoks sisteminin yüksek kararlılığa sahip olduğunu işaret etmektedir.



Şekil 3.51. 75 W DC gücü kullanılarak % 50 oksijen kısmi basıncı altında üretilmiş ince filmlerin CV eğrileri.

3.4. RF Manyetik Sıçratma Yöntemi ile Üretilmiş SnO_2 ve SnO_2/KNT Nanokompozit Elektrotlar

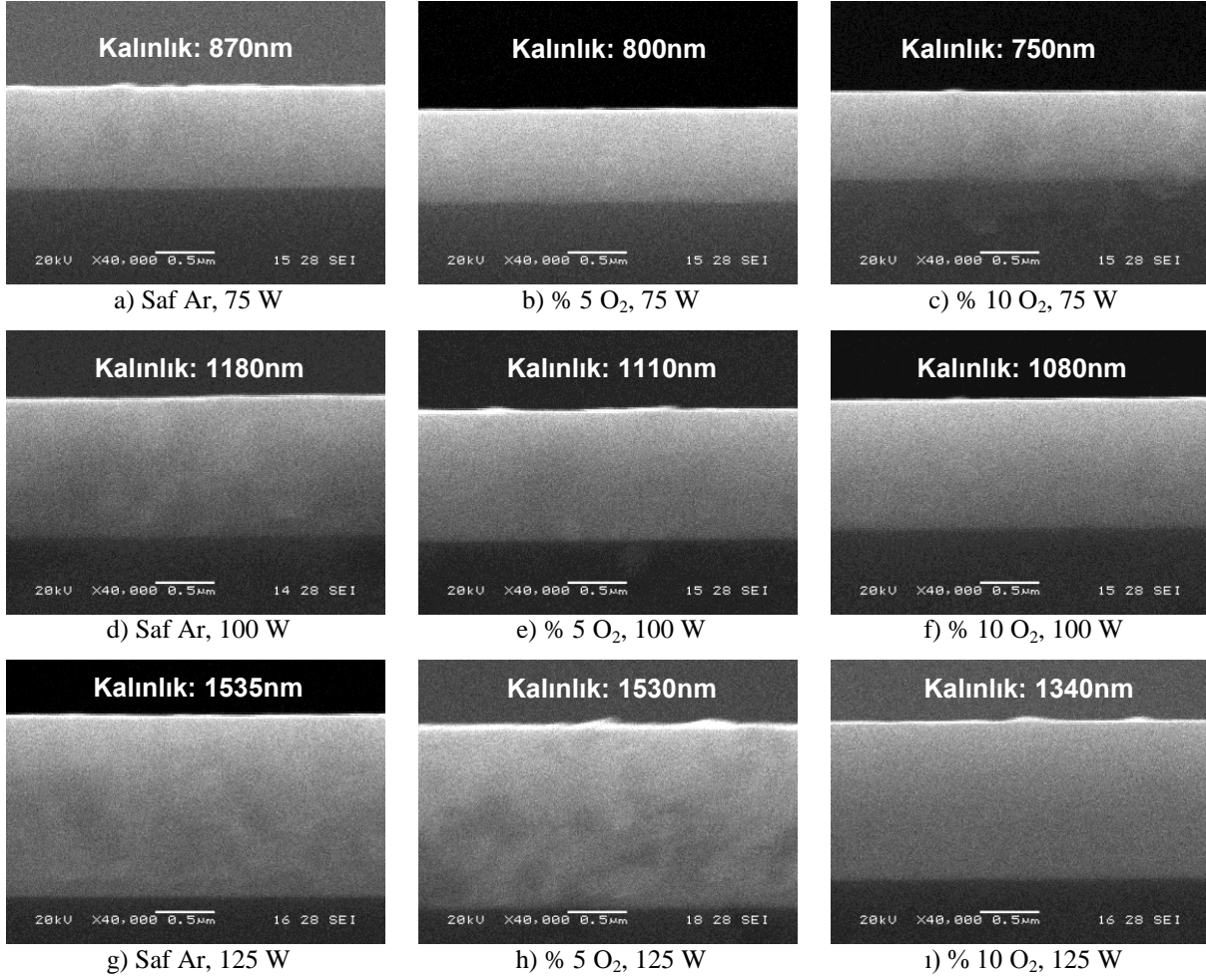
3.4.1. SnO_2 Esaslı Anot Elektrotlar

Bu çalışmada SnO_2 kaplamalar silisyum wafer, 20x20x2 mm ebatlarındaki cam altlık ve 16 mm çapındaki Cr kaplı paslanmaz çelik altlıklar üzerine 75 W, 100 W ve 125 W RF gücü kullanılarak saf argon ile % 5 ve % 10 oksijen kısmi basınçları altında gerçekleştirilmiştir. Plazma oluşumunda yüksek saflıktaki 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 SnO_2 (% 99,9) kullanılmıştır. Kaplama parametreleri ile ilgili detaylı bilgi Tablo 3.2’de verilmiştir.

Tablo 3.2. Farklı parametrelerde üretilmiş olan SnO₂ ince film kaplamalar.

Parametreler	Koşullar (Değer)
Hedef Malzeme	SnO ₂ (% 99,9)
Altlık	Cam, silisyum wafer, Cr kaplı paslanmaz çelik
Altlık sıcaklığı	Oda sıcaklığı
Hedef-Altlık arası mesafe	13,5 cm
RF Gücü	75, 100 ve 125 W
Çalışma Basıncı	1 Pa
Oksijen Kısmi Basıncı (%) [(P _{O₂} /P _{Ar} +P _{O₂}).100]	Saf Ar, 5 ve 10
Süre	60 dk

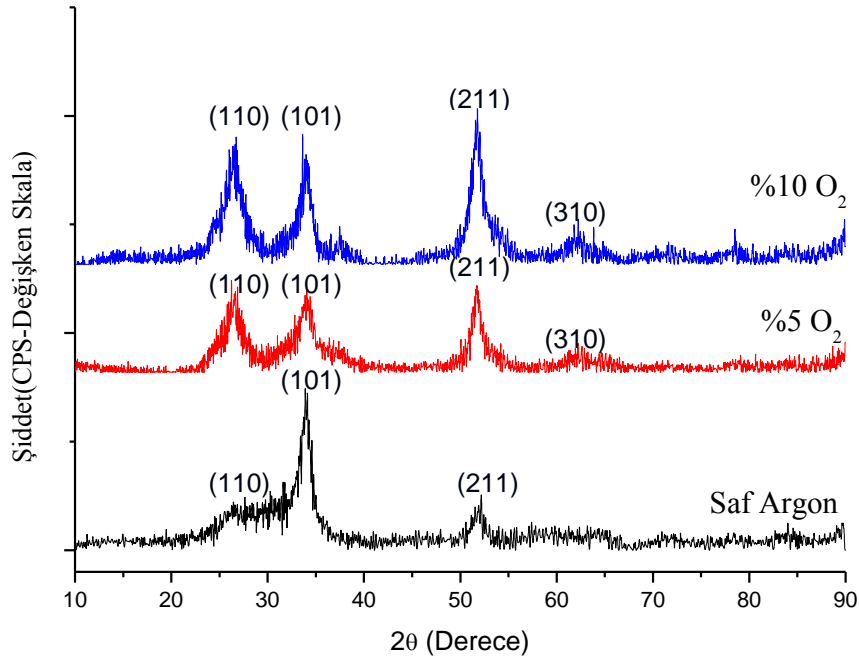
Şekilde 3.52’de farklı parametrelerde kaplanmış SnO₂ ince film kaplamaların kesitlerinden alınan SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 3.52 den de görüldüğü gibi artan RF gücüne bağlı olarak biriktirme hızı artarken, tersine oksijen kısmi basıncının artmasıyla biriktirme hızı azalmaktadır. Sabit basınçta 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 [150]. 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 da azalır [151]. Ayrıca hedef malzemenin oksijen atomları ile zehirlenmesi, oksijen iyonlarının Ar⁺ iyonları ile karşılaştırıldığında daha düşük kütleye sahip olmasından dolayı hedef malzemedeki sıçratmada daha az etkili olması ve büyüyen film yüzeyine negatif iyonların çarpması artan oksijen kısmi basıncı ile biriktirme hızının azalmasına sebep olur [152]. Suzuki ve Mizuhashi biriktirme hızındaki azalmanın oksijen iyonlarının geniş polarizasyonundan ve daha düşük sıçratma veriminden kaynaklandığını belirtmiştir [153]. Kılıç ve Zunger biriktirme esnasında iyonize olan gaz plazması ile koparılan kalay ve oksijen partiküllerinin çarpışmasından dolayı biriktirme hızının azaldığını belirtmişlerdir [154]. 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, bu da biriktirme hızında azalma ile sonuçlanır [155].



Şekil 3.52. Farklı parametrelerde kaplanmış SnO₂ ince film kaplama kesitlerin SEM görüntüsü.

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 3.53 - 3.55’de verilmiştir. Şekillerden elde edilen paternler JCPDS – 01-077-0447 kart numarasına göre “cassiterite” formunda kalay oksittir.

75 W RF gücü ve farklı oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan SnO₂ ince film kaplamaların XRD paternleri Şekil 3.53’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 iki pik (110) ve (310) düzlemlerinde gözlenmiştir. Artan oksijen kısmi basıncı ile (110), (211) ve (310) düzlemlerindeki piklerin şiddetleri ve keskinliği artmıştır.



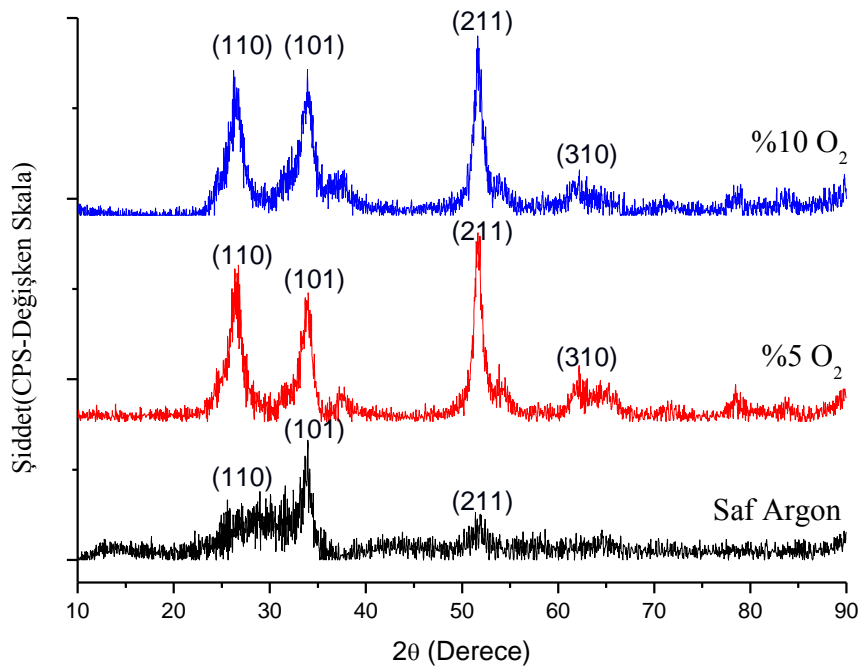
Şekil 3.53. 75 W RF gücü ve değişen oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan SnO₂ ince filmlerin XRD paternleri.

Tercihli yönelmenin 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 3.3'de sunulmuştur. 75 W RF gücünde üretilmiş olan SnO₂ ince film kaplamaların özellikle (101), (211) ve (310) düzlemlerinde şiddetli olarak tercihli yönlendiği görülmektedir.

Tablo 3.3. 75 W RF gücü ile üretilmiş olan SnO₂ ince film kaplamaların tekstür katsayıları.

hkl	Standart	Tekstür Katsayıları (%) $(P_{O_2}/P_{Ar}+P_{O_2}) \times 100$		
		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

100 W RF gücü ve farklı oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan SnO₂ ince film kaplamaların XRD paternleri Şekil 3.54’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 iki pik (110) ve (310) düzlemlerinde gözlenmiştir. Artan oksijen kısmi basıncı ile (110), (211) ve (310) düzlemlerindeki piklerin şiddetleri ve keskinliği artmıştır.



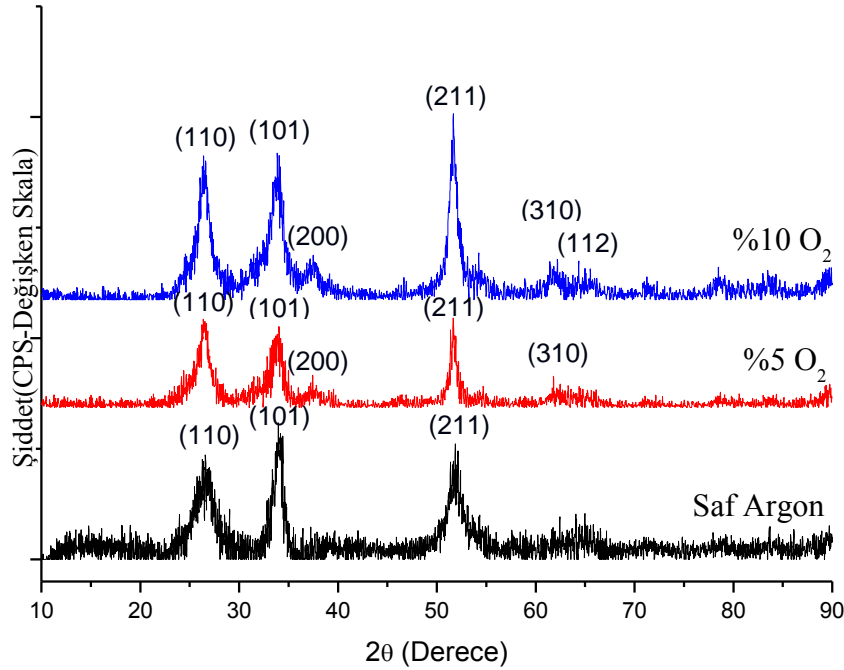
Şekil 3.54. 100 W RF gücü ve değişen oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan SnO₂ ince filmlerin XRD paternleri.

100 W RF gücü ve farklı oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan SnO₂ ince film kaplamaların XRD paternlerine uygulanan Harris analizi Tablo 3.4’de sunulmuştur. Tablodaki değerlerden de görüldüğü gibi 100 W RF gücünde üretilmiş olan SnO₂ ince film kaplamaların özellikle (101), (211) ve (310) düzlemlerinde şiddetli olarak tercihli yönlendiği görülmektedir.

Tablo 3.4. 100W RF gücü ile üretilmiş olan SnO₂ ince film kaplamaların tekstür katsayıları

hkl	Standart	Tekstür Katsayıları (%) ($P_{O_2}/P_{Ar}+P_{O_2}$).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

125 W RF gücü ve farklı oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan SnO₂ ince film kaplamaların XRD paternleri Şekil 3.55’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 yönlenme meydana gelmiştir.

Şekil 3.55. 125 W RF gücü ve değişen oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan SnO₂ ince filmlerin XRD paternleri.

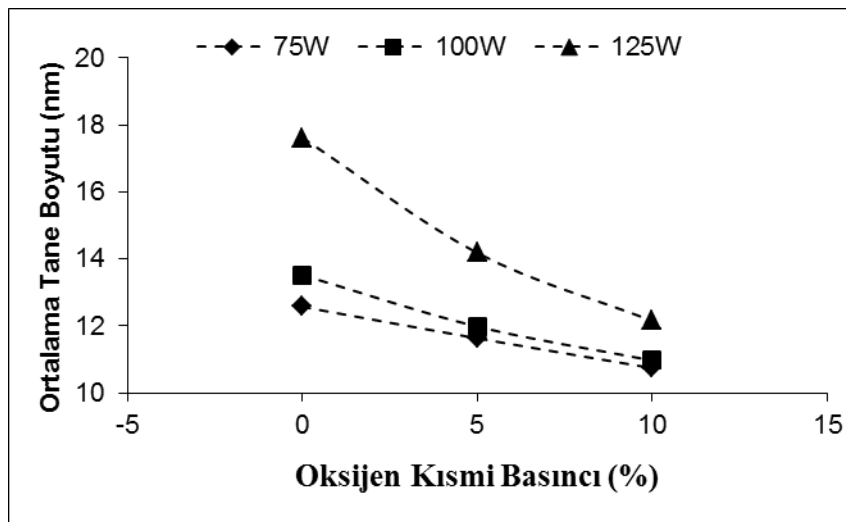
Tablo 3.5’de görüldüğü gibi 125 W RF gücü ve saf argon kullanılarak yapılan SnO₂ ince film kaplama özellikle (101) ve (211) düzlemlerinde şiddetli olarak tercihli yönlenme göstermiştir. 125W RF gücünde ve % 5-10 oksijen kısmi

basınçlarında üretilmiş olan SnO₂ ince film kaplamaların özellikle (211) ve (310) düzlemlerinde şiddetli olarak tercihli yönlendiği görülmektedir.

Tablo 3.5. 125 W RF gücü ile üretilmiş olan SnO₂ ince film kaplamaların tekstür katsayıları.

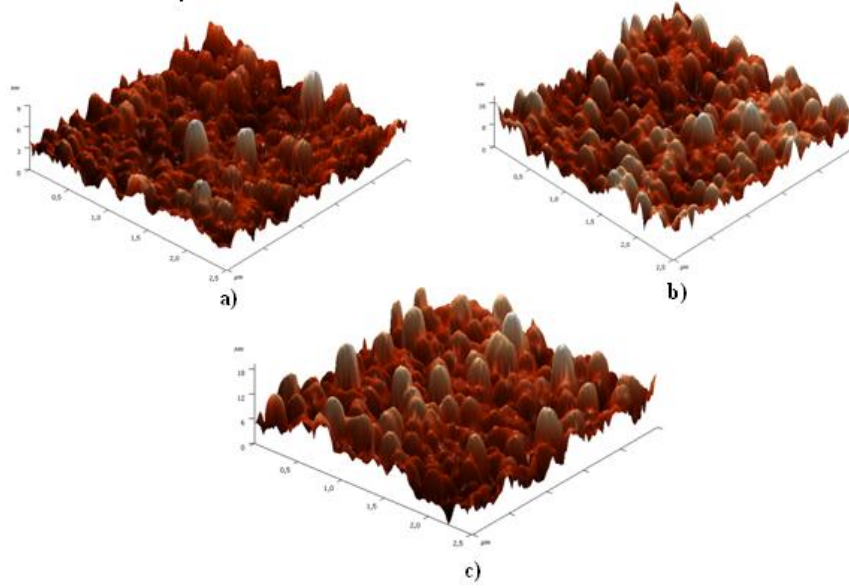
hkl	Standart	Tekstür Katsayıları (%) $(P_{O_2}/P_{Ar}+P_{O_2}) \times 100$		
		Saf Ar	% 5	% 10
110	100	0,7742	0,55156	0,57524
101	75	1,2832	0,6404	0,9069
200	21	0,6238	0,4633	0,65704
211	57	1,2372	1,20204	1,70471
310	11	-	2,1427	1,48403
112	12	-	-	0,67208

Şekil 3.56’de farklı RF gücünün ve oksijen kısmi basıncının SnO₂ ince filmlerin ortalama tane boyutuna etkisi gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi artan RF gücüne bağlı olarak ortalama tane boyutu artmakta iken artan oksijen kısmi basıncına bağlı olarak ortalama tane boyutu azalmaktadır. RF gücünün artması Ar iyonlarının enerjisinde bir artmaya sebep olur ve bu da sıçratılan partiküllerin yüzey mobilitesinde bir artışa yol açar ve tane boyutu daha büyük olur [156,157]. Artan oksijen kısmi basıncı ile sıçratılan partiküllerin veya atomların kinetik enerjisi azalır ve bu durum daha ince tanelerin oluşmasına sebep olur [158].



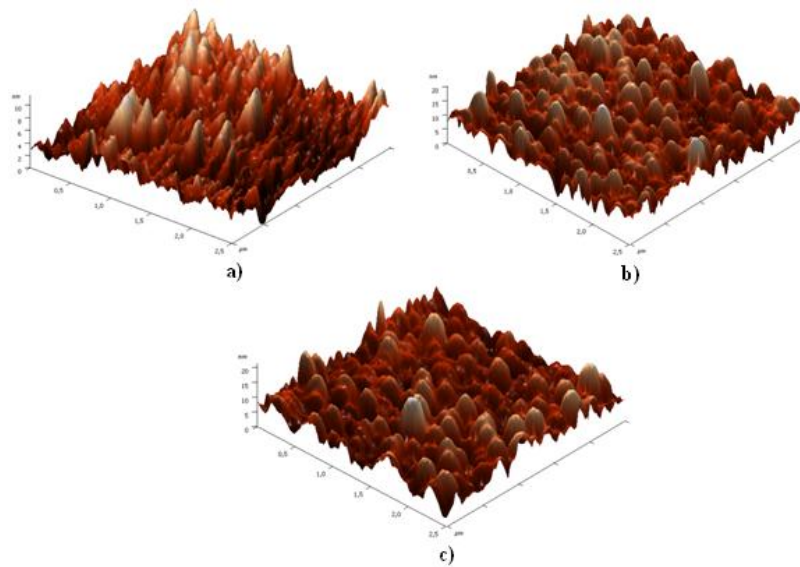
Şekil 3.56. SnO₂ ince filmlerin oksijen kısmi basıncı ve RF gücüne bağlı olarak ortalama tane boyutu değişimi.

Şekil 3.57'de 75 W RF gücünde ve farklı oksijen kısmi basınçlarının bir fonksiyonu olarak oda sıcaklığında biriktirilen filmlerin yüzey pürüzlülükleri görülmektedir. Oksijen kısmi basıncının artmasıyla filmlerin yüzey pürüzlülüğü 2,71 nm'den 6,78 nm'ye artmaktadır.



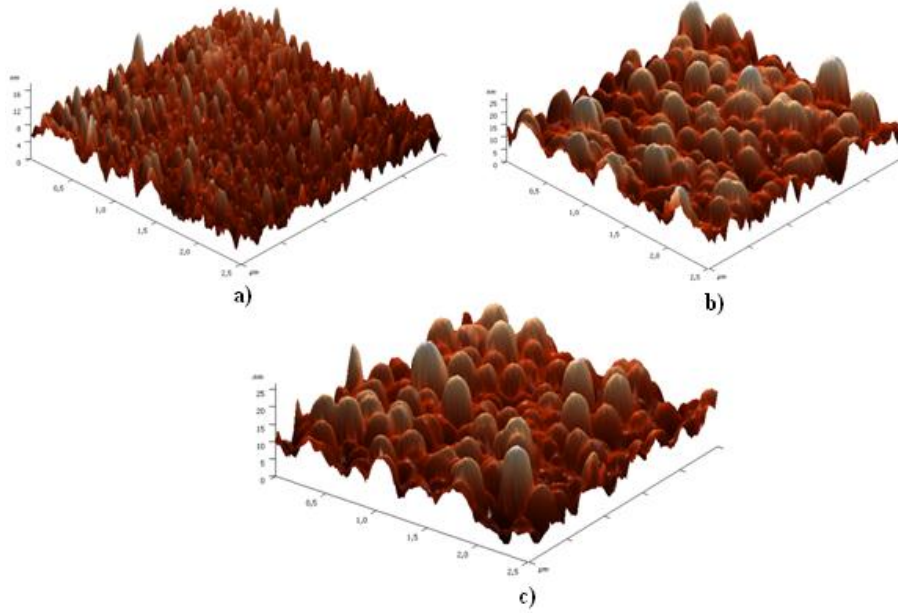
Şekil 3.57. 75 W RF gücünde üretilmiş SnO₂ ince film kaplamaların AFM görüntüleri a) Saf argon, b) % 5 ve c) % 10 oksijen kısmi basıncı.

Şekil 3.58'de 100 W RF gücünde ve farklı oksijen kısmi basınçlarının bir fonksiyonu olarak oda sıcaklığında biriktirilen filmlerin yüzey pürüzlülükleri görülmektedir. Oksijen kısmi basıncının artmasıyla film yüzey pürüzlülüğü 3,32 nm'den 7,57 nm'ye artmaktadır.



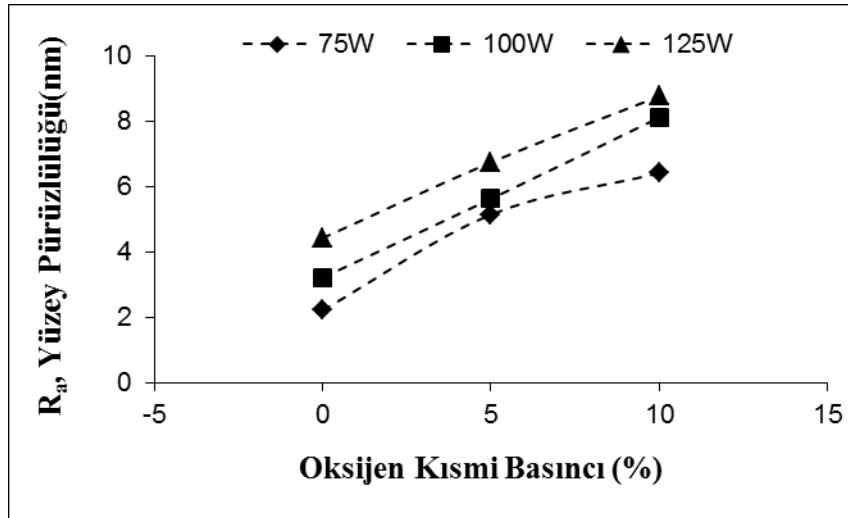
Şekil 3.58. 100 W RF gücünde üretilmiş SnO₂ ince film kaplamaların AFM görüntüleri a) saf argon, b) % 5 ve c) % 10 oksijen kısmi basıncı.

Şekil 3.59’da 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 3.59’dan da görülebileceği üzere artan oksijen kısmi basıncı ince iğnesel kolonsal yapının yanlara doğru büyüyerek pürüzlü bir yapı oluşmasına neden olmuştur.



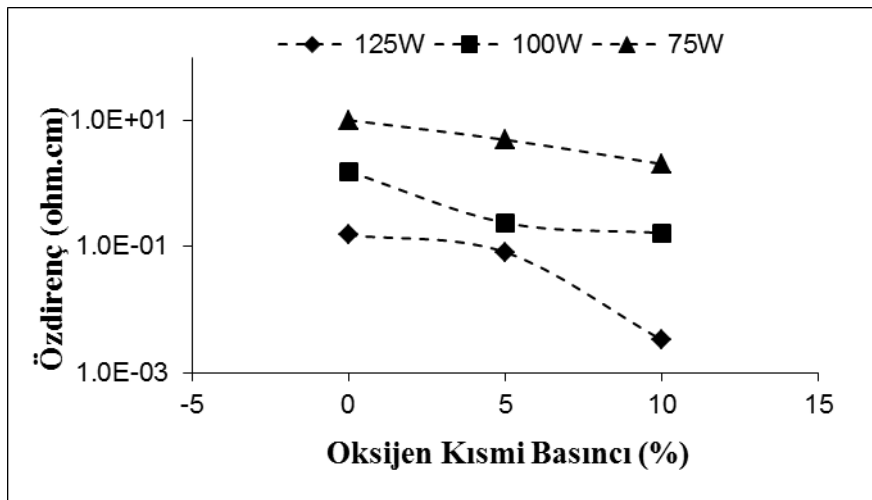
Şekil 3.59. 125 W RF gücünde üretilmiş SnO₂ ince film kaplamaların AFM görüntüleri a) Saf argon, b) % 5 ve c) % 10 oksijen kısmi basıncı.

Şekil 3.60’da farklı RF gücünde ve oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş SnO₂ ince filmlerin yüzey pürüzlülükleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Elde edilen sonuçlardan 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. Düşük oksijen kısmi basınçlarında adatomlar nispeten yüksek enerjiye sahiptirler, bundan dolayı adatom hareketliliği pürüzsüz bir yüzey oluşturmaya 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 [159].



Şekil 3.60. SnO₂ ince filmlerin oksijen kısmi basıncı ve RF gücüne bağlı olarak yüzey pürüzlülüğü (R_a) değişimi.

Şekil 3.61’de SnO₂ ince filmlerin oksijen kısmi basıncı ve RF gücüne bağlı olarak özdirenç değişimi verilmiştir. Artan RF gücü ve oksijen kısmi basıncıyla özdirenç azalmaktadır. Artan RF gücü ile filmlerin özdirenci azalır. Bu 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.



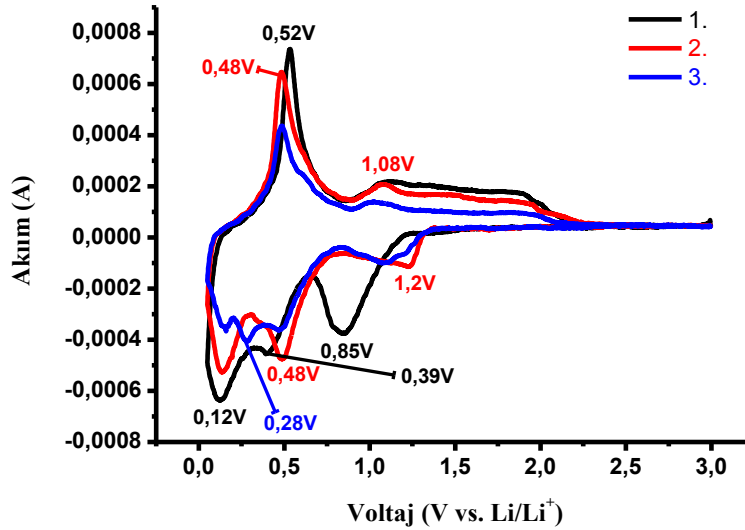
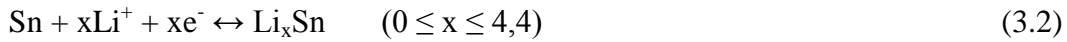
Şekil 3.61. SnO₂ ince filmlerin oksijen kısmi basıncı ve RF gücüne bağlı olarak özdirenç değişimi.

RF gücü ile taşıyıcı konsantrasyonundaki artışın sebebi olarak hataların konsantrasyonunda artışın meydana gelmesi gösterilebilir [160]. Tam olarak

stokiyometrik SnO₂ bir izolatör 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 için gereklidir. Saf Ar atmosferinde RF manyetik sıçratma ile üretilmiş SnO₂ filmler stokiyometrik olarak elde edilemez. Saf malzemeler durumunda iletken elektronların yoğunluğu istemsiz olarak girilen donör merkezlerinin mevcudiyeti olarak gösterilir. Donör merkezleri çoğunlukla iletim bandına yakın yerleşmiş empürite veya yüzeysel donör üreten metalik arayerler (M_i) veya oksijen boşlukları (VO) olarak tanımlanır. Donör elektronların fazlası oda sıcaklığında termal olarak iyonizedir ve ana (host) iletim bandı içine hareket eder. SnO₂'de VO'a ek olarak iletim bandı popülasyonunda Sn_i'nin önemli rolü Suzuki and Mizuhashi'nin [153] birinci ilke hesabı ile kesin olarak desteklenmiştir. Onlar Sn_i ve VO'ın Sn'nin multivalansından dolayı SnO₂'nin kusurlu yapısının egemen olduğunu göstermiştir. Ayrıca bu malzemenin doğal stokiyometrik olmayan, yüzeysel donör bölgeleri üreten intrinsik n-tipi bir yarıiletkene dönüştüğünü açıklamışlardır. Film direncindeki azalma Sn_i ve VO'ın film direnci üzerine pozitif rolü ile ilişkilendirilebilir. Artan oksijen kısmi basıncı ile VO azalırken Sn_i miktarı artar. Kılıç ve Zunger'e [154] göre film iletkenliğine Sn_i'nin etkisi Sn_i'nin oluşum enerjisinin VO'dan daha düşük olmasından dolayı VO'inkinden çok daha fazladır. Sonuç olarak, taşıyıcı konsantrasyonu ve bununla birlikte mobilite artar, bu da film direncinin azalmasına sebep olur.

Cr kaplı paslanmaz çelik altlık üzerine farklı RF güçleri ve oksijen kısmi basınçları kullanarak üretilen SnO₂ anot malzemelerin elektrokimyasal özellikleri Ar dolu eldivenli kutu içerisinde CR2016 hücreler formunda üretilerek çalışılmıştır. SnO₂ anot malzemelerin akım-voltaj grafiği Şekil 3.62'de verilmiştir. Akım-voltaj ölçümü 0,05 V ile 3,0 V arasında 0,1 mVs⁻¹ tarama hızında gerçekleştirilmiştir.

Akım-voltaj eğrisi ilk deşarj esnasında 0,85 V civarında katodik bir pik gösterir. Bu pik SnO₂'nin redüksiyonundan ve katı elektrolit ara fazı (SEI) katmanı oluşturmasından meydana gelir [161,162]. Bu reaksiyon tersinmez bir reaksiyondur (eşitlik 3.1) ve oluşan pik sonraki voltametrik çevrimlerde görülmez. Daha sonra elektrot oldukça tersinir davranış gösterir (eşitlik 3.2) [163].

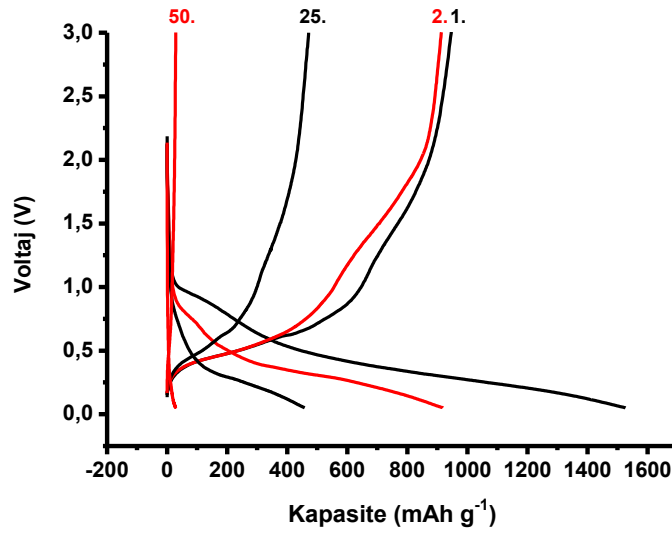


Şekil 3.62. Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak üretilen SnO_2 anot malzemelerin akım-voltaj eğrileri.

İlk çevrimde 0,12V, 0,39V ve 0,85’de görülen redüksiyon (katodik) pikleri lityum ile kalayın alaşım oluşturmasına dayanmaktadır. 0,52 V civarındaki oksidasyon (anodik) piki Li-Sn alaşımının bozulduğunu göstermektedir [164]. Diğer bir oksidasyon piki 1,08 V civarında görülmüştür. Bu pik büyük olasılıkla eşitlik 3.1’deki reaksiyonun kısmen tersinir olmasından kaynaklanmaktadır. Çünkü Li-Sn alaşım oluşumu ve alaşım bozulmaları sadece 1,0V’un altında meydana gelmektedir [165]. (Katodik redüksiyonlar sırasında 0,12, 0,39 ve 0,85 V değerlerinde oluşan Li_xSn alaşımlama ürünlerinin, yükseltgenme safhasında 0,52 ve 1,08 lerde dealaşım pikleri şeklinde tezahür ettiği görülmektedir. 1,08 deki pikin küçük oluşu, alaşımlama adımı 0,12 ve 0,39 V ta gözükken 2 pikin ise dealaşım safhasında 0,52 V ta büyükçe tek bir pik şeklinde gözükmesi, alaşımlama ürünlerinin bir kısmının geri dönüşmediğini ve kapasite kaybına sebep olacağını göstergesi olduğunu ortaya koymaktadır).

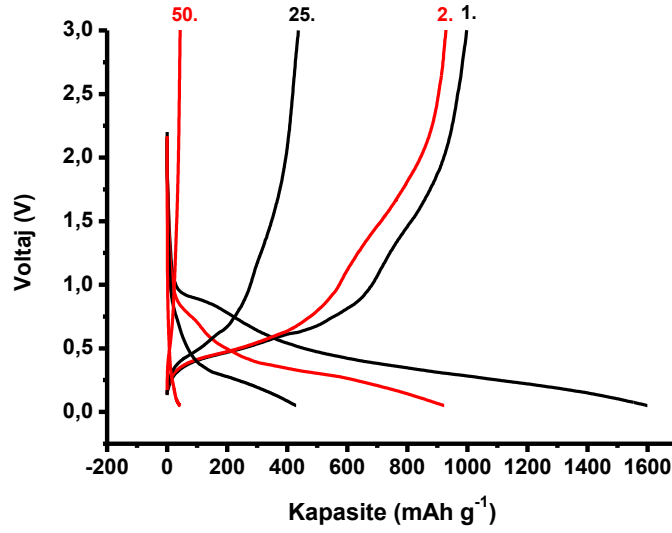
Şekil 3.63-3.71’de farklı RF gücü ve oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş SnO_2 malzemelerin voltaj-kapasite eğrileri verilmiştir. SnO_2 anot malzemelerin elektrokimyasal testleri 1C sabit akım hızında ve 0,05 V ile 3,0 V aralığında gerçekleştirilmiştir.

75 W RF gücü ve saf argonda üretilen SnO₂ anot malzemelerin 0,05-3,0 voltaj aralığında 50 çevrim gerçekleştirilen galvanostatik voltaj-kapasite şeması Şekil 3.63'de verilmiştir. SnO₂ anot malzemenin ilk deşarj kapasitesi 1527 mAhg⁻¹ ve kulombik verimlilik % 60,1'dir. Yüksek deşarj ve düşük kulombik verimliliğin sebebi katı elektrolit arayüzeyinin (SEI) oluşmasına bağlanmaktadır. Sonuç olarak 2. çevrimde pilin deşarj kapasitesi 918 mAhg⁻¹ düşmüştür.



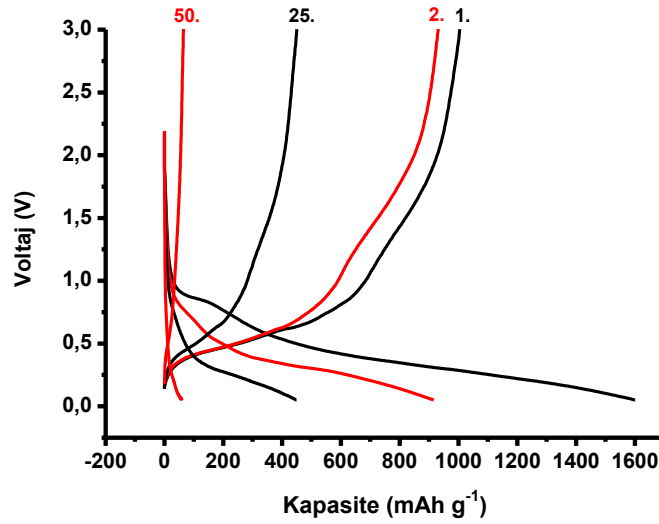
Şekil 3.63. Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak 75 W RF gücü ve saf argonda üretilen SnO₂ anot malzemenin galvanostatik voltaj-kapasite şeması.

100 W RF gücü ve saf argonda üretilen SnO₂ anot malzemelerin 0,05-3,0 voltaj aralığında 50 çevrim gerçekleştirilen galvanostatik voltaj-kapasite şeması Şekil 3.64'de verilmiştir. SnO₂ anot malzemenin ilk deşarj kapasitesi 1599 mAhg⁻¹ ve kulombik verimlilik % 61'dir.



Şekil 3.64. Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak 100 W RF gücü ve saf argonda üretilen SnO₂ anot malzemenin galvanostatik deşarj-şarj voltaj şeması

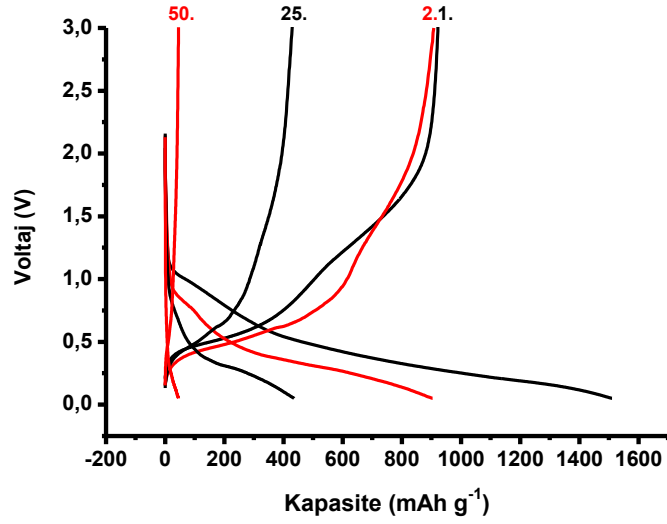
125 W RF gücü ve saf argonda üretilen SnO₂ anot malzemelerin 0,05-3,0 voltaj aralığında 50 çevrim gerçekleştirilen galvanostatik voltaj-kapasite şeması Şekil 3.65'de verilmiştir. SnO₂ anot malzemenin ilk deşarj kapasitesi 1601 mAhg⁻¹ ve kulombik verimlilik % 62'dir.



Şekil 3.65. Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak 125 W RF gücü ve saf argonda üretilen SnO₂ anot malzemenin galvanostatik deşarj-şarj voltaj şeması.

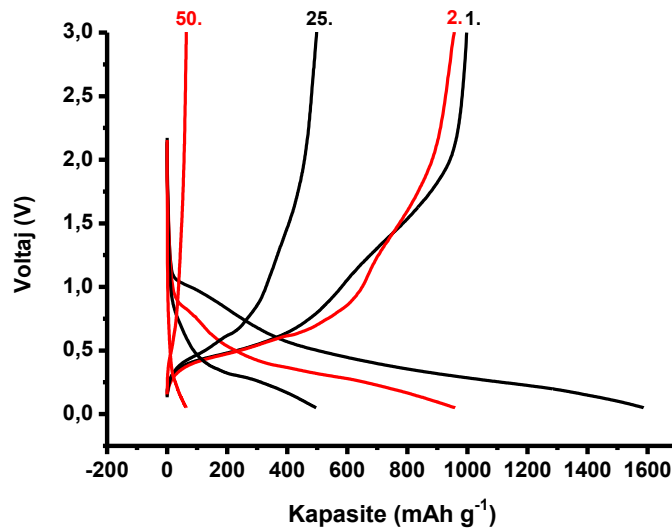
75 W RF gücü ve % 5 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO₂ anot malzemelerin 0,05-3,0 voltaj aralığında 50 çevrim gerçekleştirilen galvanostatik voltaj-kapasite

şeması Şekil 3.66'da verilmiştir. SnO₂ anot malzemenin ilk deşarj kapasitesi 1510 mAhg⁻¹ ve kulombik verimlilik % 61'dir.



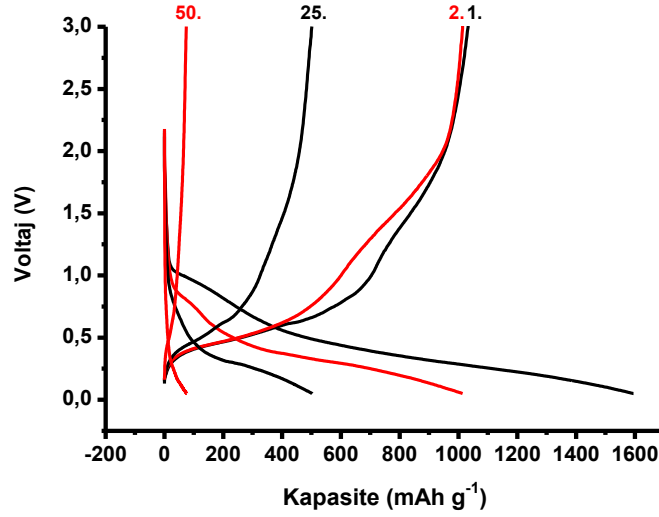
Şekil 3.66. Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak 75 W RF gücü ve % 5 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO₂ anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği.

100 W RF gücü ve % 5 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO₂ anot malzemelerin 0,05-3,0 voltaj aralığında 50 çevrim gerçekleştirilen galvanostatik voltaj-kapasite şeması Şekil 3.67'de verilmiştir. Hazırlanan SnO₂ anot malzemenin ilk deşarj kapasitesi 1587 mAhg⁻¹ ve kulombik verimlilik % 62'dir.



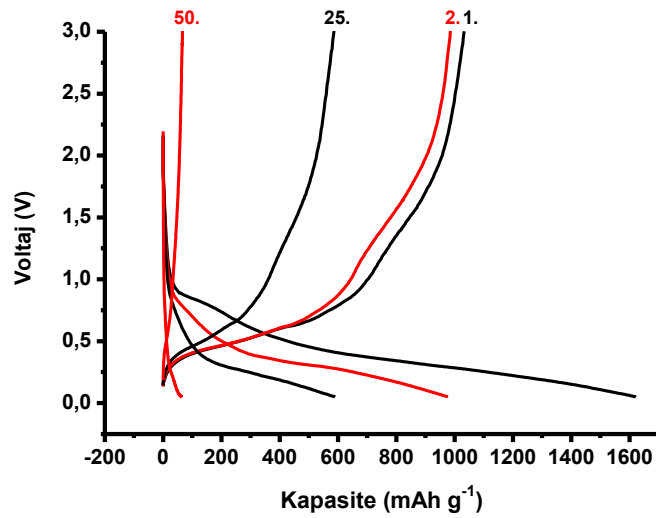
Şekil 3.67. Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak 100 W RF gücü ve % 5 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO₂ anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği.

125 W RF gücü ve % 5 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO₂ anot malzemelerin 0,05-3,0 voltaj aralığında 50 çevrim gerçekleştirilen galvanostatik voltaj-kapasite şeması Şekil 3.68'de verilmiştir. SnO₂ anot malzemenin ilk deşarj kapasitesi 1595mAhg⁻¹ ve kulombik verimlilik % 64'tür.



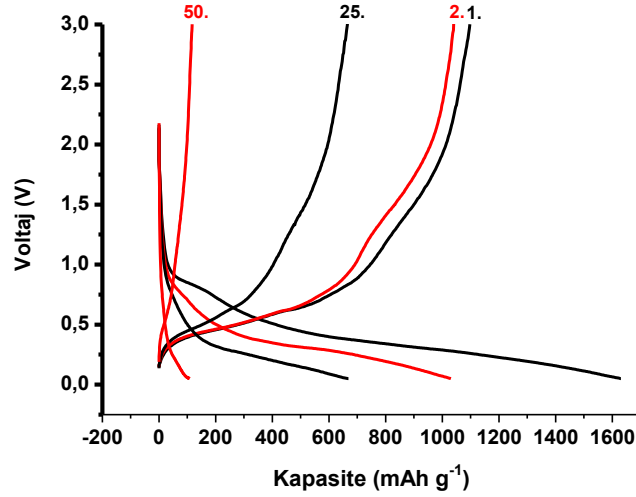
Şekil 3.68. Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak 125 W RF gücü ve % 5 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO₂ anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği.

75 W RF gücü ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO₂ anot malzemelerin 0,05-3,0 voltaj aralığında 50 çevrim gerçekleştirilen galvanostatik voltaj-kapasite şeması Şekil 3.69'da verilmiştir. Hazırlanan SnO₂ anot malzemenin ilk deşarj kapasitesi 1622 mAhg⁻¹ ve kolombik verimlilik % 63'tür.



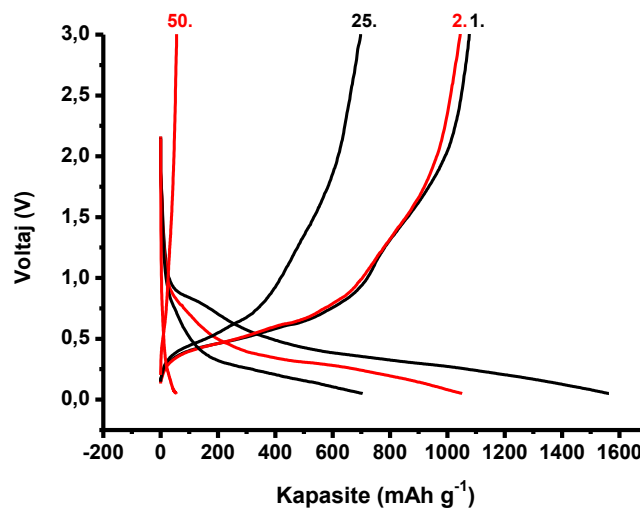
Şekil 3.69. Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak 75 W RF gücü ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO₂ anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği.

100 W RF gücü ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO₂ anot malzemelerin 0,05-3,0 voltaj aralığında 50 çevrim gerçekleştirilen galvanostatik voltaj-kapasite şeması Şekil 3.70'de verilmiştir. SnO₂ anot malzemenin ilk deşarj kapasitesi 1630 mAhg⁻¹ ve kulombik verimlilik % 67'dir.



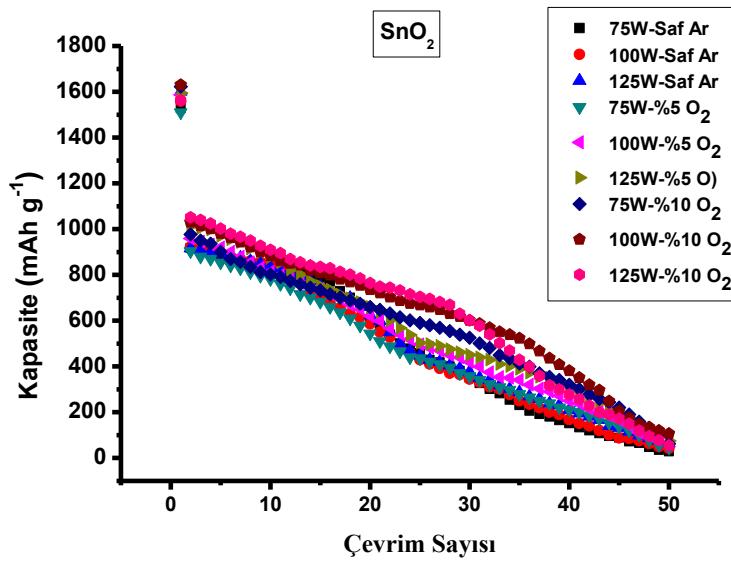
Şekil 3.70. Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak 100 W RF gücü ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO₂ anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği.

125 W RF gücü ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO₂ anot malzemelerin 0,05-3,0 voltaj aralığında 50 çevrim gerçekleştirilen galvanostatik voltaj-kapasite şeması Şekil 3.71'de verilmiştir. SnO₂ anot malzemenin ilk deşarj kapasitesi 1563 mAhg⁻¹ ve kulombik verimlilik % 69'dur.



Şekil 3.71. Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak 125 W RF gücü ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO₂ anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği.

Farklı parametrelerde üretilmiş SnO₂ anot malzemelerin kapasite-çevrim sayısı karşılaştırmalı olarak Şekil 3.72’de verilmiştir.



Şekil 3.72. Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak farklı RF güçleri ve oksijen kısmi basınçlarında üretilen SnO₂ anot malzemelerin karşılaştırmalı kapasite-çevrim sayısı grafiği.

Şekil 3.72’den de görüldüğü gibi 30 çevrim sonunda en yüksek kapasite değerine (601mAhg⁻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 lityum zengin fazlar (Li₂₂Sn₅, Li₇Sn₂) yüksek teorik spesifik şarjlar 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 [166].

3.4.2. SnO₂/KNT Esaslı Anot Elektrotlar

Pillerde bir elektrot olarak karbon nanotüpleri kullanmanın avantajları sadece geniş yüzey alanına sahip olmaları değil, aynı zamanda gaz ve sıvıların da içine nüfuz etmelerinin kolay olmasıdır. Bu sayede elektrolit, poroz ağ içerisinde kalay oksit nano partiküllerin erişimini sağlar ve bu da elektrokimyasal reaksiyonlar için yüksek katalitik etkinliğe yol açar. Karbon nanotüplerin diğer

başlıca fonksiyonu Li-iyon pillerdeki anot malzemenin kararlılığını ve çevrim ömrünü geliştirmektir [167].

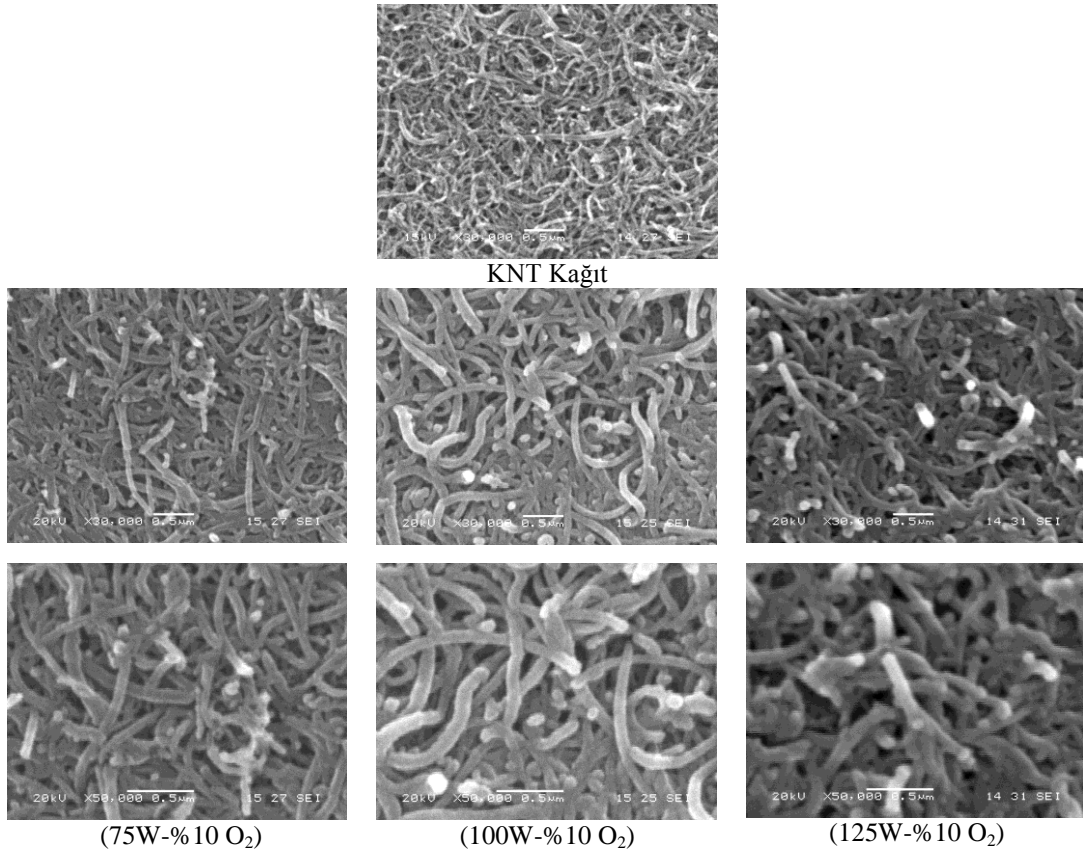
Bu çalışmada, SnO₂ kaplamalar 16 mm çapında ve 50 µm kalınlığındaki KNT kağıt altlıklar üzerine 75 W, 100 W ve 125 W RF gücü kullanılarak saf Ar, % 5 ve % 10 oksijen kısmi basınçları altında gerçekleştirilmiştir. Plazma oluşumunda yüksek safiyetli oksijen (% 99,9999) ve argon (% 99,9999) gazları kullanılmıştır. 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 3.6'da verilmiştir.

Tablo 3.6. KNT kağıt üzerine SnO₂ film biriktirme parametreleri

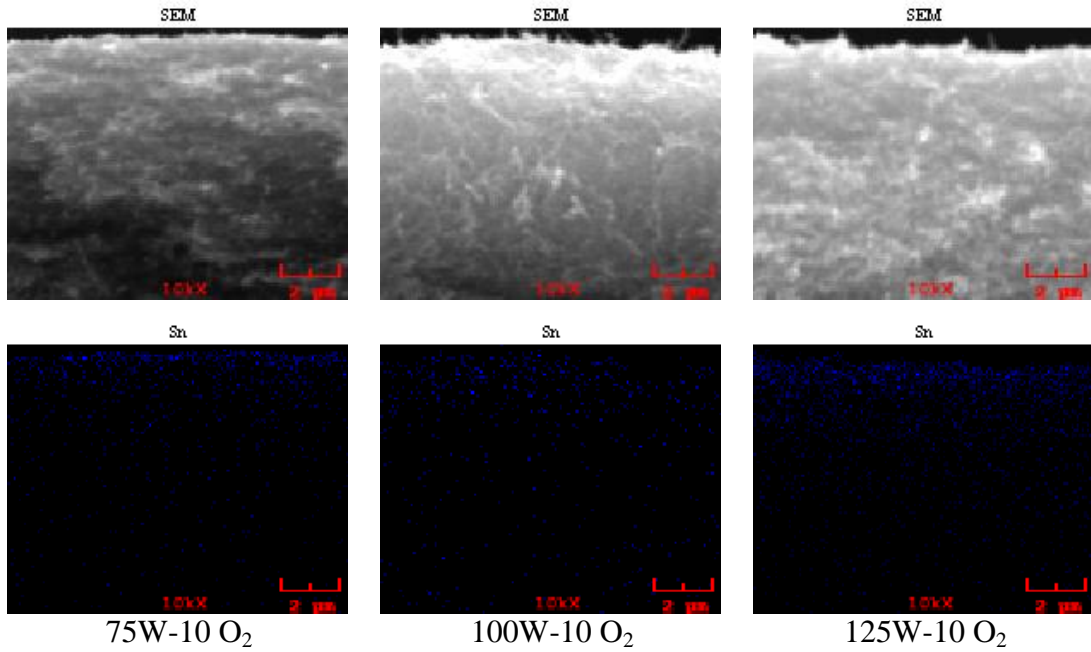
Parametreler	Koşullar (Değer)
Hedef Malzeme	SnO ₂ (% 99,9)
Altlık	KNT Kağıt
Altlık Sıcaklığı	Oda Sıcaklığı
Hedef-Altlık Arası Mesafe	13,5 cm
RF Gücü	75, 100 ve 125 W
Çalışma Basıncı	1 Pa
Oksijen Kısmi Basıncı (%) [(P _{O₂} /P _{Ar} +P _{O₂}).100]	Saf Ar, 5 ve 10
Süre	5 dk

Şekil 3.73'de % 10 oksijen kısmi basıncı ve farklı RF güçleri kullanarak üretilen KNT-SnO₂ kompozit malzemelerin ve kaplanmamış KNT kağıdın SEM görüntüleri verilmiştir. Fonksiyonelleştirilmiş karbon nanotüp yüzeyler ince kalay oksit partiküllerin bağlanması ve çekirdeklenmesi için kritik bir rol oynar [168]. SnO₂, karbon nanotüplerin etrafını üniform olarak core-shell yapısı oluşturmuştur. 75W RF gücünde biriktirilen SnO₂ miktarı daha az olduğu için artan RF gücü ile biriktirilen SnO₂ miktarı artmakta ve daha kalın core-shell yapısı oluşmaktadır.

Şekil 3.74'de farklı RF güçleri ve % 10 oksijen kısmi basıncı kullanılarak üretilen KNT-SnO₂ kompozitlerin kesitlerinin map görüntüleri verilmiştir. % 10 oksijen kısmi basıncında artan güç ile biriktirilen SnO₂ miktarının arttığı görülmektedir.

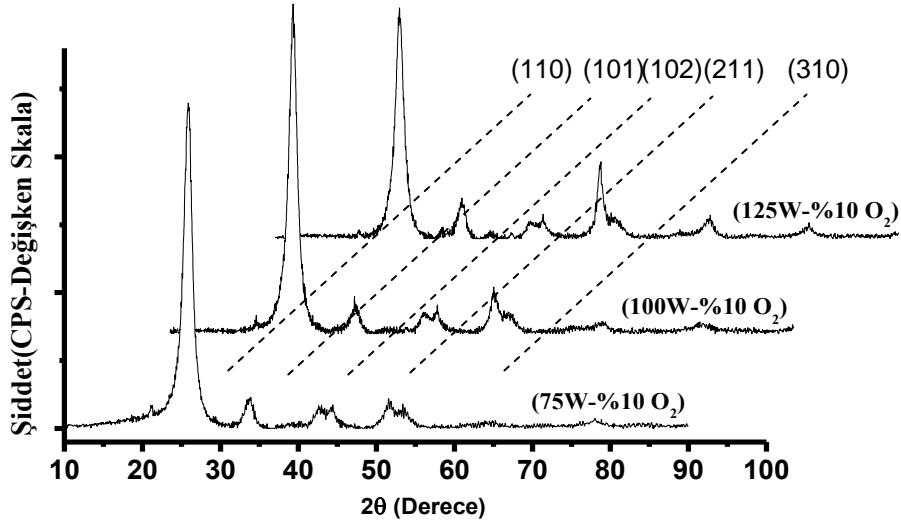


Şekil 3.73. % 10 oksijen kısmi basıncı ve farklı RF güçleri kullanarak üretilen KNT-SnO₂ kompozit malzemelerin SEM görüntüleri



Şekil 3.74. Farklı RF güçleri ve % 10 oksijen kısmi basıncı kullanılarak üretilen KNT-SnO₂ kompozitlerin kesitleri ve map görüntüleri.

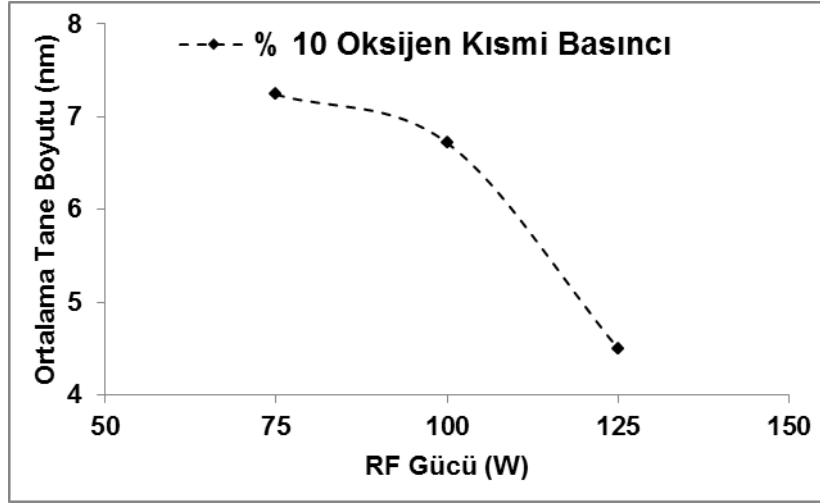
% 10 oksijen kısmi basıncında ve farklı RF güçlerinde üretilmiş olan ÇDKNT-SnO₂ kompozit malzemelerin XRD paternleri Şekil 3.75’de verilmiştir.



Şekil 3.75. % 10 oksijen kısmi basıncı ve farklı RF güçleri kullanarak üretilen ÇDKNT-SnO₂ kompozit malzemelerin XRD paternleri.

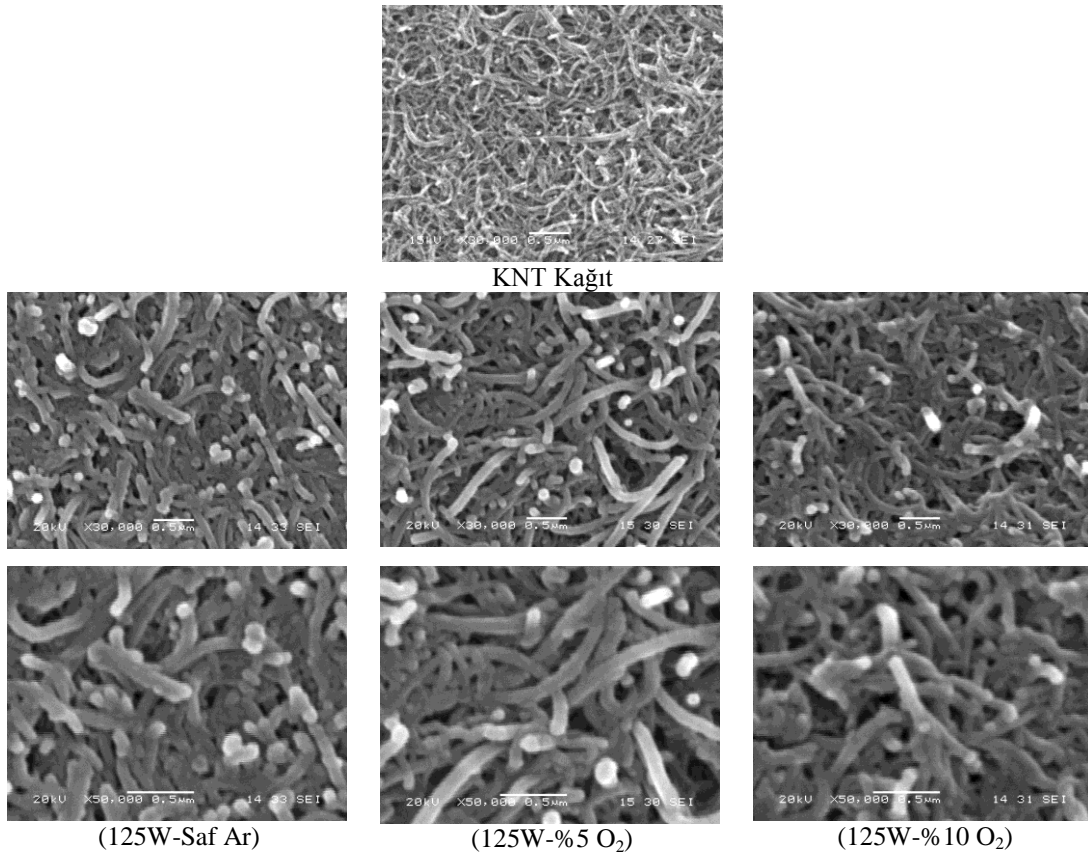
75 W RF gücünde üretilen film (110), (101) ve (211) düzlemlerinde pik vermiştir. Görülen pik “cassiterite” formunda kalay oksittir. Artan RF gücü ile (110), (101) ve (211) düzlemlerine ilaveten (310) düzleminde bir pik gözlenmiştir. Artan RF gücü ile (211) ve (310) düzlemlerindeki piklerin şiddetleri ve keskinliği artmıştır. (102) düzleminde görülen pik ÇDKNT altlığına aittir.

Şekil 3.76’da % 10 oksijen kısmi basıncında ve farklı RF güçlerinde üretilen ÇDKNT-SnO₂ kompozit malzemelerin ortalama tane boyutu gösterilmiştir. Görüldüğü gibi artan RF gücüne bağlı olarak ortalama tane boyutu azalmıştır. Artan sıçratma gücü ile partiküllerin kinetik enerjisi artar, böylece daha yüksek sıçratma gücü yüksek enerjili partiküller ile latis hasarını arttırabilir ve kristalinite azalır. Daha yüksek sıçratma güçlerinde oksijen eksilirken kristalografik hatalı daha az homojen filmlerin büyümesine yol açar ve kristalinite azalır [169].



Şekil 3.76. ÇDKNT-SnO₂ filmlerin % 10 oksijen kısmi basıncında farklı RF güçlerine bağlı olarak ortalama tane boyutu değişimi.

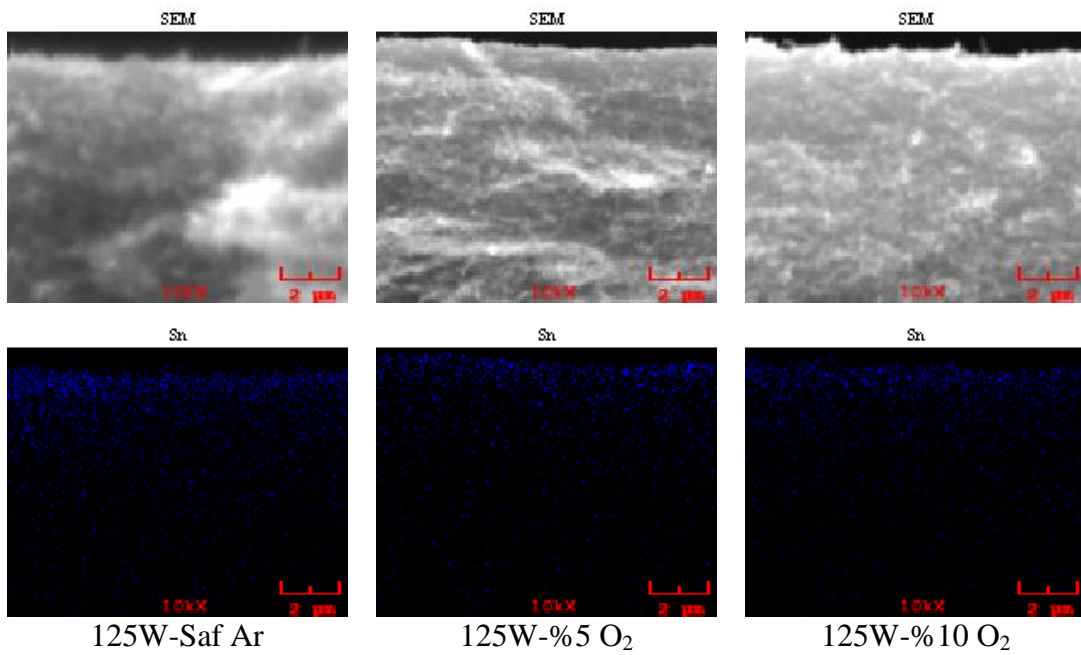
Şekil 3.77’de 125 W RF gücü ve farklı oksijen kısmi basınçlarında üretilen KNT-SnO₂ anot malzemelerin ve kaplanmamış KNT kağıdın SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 3.77. 125 W RF gücü ve farklı oksijen kısmi basınçlarında üretilen KNT-SnO₂ kompozit malzemelerin SEM görüntüleri.

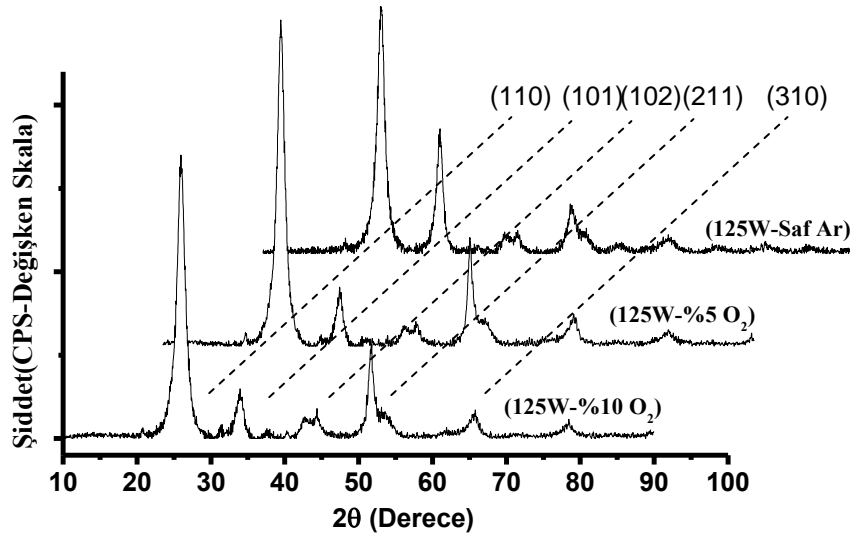
SnO_2 , karbon nanotüplerin etrafını tamamen sararak core-shell yapısı oluşturmuştur. Saf Ar atmosferinde biriktirilen SnO_2 miktarı daha fazla olduğu için artan oksijen kısmi basıncı ile SnO_2 miktarı azalmakta ve daha ince core-shell yapısı oluşmaktadır.

Şekil 3.78’de farklı oksijen kısmi basınçları ve 125 W RF gücü kullanılarak üretilen KNT- SnO_2 kompozitlerin kesitlerinin dot-map görüntüleri verilmiştir. 125 W RF gücünde artan oksijen kısmi basıncı ile biriktirilen SnO_2 miktarının azaldığı görülmektedir.



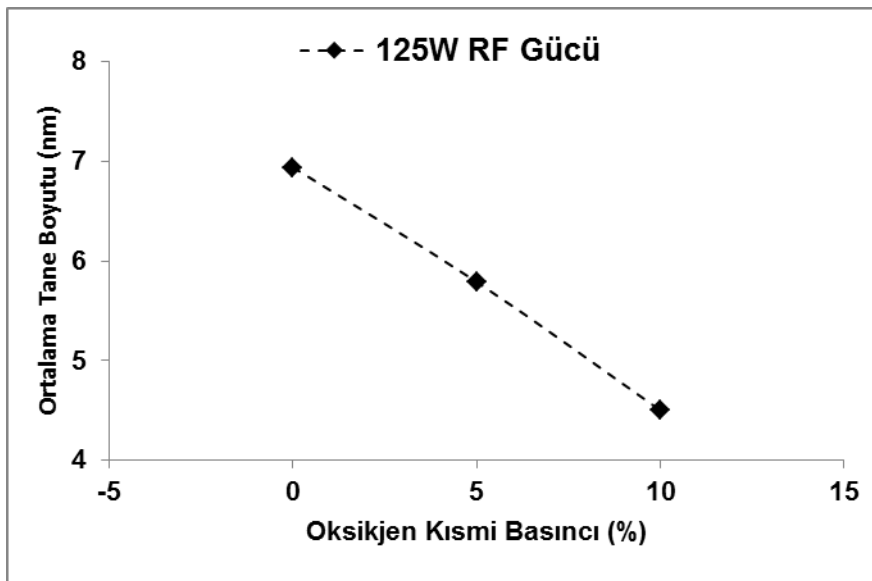
Şekil 3.78. Farklı oksijen kısmi basınçları ve 125 W RF gücü kullanılarak üretilen KNT- SnO_2 kompozitlerin kesitleri ve map görüntüleri.

125 W RF gücünde ve farklı oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan ÇDKNT- SnO_2 kompozit malzemelerin XRD paternleri Şekil 3.79’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.



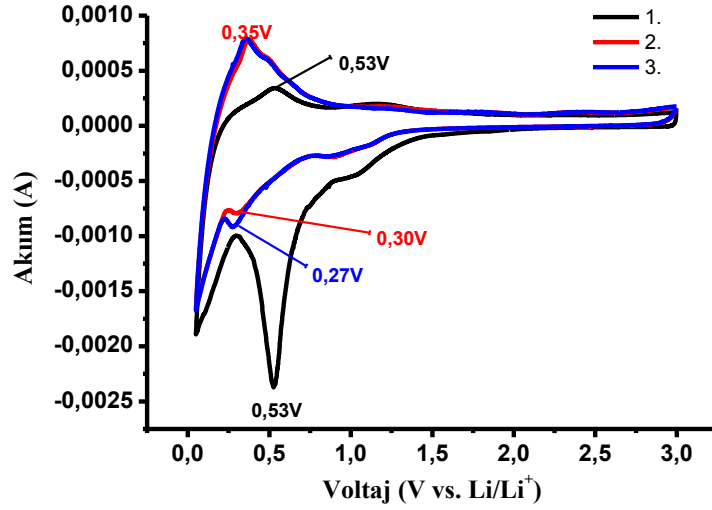
Şekil 3.79. 125 W RF gücü ve farklı oksijen kısmi basınçlarında üretilen KNT-SnO₂ kompozit malzemelerin XRD paternleri.

Şekil 3.80’de 125 W RF gücünde ve farklı oksijen kısmi basınçlarında üretilen ÇDKNT-SnO₂ kompozit malzemelerin ortalama tane boyutu gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi artan oksijen kısmi basıncına bağlı olarak ortalama tane boyutu azalmıştır.



Şekil 3.80. ÇDKNT-SnO₂ filmlerin 125W RF gücü ve farklı oksijen kısmi basınçlarına bağlı olarak ortalama tane boyutu değişimi.

ÇDKNT-SnO₂ kompozit anot malzemelerin elektrokimyasal özellikleri Ar dolu eldivenli kutu içerisinde CR2016 hücreler formunda üretilerek çalışılmıştır. ÇDKNT-SnO₂ kompozit anot malzemelerin akım-voltaj grafiği Şekil 3.81’de verilmiştir. Akım-voltaj ölçümü 0,05 V ile 3,0 V arasında 0,1 mVs⁻¹ tarama hızında gerçekleştirilmiştir.

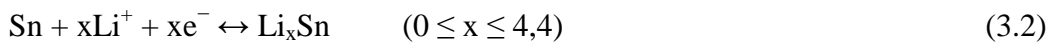


Şekil 3.81. ÇDKNT-SnO₂ kompozit anot malzemelerin voltaj-akım grafiği.

İlk deşarj sırasında 0,53 V’da görülen pik katı elektrolit arayüzeyi (SEI) katmanı ve kalay oluşmasından kaynaklanmaktadır (eşitlik 3.1). Bu pik sonraki reaksiyonlarda görülmez. Bunun anlamı reaksiyonun tersinir olmadığıdır [170].

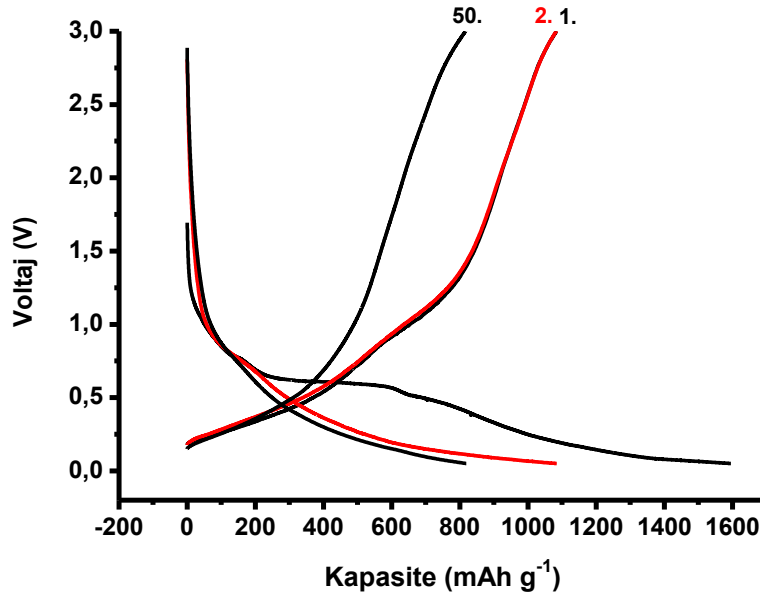


0,25 V ve 0,30 V’daki katodik pikler ile 0,27 V ve 0,35 V’daki anodik pikler lityum ile kalayın alaşımlanması ve alaşımın bozulması ile ilişkilidir (eşitlik 3.2).



Şekil 3.82 - 3.86’de farklı RF gücü ve oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan ÇDKNT-SnO₂ anot malzemelerin voltaj-kapasite eğrileri verilmiştir. ÇDKNT-SnO₂ anot malzemelerin elektrokimyasal testleri 1C sabit akım hızında ve 0,05-3,0 V voltaj aralığında gerçekleştirilmiştir.

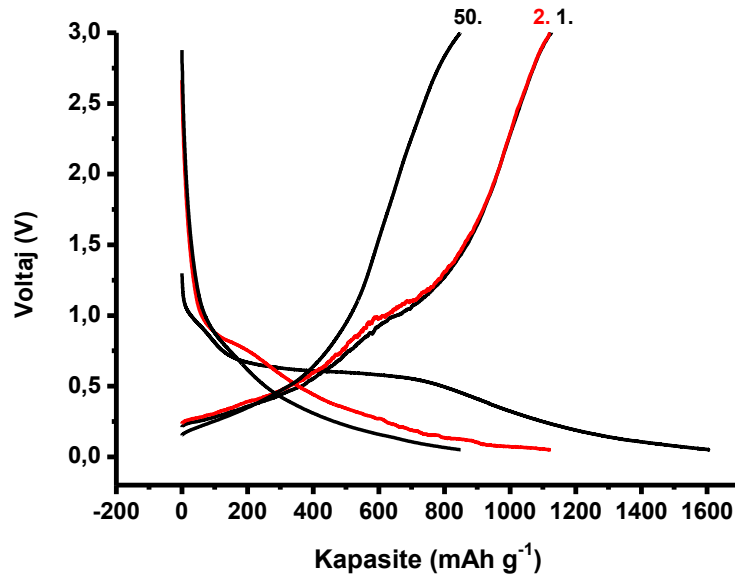
75 W RF gücü ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen ÇDKNT-SnO₂ kompozit anot malzemelerin 0,05-3,0 V voltaj aralığında 50 çevrim gerçekleştirilen galvanostatik voltaj-kapasite şeması Şekil 3.82'de verilmiştir.



Şekil 3.82. ÇDKNT-SnO₂ kompozit anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği (75 W RF gücü ve %10 O₂ oksijen kısmi basıncı).

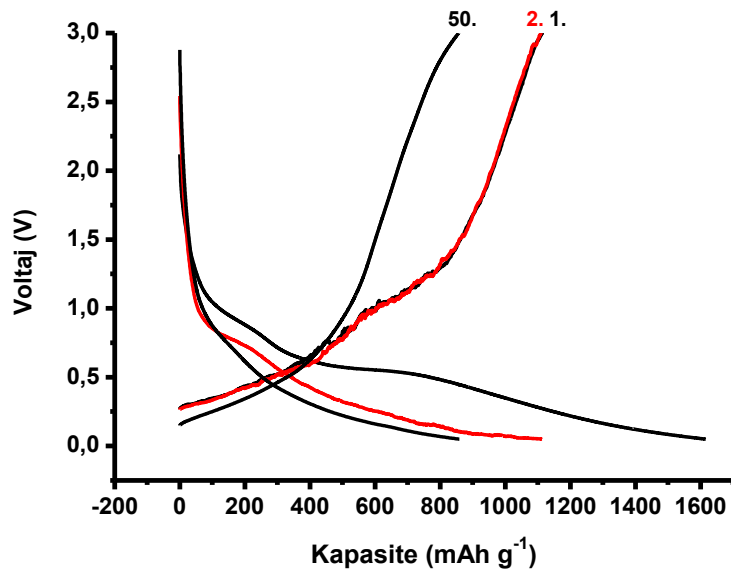
ÇDKNT-SnO₂ kompozit anot malzemenin ilk deşarj kapasitesi 1595 mAhg⁻¹ ve kulombik verimlilik % 68'dir. Yüksek deşarj ve düşük kulombik verimliliğin sebebi katı elektrolit arayüzeyinin (SEI) oluşmasına bağlanmaktadır. Sonuç olarak ikinci çevrimde pilin deşarj kapasitesi 1113 mAhg⁻¹ düşmüştür.

100 W RF gücü ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen ÇDKNT-SnO₂ kompozit anot malzemelerin 0,05-3,0 V aralığında 50 çevrim gerçekleştirilen galvanostatik voltaj-kapasite şeması Şekil 3.83'de verilmiştir. ÇDKNT-SnO₂ kompozit anot malzemenin ilk deşarj kapasitesi 1609 mAhg⁻¹ ve kulombik verimlilik % 70'dir.



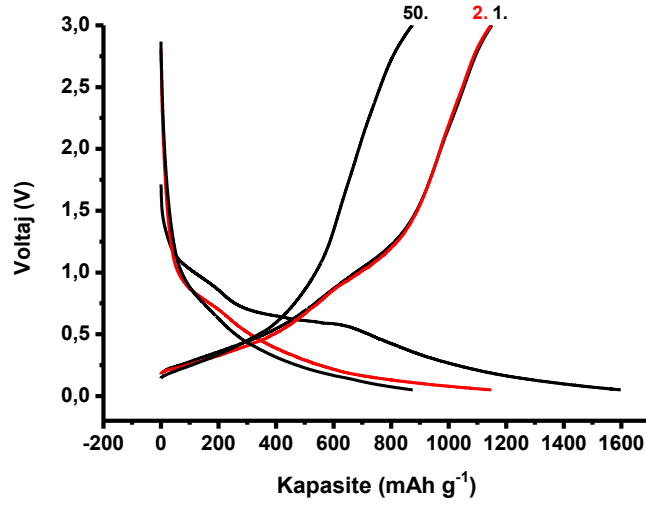
Şekil 3.83. ÇDKNT-SnO₂ kompozit anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği (100 W RF gücü ve % 10 O₂ oksijen kısmi basıncı).

125 W RF gücü ve saf Ar atmosferinde üretilen ÇDKNT-SnO₂ kompozit anot malzemelerin 0,05-3,0 voltaj aralığında 50 çevrim gerçekleştirilen galvanostatik voltaj-kapasite şeması Şekil 3.84’de verilmiştir. ÇDKNT-SnO₂ kompozit anot malzemenin ilk deşarj kapasitesi 1615 mAhg⁻¹ ve kulombik verimlilik % 69’dur.



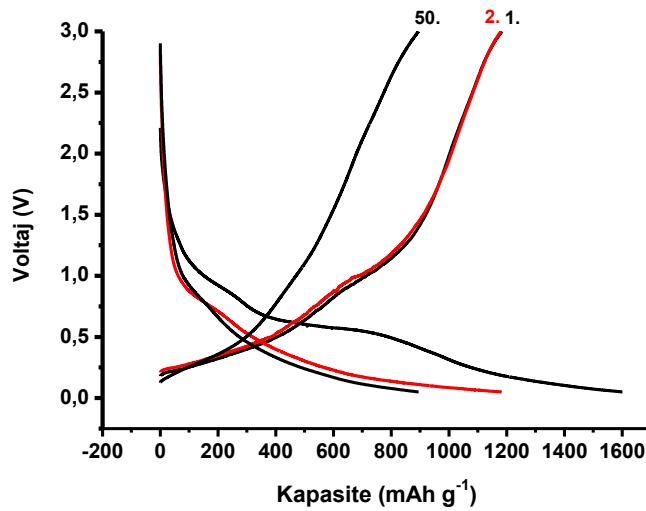
Şekil 3.84. ÇDKNT-SnO₂ kompozit anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği (125 W RF gücü ve saf Ar).

125 W RF gücü ve % 5 oksijen kısmi basıncında üretilen ÇDKNT-SnO₂ kompozit anot malzemelerin 0,05-3,0 V aralığında 50 çevrim gerçekleştirilen galvanostatik voltaj-kapasite şeması Şekil 3.85'da verilmiştir. ÇDKNT-SnO₂ kompozit anot malzemenin ilk deşarj kapasitesi 1598 m Ahg⁻¹ ve kulombik verimlilik % 72'dir.



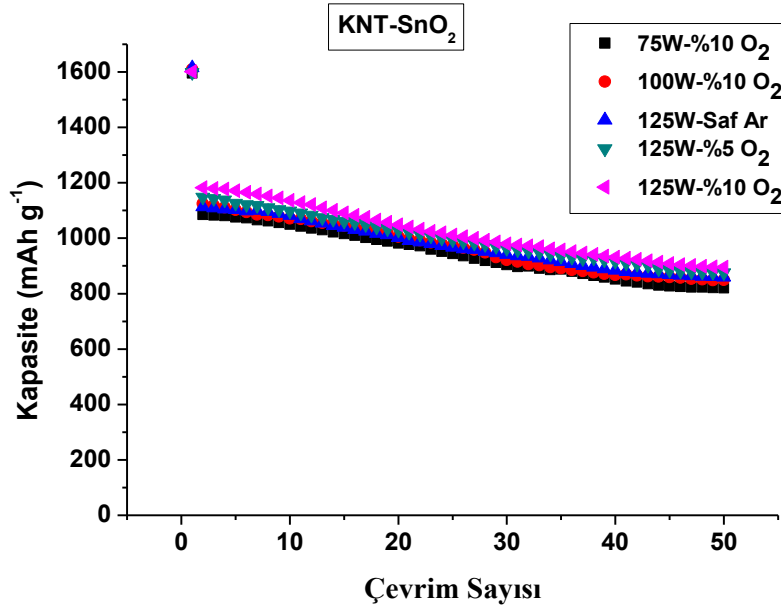
Şekil 3.85. ÇDKNT-SnO₂ kompozit anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği (125 W RF gücü ve % 5 O₂ oksijen kısmi basıncı).

125 W RF gücü ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen ÇDKNT-SnO₂ kompozit anot malzemelerin 0,05-3,0 voltaj aralığında 50 çevrim gerçekleştirilen galvanostatik voltaj-kapasite şeması Şekil 3.86'de verilmiştir. ÇDKNT-SnO₂ kompozit anot malzemenin ilk deşarj kapasitesi 1601 m Ahg⁻¹ ve kulombik verimlilik % 74'dir.



Şekil 3.86. ÇDKNT-SnO₂ kompozit anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği (125 W RF gücü ve % 10 O₂ oksijen kısmi basıncı).

Farklı parametrelerde üretilmiş ÇDKNT-SnO₂ kompozit anot malzemelerin kapasite-çevrim sayısı karşılaştırmalı olarak Şekil 3.87'de verilmiştir.



Şekil 3.87. Farklı RF güçleri ve oksijen kısmi basınçlarında üretilen ÇDKNT-SnO₂ kompozit anot malzemelerin karşılaştırmalı kapasite-çevrim sayısı grafiği.

Şekilden de görüldüğü gibi 50 çevrim sonunda en yüksek kapasite değerine (895 mAhg⁻¹) 125 W ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen ÇDKNT-SnO₂ kompozit anot malzeme sahiptir. 50 çevrim sonundaki kapasite değerine bakıldığında üretilen ÇDKNT-SnO₂ kompozit anot malzemelerin kapasite kaybının sadece % 45 olduğu görülmektedir. Saf SnO₂ anot ile ÇDKNT-SnO₂ kompozit anot 50 çevrim sonunda karşılaştırıldığında ÇDKNT-SnO₂ kompozit anotların kapasite değerlerinin oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Bunun sebebi ÇDKNT'nin etkili bir elektron iletimi sağlamasıdır.

Ayrıca ÇDKNT üzerinde çekirdeklenen SnO₂, saf SnO₂'den daha küçük tane boyutuna sahiptir. KNT'nin poroz yapısı, iyi elektron iletimi sağlaması ve daha küçük tane boyutuna sahip SnO₂ partiküllerin oluşması kalay ile lityum etkileşimini kolaylaştırır.

3.5. RF Manyetik Sıçratma Yöntemi ile Üretilmiş SnO₂/Sb ve SnO₂/Sb/KNT Nanokompozit Elektrotlar

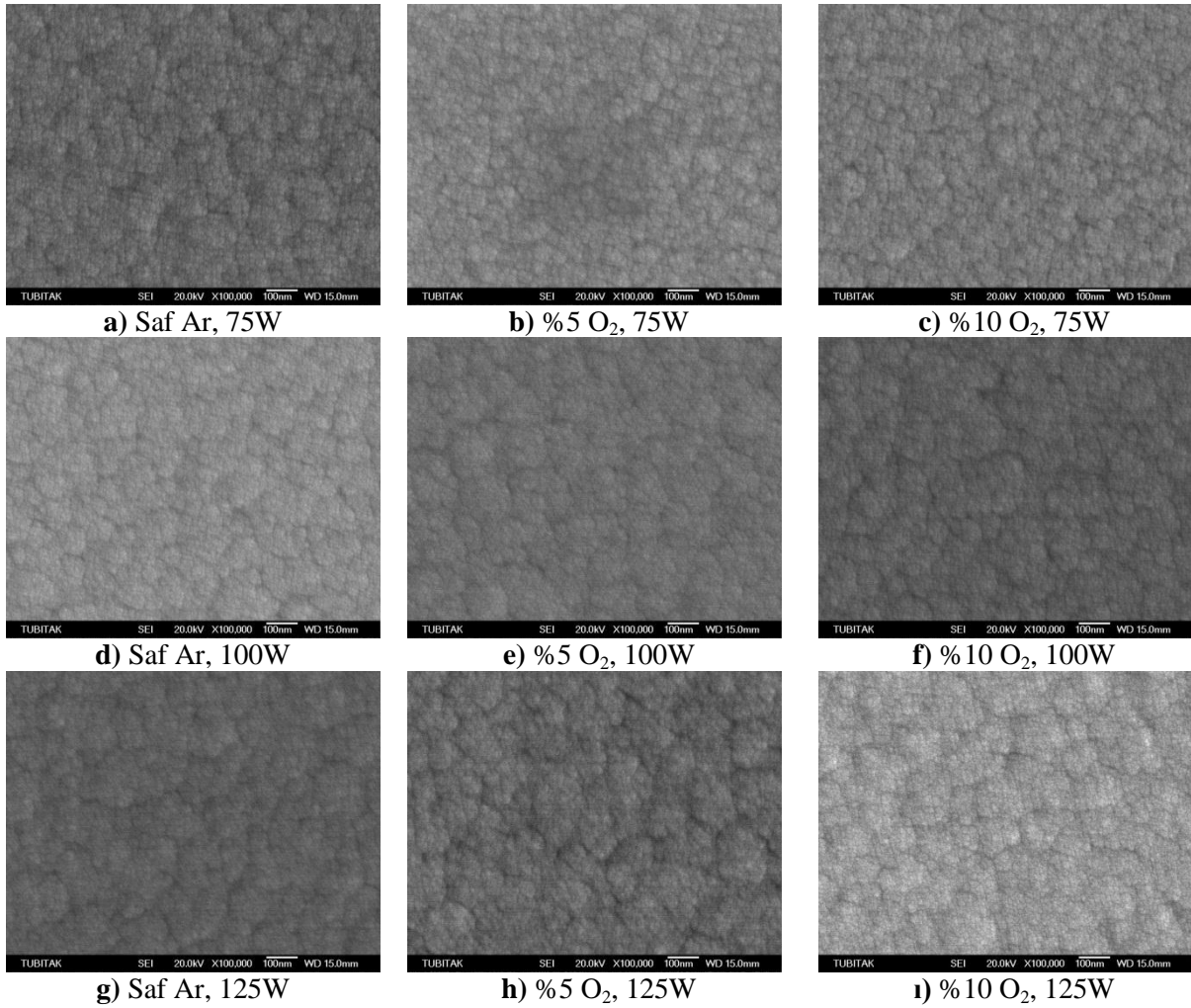
3.5.1. SnO₂/Sb Esaslı Anot Elektrotlar

Bu çalışmada SnO₂/Sb kaplamalar silisyum wafer, 20x20x2 mm ebatlarındaki cam ve 16 mm çapındaki Cr kaplı paslanmaz çelik 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 oranda saf olan 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 3.7’de verilmiştir.

Tablo 3.7. SnO₂/Sb ince film kaplamaların biriktirme parametreleri.

Parametreler	Koşullar (Değer)
Hedef Malzeme	SnO ₂ :Sb (% 90:10)
Altlık	Cam, Silisyum wafer, Cr kaplı paslanmaz çelik
Altlık Sıcaklığı	Oda Sıcaklığı
Hedef-Altlık Arası Mesafe	13,5 cm
RF Gücü	75, 100 ve 125 W
Çalışma Basıncı	1 Pa
Oksijen Kısmi Basıncı (%) [(P _{O₂} /P _{Ar} +P _{O₂}).100]	Saf Ar, 5 ve 10
Süre	60 dk

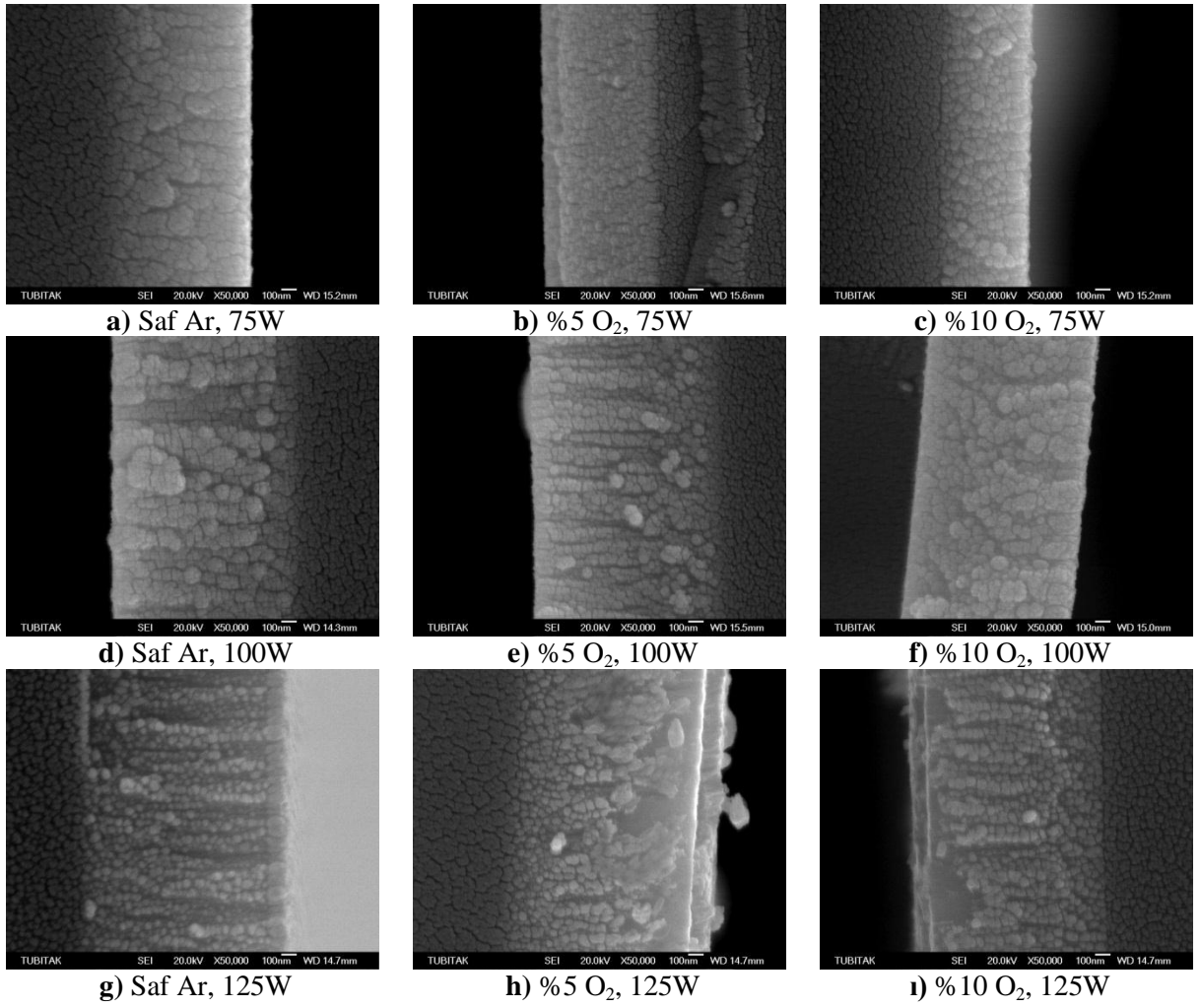
Şekilde 3.88’da farklı parametrelerde kaplanmış SnO₂/Sb ince film kaplamaların yüzeylerinin FESEM görüntüsü verilmiştir. Şekillerden de anlaşılacağı üzere yüzey morfolojisi üzümsü bir yapıya sahiptir. Üzümsü bir yüzey morfolojisinin elde edilmesi büyüme mekanizmasının Volmer–Weber mekanizmasına göre 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.



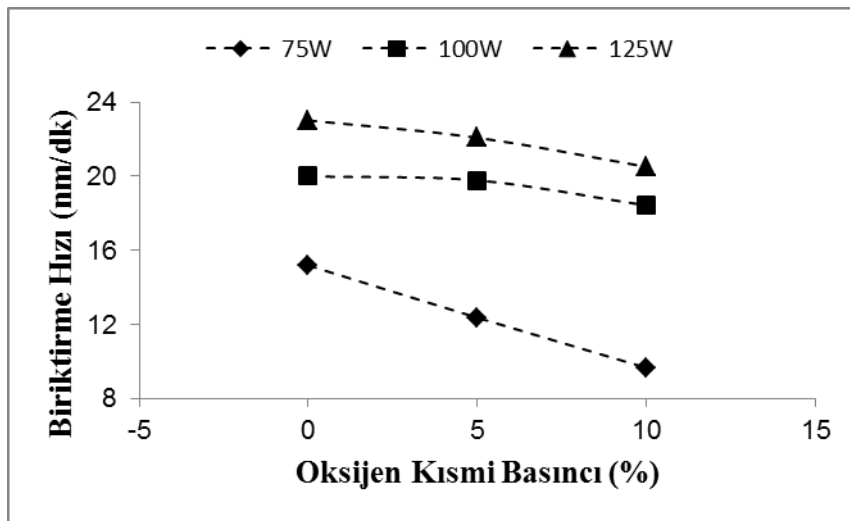
Şekil 3.88. Farklı parametrelerde kaplanmış SnO_2/Sb ince film kaplamaların yüzey FESEM görüntüsü.

Şekilde 3.89’da farklı parametrelerde kaplanmış SnO_2/Sb ince film kaplamaların kesitlerinin FESEM görüntüsü verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi artan RF gücüne bağlı olarak kaplama kalınlığı artarken, oksijen kısmi basıncının artmasıyla kaplama kalınlığı azalmaktadır.

Şekilde 3.90’da farklı parametrelerde kaplanmış SnO_2/Sb ince film kaplamaların biriktirme hızları verilmiştir. Oksijen kısmi basıncının artmasıyla biriktirme hızı azalmaktadır.

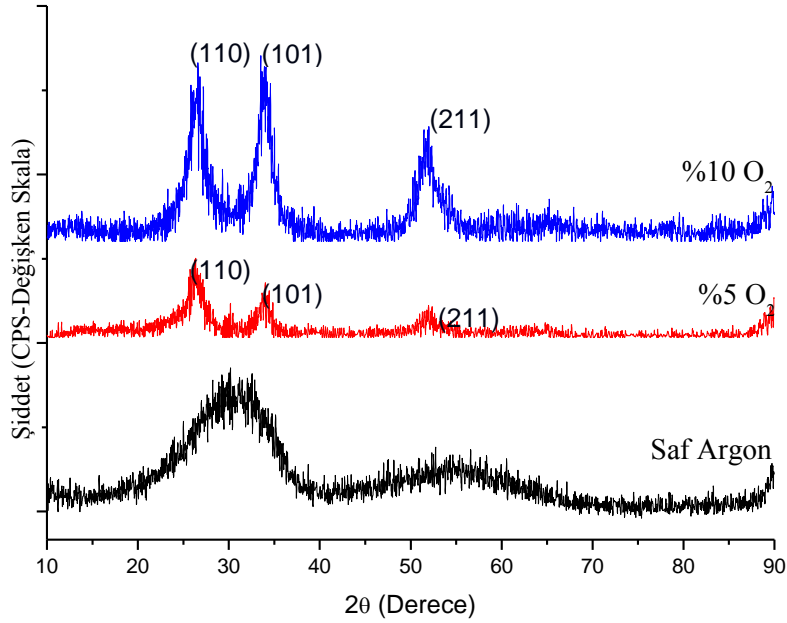


Şekil 3.89. Farklı parametrelerde kaplanmış SnO_2/Sb ince film kaplamaların kesitlerin FESEM görüntüsü.

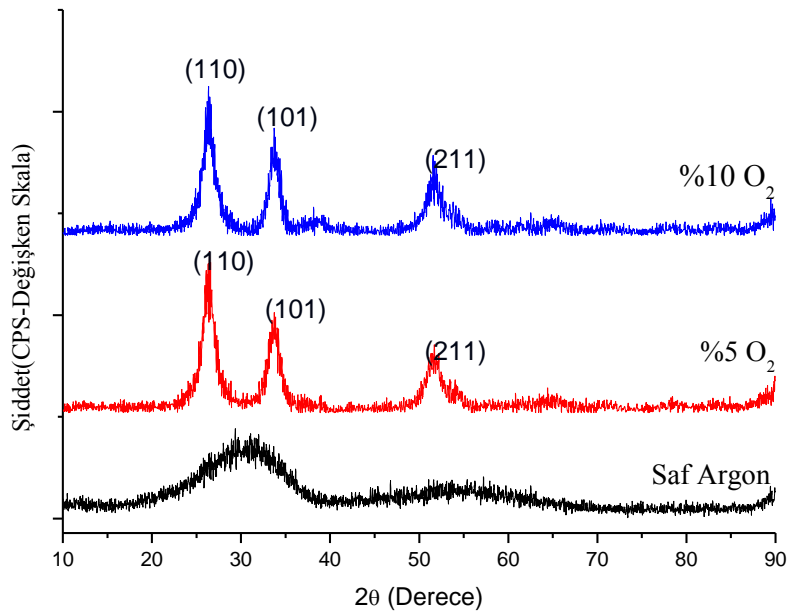


Şekil 3.90. SnO_2/Sb ince filmlerin oksijen kısmi basıncı ve RF gücüne bağlı biriktirme hızı değişimi.

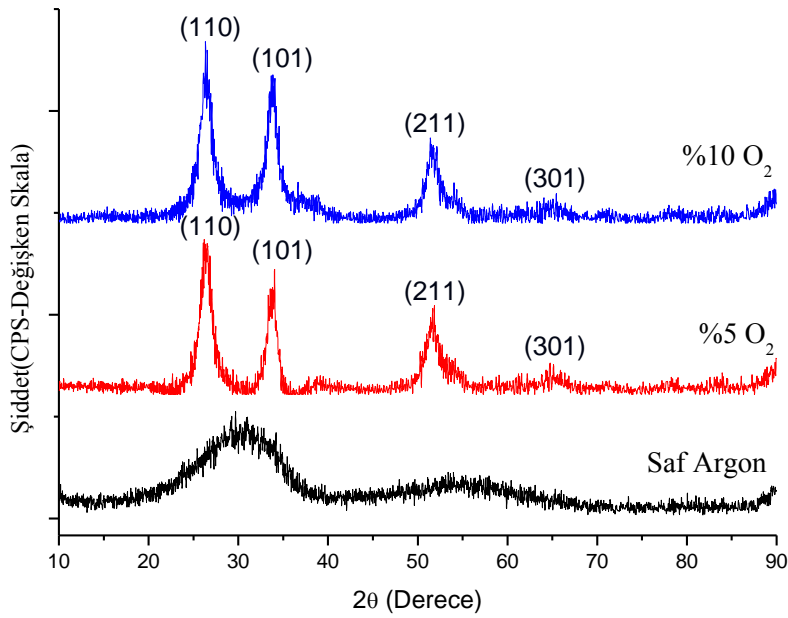
75 W, 100 W ve 125 W RF güçlerinde saf argon, % 5 ve % 10 oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan SnO₂/Sb ince filmlerinin XRD paternleri sırasıyla Şekil 3.91-3.93'deki gibidir. Şekillerden elde edilen paternler JCPDS – 01-077-0447 kart numarasına göre “cassiterite” formunda kalay oksittir.



Şekil 3.91. 75 W RF Gücü ve değişen oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan SnO₂/Sb ince filmlerin XRD paternleri.



Şekil 3.92. 100 W RF Gücü ve değişen oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan SnO₂/Sb ince filmlerin XRD paternleri.



Şekil 3.93. 125 W RF Gücü ve değişen oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan SnO₂/Sb ince filmlerin XRD paternleri.

SnO₂/Sb ince filmlerinden elde edilmiş XRD paternlerine uygulanan Harris analizi değerleri Tablo 3.8'de verilmiştir.

Tablo 3.8. 75 W RF gücü ile üretilmiş olan SnO₂/Sb ince film kaplamaların tekstür katsayıları.

hkl	Standart	Tekstür Katsayıları (%) ($P_{O_2}/P_{Ar}+P_{O_2}$)-100		
		% 0	% 5	% 10
110	100	-	1,12206	0,75065
101	75	-	1,10955	1,33722
211	57	-	0,76839	0,91213

75 W RF gücü ve farklı oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan SnO₂/Sb ince film kaplamaların XRD paternleri incelenecek olursa (Şekil 3.91), 75 W RF gücü ve saf argon kullanılarak yapılan SnO₂/Sb ince filmler amorf yapıdır. Lee, Corning 7059 glass 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 [171]. Artan oksijen kısmi basıncı ile kristalinite artmaktadır. Tablo 3.7'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.

Tablo 3.9. 100 W RF gücü ile üretilmiş olan SnO₂/Sb ince film kaplamaların tekstür katsayıları.

hkl	Standart	Tekstür Katsayıları (%) ($P_{O_2}/P_{Ar}+P_{O_2}$).100		
		% 0	% 5	% 10
110	100	-	1,42652	1,00584
101	75	-	0,99286	1,09423
211	57	-	0,58062	0,89993

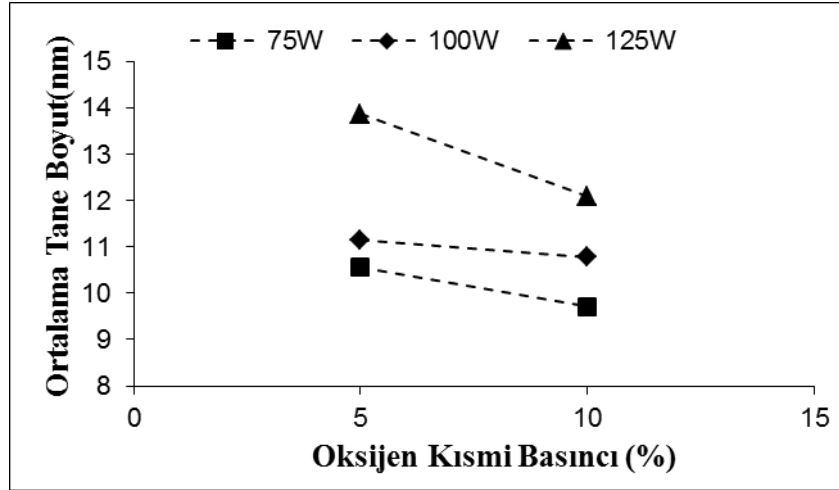
100 W RF gücü ve farklı oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan SnO₂/Sb ince film kaplamaların XRD paternleri (Şekil 3.92) incelendiğinde, saf argon kullanılarak elde edilen SnO₂/Sb ince filmi amorf yapıyken, artan oksijen kısmi basıncı ile kristalinitesinin arttığı anlaşılmaktadır. Tablo 3.9'da görüldüğü 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.

Tablo 3.10. 125 W RF gücü ile üretilmiş olan SnO₂/Sb ince film kaplamaların tekstür katsayıları.

hkl	Standart	Tekstür Katsayıları (%) ($P_{O_2}/P_{Ar}+P_{O_2}$).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

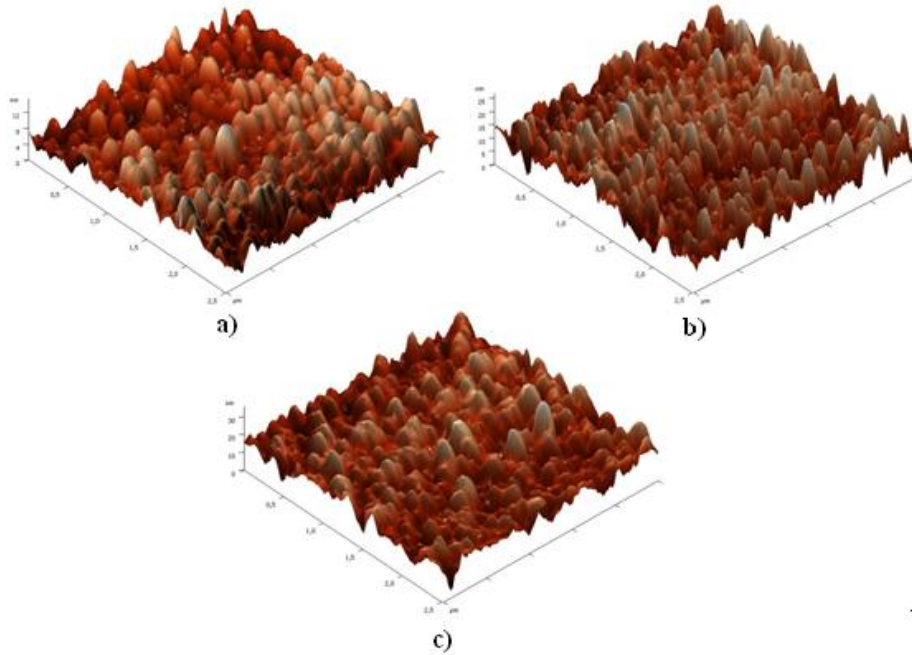
125 W RF gücü ve farklı oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan SnO₂/Sb ince film kaplamaların XRD paternleri (Şekil 3.93) incelendiğinde, 125 W RF gücü ve saf argon kullanılarak yapılan SnO₂/Sb ince film amorf yapıyken artan oksijen kısmi basıncı ile yine kristalinitinin arttığı gözlenmektedir. Tablo 3.10'da görüldüğü gibi 125 W RF gücünde ve % 5-10 oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan SnO₂/Sb ince film kaplamaların özellikle (101) ve (301) düzlemlerinde şiddetli olarak tercihli yönlendiği görülmektedir.

Şekil 3.94’de farklı RF gücünün ve oksijen kısmi basıncının SnO₂/Sb ince filmlerin ortalama tane boyutuna etkisi gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi artan RF gücüne bağlı olarak ortalama tane boyutu artmakta iken artan oksijen kısmi basıncına bağlı olarak ortalama tane boyutu azalmaktadır.

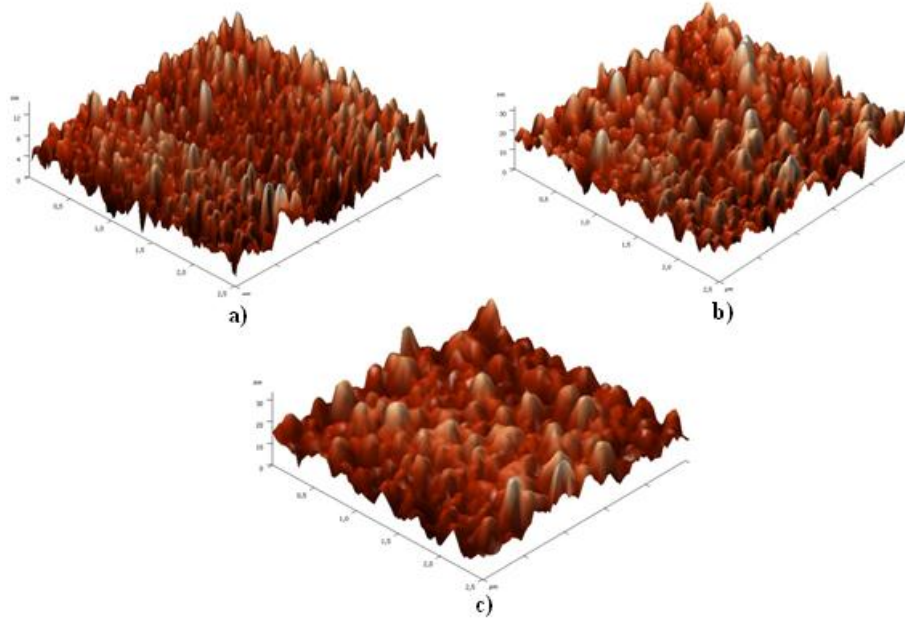


Şekil 3.94. SnO₂/Sb ince filmlerin oksijen kısmi basıncı ve RF gücüne bağlı olarak ortalama tane boyutu değişimi.

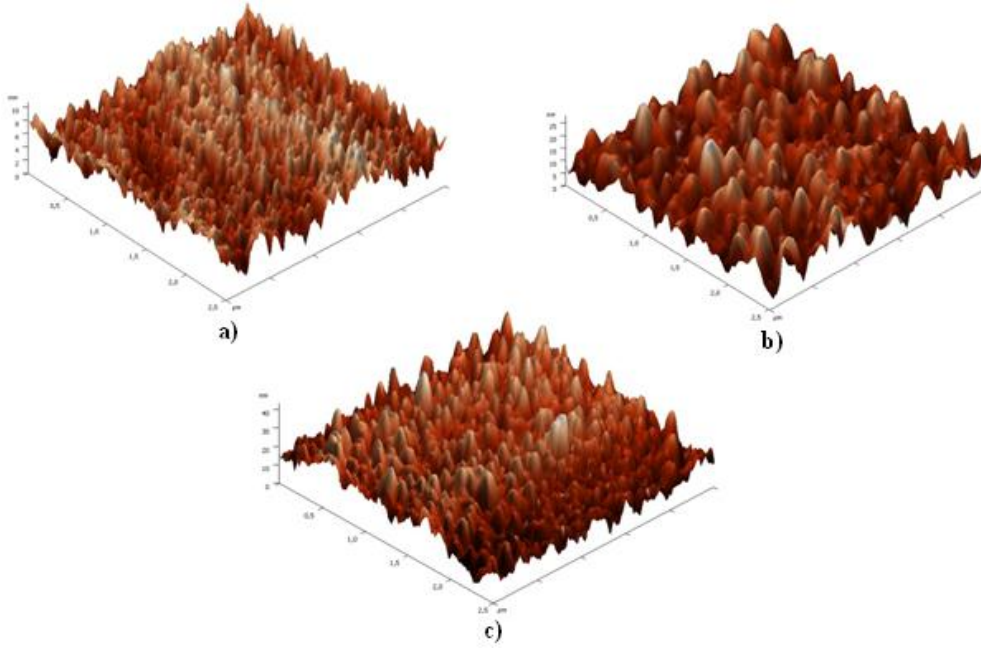
Şekil 3.95-3.97’de farklı RF gücü ve oksijen kısmi basıncında hazırlanan SnO₂/Sb ince filmlerin AFM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 3.95. 75 W RF gücünde üretilmiş SnO₂/Sb ince film kaplamaların AFM görüntüleri a) Saf argon, b) % 5 O₂ ve c) % 10 O₂.

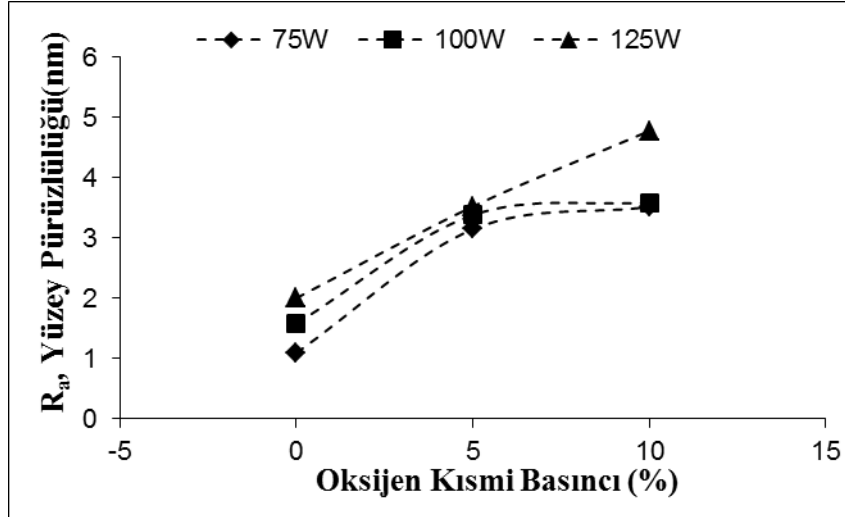


Şekil 3.96. 100 W RF gücünde üretilmiş SnO₂/Sb ince film kaplamaların AFM görüntüleri a) Saf argon, b) % 5 O₂ ve c) % 10 O₂.



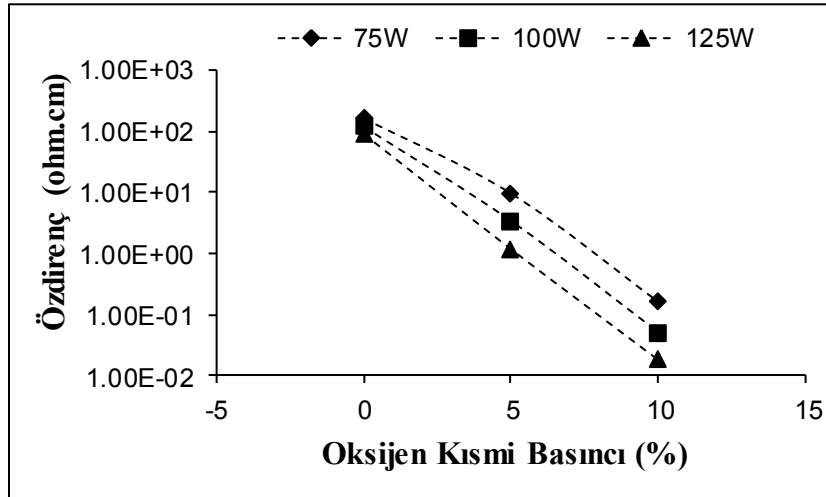
Şekil 3.97. 100 W RF gücünde üretilmiş SnO₂/Sb ince film kaplamaların AFM görüntüleri a) Saf argon, b) % 5 O₂ ve c) % 10 O₂.

Şekil 3.98’de farklı RF gücünde ve oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş SnO₂ ince filmlerin yüzey pürüzlülükleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi artan RF gücüne ve oksijen kısmi basıncına bağlı olarak R_a yüzey pürüzlülüğü artmaktadır.



Şekil 3.98. SnO₂/Sb ince filmlerin oksijen kısmi basıncı ve RF gücüne bağlı olarak yüzey pürüzlülüğü (R_a) değişimi.

Şekil 3.99'de SnO₂/Sb ince filmlerin oksijen kısmi basıncı ve RF gücüne bağlı olarak özdirenç değişimi verilmiştir. Artan RF gücüne ve oksijen kısmi basıncına bağlı olarak özdirenç azalmaktadır.

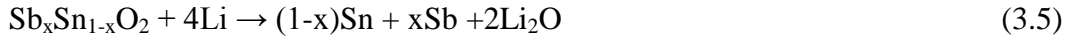


Şekil 3.99. SnO₂/Sb ince filmlerin oksijen kısmi basıncı ve RF gücüne bağlı olarak özdirenç değişimi.

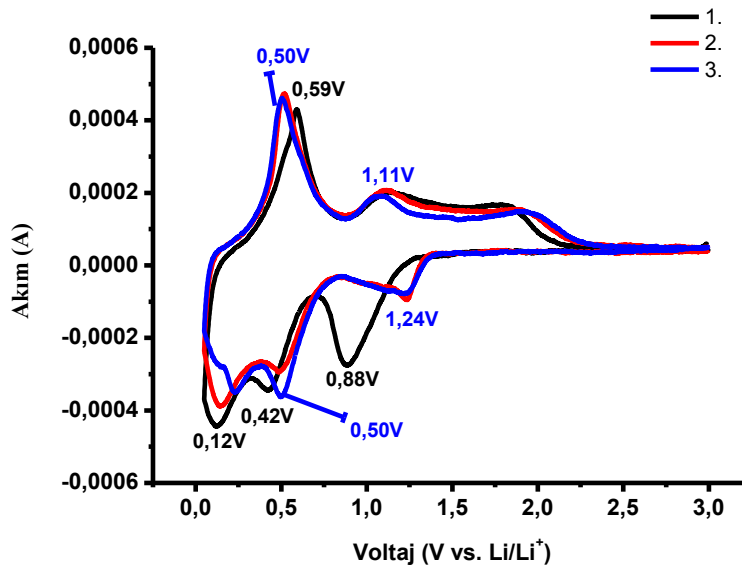
Cr kaplı paslanmaz çelik altlık üzerine farklı RF güçleri ve oksijen kısmi basınçları kullanarak üretilen SnO₂/Sb anot malzemelerin elektrokimyasal özellikleri Ar dolu eldivenli kutu içerisinde CR2016 hücreler formunda üretilerek incelenmiştir. SnO₂/Sb anot malzemelerin akım-voltaj grafiği Şekil 3.100'de

verilmiştir. Akım-voltaj ölçümü 0,05 V ile 3,0 V arasında 0,1 mVs⁻¹ tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Akım-voltaj eğrisi ilk deşarj esnasında 0,88 V civarında güçlü bir redüksiyon piki gösterir. Bu pik Li₂O matrikste Sn-Sb alaşımı, Sn ve Sb metallerinin oluşması ile ilişkilidir (eşitlik 3.5 ve 3.6) ve oluşan pik sadece ilk deşarj çevriminde görülür.

Kalay ve antimuan oluşumu:



Kalay-antimuan alaşım oluşumu:

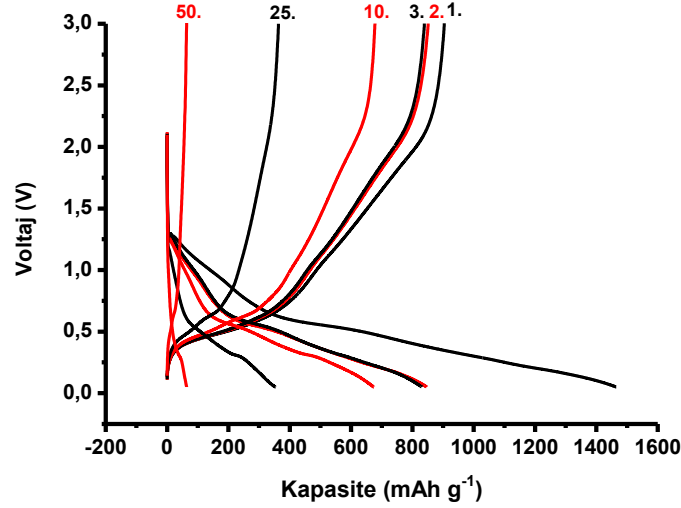


Şekil 3.100. Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak üretilen SnO₂/Sb anot malzemelerin voltaj-akım grafiği.

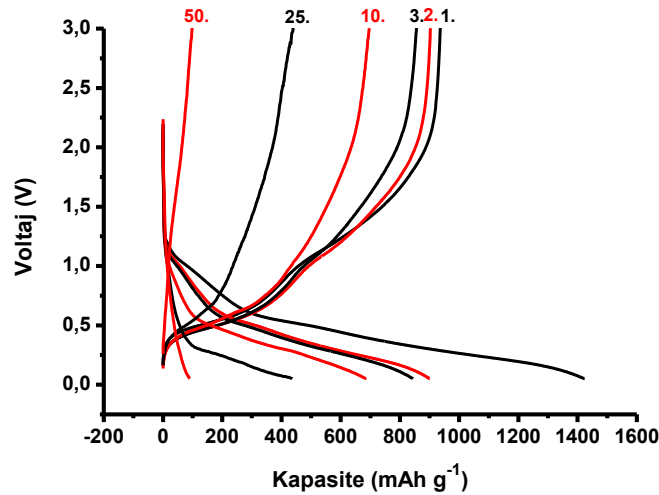
Grafikte 0,1-0,5 V arasında görülen redüksiyon pikleri Li_xSn (0 ≤ x ≤ 4,4) ve Li_ySb (0 ≤ x ≤ 3) oluşumu ile ilişkilidir [172]. 0,5 V ve 0,59 V'da görülen oksidasyon pikleri Li-Sn ve Li-Sb alaşımlarının bozulması ile ilişkilidir.

Şekil 3.101-3.106'da farklı RF gücü ve oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş SnO₂/Sb anot malzemelerin voltaj-kapasite eğrileri verilmiştir. SnO₂/Sb anot malzemelerin elektrokimyasal testleri 1C sabit akım hızında ve 0,05-3,0 voltaj aralığında gerçekleştirilmiştir.

75 W RF gücü ve % 5 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO₂/Sb anot malzemelerin 0,05-3,0 voltaj aralığında 50 çevrim gerçekleştirilen galvanostatik voltaj-kapasite şeması Şekil 3.101'de verilmiştir. SnO₂/Sb anot malzemenin ilk deşarj kapasitesi 1464 mAhg⁻¹ ve kulombik verimlilik % 61'dir.



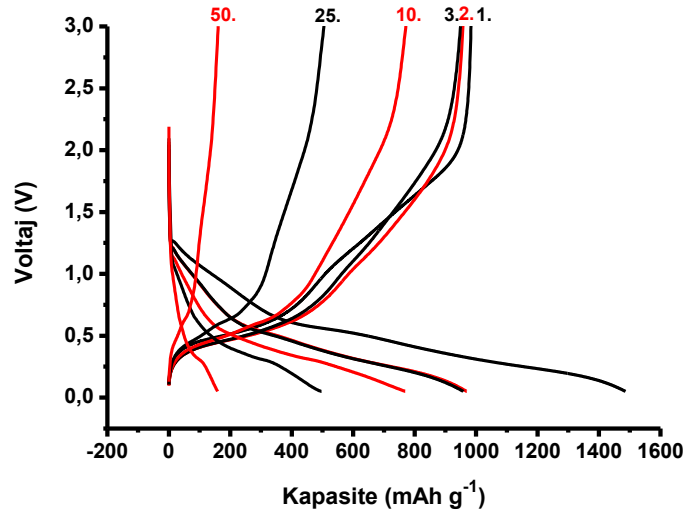
Şekil 3.101. Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak 75 W RF gücü ve % 5 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO₂/Sb anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği.



Şekil 3.102. Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak 75 W RF gücü ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO₂/Sb anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği.

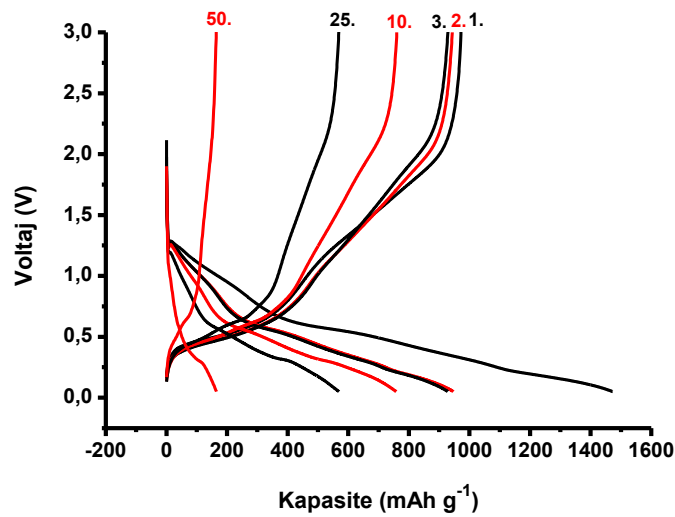
Şekil 3.102'de verilen 75 W RF gücü ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO₂/Sb anot malzemelerin 0,05-3,0 voltaj aralığında 50 çevrim gerçekleştirilen galvanostatik voltaj-kapasite şemasın incelendiğinde, SnO₂/Sb anot malzemenin ilk deşarj kapasitesi 1423 mAhg⁻¹ ve göre verimlilik de % 65'dir.

100 W RF gücü ve % 5 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO₂/Sb anot malzemelerin 0,05-3,0 voltaj aralığında 50 çevrim gerçekleştirilen galvanostatik voltaj-kapasite şeması ise Şekil 3.103'de görülmektedir. SnO₂/Sb anot malzemenin ilk deşarj kapasitesi 1486 mAhg⁻¹ ve kulombik verimlilik % 66'dır



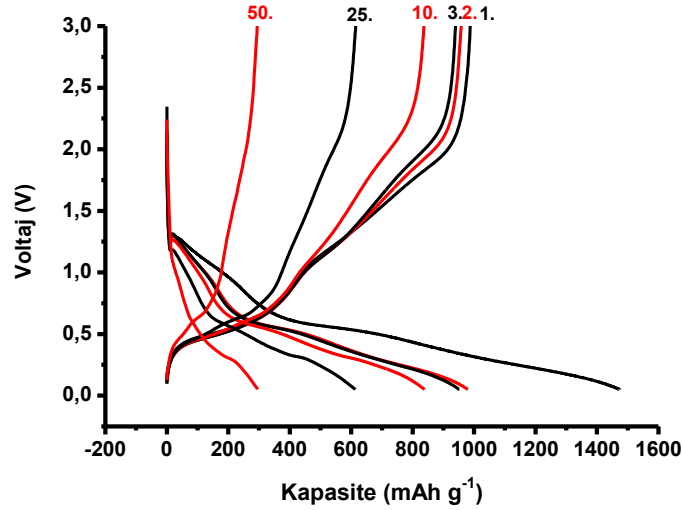
Şekil 3.103. Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak 100 W RF gücü ve % 5 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO₂/Sb anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği.

100 W RF gücü ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO₂/Sb anot malzemelerin 0,05-3,0 voltaj aralığında 50 çevrim gerçekleştirilen galvanostatik voltaj-kapasite şeması Şekil 3.104'de verilmiştir. SnO₂/Sb anot malzemenin ilk deşarj kapasitesi 1472 mAhg⁻¹ ve kulombik verimlilik % 65'dir.



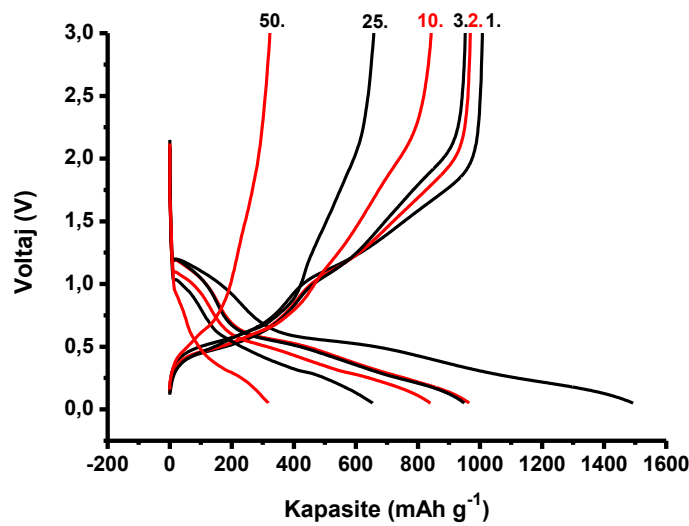
Şekil 3.104. Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak 100 W RF gücü ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO₂/Sb anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği.

125 W RF gücü ve % 5 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO₂/Sb anot malzemelerin 0,05-3,0 voltaj aralığında 50 çevrim gerçekleştirilen galvanostatik voltaj-kapasite şeması Şekil 3.105'de verilmiştir. SnO₂/Sb anot malzemenin ilk deşarj kapasitesi 1473 mAhg⁻¹ ve kulombik verimlilik % 67'dir.



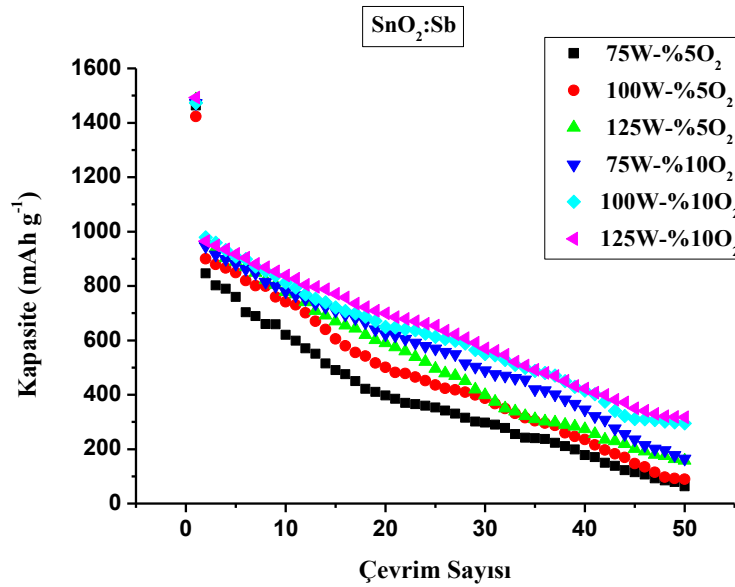
Şekil 3.105. Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak 125 W RF gücü ve % 5 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO₂/Sb anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği.

125 W RF gücü ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO₂/Sb anot malzemelerin 0,05-3,0 voltaj aralığında 50 çevrim gerçekleştirilen galvanostatik voltaj-kapasite şeması Şekil 3.106'de verilmiştir. SnO₂/Sb anot malzemenin ilk deşarj kapasitesi 1493 mAhg⁻¹ ve kulombik verimlilik % 67'dir.



Şekil 3.106. Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak 125 W RF gücü ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO₂/Sb anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği.

Farklı parametrelerde üretilmiş SnO₂/Sb anot malzemelerin kapasite-çevrim sayısı karşılaştırmalı olarak Şekil 3.107’de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi 30 çevrim sonunda en yüksek kapasite değerine (570 mAhg⁻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 mAhg⁻¹’dir. Bu değer aynı şartlarda üretilmiş SnO₂ anot malzeme (55 mAhg⁻¹) ile kıyaslandığında oldukça yüksektir.



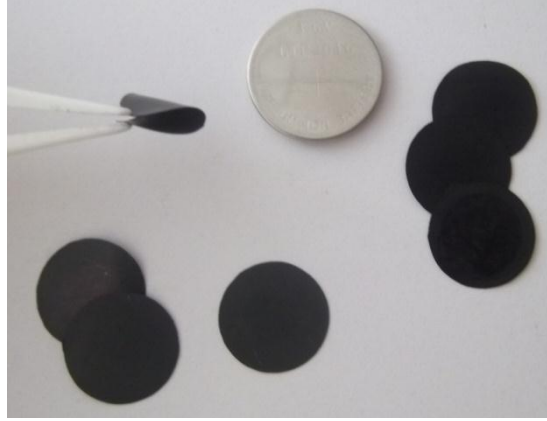
Şekil 3.107. Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak farklı RF güçleri ve oksijen kısmi basınçlarında üretilen SnO₂/Sb anot malzemenin karşılaştırmalı kapasite-çevrim sayısı grafiği.

3.5.2. SnO₂/Sb/KNT Esaslı Anot Elektrotlar

Bu çalışmada SnO₂/Sb kaplamalar 16 mm çapında ve 50 µm kalınlığındaki KNT kağıt (Şekil 3.108) altlıklar üzerine 75 W, 100 W ve 125 W RF gücü kullanılarak % 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/Sb (SnO₂: % 90, Sb: % 10) kullanılmıştır. Kaplama parametreleri ile ilgili detaylı bilgi Tablo 3.11’de verilmiştir.

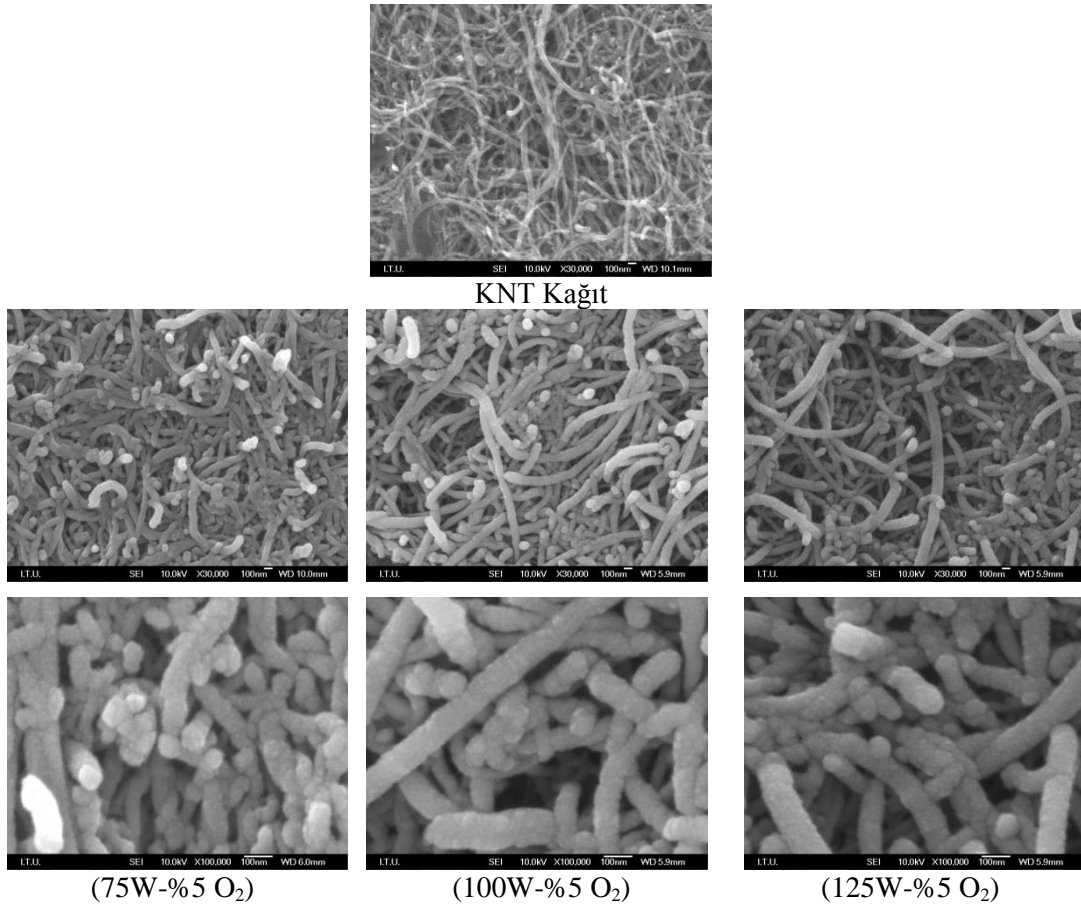
Tablo 3.11. KNT kağıt üzerine SnO₂/Sb film biriktirme parametreleri.

Parametreler	Koşullar (Değer)
Hedef Malzeme	SnO ₂ :Sb (% 90:10)
Altlık	KNT kağıt
Altlık Sıcaklığı	Oda Sıcaklığı
Hedef-Altlık Arası Mesafe	13,5 cm
RF Gücü	75, 100 ve 125 W
Çalışma Basıncı	1 Pa
Oksijen Kısmi Basıncı (%) [(P _{O₂} /P _{Ar} +P _{O₂}).100]	5 ve 10
Süre	5 dk

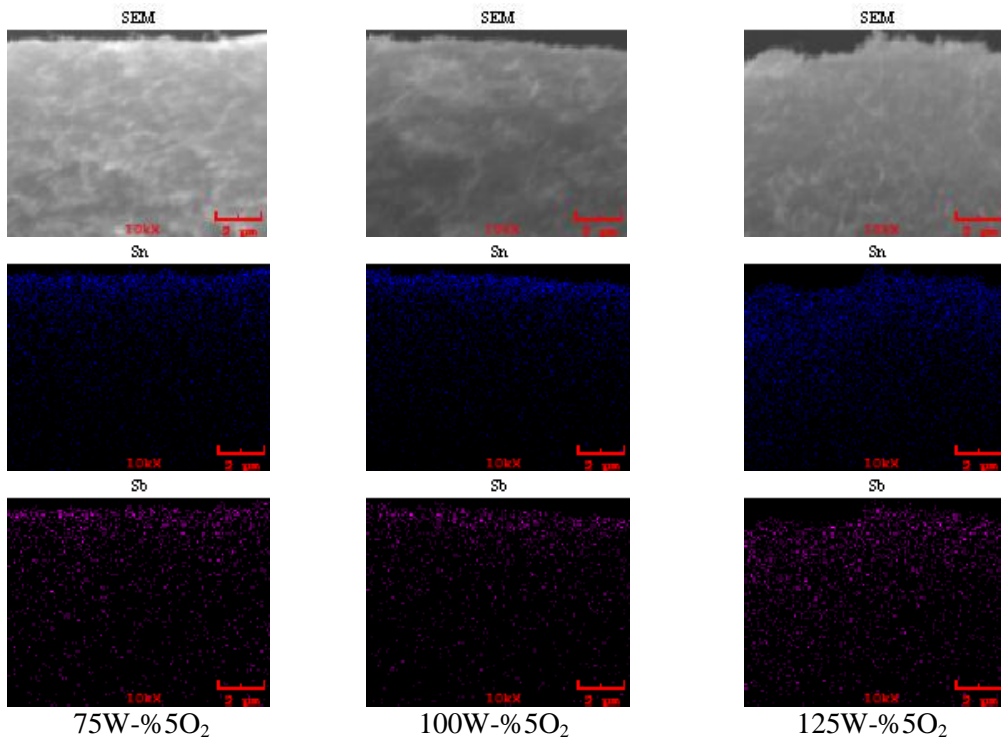
Şekil 3.108. Farklı parametrelerde üretilen KNT/SnO₂/Sb kompozit anot malzemeler.

Şekil 3.109'de % 5 oksijen kısmi basıncı ve farklı RF güçleri kullanarak üretilen KNT/SnO₂/Sb kompozit malzemelerin ve kaplanmamış KNT 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 3.110'da farklı RF güçleri ve % 5 oksijen kısmi basıncı kullanılarak üretilen KNT/SnO₂/Sb kompozitlerin kesitlerinin map görüntüleri verilmiştir. % 5 oksijen kısmi basıncında artan güç ile biriktirilen SnO₂/Sb miktarının arttığı görülmektedir.

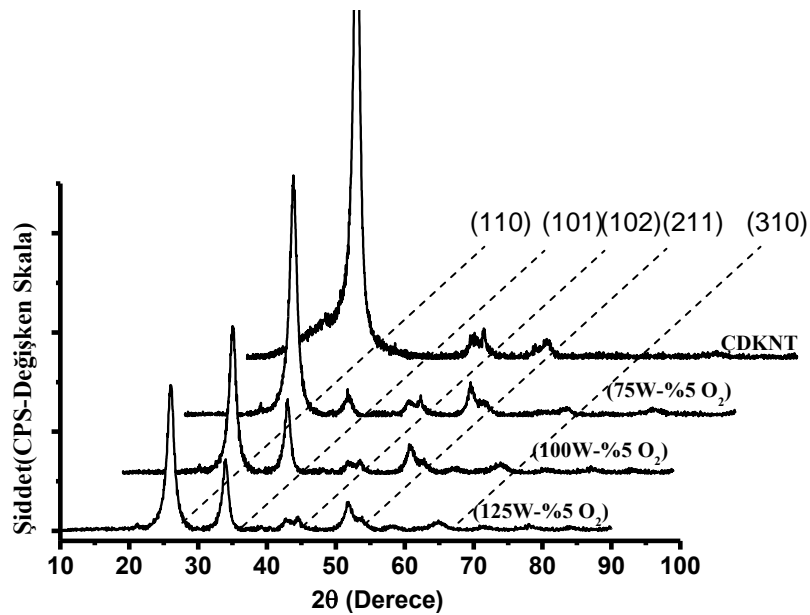


Şekil 3.109. Farklı RF güçlerinde ve % 5 oksijen kısmi basıncında üretilen KNT/SnO₂/Sb anot malzemelerin FESEM görüntüleri.

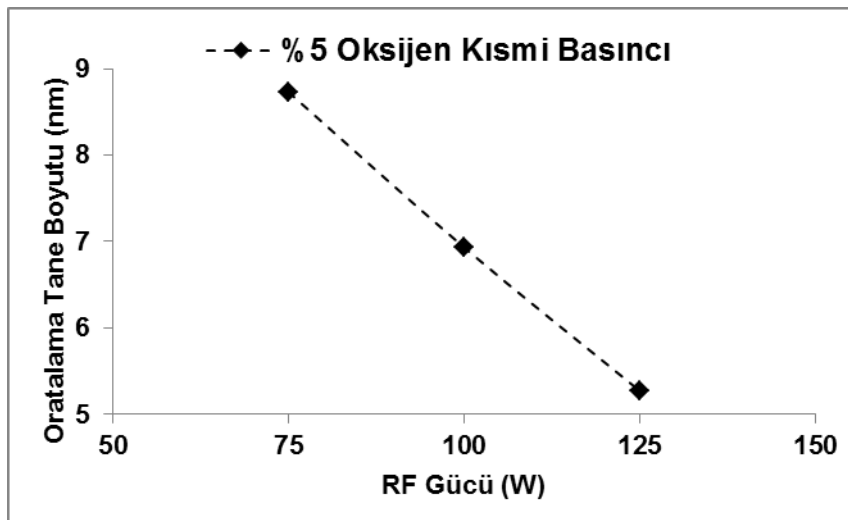


Şekil 3.110. Farklı RF güçleri ve % 5 oksijen kısmi basıncı kullanılarak üretilen KNT/SnO₂ kompozitlerin kesitleri ve map görüntüleri.

% 5 oksijen kısmi basıncında ve farklı RF güçlerinde üretilmiş olan ÇDKNT-SnO₂/Sb kompozit malzemelerin XRD paternleri Şekil 3.111’de 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 (110) düzlemindeki pik şiddeti azalırken, (101), (211) ve (310) düzlemlerindeki piklerin şiddetleri ve keskinliği artmıştır. (102) düzleminde görülen pik ÇDKNT altlığı aittir.



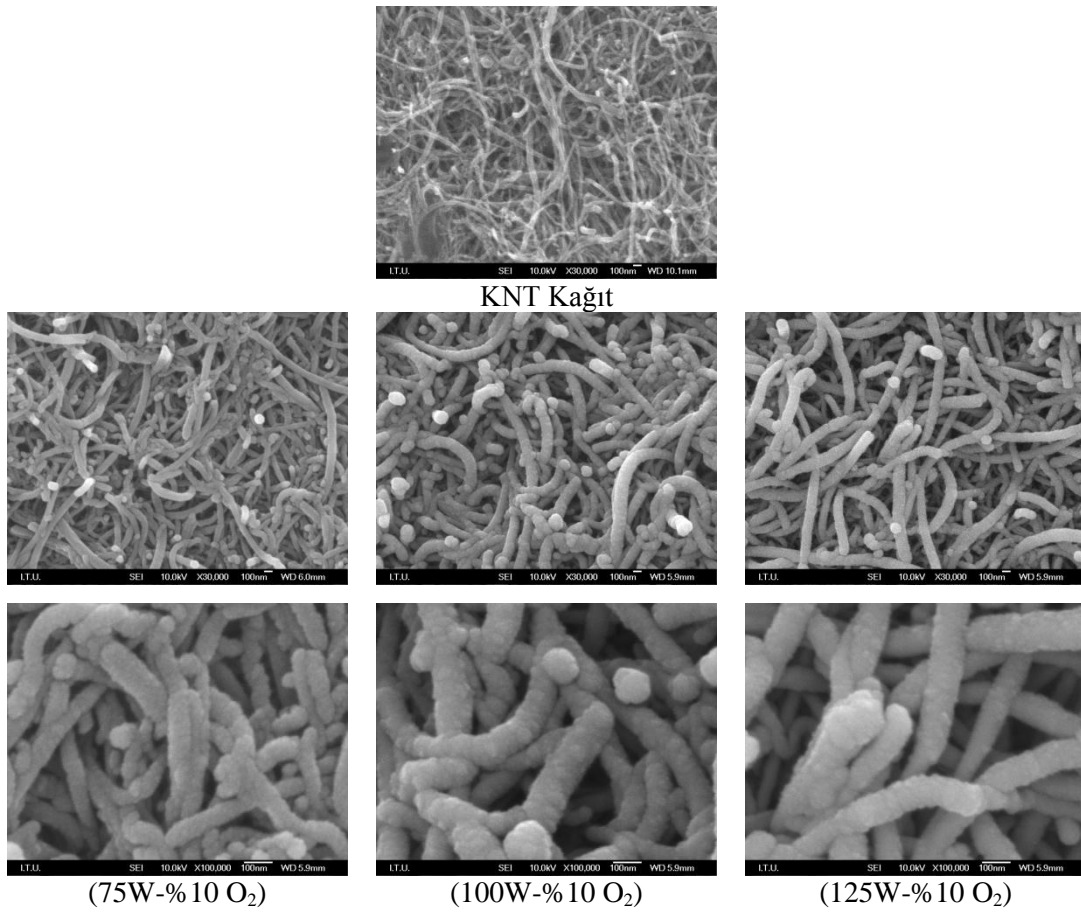
Şekil 3.111. ÇDKNT kağıt ve ÇDKNT kağıt üzerine % 5 oksijen kısmi basıncı ve farklı RF güçleri kullanarak biriktirilen SnO₂/Sb kaplamaların XRD paternleri.



Şekil 3.112. ÇDKNT-SnO₂/Sb filmlerin % 5 oksijen kısmi basıncında farklı RF güçlerine bağlı olarak ortalama tane boyutu değişimi.

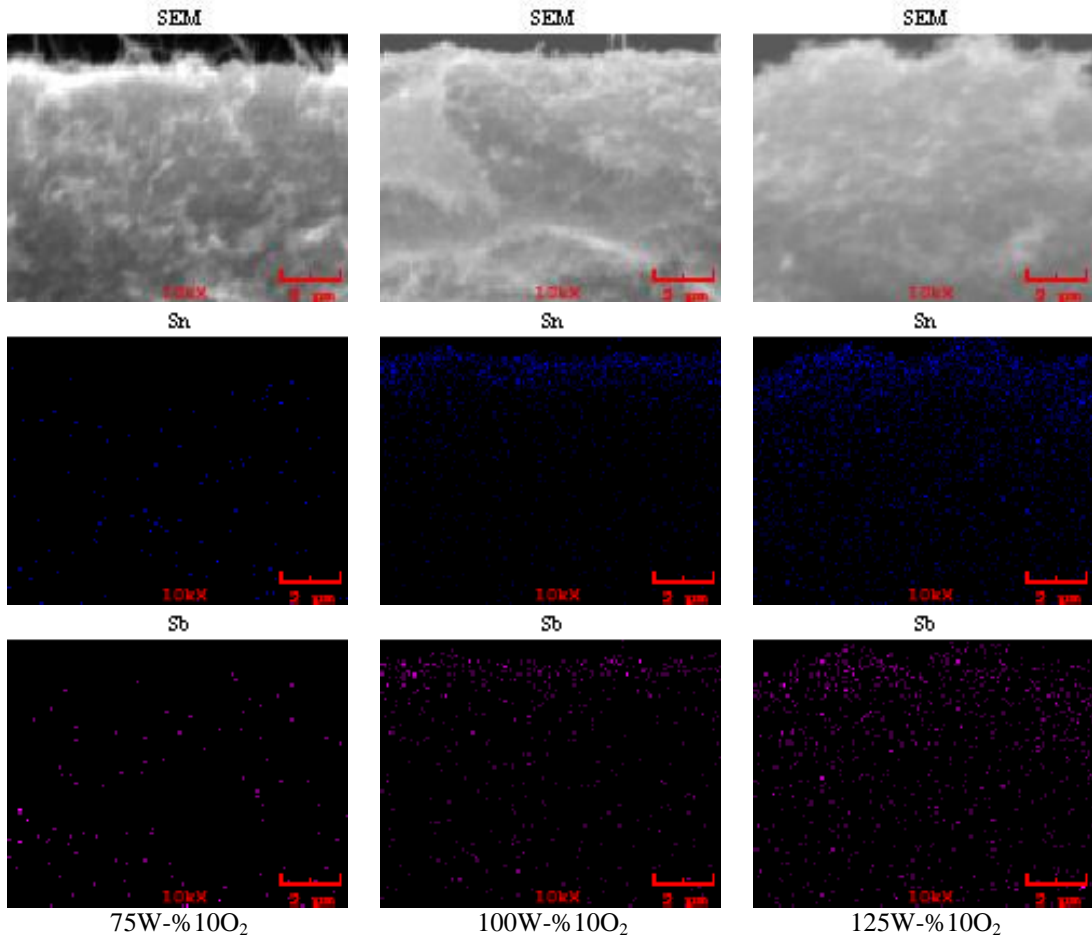
Şekil 3.112'de % 5 oksijen kısmi basıncında ve farklı RF güçlerinde üretilen ÇDKNT-SnO₂/Sb kompozit malzemelerin ortalama tane boyutu gösterilmiştir. Görüldüğü gibi artan RF gücüne bağlı olarak ortalama tane boyutu azalmıştır.

Şekil 3.113'de % 10 oksijen kısmi basıncı ve farklı RF güçleri kullanarak üretilen KNT-SnO₂/Sb kompozit malzemelerin ve kaplanmamış KNT 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 3.113. Farklı RF güçlerinde ve %10 oksijen kısmi basıncında üretilen KNT-SnO₂/Sb anot malzemelerin FESEM görüntüleri.

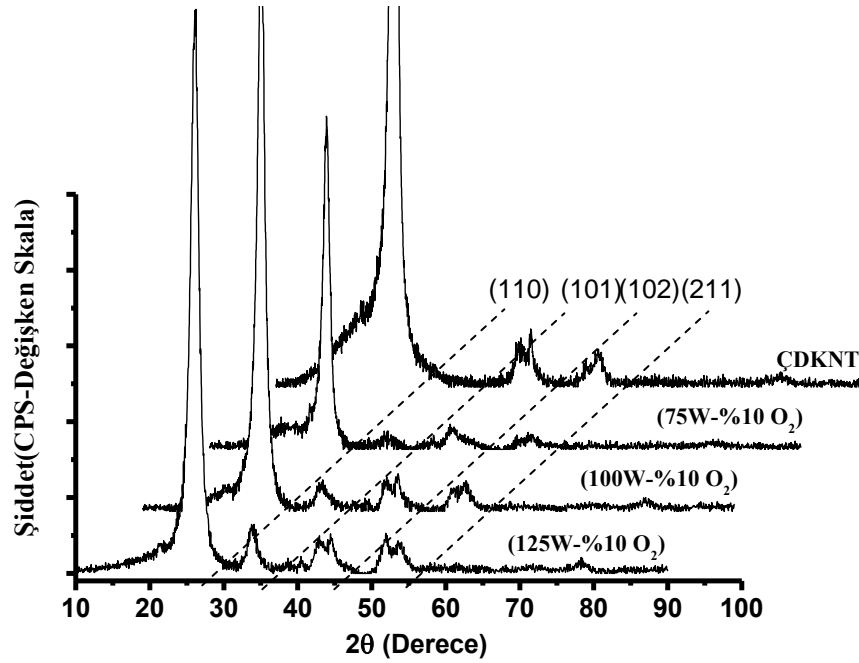
Şekil 3.114'de farklı RF güçleri ve % 10 oksijen kısmi basıncı kullanılarak üretilen KNT-SnO₂/Sb kompozit kesitlerinin map görüntüleri verilmiştir. % 10 oksijen kısmi basıncında artan güç ile biriktirilen SnO₂/Sb miktarının arttığı görülmektedir.



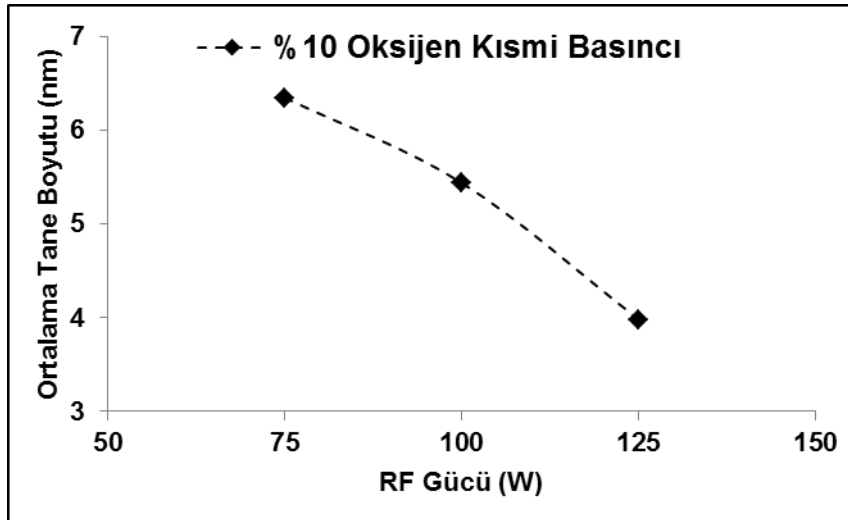
Şekil 3.114. Farklı RF güçleri ve % 10 oksijen kısmi basıncı kullanılarak üretilen KNT-SnO₂ kompozitlerin kesitleri ve map görüntüleri.

% 10 oksijen kısmi basıncında ve farklı RF güçlerinde üretilmiş olan ÇDKNT-SnO₂/Sb kompozit malzemelerin XRD paternleri Şekil 3.115’de 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 (101) ve (211) düzlemlerindeki piklerin şiddetleri ve keskinliği artmıştır. (102) düzleminde görülen pik ÇDKNT altlığına aittir.

Şekil 3.116’da % 10 oksijen kısmi basıncında ve farklı RF güçlerinde üretilen ÇDKNT-SnO₂/Sb kompozit malzemelerin ortalama tane boyutu gösterilmiştir. Görüldüğü gibi artan RF gücüne bağlı olarak ortalama tane boyutu azalmıştır.



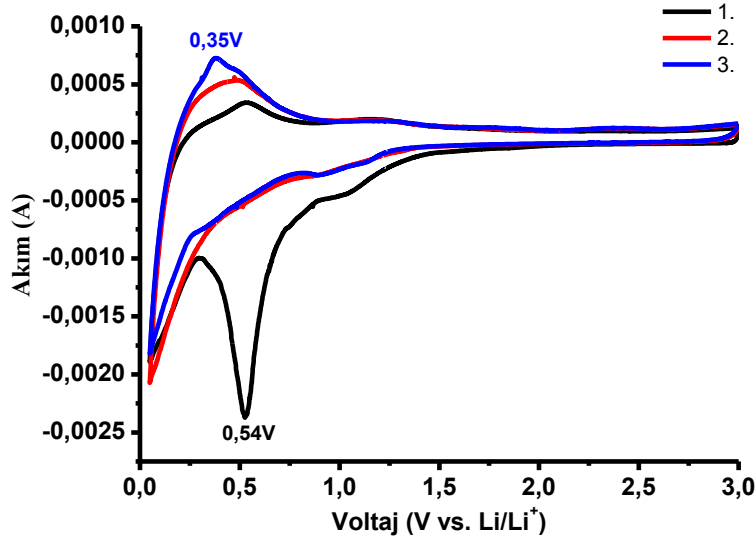
Şekil 3.115. ÇDKNT kağıt ve ÇDKNT kağıt üzerine % 10 oksijen kısmi basıncı ve farklı RF güçleri kullanarak biriktirilen SnO₂/Sb kaplamaların XRD paternleri.



Şekil 3.116. ÇDKNT-SnO₂/Sb filmlerin % 10 oksijen kısmi basıncında farklı RF güçlerine bağlı olarak ortalama tane boyutu değişimi.

ÇDKNT-SnO₂/Sb kompozit anot malzemelerin elektrokimyasal özellikleri Ar dolu eldivenli kutu içerisinde CR2016 hücreler formunda üretilerek çalışılmıştır. ÇDKNT-SnO₂/Sb kompozit anot malzemelerin Akım-voltaj grafiği Şekil 3.117'de verilmiştir. Akım-voltaj ölçümü 0,05 V ile 3,0 V arasında 0,1 mVs⁻¹ tarama hızında gerçekleştirilmiştir.

Akım-voltaj eğrisi ilk deşarj esnasında 0,54 V civarında güçlü bir redüksiyon piki gösterir. Bu pik Li_2O matrikste Sn-Sb alaşımı, Sn ve Sb metallerinin oluşması ile ilişkilidir ki bu durum daha önce verilen (3.5) ile (3.6) eşitlikleri ile açıklanmıştır ve oluşan bu pik sadece ilk deşarj çevriminde görülür.

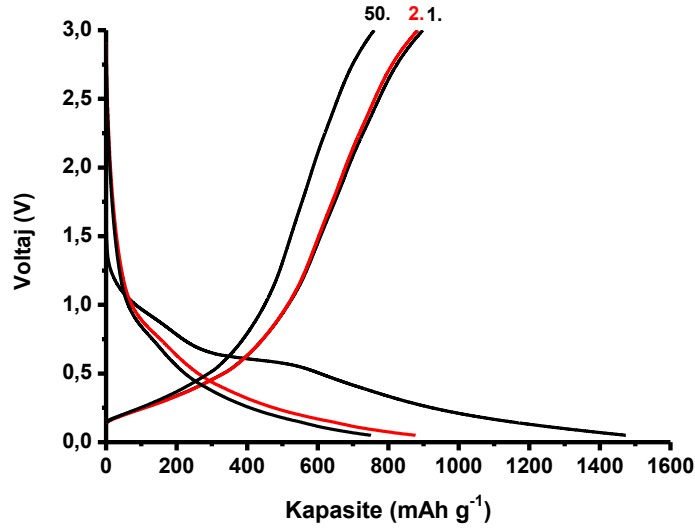


Şekil 3.117. ÇDKNT-SnO₂/Sb kompozit anot malzemelerin voltaj-akım grafiği.

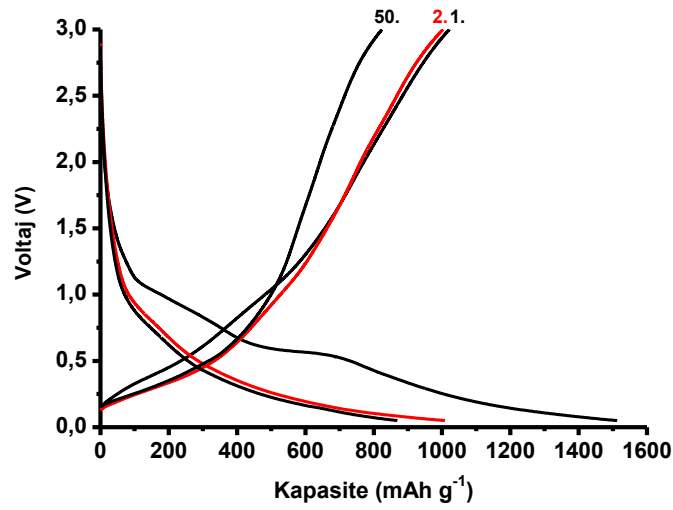
0,1-0,5 V arasında görülen redüksiyon pikleri Li_xSn ($0 \leq x \leq 4,4$) yapısı ve Li_ySb ($0 \leq x \leq 3$) oluşumu ile ilişkilidir [172]. 0,35 V'da görülen oksidasyon piki Li-Sn ve Li-Sb alaşımlarının bozulması ile ilişkilidir.

75 W RF gücü ve % 5 oksijen kısmi basıncında üretilen ÇDKNT-SnO₂/Sb kompozit anot malzemelerin 0,05-3,0 voltaj aralığında 50 çevrim gerçekleştirilen galvanostatik voltaj-kapasite şeması Şekil 3.118'de verilmiştir. ÇDKNT-SnO₂/Sb kompozit anot malzemenin ilk deşarj kapasitesi 1473 mAhg^{-1} ve kulombik verimlilik % 61'dir.

Aynı şekilde, 75 W RF gücü ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen ÇDKNT-SnO₂/Sb kompozit anot malzemelerin 0,05-3,0 voltaj aralığında 50 çevrim gerçekleştirilen galvanostatik voltaj-kapasite şeması Şekil 3.119'da verilmiştir. ÇDKNT-SnO₂/Sb kompozit anot malzemenin ilk deşarj kapasitesi 1512 mAhg^{-1} ve kulombik verimlilik % 67'dir.

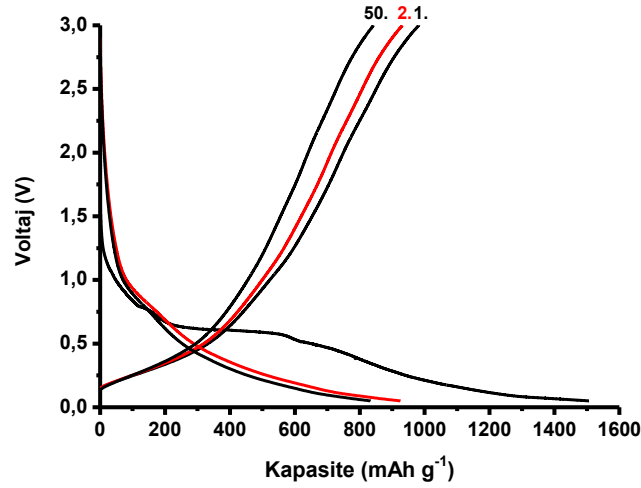


Şekil 3.118. ÇDKNT-SnO₂/Sb kompozit anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği (75 W RF gücü ve % 5 O₂ oksijen kısmi basıncı).



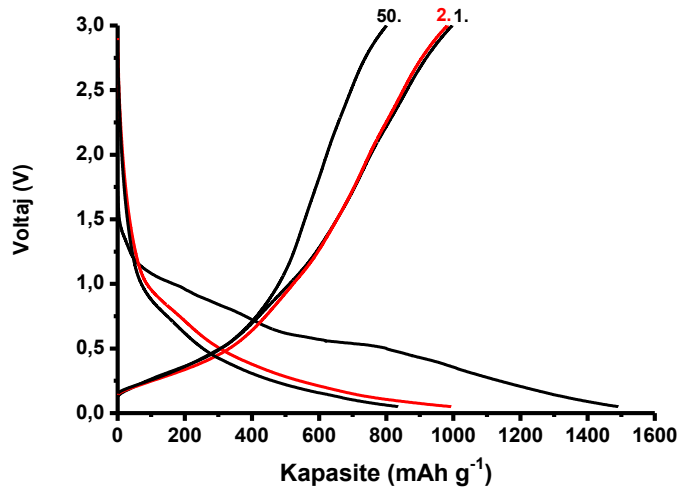
Şekil 3.119. ÇDKNT-SnO₂/Sb kompozit anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği (75 W RF gücü ve % 10 O₂ oksijen kısmi basıncı).

100 W RF gücü ve % 5 oksijen kısmi basıncında üretilen ÇDKNT-SnO₂/Sb kompozit anot malzemelerin 0,05-3,0 voltaj aralığında 50 çevrim gerçekleştirilen galvanostatik voltaj-kapasite şeması Şekil 3.120'de verilmiştir. ÇDKNT-SnO₂/Sb kompozit anot malzemenin ilk deşarj kapasitesi 1506 mAhg⁻¹ ve kulombik verimlilik % 65'dir.



Şekil 3.120. ÇDKNT-SnO₂/Sb kompozit anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği (100 W RF gücü ve % 5 O₂ oksijen kısmi basıncı).

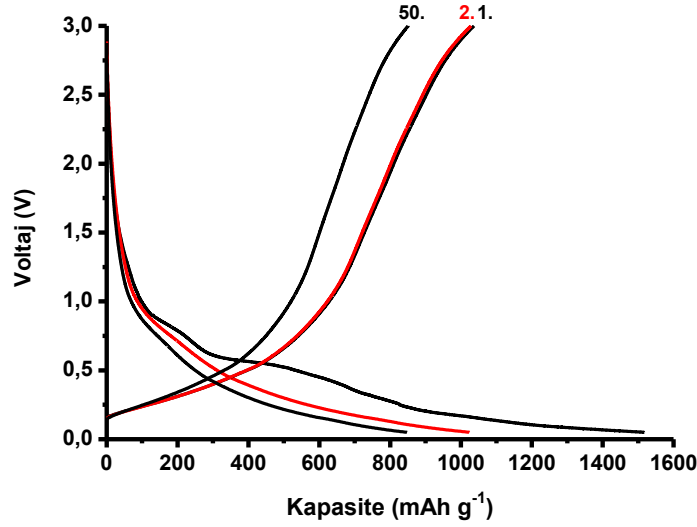
100 W RF gücü ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen ÇDKNT-SnO₂/Sb kompozit anot malzemelerin 0,05-3,0 voltaj aralığında 50 çevrim gerçekleştirilen galvanostatik voltaj-kapasite şeması şekil 3.121'de verilmiştir. ÇDKNT-SnO₂/Sb kompozit anot malzemenin ilk deşarj kapasitesi 1491 mAhg⁻¹ ve kulombik verimlilik % 67'dir.



Şekil 3.121. ÇDKNT-SnO₂/Sb kompozit anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği (100 W RF gücü ve % 10 O₂ oksijen kısmi basıncı).

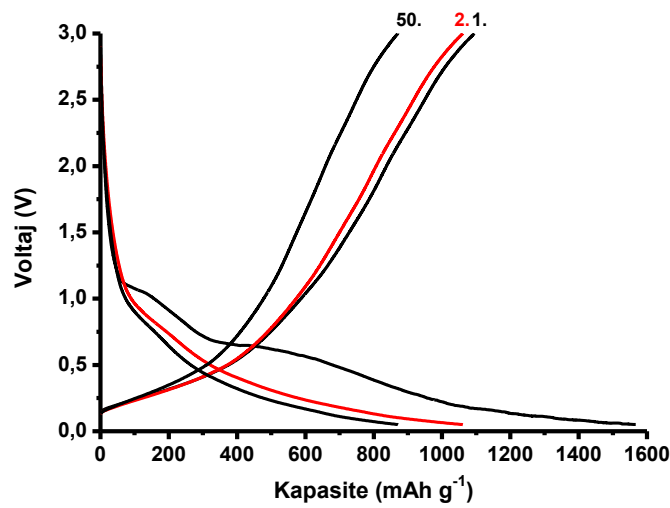
125 W RF gücü ve % 5 oksijen kısmi basıncında üretilen ÇDKNT-SnO₂/Sb kompozit anot malzemelerin 0,05-3,0 voltaj aralığında 50 çevrim gerçekleştirilen

galvanostatik voltaj-kapasite şeması Şekil 3.122’de verilmiştir. ÇDKNT-SnO₂/Sb kompozit anot malzemenin ilk deşarj kapasitesi 1517 mAhg⁻¹ ve kulombik verimlilik % 68’dir.



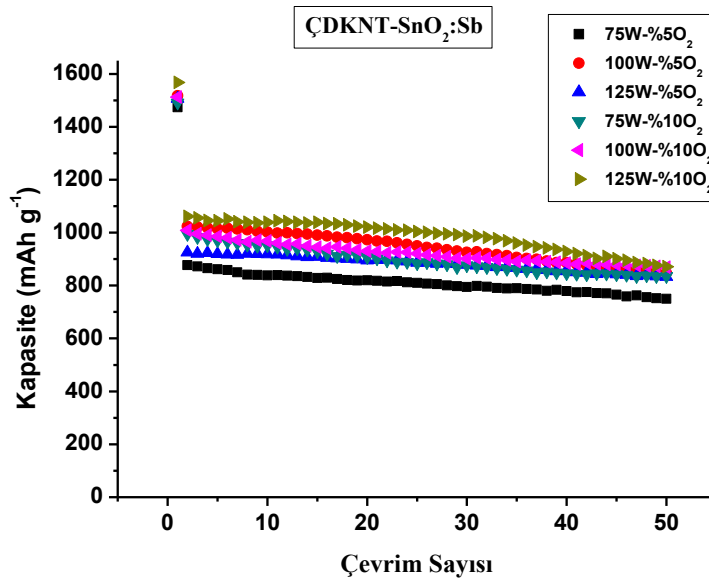
Şekil 3.122. ÇDKNT-SnO₂/Sb kompozit anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği (125 W RF gücü ve % 5 O₂ oksijen kısmi basıncı).

125 W RF gücü ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen ÇDKNT-SnO₂/Sb kompozit anot malzemelerin 0,05-3,0 voltaj aralığında 50 çevrim gerçekleştirilen galvanostatik voltaj-kapasite şeması Şekil 3.123’de verilmiştir. ÇDKNT-SnO₂/Sb kompozit anot malzemenin ilk deşarj kapasitesi 1516 mAhg⁻¹ ve kulombik verimlilik % 70’dir.



Şekil 3.123. ÇDKNT-SnO₂/Sb kompozit anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği (125 W RF gücü ve % 10 O₂ oksijen kısmi basıncı).

Farklı parametrelerde üretilmiş ÇDKNT-SnO₂/Sb kompozit anot malzemelerin kapasite-çevrim sayısı karşılaştırmalı olarak Şekil 3.124'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi 50 çevrim sonunda en yüksek kapasite değerine (871 mAhg⁻¹) 125 W ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen ÇDKNT-SnO₂/Sb kompozit anot malzeme sahiptir. 50 çevrim sonundaki kapasite değerine bakıldığında, üretilen ÇDKNT-SnO₂/Sb kompozit anot malzemelerin kapasite kaybının sadece % 45 olduğu görülmektedir. Saf SnO₂/Sb anot ile ÇDKNT-SnO₂/Sb kompozit anot 50 çevrim sonunda karşılaştırıldığında ÇDKNT-SnO₂/Sb kompozit anotların kapasite değerlerinin oldukça yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 3.124. Farklı RF güçleri ve oksijen kısmi basınçlarında üretilen ÇDKNT-SnO₂ kompozit anot malzemelerin karşılaştırmalı kapasite-çevrim sayısı grafiği.

3.6. RF Manyetik Sıçratma Yöntemi ile Üretilmiş ZnO ve ZnO/KNT Nanokompozit Elektrotlar

3.6.1. ZnO Esaslı Anot Elektrotlar

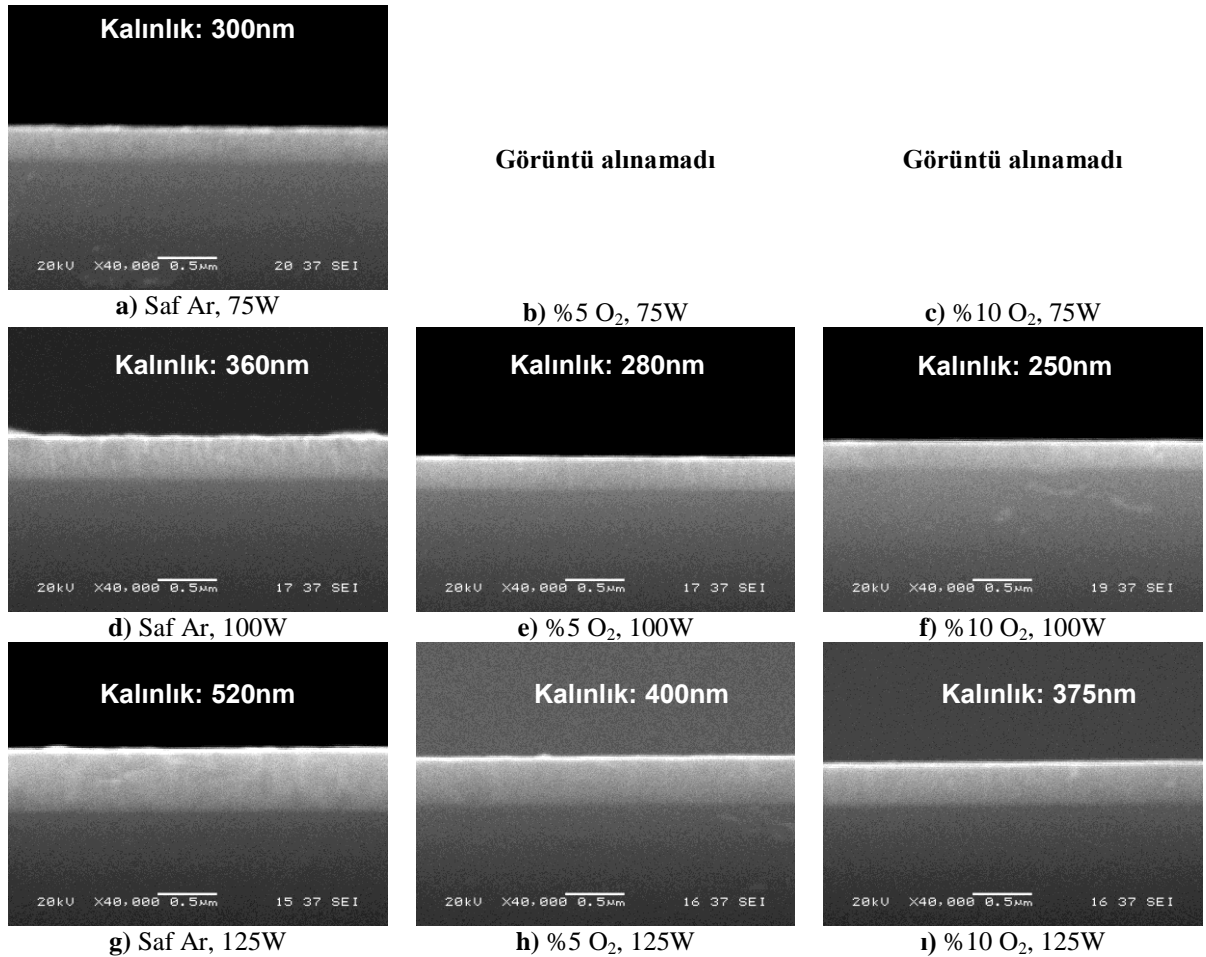
Bu çalışmada ZnO kaplamalar silisyum wafer, 20x20x2 mm ebatlarındaki cam altlık ve 16 mm çapındaki Cr kaplı paslanmaz çelik altlıklar üzerine 75 W, 100 W ve 125 W RF gücü kullanılarak saf argon, % 5 ve % 10 oksijen kısmi basınçları altında gerçekleştirilmiştir. Plazma oluşumunda yüksek saflık derecesine sahip 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 ZnO (% 99,9) kullanılmıştır. Kaplama parametreleri ile ilgili detaylı bilgi Tablo 3.12’de ver ilmiştir.

Tablo 3.12. Farklı parametrelerde üretilmiş olan ZnO ince film kaplamalar.

Parametreler	Koşullar (Değer)
Hedef Malzeme	ZnO (% 99,9)
Altlık	Cam, silisyum wafer, Cr kaplı paslanmaz çelik
Altlık Sıcaklığı	Oda Sıcaklığı
Hedef-Altlık Arası Mesafe	13,5 cm
RF Gücü	75, 100 ve 125 W
Çalışma Basıncı	1 Pa
Oksijen Kısmi Basıncı (%) $[(P_{O_2}/P_{Ar}+P_{O_2}).100]$	Saf Ar, 5 ve 10
Süre	60 dk

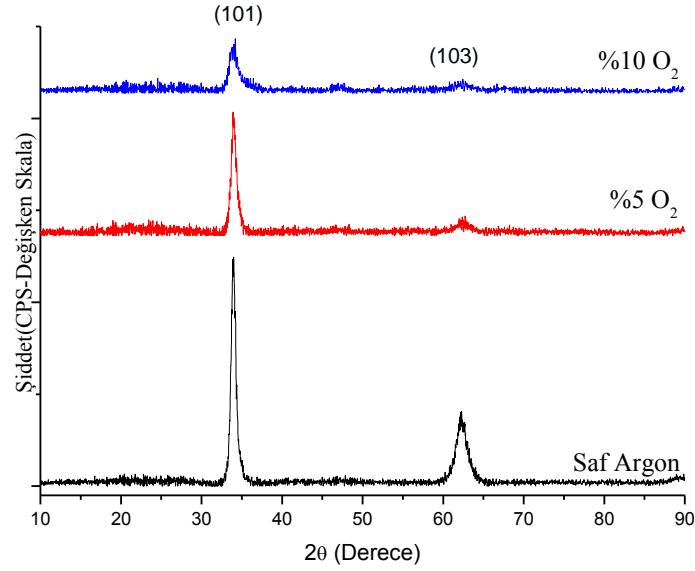
Farklı parametrelerde kaplanmış ZnO ince film kaplamaların kesitlerin SEM görüntüleri ise Şekil 3.125’de verilmiştir.



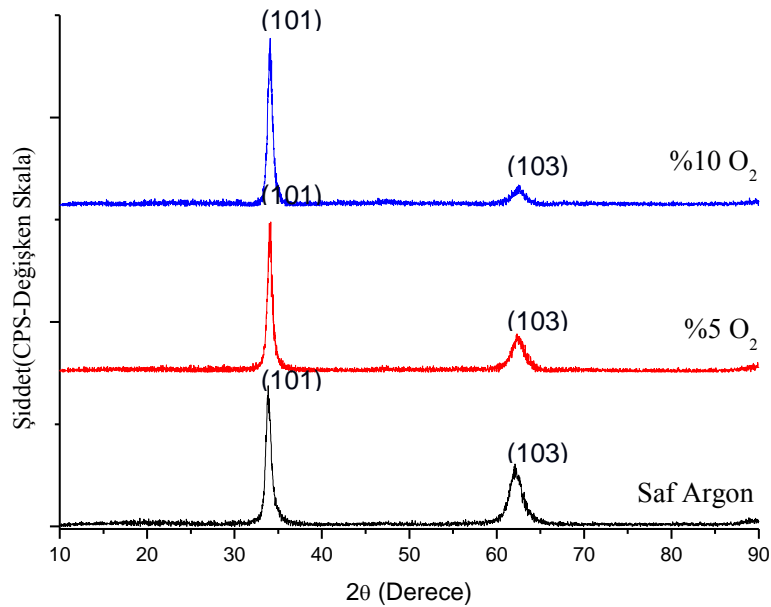
Şekil 3.125. Farklı parametrelerde kaplanmış ZnO ince film kaplama kesitlerinin SEM görüntüsü.

Şekilden de görüldüğü gibi artan RF gücüne bağlı olarak kaplama kalınlığı artarken, oksijen kısmi basıncının artmasıyla kaplama kalınlığı azalmaktadır.

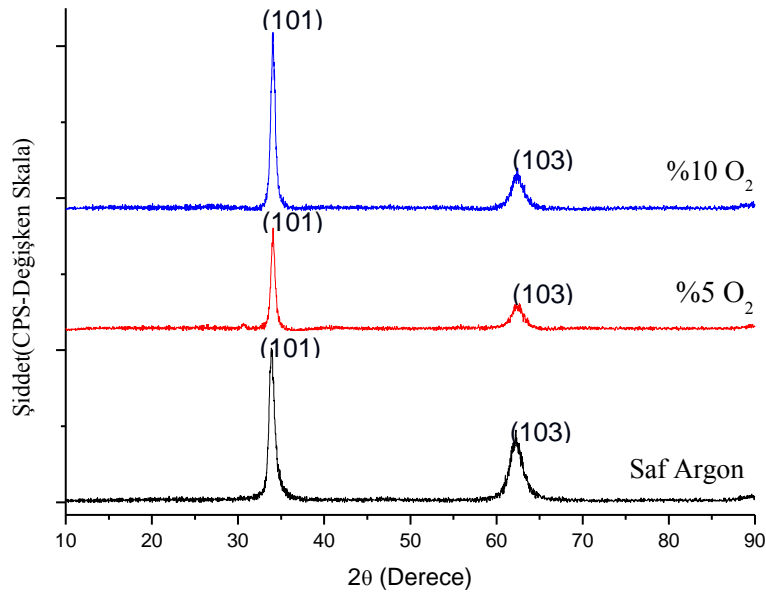
75 W, 100 W ve 125 W RF güçlerinde saf argon, % 5 ve % 10 oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan ZnO ince filmlerinin alınan XRD paternleri sırasıyla Şekil 3.126-3.128’de verilmiştir.



Şekil 3.126. 75 W RF gücü ve değişen oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan ZnO ince filmlerin XRD paternleri.



Şekil 3.127. 100 W RF gücü ve değişen oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan ZnO ince filmlerin XRD paternleri.



Şekil 3.128. 125 W RF gücü ve değişen oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan ZnO ince filmlerin XRD paternleri.

Belirtilen parametreler doğrultusunda hazırlanan ZnO ince filmlerden elde edilmiş XRD paternlerine uygulanan Harris analizi sonuçları sırasıyla Tablo 3.12-3.14'de sunulmuştur.

Tablo 3.13. 75 W RF gücü ile üretilmiş olan ZnO ince film kaplamaların tekstür katsayıları.

hkl	Standart	Tekstür Katsayıları (%) ($P_{O_2}/P_{Ar}+P_{O_2}$).100		
		% 0	% 5	% 10
101	100	0,069	0,471	0,417
103	27	1,931	1,529	1,583

Tablo 3.14. 100 W RF gücü ile üretilmiş olan ZnO ince film kaplamaların tekstür katsayıları.

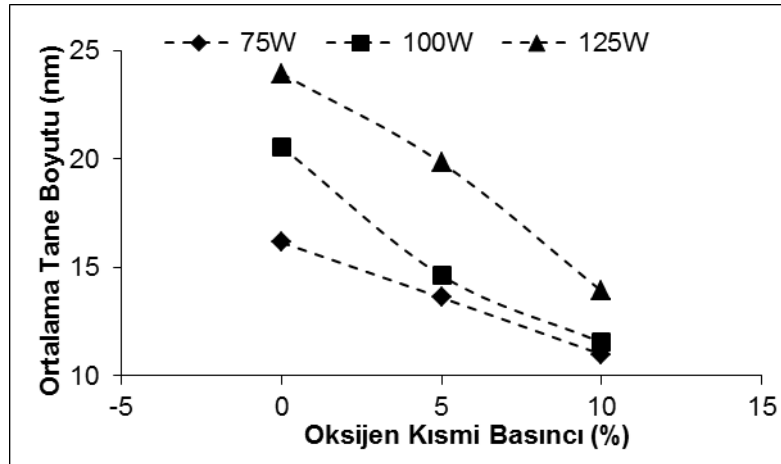
hkl	Standart	Tekstür Katsayıları (%) ($P_{O_2}/P_{Ar}+P_{O_2}$).100		
		% 0	% 5	% 10
101	100	0,20336	0,05151	0,16747
103	27	1,79664	1,94849	1,83253

Tablo 3.15. 125 W RF gücü ile üretilmiş olan ZnO ince film kaplamaların tekstür katsayıları.

hkl	Standart	Tekstür Katsayıları (%) ($P_{O_2}/P_{Ar+P_{O_2}} \cdot 100$)		
		% 0	% 5	% 10
101	100	0,39874	0,04654	0,04474
103	27	1,60126	1,95346	1,95526

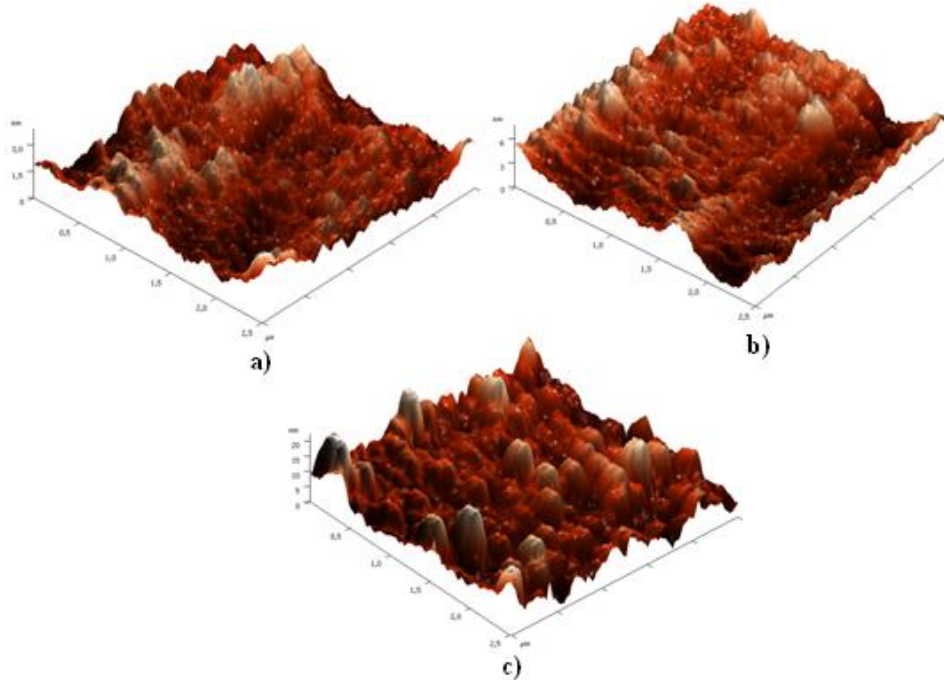
Tablo 3.13-3.15'de görüldüğü gibi 75, 100 ve 125 W RF gücünde üretilmiş olan ZnO ince film kaplamaların özellikle (103) düzleminde şiddetli olarak tercihli yönlendiği görülmektedir.

Şekil 3.129'da farklı RF gücünün ve oksijen kısmi basıncının ZnO ince filmlerin ortalama tane boyutuna etkisi gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi artan RF gücüne bağlı olarak ortalama tane boyutu artmakta iken, artan oksijen kısmi basıncına bağlı olarak ortalama tane boyutu azalmaktadır.

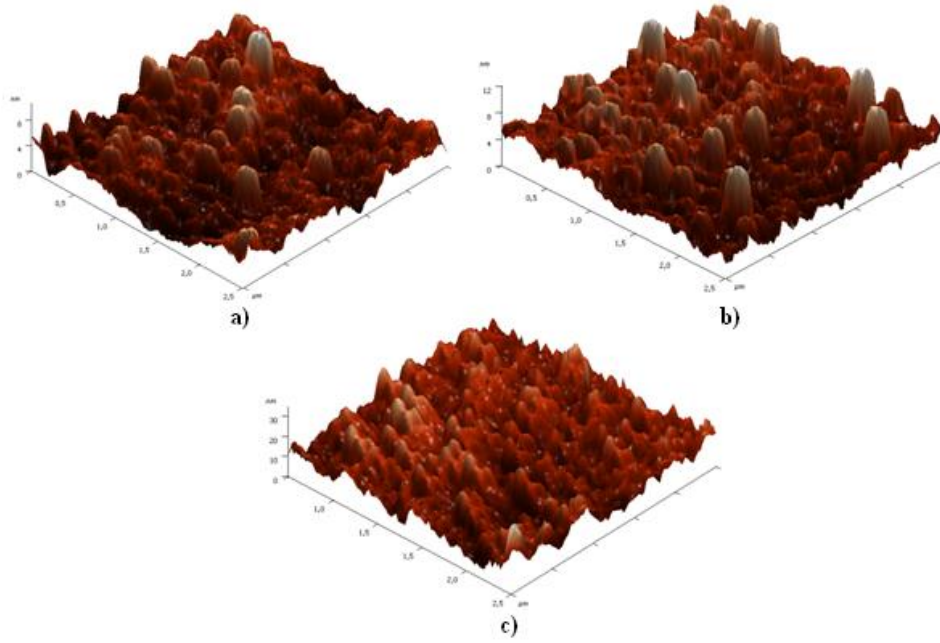


Şekil 3.129. ZnO ince filmlerin oksijen kısmi basıncı ve RF gücüne bağlı olarak ortalama tane boyutu değişimi.

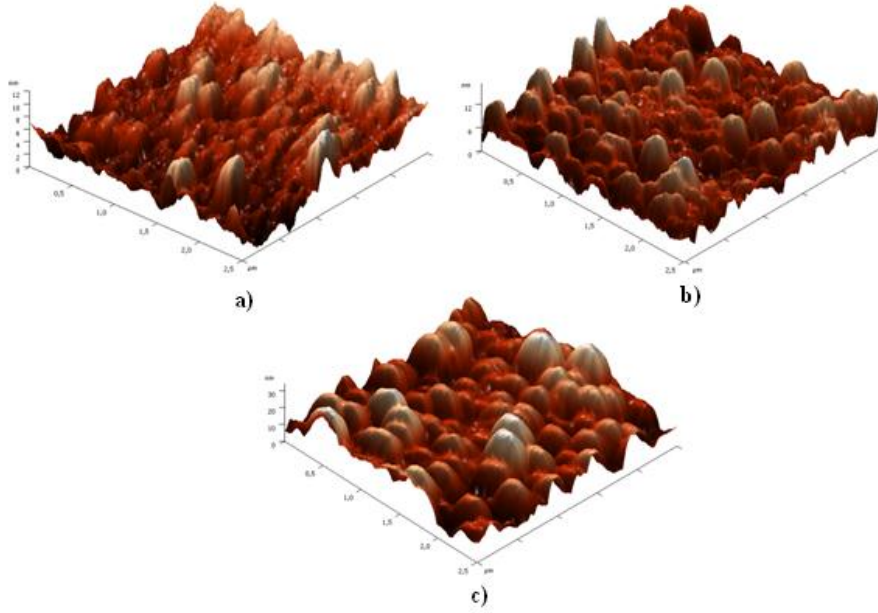
Şekil 3.130-3.132'de farklı RF gücünün ve oksijen kısmi basıncının ZnO ince filmlerin AFM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 3.130. 75 W RF gücünde üretilmiş ZnO ince film kaplamaların AFM görüntüleri a) Saf argon, b) % 5 O₂ ve c) % 10 O₂.

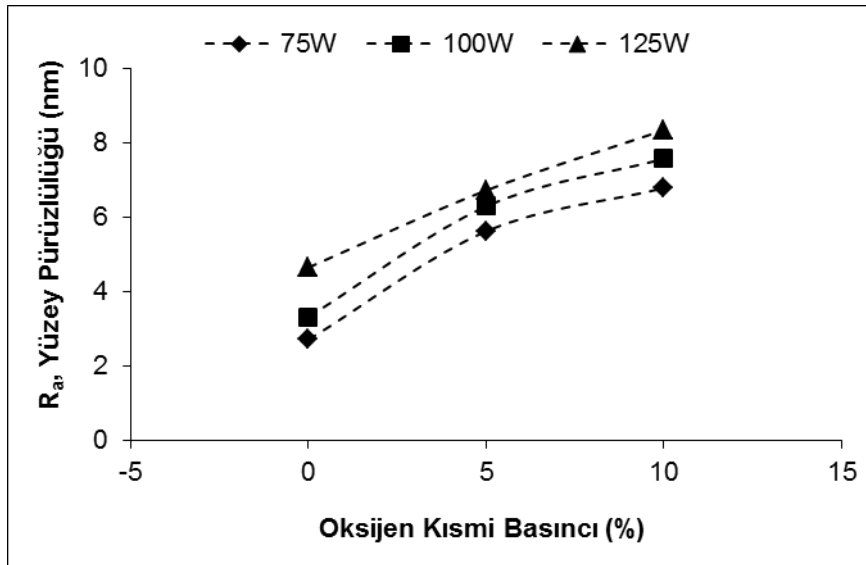


Şekil 3.131. 100 W RF gücünde üretilmiş ZnO ince film kaplamaların AFM görüntüleri a) Saf argon, b) % 5 O₂ ve c) % 10 O₂.



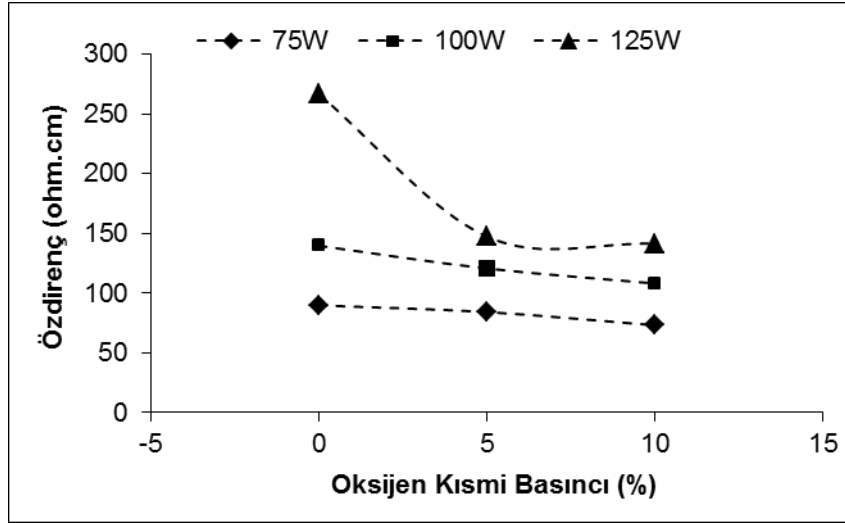
Şekil 3.132. 125 W RF gücünde üretilmiş ZnO ince film kaplamaların AFM görüntüleri a) Saf argon, b) % 5 O₂ ve c) % 10 O₂.

Şekil 3.133’de farklı RF gücünde ve oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş ZnO ince filmlerin yüzey pürüzlülükleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi artan RF gücüne ve oksijen kısmi basıncına bağlı olarak R_a yüzey pürüzlülüğü artmaktadır.



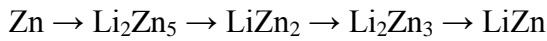
Şekil 3.133. ZnO ince filmlerin oksijen kısmi basıncı ve RF gücüne bağlı olarak yüzey pürüzlülüğü (Ra) değişimi.

Şekil 3.134’de ZnO ince filmlerin oksijen kısmi basıncı ve RF gücüne bağlı olarak öz direnç değişimi verilmiştir. Artan RF gücüne bağlı olarak öz direnç artarken, oksijen kısmi basıncının artmasıyla öz direnç azalmaktadır.

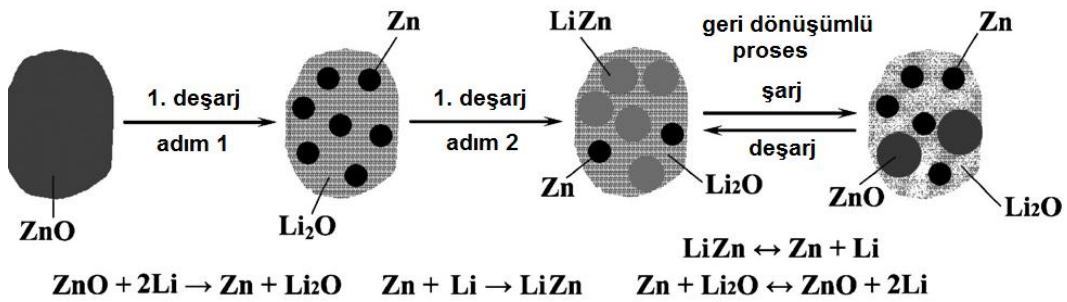


Şekil 3.134. ZnO ince filmlerin oksijen kısmi basıncı ve RF gücüne bağlı olarak öz direnç değişimi.

Çinkonun Li ile alaşımlanması sonucu oluşabilecek muhtemel alaşımların stokiyometrik formülleri şöyle verilmiştir [173].



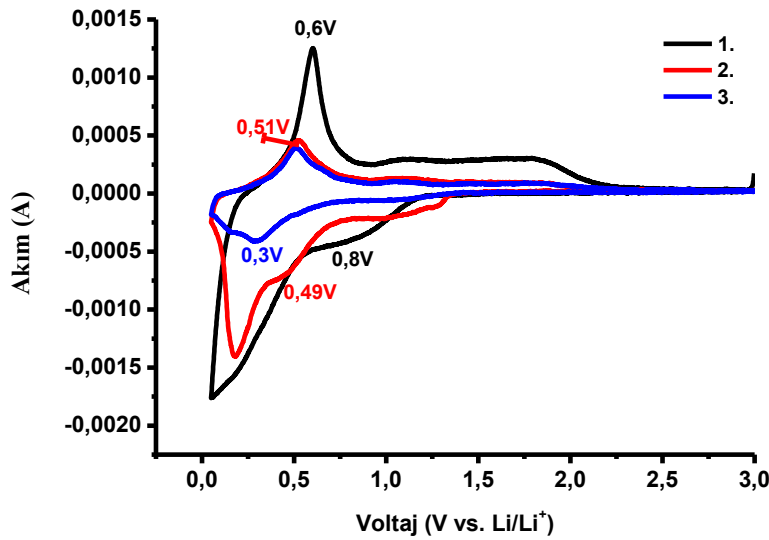
ZnO ile Lityumun alaşımlanmasının yürüyüş mekanizmasını şematik olarak şöyle (Şekil 3.135) belirtmek mümkündür [174].



Şekil 3.135. ZnO ile Li arasındaki elektrokimyasal olayların gösterimi.

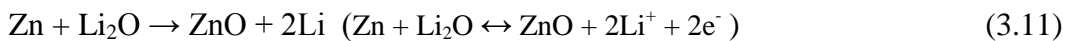
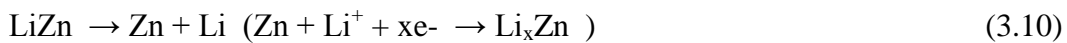
Cr kaplı paslanmaz çelik altlık üzerine farklı RF güçleri ve oksijen kısmi basınçları kullanarak üretilen ZnO anot malzemelerin elektrokimyasal özellikleri Ar dolu eldivenli kutu içerisinde CR2016 hücreler formunda üretilerek incelenmiştir. ZnO anot malzemelerin Akım-voltaj grafiği Şekil 3.136'de verilmiştir. Akım-voltaj ölçümü 0,05 V ile 3,0 V arasında 0,1 mVs⁻¹ tarama hızında gerçekleştirilmiştir.

Akım-voltaj eğrisi ilk deşarj esnasında 0,8 V civarında bir redüksiyon piki gösterir. Bu pik Li₂O ve LiZn oluşması ile ilişkilidir. İlk deşarj prosesi esnasında oluşan iki reaksiyon ise şöyle yazılabilir.



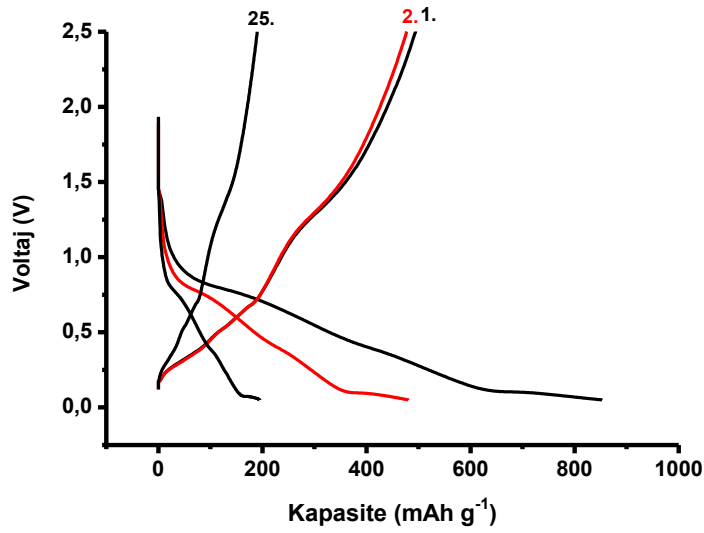
Şekil 3.136. Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak üretilen ZnO anot malzemelerin voltaj-akım grafiği.

Şekilde görülen, 0,1V-0,5V arasında redüksiyon pikleri LiZn oluşumu ile ilişkilidir. 0,5-0,6V'da görülen oksidasyon pikleri ise Li-Zn alaşımının bozulması ile ilişkilidir. Şarj-deşarj olayları esnasında oluşan reaksiyonları şöyle belirtmek mümkündür.



Şekil 3.137 - 3.141'de farklı RF gücü ve oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş ZnO anot malzemelerin voltaj-kapasite eğrileri verilmiştir. ZnO anot malzemelerin elektrokimyasal testleri 1C sabit akım hızında gerçekleştirilmiştir.

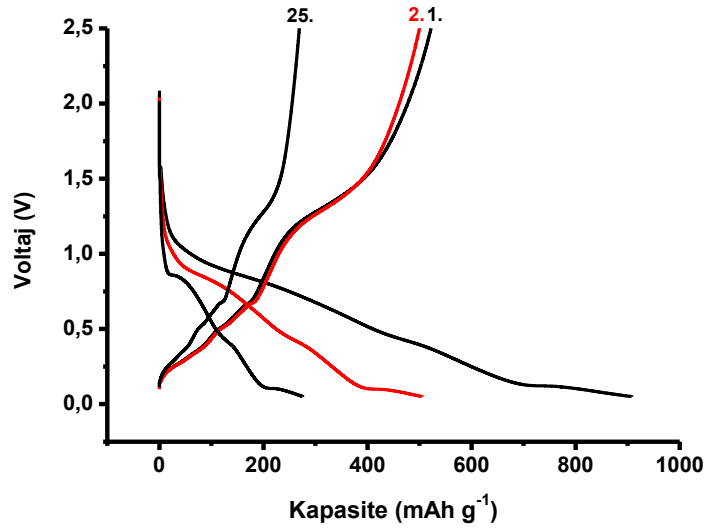
75 W RF gücü ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen ZnO anot malzemelerin 0,05-2,5 voltaj aralığında 50 çevrim gerçekleştirilen galvanostatik voltaj-kapasite şeması Şekil 3.137'de verilmiştir. ZnO anot malzemenin ilk deşarj kapasitesi 853 mAhg^{-1} ve kulombik verimlilik % 57'dir.



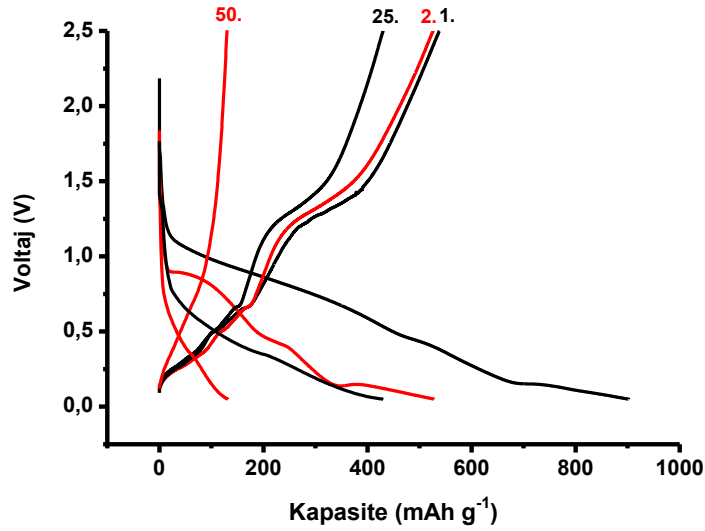
Şekil 3.137. Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak 75 W RF gücü ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen ZnO anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği.

100 W RF gücü ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen ZnO anot malzemelerin 0,05-2,5 voltaj aralığında 50 çevrim gerçekleştirilen galvanostatik voltaj-kapasite şeması Şekil 3.138'de verilmiştir. ZnO anot malzemenin ilk deşarj kapasitesi 908 mAhg^{-1} ve kulombik verimlilik % 57'dir.

125 W RF gücü ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen ZnO anot malzemelerin 0,05-2,5 voltaj aralığında 50 çevrim gerçekleştirilen galvanostatik voltaj-kapasite şeması Şekil 3.139'da verilmiştir. ZnO anot malzemenin ilk deşarj kapasitesi 902 mAhg^{-1} ve kulombik verimlilik % 59'dur.

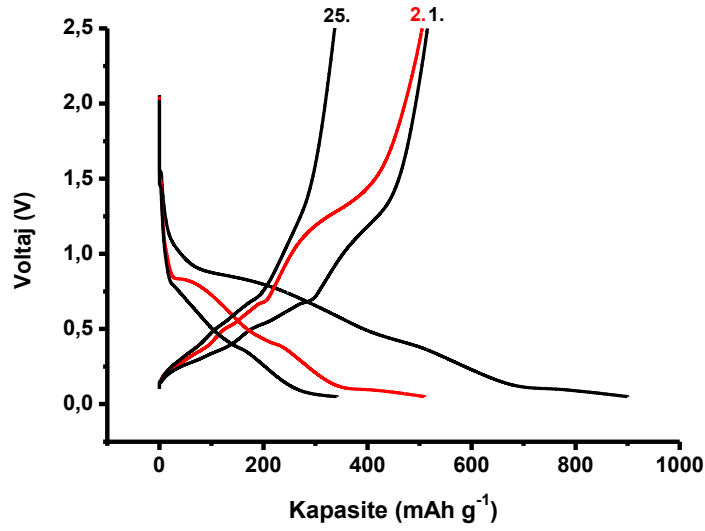


Şekil 3.138. Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak 100 W RF gücü ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen ZnO anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği.



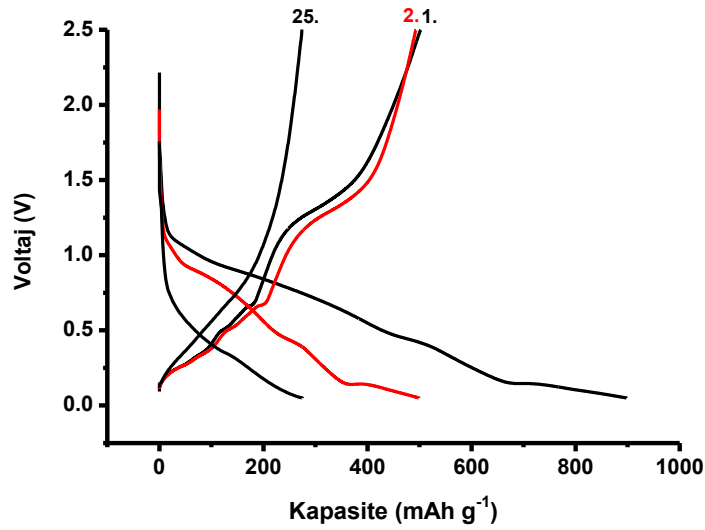
Şekil 3.139. Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak 125 W RF gücü ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen ZnO anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği.

125 W RF gücü ve % 5 oksijen kısmi basıncında üretilen ZnO anot malzemelerin 0,05-2,5 voltaj aralığında 50 çevrim gerçekleştirilen galvanostatik voltaj-kapasite şeması Şekil 3.14'da verilmiştir. ZnO anot malzemenin ilk deşarj kapasitesi 900 mAhg^{-1} ve kulombik verimlilik % 57'dir.



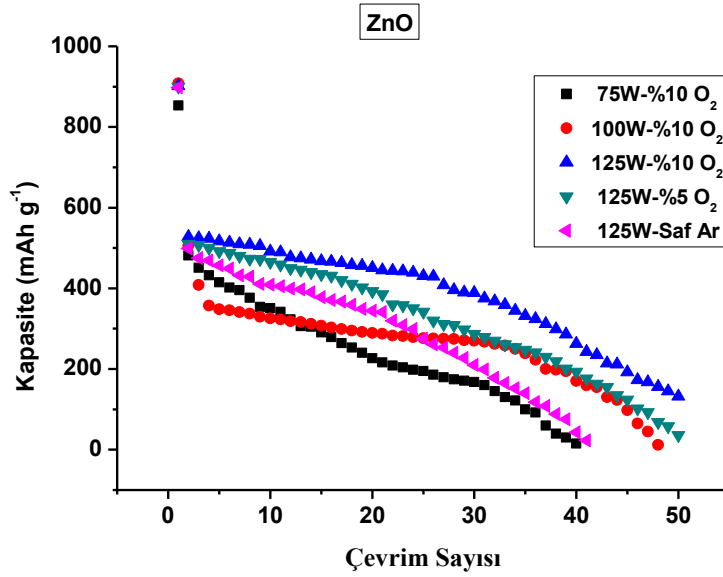
Şekil 3.140. Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak 125 W RF gücü ve % 5 oksijen kısmı basıncında üretilen ZnO anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği.

125 W RF gücü ve saf Ar atmosferinde üretilen ZnO anot malzemelerin 0,05-2,5 voltaj aralığında 50 çevrim gerçekleştirilen galvanostatik voltaj-kapasite şeması Şekil 3.141’de verilmiştir. ZnO anot malzemenin ilk deşarj kapasitesi 898 mAhg^{-1} ve kulombik verimlilik % 55’dir.



Şekil 3.141. Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak 125 W RF gücü ve saf Ar atmosferinde üretilen ZnO anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği.

Farklı parametrelerde üretilmiş ZnO anot malzemelerin kapasite-çevrim sayısı karşılaştırmalı olarak Şekil 3.142’de verilmiştir.



Şekil 3.142. Cr kaplı paslanmaz çelik altlık kullanarak farklı RF güçleri ve oksijen kısmi basınçlarında üretilen ZnO anot malzemenin karşılaştırmalı kapasite-çevrim sayısı grafiği.

Şekilden de görüldüğü gibi 30 çevrim sonunda en yüksek kapasite değerine (388 mAhg^{-1}) 125 W ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen ZnO anot malzeme sahiptir. 50 çevrim sonundaki kapasite değerlerine bakıldığında 125 W ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen ZnO anot malzemenin kapasitesi 132 mAhg^{-1} olduğu anlaşılmıştır.

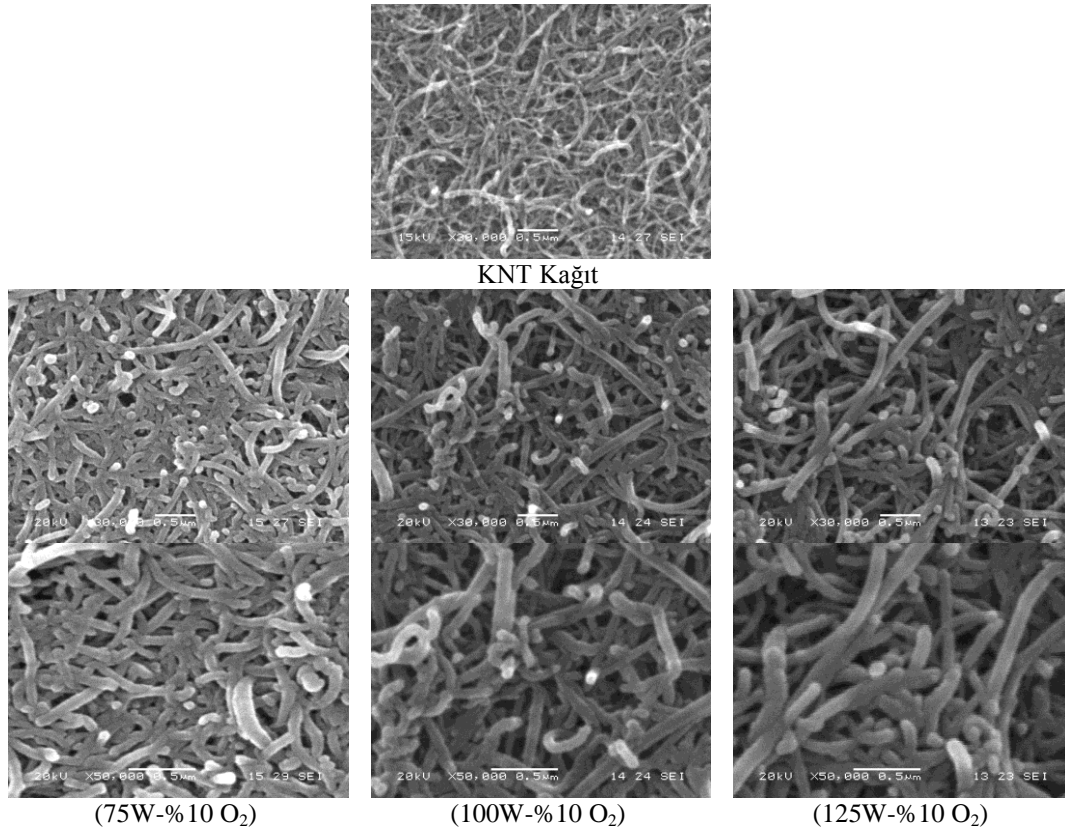
3.6.2. ZnO/KNT Esaslı Anot Elektrotlar

Bu çalışmada ZnO kaplamalar 16 mm çapında ve $50 \mu\text{m}$ kalınlığındaki KNT 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 ZnO (% 99,9) kullanılmıştır. Kaplama parametreleri ile ilgili detaylı bilgi Tablo 3.16'da verilmiştir.

Şekil 3.143'de % 10 oksijen kısmi basıncı ve farklı RF güçleri kullanarak üretilen KNT-ZnO kompozit malzemelerin ve kaplanmamış KNT kağıdın SEM görüntüleri verilmiştir.

Tablo 3.16. KNT kağıt üzerine ZnO film biriktirme parametreleri.

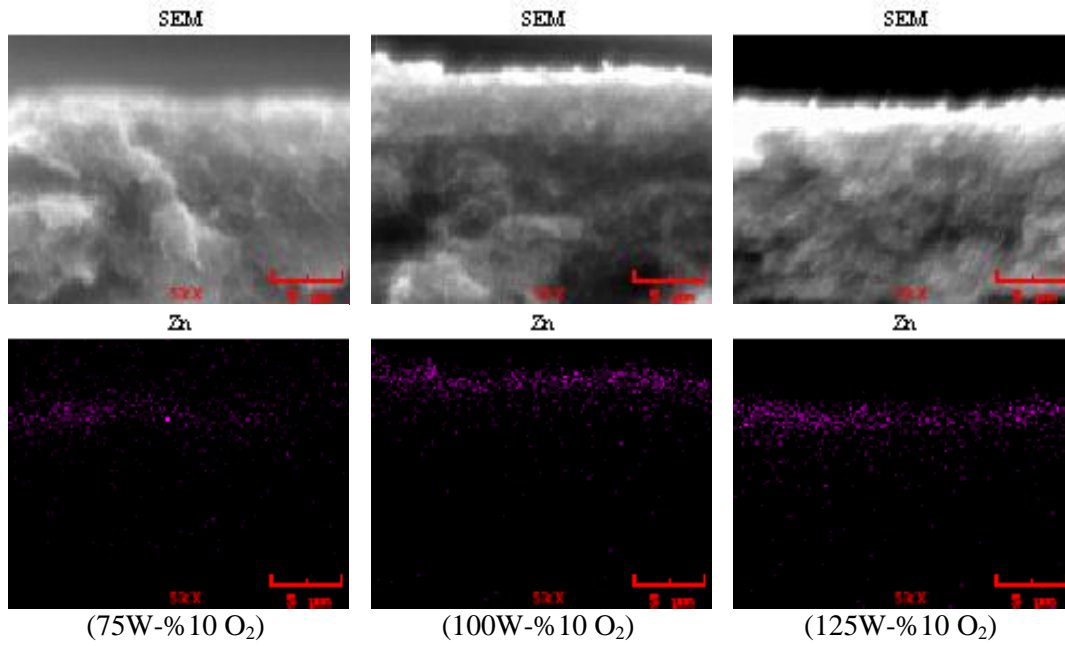
Parametreler	Koşullar (Değer)
Hedef Malzeme	ZnO (% 99,9)
Altlık	KNT Kağıt
Altlık Sıcaklığı	Oda Sıcaklığı
Hedef-Altlık Arası Mesafe	13,5 cm
RF Gücü	75, 100 ve 125 W
Çalışma Basıncı	1 Pa
Oksijen Kısmi Basıncı (%) $[(P_{O_2}/P_{Ar}+P_{O_2}).100]$	Saf Ar, 5 ve 10
Süre	10 dk



Şekil 3.143. % 10 oksijen kısmi basıncı ve farklı RF güçleri kullanarak üretilen KNT-ZnO kompozit malzemelerin SEM görüntüleri

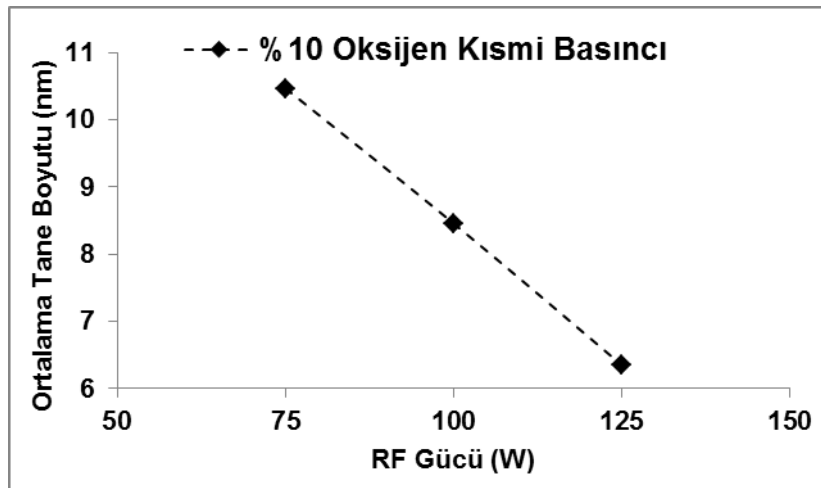
ZnO, karbon nanotüplerin etrafını üniform olarak core-shell yapısı oluşturmuştur. 75 W RF gücünde biriktirilen ZnO miktarı daha az olduğu için artan RF gücü ile biriktirilen ZnO miktarı artmakta ve daha kalın core-shell yapısı oluşmaktadır.

Şekil 3.144'de farklı RF güçleri ve % 10 oksijen kısmi basıncı kullanılarak üretilen KNT-ZnO kompozitlerin kesitlerinin map görüntüleri verilmiştir. % 10 oksijen kısmi basıncında artan güç ile biriktirilen ZnO miktarının arttığı görülmektedir.



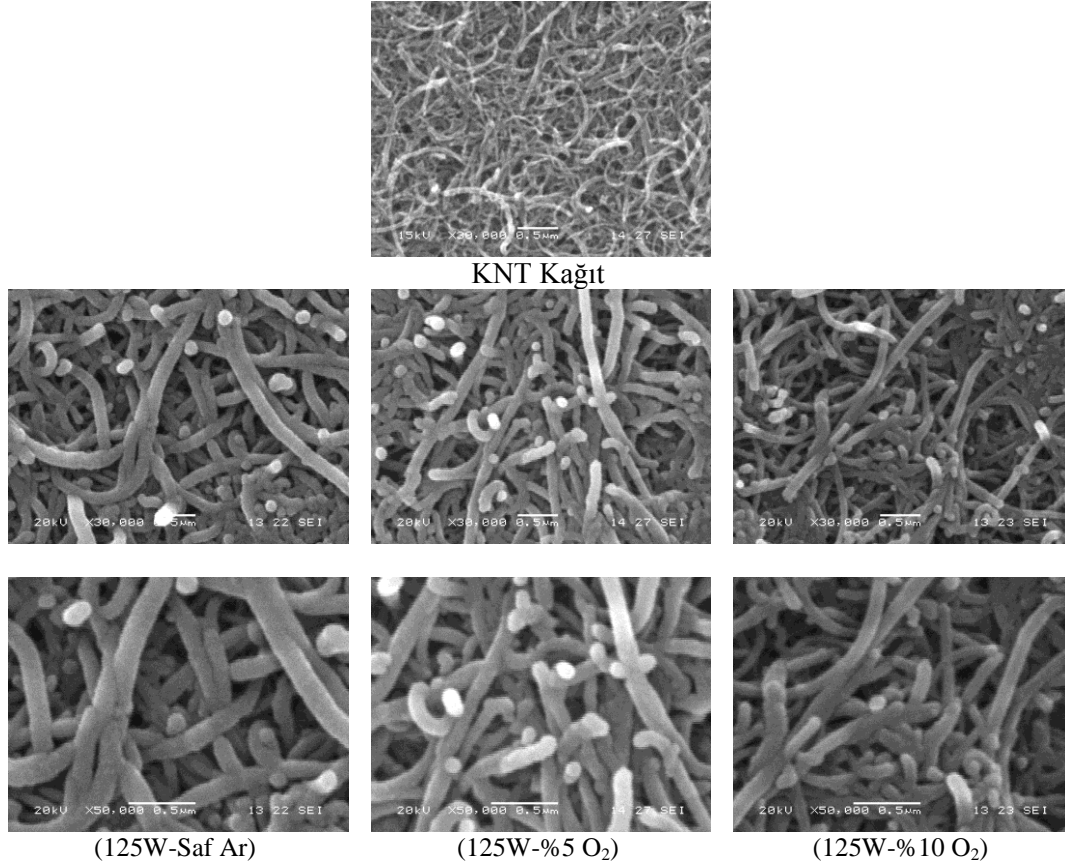
Şekil 3.144. Farklı RF güçleri ve % 10 oksijen kısmi basıncı kullanılarak üretilen KNT-ZnO kompozitlerin kesitleri ve map görüntüleri.

Şekil 3.145'de % 10 oksijen kısmi basıncında ve farklı RF güçlerinde üretilen ÇDKNT-ZnO kompozit malzemelerin ortalama tane boyutu gösterilmiştir. Görüldüğü gibi artan RF gücüne bağlı olarak ortalama tane boyutu azalmıştır.



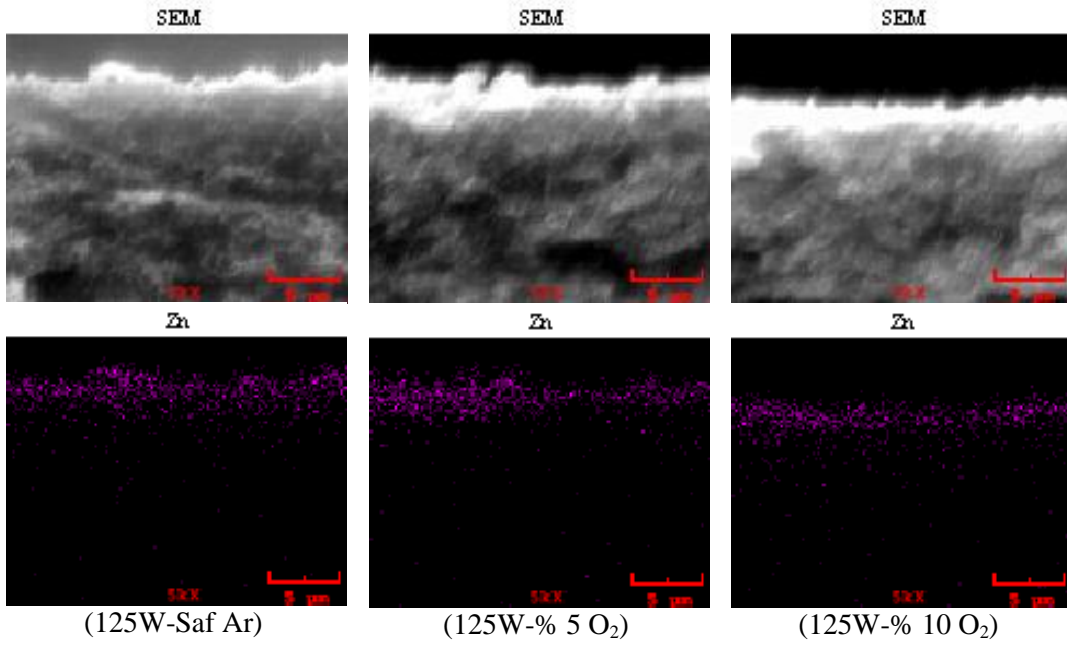
Şekil 3.145. ÇDKNT-ZnO filmlerin % 10 oksijen kısmi basıncında farklı RF güçlerine bağlı olarak ortalama tane boyutu değişimi.

Şekil 3.146'da 125 W RF gücü ve farklı oksijen kısmi basınçlarında üretilen KNT-ZnO anot malzemelerin ve kaplanmamış KNT kağıdın SEM görüntüleri verilmiştir. ZnO karbon nanotüplerin etrafını tamamen sararak core-shell yapısı oluşturmuştur. Saf Ar atmosferinde biriktirilen ZnO miktarı daha fazla olduğu için artan oksijen kısmi basıncı ile ZnO miktarı azalmakta ve daha ince core-shell yapısı oluşmaktadır.



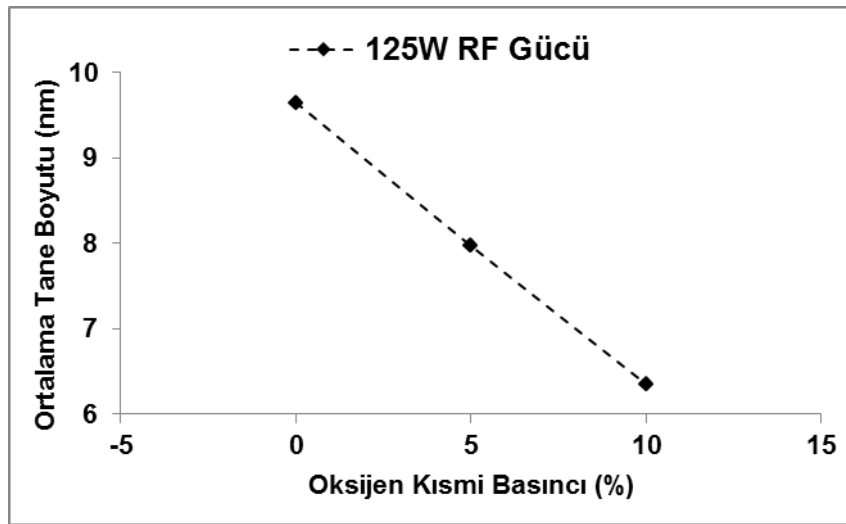
Şekil 3.146. 125 W RF gücü ve farklı oksijen kısmi basınçlarında üretilen KNT-ZnO anot malzemelerin SEM görüntüleri.

Şekil 3.147'de farklı oksijen kısmi basınçları ve 125 W RF gücü kullanılarak üretilen KNT-ZnO kompozitlerin kesitlerinin map görüntüleri verilmiştir. 125 W RF gücünde artan oksijen kısmi basıncı ile biriktirilen ZnO miktarının azaldığı görülmektedir.



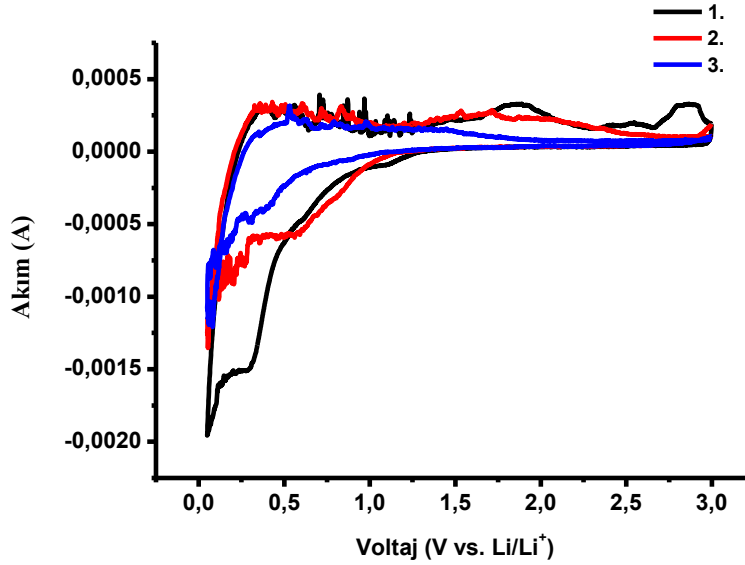
Şekil 3.147. Farklı oksijen kısmi basınçları ve 125 W RF gücü kullanılarak üretilen KNT-ZnO kompozitlerin kesitleri ve map görüntüleri

Şekil 3.148’de 125 W RF gücünde ve farklı oksijen kısmi basınçlarında üretilen ÇDKNT-ZnO kompozit malzemelerin ortalama tane boyutu gösterilmiştir. Görüldüğü gibi artan oksijen kısmi basıncına bağlı olarak ortalama tane boyutu azalmıştır



Şekil 3.148. ÇDKNT-ZnO filmlerin 125 W RF gücü ve farklı oksijen kısmi basınçlarına bağlı olarak ortalama tane boyutu değişimi.

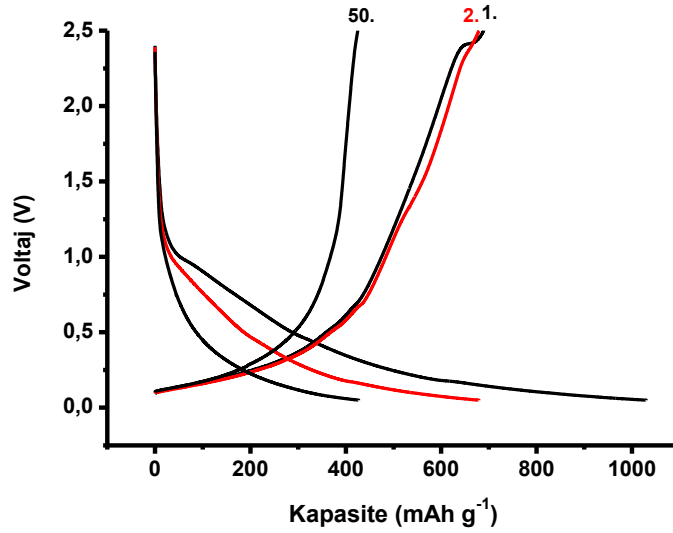
ÇDKNT-ZnO kompozit anot malzemelerin elektrokimyasal özellikleri Ar dolu eldivenli kutu içerisinde CR2016 hücreler formunda üretilerek çalışılmıştır. ÇDKNT-ZnO kompozit anot malzemelerin Akım-voltaj grafiği Şekil 3.149'da verilmiştir. Akım-voltaj ölçümü 0,05 V ile 3,0 V arasında $0,1 \text{ mVs}^{-1}$ tarama hızında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.149. ÇDKNT-ZnO kompozit anot malzemelerin voltaj-akım grafiği.

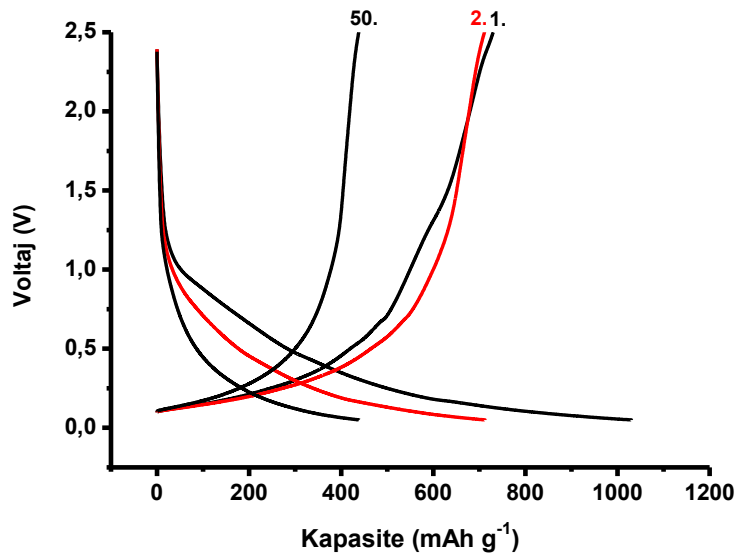
İlk deşarj sırasında 0,2 V civarında büyük bir redüksiyon piki görülmektedir. Görülen bu pik katı elektrolit arayüzeyi (SEI) katmanının oluşmasından kaynaklanmaktadır. 0-1,5 V arasında görülen oksidasyon ve redüksiyon pikleri lityum ve çinkonun alaşımlama ve alaşımların bozulmasından kaynaklanan piklerdir[173].

75 W RF gücü ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen ÇDKNT-ZnO kompozit anot malzemelerin 0,05 V-2,5 V voltaj aralığında 50 çevrim gerçekleştirilen galvanostatik voltaj-kapasite şeması Şekil 3.150'de verilmiştir. ÇDKNT-ZnO kompozit anot malzemenin ilk deşarj kapasitesi 1030 mAhg^{-1} ve kulombik verimlilik % 66'dır.



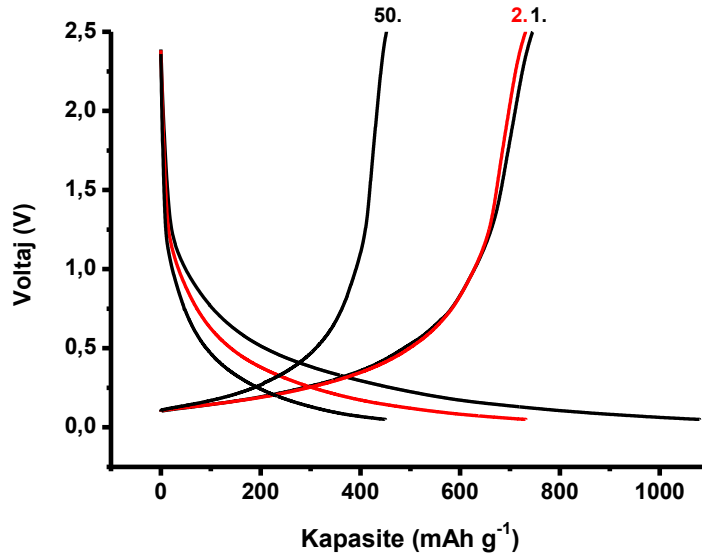
Şekil 3.150. ÇDKNT-ZnO kompozit anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği (75 W RF gücü ve % 10 O₂ oksijen kısmi basıncı)

100 W RF gücü ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen ÇDKNT-ZnO kompozit anot malzemelerin 0,05-2,5 voltaj aralığında 50 çevrim gerçekleştirilen galvanostatik voltaj-kapasite şeması Şekil 3.151'de verilmiştir. ÇDKNT-ZnO kompozit anot malzemenin ilk deşarj kapasitesi 1050 mAhg⁻¹ ve kulombik verimlilik % 69'dur.



Şekil 3.151. ÇDKNT-ZnO kompozit anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği (100 W RF gücü ve % 10 O₂ oksijen kısmi basıncı).

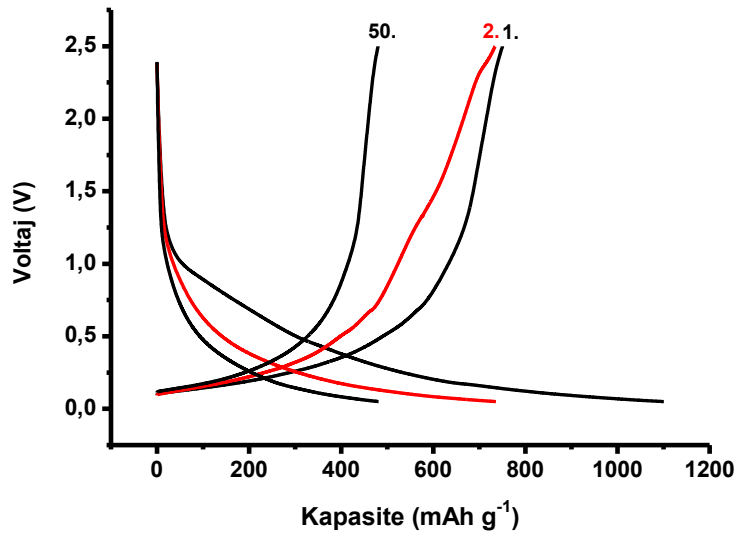
125 W RF gücü ve saf Ar atmosferinde üretilen ÇDKNT-ZnO kompozit anot malzemelerin 0,05-2,5 voltaj aralığında 50 çevrim gerçekleştirilen galvanostatik voltaj-kapasite şeması Şekil 3.152'de verilmiştir. ÇDKNT-ZnO kompozit anot malzemenin ilk deşarj kapasitesi 1080 mAhg^{-1} ve kulombik verimlilik % 69'dur.



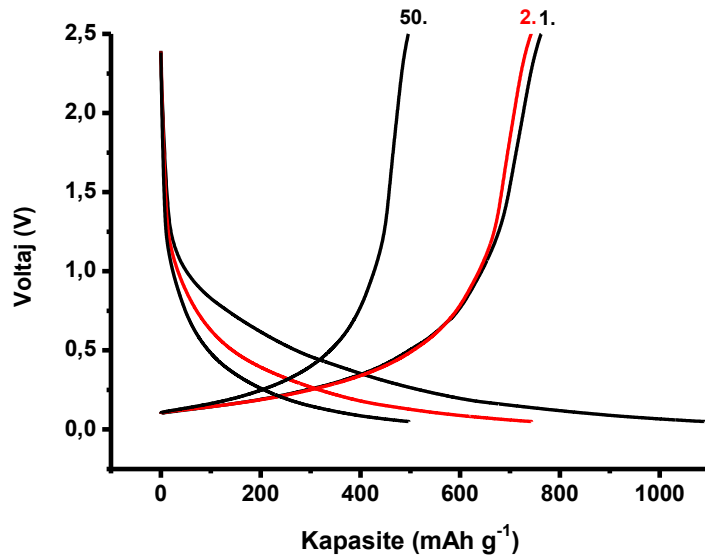
Şekil 3.152. ÇDKNT-ZnO kompozit anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği (125 W RF gücü ve saf Ar).

125 W RF gücü ve % 5 oksijen kısmi basıncında üretilen ÇDKNT-ZnO kompozit anot malzemelerin 0,05-2,5 voltaj aralığında 50 çevrim gerçekleştirilen galvanostatik voltaj-kapasite şeması Şekil 3.153'de verilmiştir. ÇDKNT-ZnO kompozit anot malzemenin ilk deşarj kapasitesi 1100 mAhg^{-1} ve kulombik verimlilik % 68'dir.

125 W RF gücü ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen ÇDKNT-ZnO kompozit anot malzemelerin 0,05-2,5 voltaj aralığında 50 çevrim gerçekleştirilen galvanostatik voltaj-kapasite şeması ise Şekil 3.154'de verilmiştir. ÇDKNT-ZnO kompozit anot malzemenin ilk deşarj kapasitesi 1090 mAhg^{-1} ve kulombik verimlilik % 70'dir.

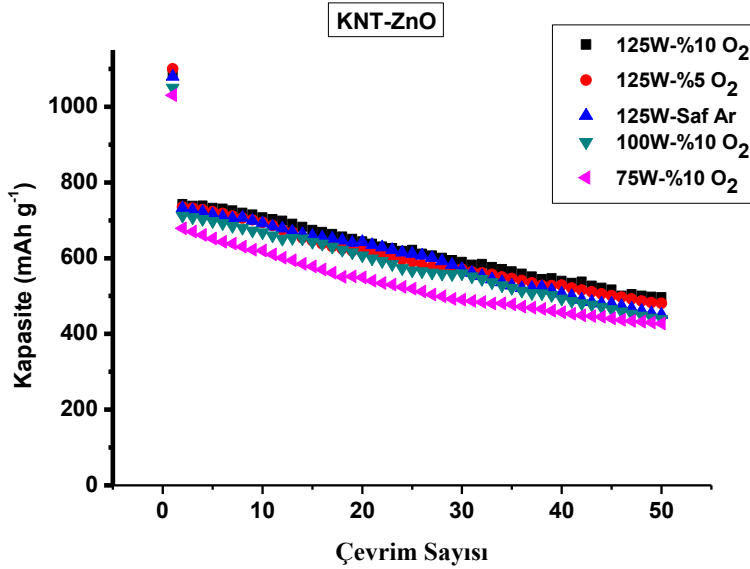


Şekil 3.153. ÇDKNT-ZnO kompozit anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği (125W RF gücü ve %5 O₂ oksijen kısmi basıncı).



Şekil 3.154. ÇDKNT-ZnO kompozit anot malzemenin kapasite-voltaj grafiği (125W RF gücü ve %10 O₂ oksijen kısmi basıncı)

Farklı parametrelerde üretilmiş ÇDKNT-ZnO kompozit anot malzemelerin kapasite-çevrim sayısı karşılaştırmalı olarak Şekil 3.155’de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi 50 çevrim sonunda en yüksek kapasite değerine (497 mAhg⁻¹) 125 W ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen ÇDKNT-ZnO kompozit anot malzeme sahiptir.



Şekil 3.155. Farklı RF güçleri ve oksijen kısmi basınçlarında üretilen ÇDKNT-SnO₂ kompozit anot malzemelerin karşılaştırmalı kapasite-çevrim sayısı grafiği.

50 çevrim sonundaki kapasite değerine bakıldığında üretilen ÇDKNT-ZnO kompozit anot malzemelerin kapasite kaybının sadece % 55 olduğu görülmektedir. Saf ZnO anot ile ÇDKNT-ZnO kompozit anot 50 çevrim sonunda karşılaştırıldığında ÇDKNT-ZnO kompozit anotların kapasite değerlerinin oldukça yüksek olduğu görülmektedir.

3.7. Termal Buharlaştırma ve Plazma Oksidasyon Yöntemi ile Üretilmiş Zn/ZnO ve ZnO/KNT Nanokompozit Elektrotlar

3.7.1. Zn/ZnO Esaslı Anot Elektrotlar

Mevcut proje kapsamında ZnO ince filmler 200 x 200 x 2 mm boyutlarında karesel kesitli cam ve 1 x 1 cm kesitli silisyum wafer altlıklar üzerine gerçekleştirilmiştir. Kaplama işleminden önce camların temizlik işlemlerinde sırasıyla şu ön işlemler gerçekleştirilmiştir.

a) Önce cam altlıklar 60 °C sıcaklıkta H₂O/H₂O₂/NH₄OH (5:1:1) çözeltisi ile muamele edilerek yüzey temizleme işlemi uygulandı.

b) Buradan alınan altlıklar yıkama çözültisi ve birtakım organik kirliliklerden kurtarılmak amacıyla, oda sıcaklığında önce aseton ile ve takiben metanol ile temizlendi.

c) Temizleme işlemi uygulanan bu altlıklar son olarak çift destile su ile yıkanarak önceki solventlerden tamamen arındırıldı.

d) Yukarıdaki temizleme işlemleri sonrasında tüm altlık malzemeleri etüv (Binder 9010-0078) kullanılarak 50 °C'de kurutma işlemine tabi tutulmuştur.

3.7.1.1. Kaplama İşlemleri

Kaplamalar Genertec Technol Science Co. Ltd. şirketine ait ONC MT 200 model Çok Fonksiyonlu Kaplama Cihazı ile yapılmıştır. Termal olarak buharlaştırılacak kaynak malzemesi olarak tungsten (W) kayıkçık içinde % 99,998 saflıkta çinko (Zn) kullanılmıştır. Sistem öncelikle mekanik pompa ardından ise moleküler pompa ile 10^{-3} Pa vakuma kadar indirilmiş ve takiben % 99,999 saflıkta Ar sisteme verilerek çalışılması düşünülen basınçlar elde edilmiştir.

Tablo 3.17. Çinkoca zengin çinko oksit ince filmlerinin elde edilme parametreleri.

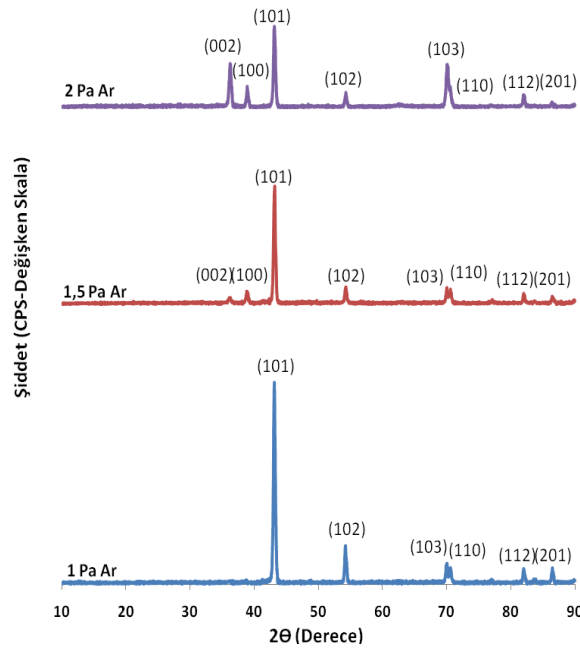
Numuneler		Üretim Şartları	
Saf Çinko (Zn) Filmler		1 Pa Ar atmosferinde buharlaştırılmış	
		1,5 Pa Ar atmosferinde buharlaştırılmış	
		2 Pa Ar atmosferinde buharlaştırılmış	
Çinko Oksit (ZnO) Filmler	1 Pa Ar'da buharlaştırılmış	% 12,5 O ₂ Plazma Oksidasyon	20 - 40 - 60 dk
		% 25 O ₂ Plazma Oksidasyon	20 - 40 - 60 dk
		% 50 O ₂ Plazma Oksidasyon	20 - 40 - 60 dk
	1,5 Pa Ar'da buharlaştırılmış	% 12,5 O ₂ Plazma Oksidasyon	20 - 40 - 60 dk
		% 25 O ₂ Plazma Oksidasyon	20 - 40 - 60 dk
		% 50 O ₂ Plazma Oksidasyon	20 - 40 - 60 dk
	2 Pa Ar'da buharlaştırılmış	% 12,5 O ₂ Plazma Oksidasyon	20 - 40 - 60 dk
		% 25 O ₂ Plazma Oksidasyon	20 - 40 - 60 dk
		% 50 O ₂ Plazma Oksidasyon	20 - 40 - 60 dk

Termal buharlaştırma işlemi tungsten kayıkçıklara 80 A akım uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Termal buharlaştırma ile yapılan çinko kaplama işlemlerinde kaplama hücresi basınçları sırası ile 1 Pa, 1,5 Pa ve 2 Pa olacak şekilde argon gaz atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen saf çinko filmler daha sonra plazma oksidasyon işlemine tabi tutularak oksitlenmiştir. Oksidasyon işlemi, Tablo 3.17'den de görülebileceği gibi 1 Pa basınç altında, 90 W RF gücü kullanılarak sırası ile % 12,5 Oksijen + % 87,5 Argon, % 25 Oksijen + % 75 Argon ve % 50 Oksijen + % 50 Argon kısmi basınçları kullanılarak sırası ile 20 dk, 40 dk ve 60 dk'lık sürelerde gerçekleştirilmiştir.

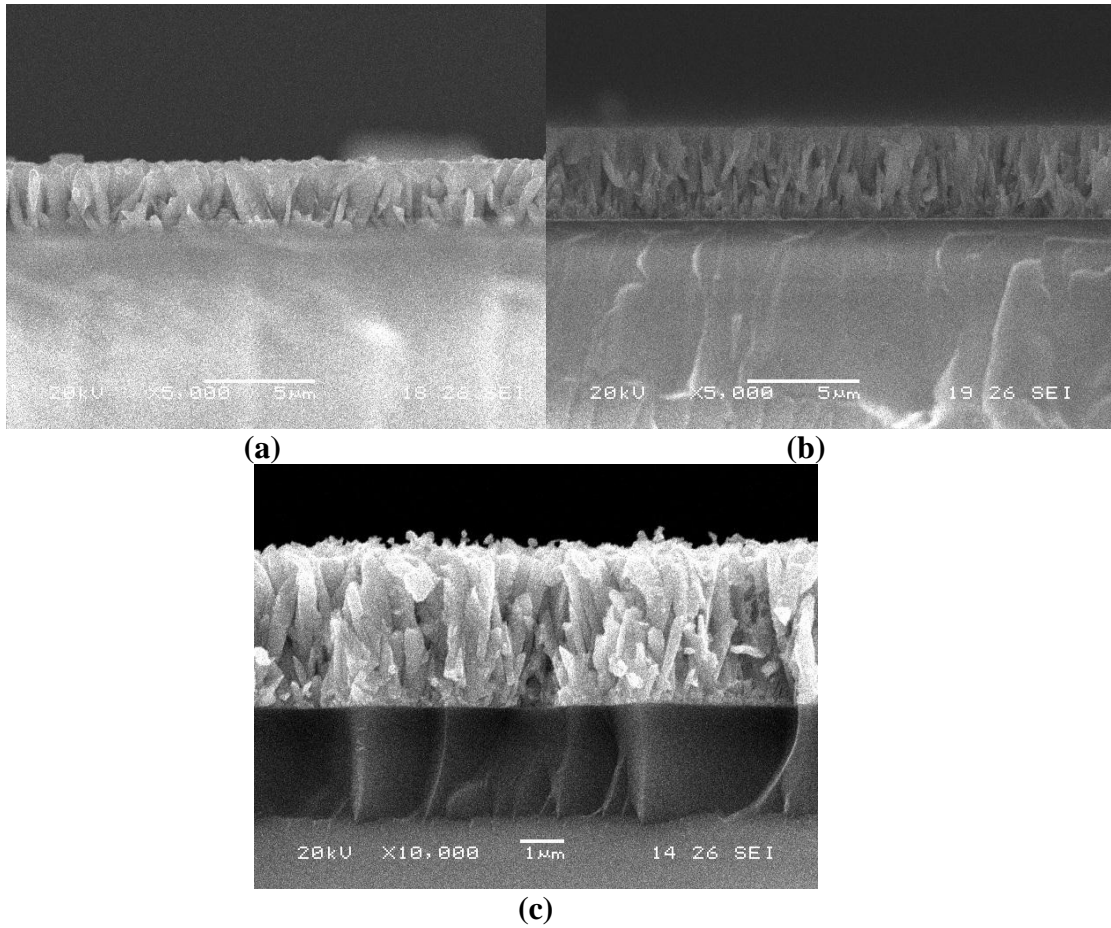
3.7.1.2. Termal Buharlaştırma

% 99,9999 saflıktaki metalik çinkonun sırası ile 1 Pa, 1,5 Pa ve 2,5 Pa Ar kısmi basınçlarında termal olarak buharlaştırılarak cam altlık üzerine biriktirilmesi ile elde edilen çinko filmlerin XRD paterni Şekil 3.156'de verilmiştir. Şekilden de anlaşılacağı üzere argon kısmi basıncının artışı ile (101) ve (102) düzlemlerinin şiddetleri giderek azalmakta ve (002), (100) ve (103) düzlemlerinde tercihli yönelme giderek artış göstermektedir.



Şekil 3.156. Termal buharlaştırma tekniği ile biriktirilen saf Zn filminin XRD paterni.

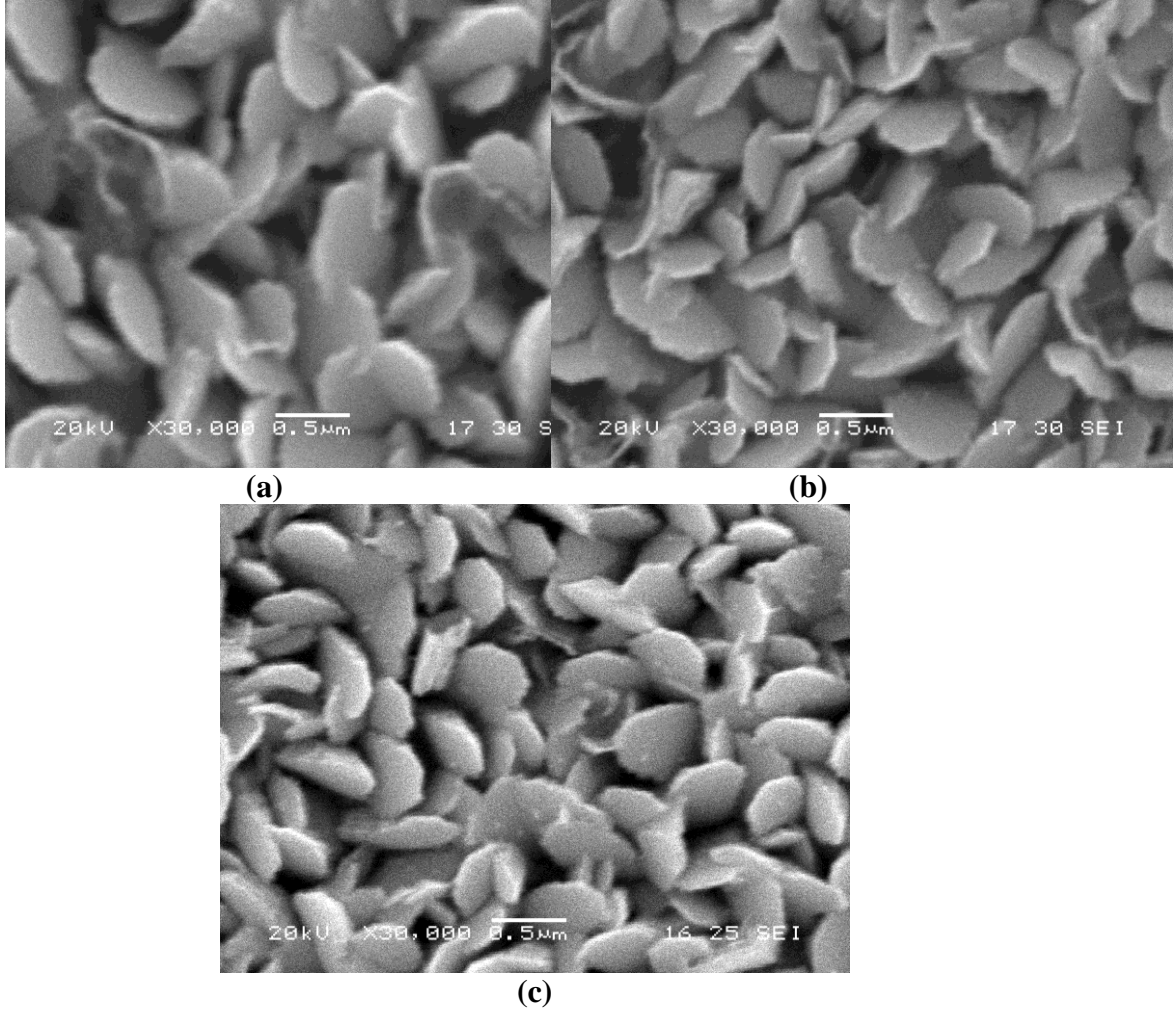
Saf çinko ince filminin kesit görüntüsü Şekil 3.157'de görüldüğü gibidir. Şekilden de anlaşılacağı üzere film katmanı cam altlık üzerinde kolonsol olarak büyümüştür. Bunun yanı sıra elde edilmiş filmin yüksek oranda mezoporlu yapıya sahip olduğu ve bu porların altlık tabanına kadar uzandığı görülmektedir. Termal buharlaştırma basıncının artırılması ile elde edilen ince filmlerinin kesitlerinden görülmekte olan kolonsal yapının da gittikçe küçüldüğü gözlemlenmiştir [175-177].



Şekil 3.157. Saf çinko ince filmlerinin sırası ile (a) 1 Pa argon, (b) 1,5 Pa argon ve (c) 2 Pa argon kısmi basınçlarda üretilmiş olan saf çinko filmlerin kesitlerinin SEM görüntüleri.

Termal buharlaştırma yöntemi ile sırasıyla 1 Pa, 1,5 Pa ve 2 Pa argon kısmi basınçları altında üretilmiş olan saf çinko filmlerinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri ise Şekil 3.158'de sunulmuştur. Şekillerden de anlaşılacağı üzere yaklaşık 200 nm ile 600 nm çaplarında ve oldukça ince kalınlıkta ve yüksek oranda porozite içeren yapraksı yapıların elde edildiği gözlemlenmiştir. Kaplama basıncının yükselmesi ile yaprak çaplarının daha da

küçüldüğü görülmüştür. Argon kısmi basıncındaki artışlara bağlı olarak ortalama tane boyutunun azalması; adatomların kinetik enerjilerinin artması ile açıklanabilir. Artan adatom kinetik enerjilerine bağlı olarak buharlaştırma kaynağı ile filmin büyüdüğü yüzey arasındaki ortalama serbest yol azalmakta ve buna bağlı olarak yüksek argon kısmi basınçlarında daha ince tane boyutlu filmlerin elde edilmesi sağlanmaktadır [178].

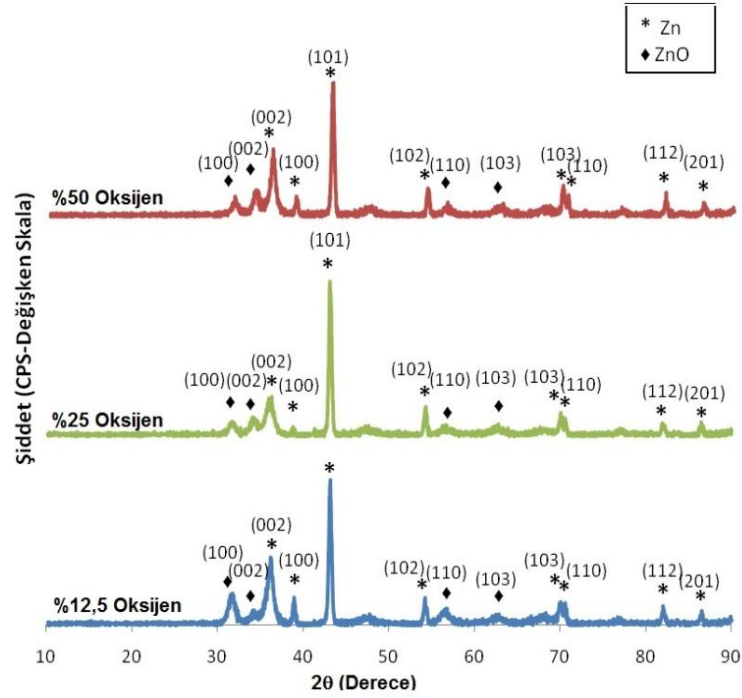


Şekil 3.158. X20.000 büyütmede sırası ile (a) 1 Pa argon, (b) 1,5 Pa argon ve (c) 2 Pa argon kısmi basınçlarda üretilmiş olan saf çinko filmlerinin SEM görüntüleri.

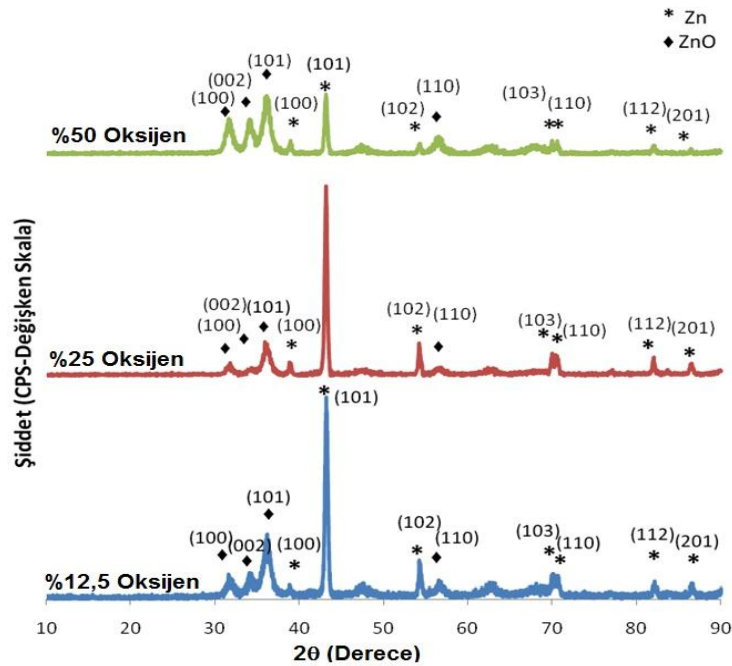
3.7.1.3. Plazma Oksidasyon

Üretilmiş olan saf çinko filmleri Tablo 3.17’de belirtilen şartlarda ve farklı Ar-O₂ kısmi basınçlarında üç farklı sürede plazma oksidasyona maruz bırakılmış ve ZnO oluşumu incelenmiştir. 1 Pa, 1,5 Pa ve 2 Pa Ar kısmi basınçlarında üretilmiş saf

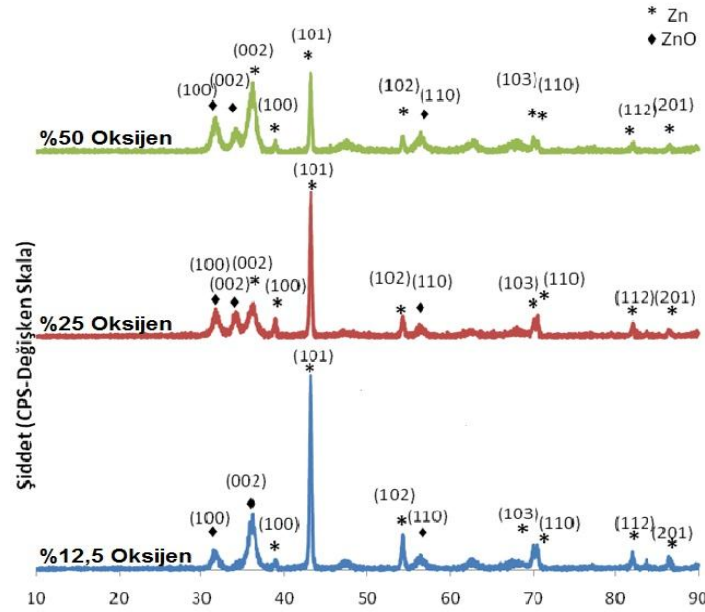
Çinko filmlerinin farklı oksijen kısmi basınçlarında oksitlenme sonrası elde edilmiş ürünlerin x-ışınları paternleri sırası ile Şekil 3.159, Şekil 3.160 ve Şekil 3.161'da sunulmuştur.



Şekil 3.159. 1 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş olan saf çinko filmlerin sırası ile % 12,5 oksijen, % 25 oksijen ve % 50 oksijen kısmi basınçlarında 60 dk oksitlenmesi sonrası elde edilmiş rnlerin XRD paternleri.



Şekil 3.160. 1,5 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş olan saf çinko filmlerin sırası ile % 12,5 oksijen, % 25 oksijen ve % 50 oksijen kısmi basınçlarında 60 dk oksitlenmesi sonrası elde edilmiş rnlerin XRD paternleri.



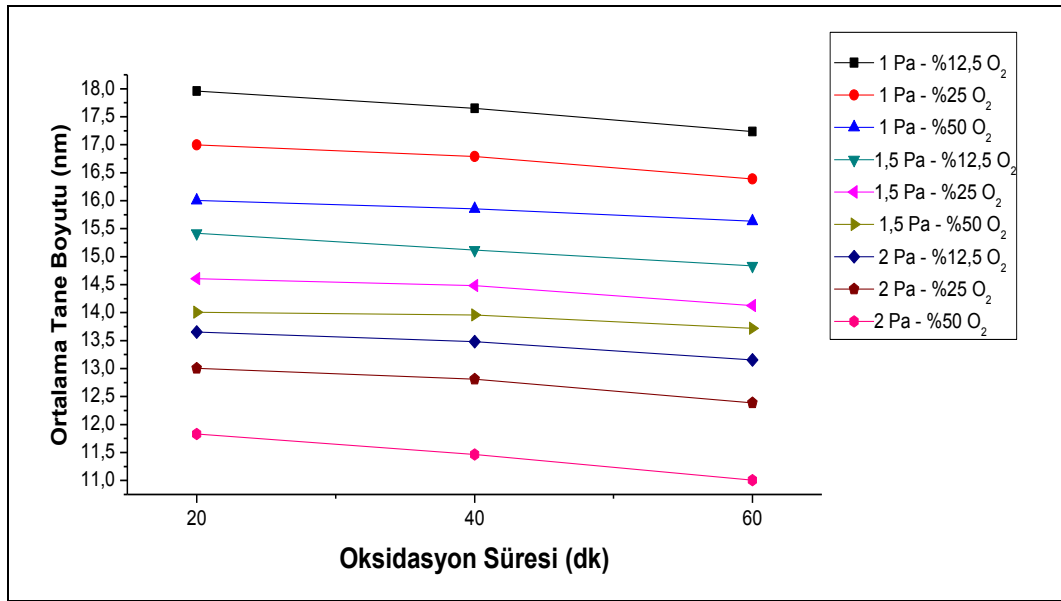
Şekil 3.161. 2 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş olan saf çinko filmlerin sırası ile % 12,5 oksijen, % 25 oksijen ve % 50 oksijen kısmi basınçlarında 60 dk oksitlenmesi sonrası elde edilmiş ürünlerin XRD paternleri.

Şekil 3.159'dan de anlaşılacağı üzere oksidasyon sonrasında çinko oksit oluşumu ağırlıklı olarak (100) ve (002) düzlemlerinde ağırlıklı olarak gerçekleşmiştir. Elde edilmiş nano kompozit ince filmlerde çinko oksidin ağırlıklı olarak (002) düzleminde gerçekleşmesi çinko oksit yapısının hegzagonal würtize yapısında olduğunu kanıtlamaktadır. Çinko oksit filmlerde c-ekseni boyunca çinko oksidin tercihli olarak büyümesi n-tipi yarıiletken olduğunu göstermektedir [179].

1,5 Pa ve 2 Pa oksidasyon kısmi basınçlarında üretilmiş ve sonrasında 1 saat süreyle oksidasyon işlemine tabi tutulmuş olan saf çinko ince filmlerin XRD paternleri (Şekil 3.160 ve Şekil 3.161) incelendiğinde, oksidasyon sonrasında özellikle % 50 oksijen kısmi basıncında çinko oksidin daha yüksek oranda (002) düzleminde tercihli çekirdeklendiği gözlemlenmiştir. Çinkonun (Zn) en baskın piki olan (101) düzlemine ait pikin şiddetinde oksidasyon süresinin artmasıyla azalma olmuştur. Aynı şekilde Zn piklerinde (002) ve (102) düzlemlerine ait piklerin şiddetinde de azalma görülmektedir. Buradan oksidasyon süresinin artmasıyla Zn miktarının azaldığı söylenebilir. Zn piklerinin şiddetlerinin düşmesine karşılık ZnO piklerindeki oksidasyon süresine bağlı olarak meydana gelen artış dikkat çekicidir. ZnO'un en belirgin pikleri olan (110), (002) ve (101)

düzlemlerine ait piklerin şiddetlerinde ki artış çok belirgindir. Oksidasyon süresinin artmasıyla Zn miktarı azalmakta ve ZnO miktarı artmaktadır [180,181].

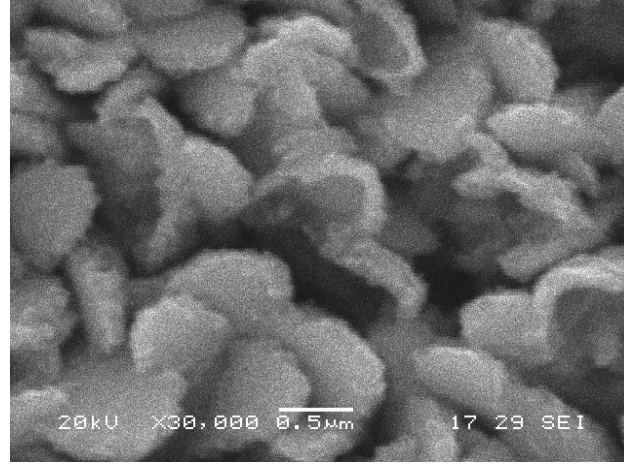
Şekil 3.162’de ise 1 Pa, 1,5 Pa ve 2 Pa kaplama basınçları ile üretilmiş olan saf çinko filmlerin sırası ile % 12,5, % 25 ve % 50 Pa oksijen kısmi basınçlarında oksitlenmiş ince filmlerin oksidasyon süresine bağlı olarak tane boyutunun değişimi görülmektedir.



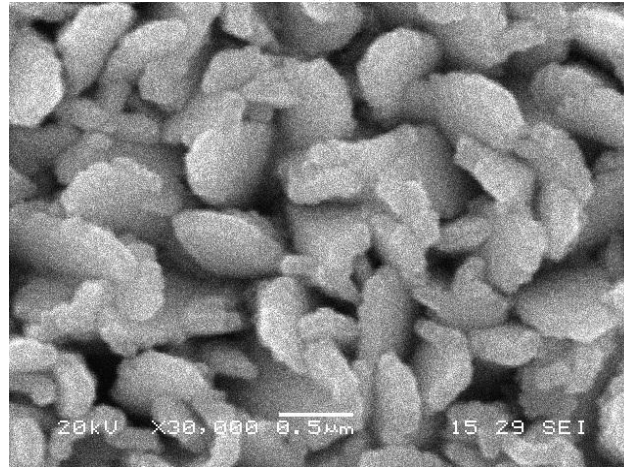
Şekil 3.162. 1 Pa, 1,5 Pa ve 2 Pa kaplama basınçları ile üretilmiş olan saf çinko filmlerin sırası ile % 12,5, % 25 ve % 50 Pa oksijen kısmi basınçlarında oksitlenmiş ince filmlerin oksidasyon süresine bağlı olarak tane boyutunun değişimi.

Şekilden de anlaşılacağı üzere, saf çinko filmlerinin kaplama basıncı ve oksijen kısmi basıncı arttıkça elde edilen ortalama tane boyutunun da azaldığı görülmektedir. 3 farklı basınçta termal buharlaştırma ile üretilen çinko filmlerinin basıncın artmasıyla tane boyutlarında küçülme meydana gelmesi, ortama verilen argonun etkisiyle buharlaşan çinko atomları ve ortamdaki argon atomlarının birbiriyle çarpışmaları söz konusu olup ortalama serbest yolun azalması ile açıklanabilir. Düşük basınçlarda çarpışmaların az olmasından dolayı ise tane boyutu daha büyüktür [182]. Farklı parametrelerle üretilmiş olan çinko zengin çinko oksit nano kompozit ince filmlerde elde edilmiş maksimum tane boyutu 17,9 nm iken minimum tane boyutu 11 nm olarak saptanmıştır [183].

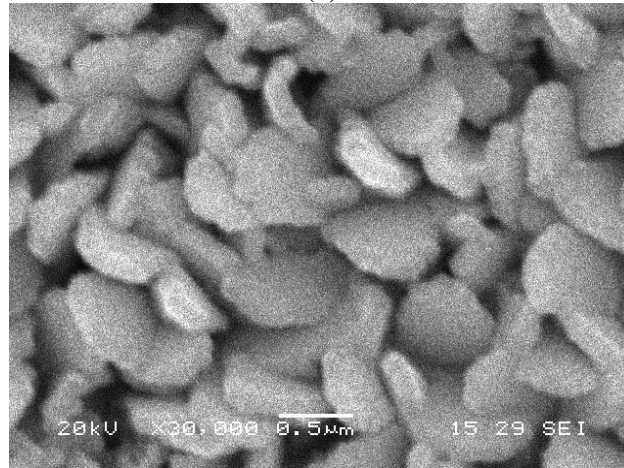
Sırası ile 1 Pa, 1,5 Pa ve 2 Pa kaplama basınçları altında üretilmiş olan saf çinko filmlerinin oksidasyon sonrası SEM görüntüleri Şekil 3.163 ile Şekil 3.171 arasında verilmiştir.



(a)

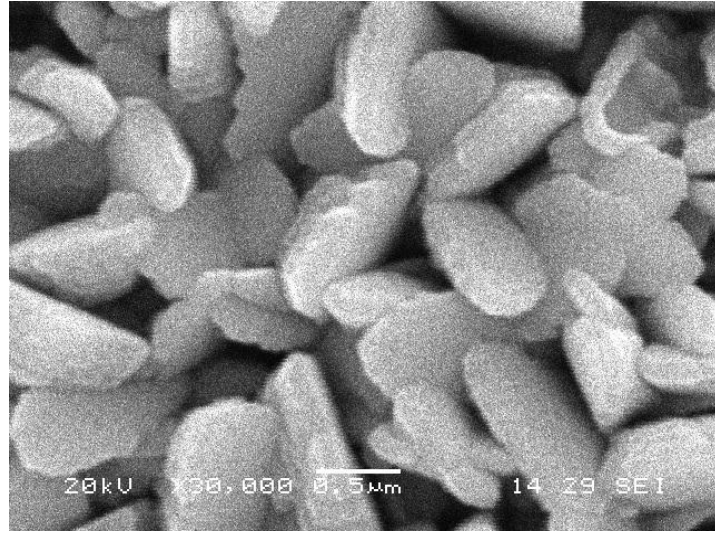


(b)

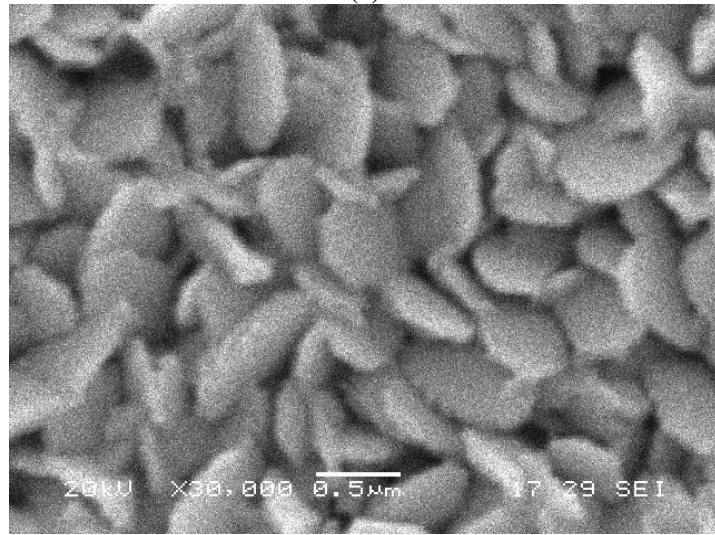


(c)

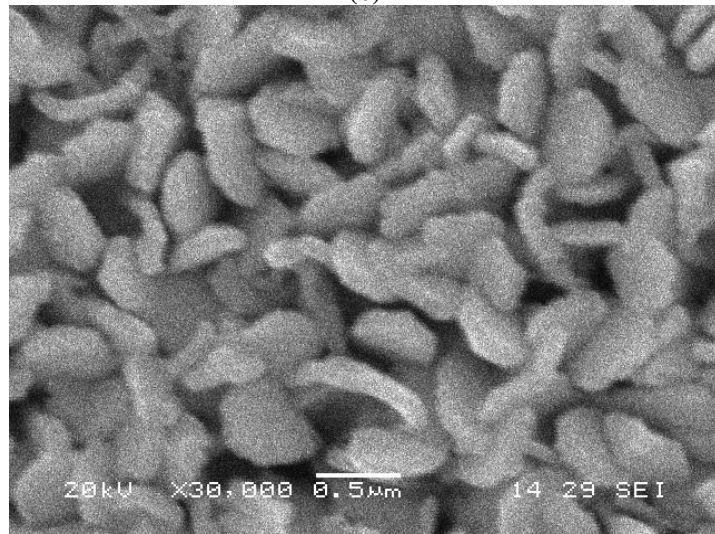
Şekil 3.163. 1 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko filmlerinin % 12,5 oksijen kısmi basıncında sırası ile (a) 20 dk, (b) 40 dk ve (c) 60 dk oksidasyon süreleri sonunda elde edilmiş yüzey morfolojileri.



(a)

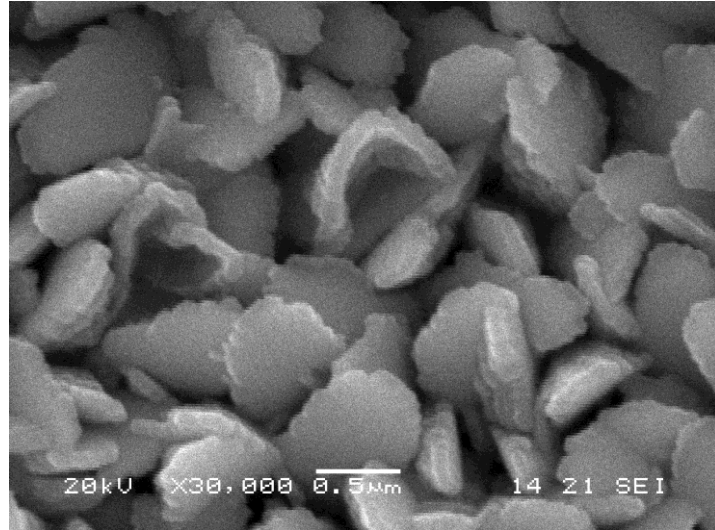


(b)

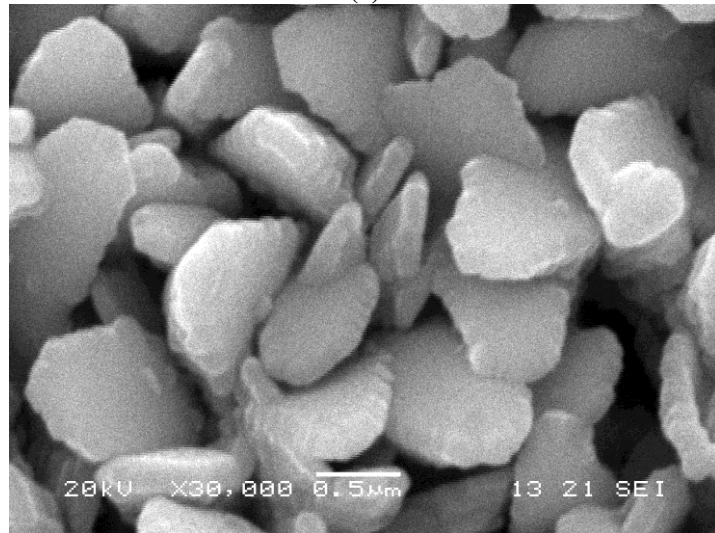


(c)

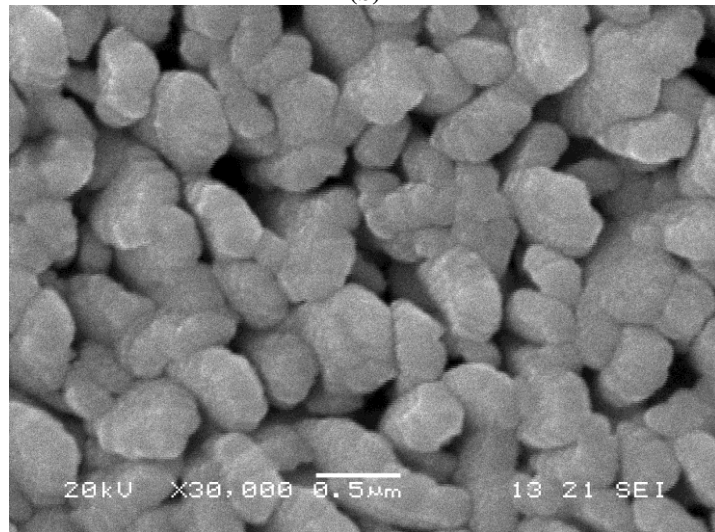
Şekil 3.164. 1 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko filmlerinin % 25 oksijen kısmi basıncında sırası ile (a) 20 dk, (b) 40 dk ve (c) 60 dk oksidasyon süreleri sonunda elde edilmiş yüzey morfolojileri.



(a)

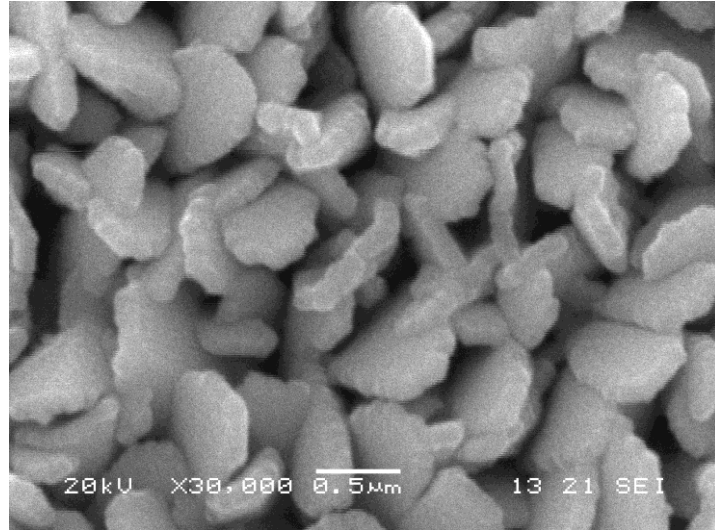


(b)

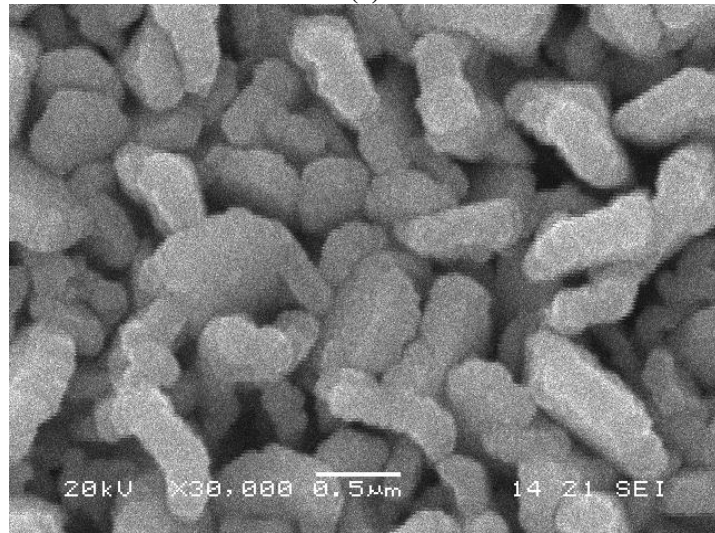


(c)

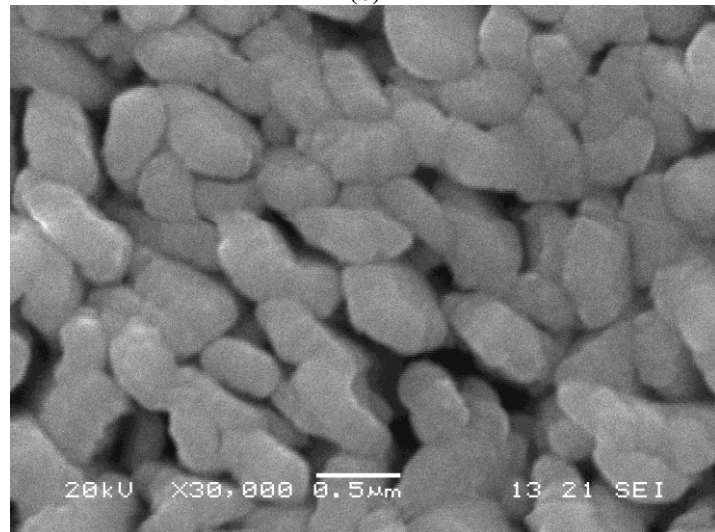
Şekil 3.165. 1 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko filmlerinin % 50 oksijen kısmi basıncında sırası ile (a) 20 dk, (b) 40 dk ve (c) 60 dk oksidasyon süreleri sonunda elde edilmiş yüzey morfolojileri.



(a)

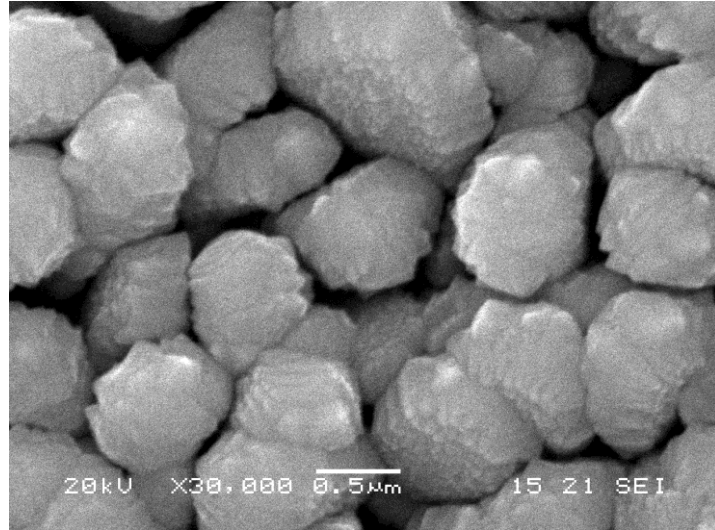


(b)

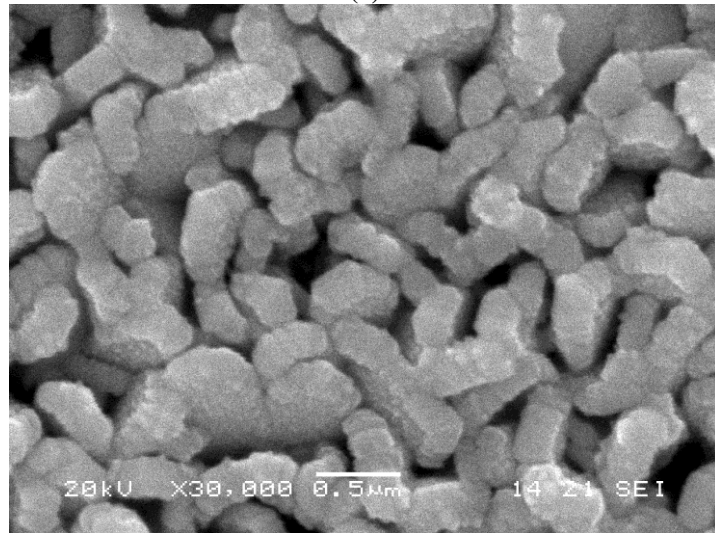


(c)

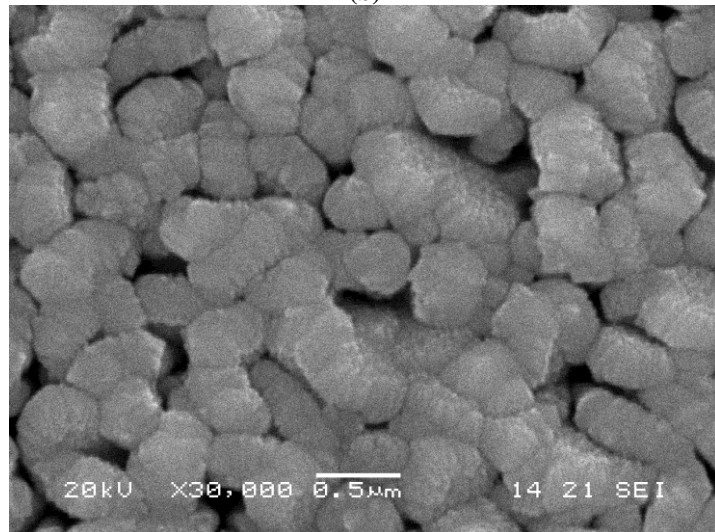
Şekil 3.166. 1,5 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko filmlerinin % 12,5 oksijen kısmi basıncında sırası ile (a) 20 dk, (b) 40 dk ve (c) 60 dk oksidasyon süreleri sonunda elde edilmiş yüzey morfolojileri.



(a)

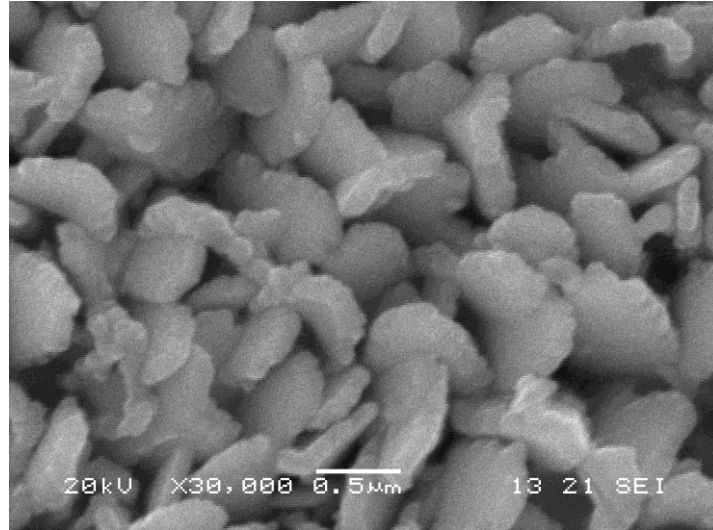


(b)

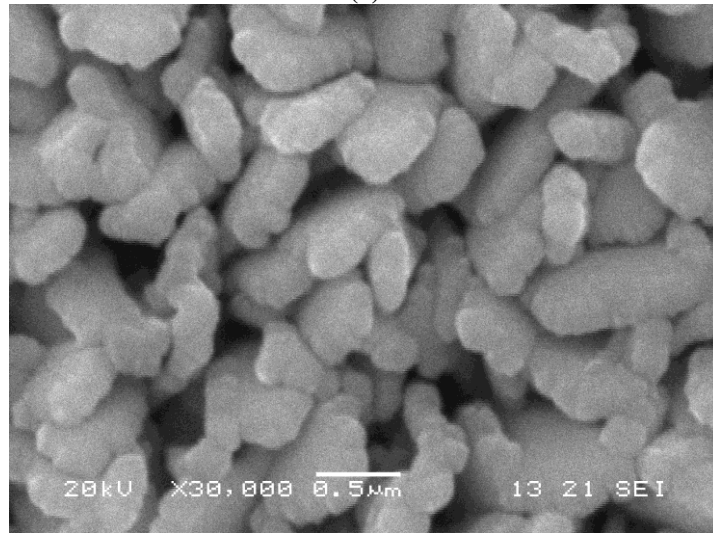


(c)

Şekil 3.167. 1,5 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko filmlerinin % 25 oksijen kısmi basıncında sırası ile (a) 20 dk, (b) 40 dk ve (c) 60 dk oksidasyon süreleri sonunda elde edilmiş yüzey morfolojileri.



(a)

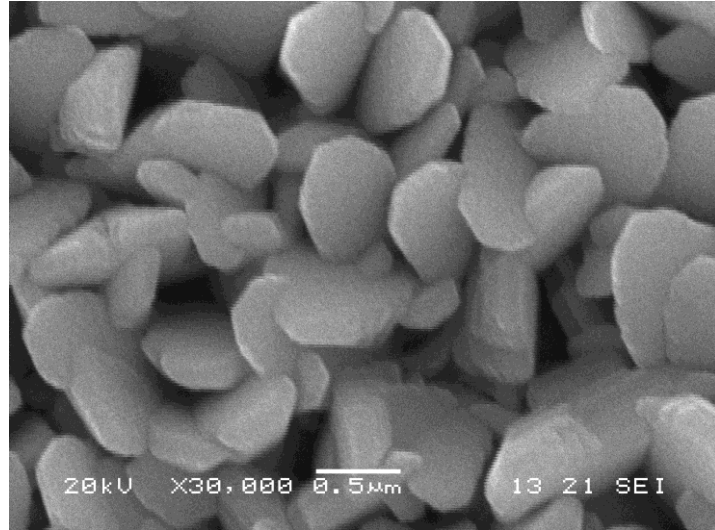


(b)



(c)

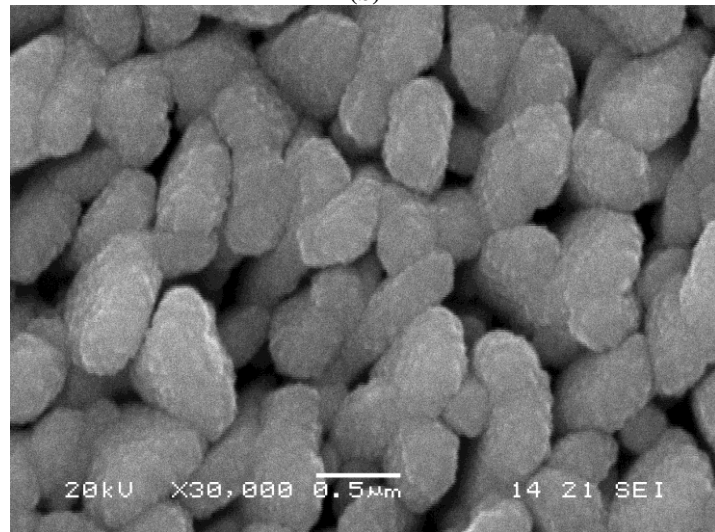
Şekil 3.168. 1,5 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko filmlerinin % 50 oksijen kısmi basıncında sırası ile (a) 20 dk, (b) 40 dk ve (c) 60 dk oksidasyon süreleri sonunda elde edilmiş yüzey morfolojileri.



(a)

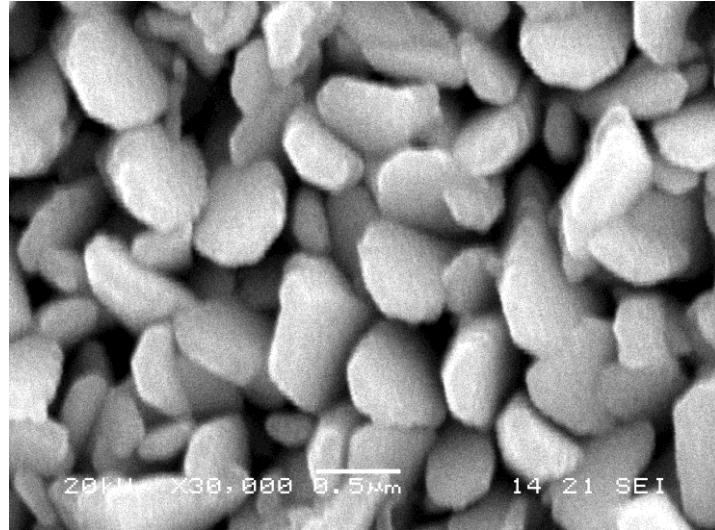


(b)

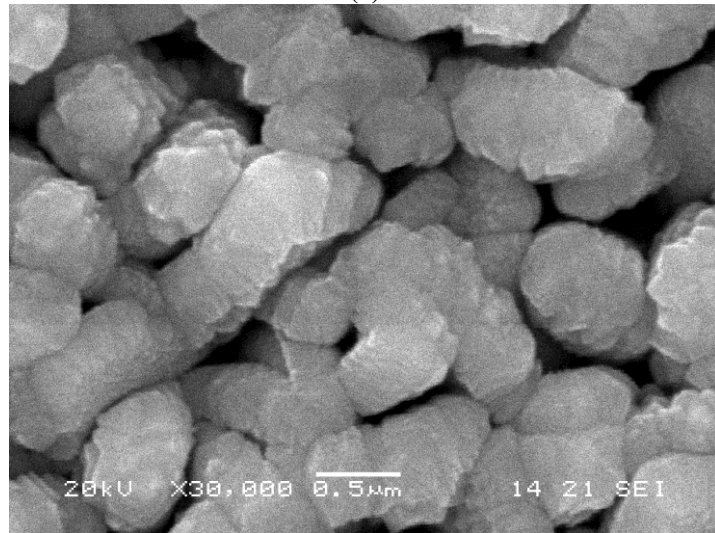


(c)

Şekil 3.169. 2 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko filmlerinin % 12,5 oksijen kısmi basıncında sırası ile (a) 20 dk, (b) 40 dk ve (c) 60 dk oksidasyon süreleri sonunda elde edilmiş yüzey morfolojileri.



(a)

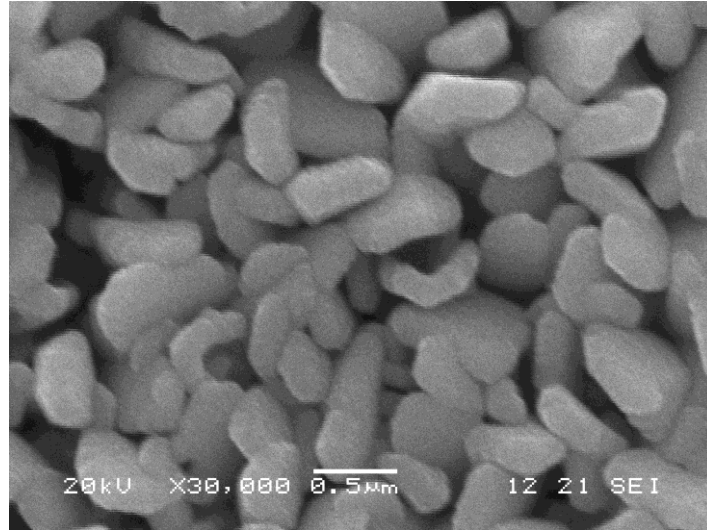


(b)

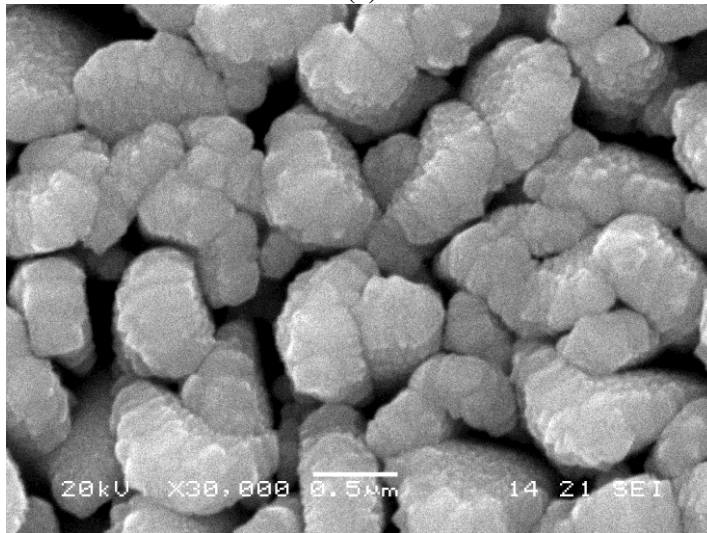


(c)

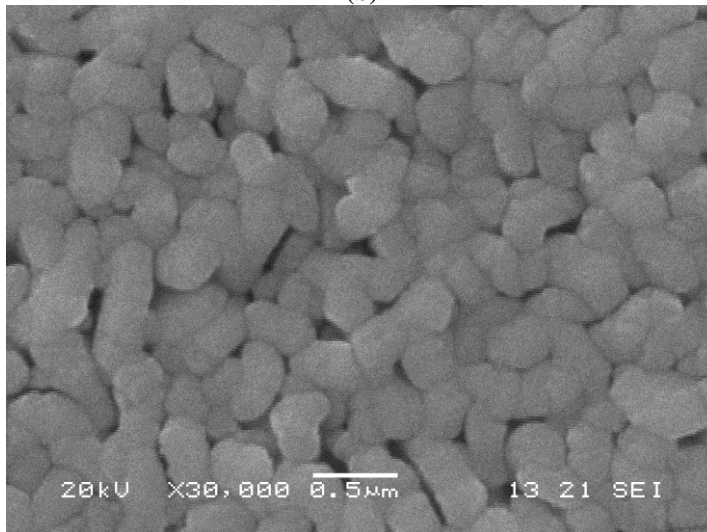
Şekil 3.170. 2 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko filmlerinin % 25 oksijen kısmi basıncında sırası ile (a) 20 dk, (b) 40 dk ve (c) 60 dk oksidasyon süreleri sonunda elde edilmiş yüzey morfolojileri.



(a)



(b)

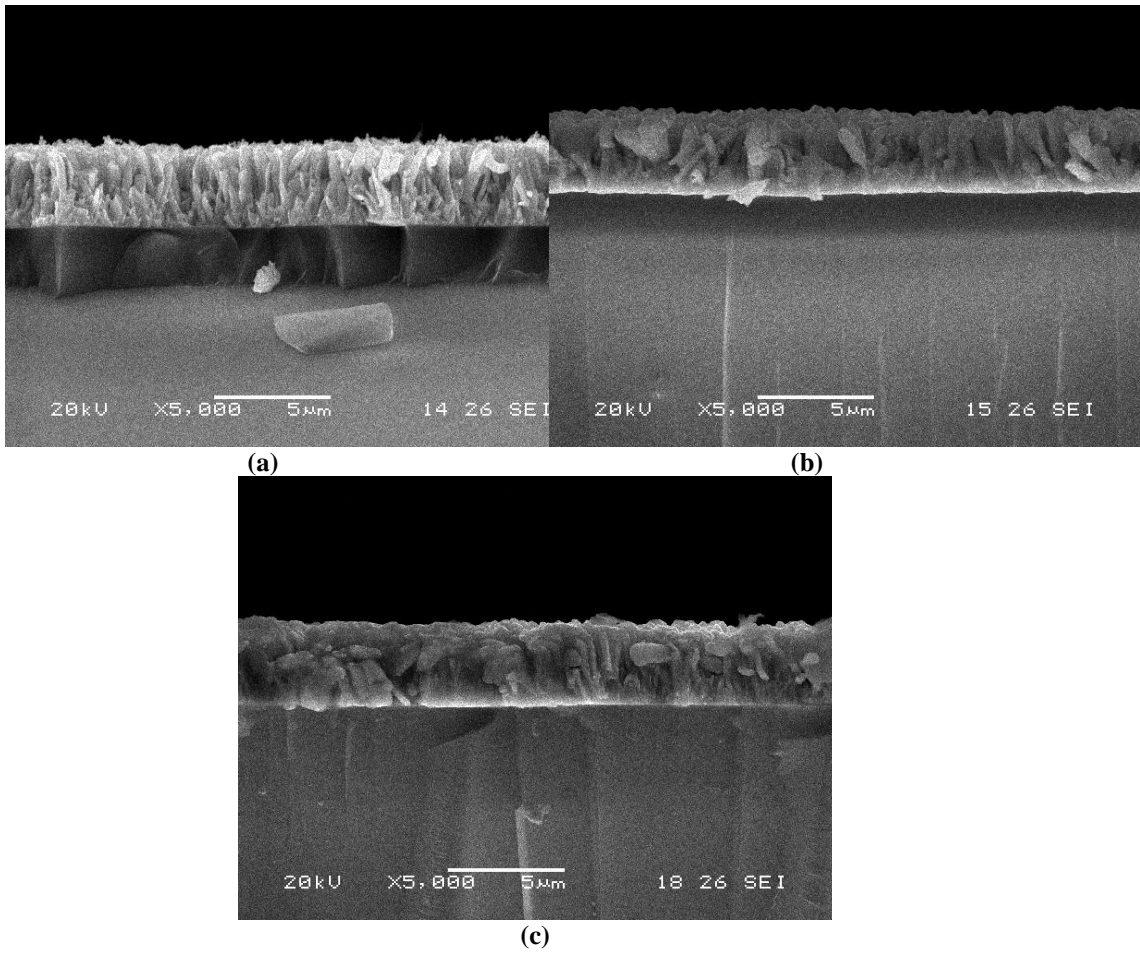


(c)

Şekil 3.171. 2 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko filmlerinin % 50 oksijen kısmi basıncında sırası ile (a) 20 dk, (b) 40 dk ve (c) 60 dk oksidasyon süreleri sonunda elde edilmiş yüzey morfolojileri.

Artan oksijen kısmi basıncına bağlı olarak görüntüler irdelendiğinde ince yapraksı saf çinko yapısının artan oksijen kısmi basıncına bağlı olarak üzümsü yapıya döndüğü görülmektedir. Bunun yanı sıra, artan oksijen kısmi basıncıyla birlikte yapraksı yapılarda hacimsel genişlemeler meydana gelmiş ve buna bağlı olarak da mezoporlu yapıda azalmaların meydana geldiği gözlemlenmiştir. Artan çinko kaplama basıncına bağlı olarak ise oksidasyon işleminin daha hızlı gerçekleştiği, yapraksı yapının ise daha hızlı bozularak üzümsü yapıya dönüştüğü görülmüştür. Daha yüksek kaplama basınçları altında üretilmiş saf çinko filmlerin tane boyutlarının daha düşük olması nedeniyle yüzey alanı artmış ve oksijen difüzyonu daha hızlı gerçekleşmiştir. [184]

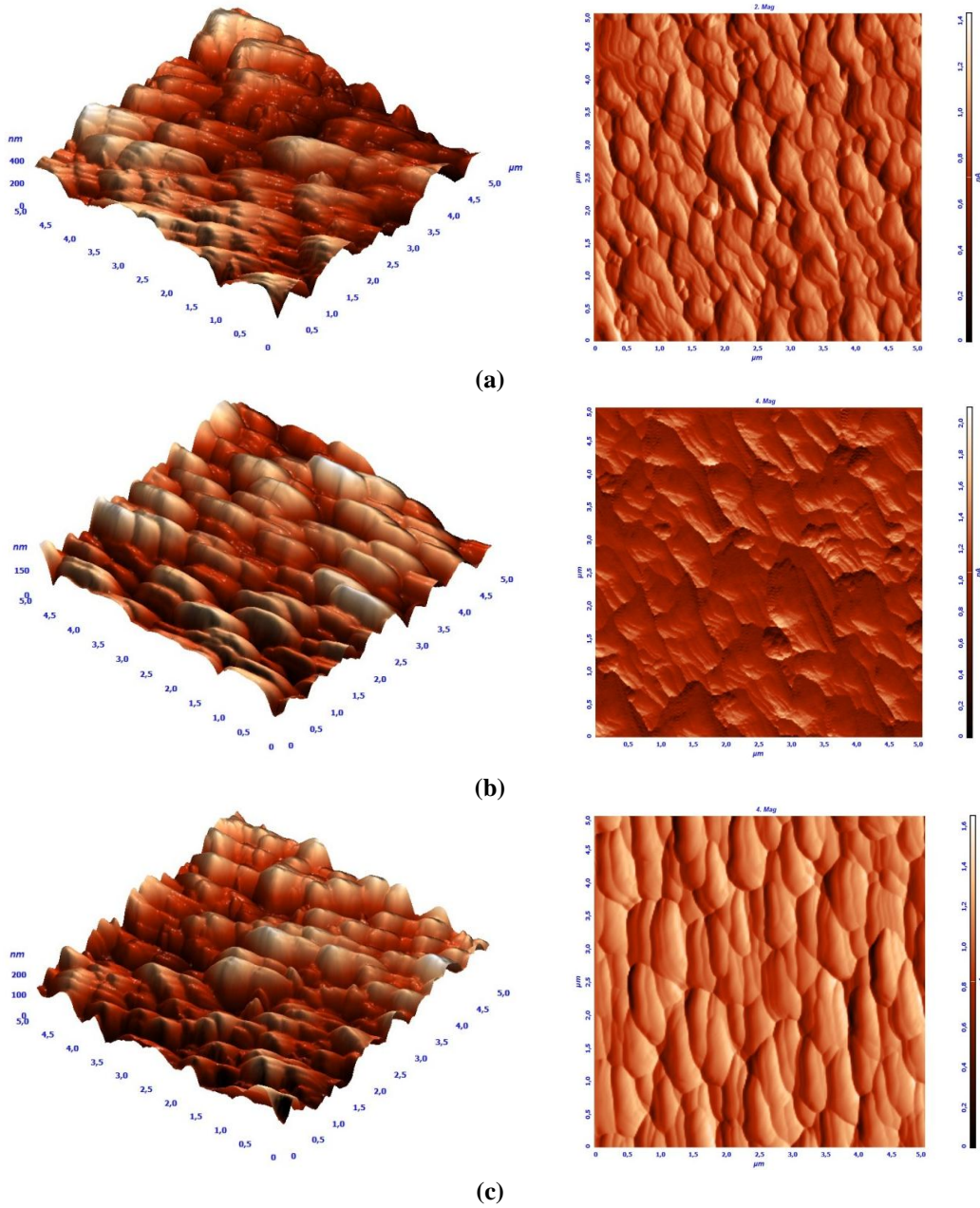
Şekil 3.172’de ise oksidasyon sonrası üretilen ince filmlerin kesit görüntüleri gösterilmektedir.



Şekil 3.172. 2 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko filmlerinin % 50 oksijen kısmi basıncında sırası ile (a) 20 dk, (b) 40 dk ve (c) 60 dk oksidasyon süreleri sonunda elde edilmiş kesit görüntüleri.

Şekillerden de anlaşılacağı üzere çinko ince filmlerinin oksidasyonu yapıda hacimsel bir genişleme meydana getirmiş kolonsal yapılar bozunmaya başlamıştır (Şekil 3.172a). Ancak oksijen kısmi basıncının artması ile oluşan kesit yapılar daha iri bir kolonsal yapı oluşturacak şekilde yeniden çekirdeklenmişlerdir [178].

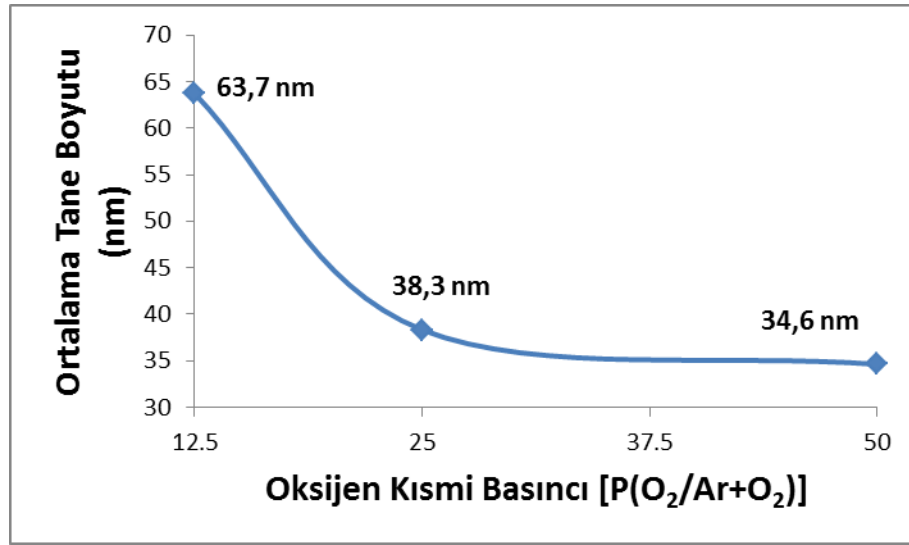
Şekil 3.173’de 2 Pa kaplama basıncı altında üretilmiş saf çinko filmlerinin 1 saat süre ile sırasıyla % 12,5 % 25 ve % 50 oksijen kısmi basıncı sonunda elde edilmiş AFM görüntüleri sunulmuştur.



Şekil 3.173. 2 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş saf çinko filmlerinin 1 saat süre ile (a) % 12,5 (b) % 25 ve (c) % 50 oksijen kısmi basınçları sonunda elde edilmiş AFM görüntüleri.

Şekillerden de anlaşılacağı üzere oksijen kısmi basıncının artışı ile tane sınırları gittikçe görünmez hale gelmektedir. Bu ise oksidasyon sonrasında ortaya çıkan tanelerin artan oksijen kısmi basıncı ile daha da küçüldüğünü işaret etmektedir [185].

Şekil 3.174'de 2 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş saf çinko filmlerinin 1 saat sürede sırasıyla % 12,5, % 25 ve % 50 oksijen kısmi basınçları sonunda elde edilmiş Ra pürüzlülük değerleri verilmiştir.



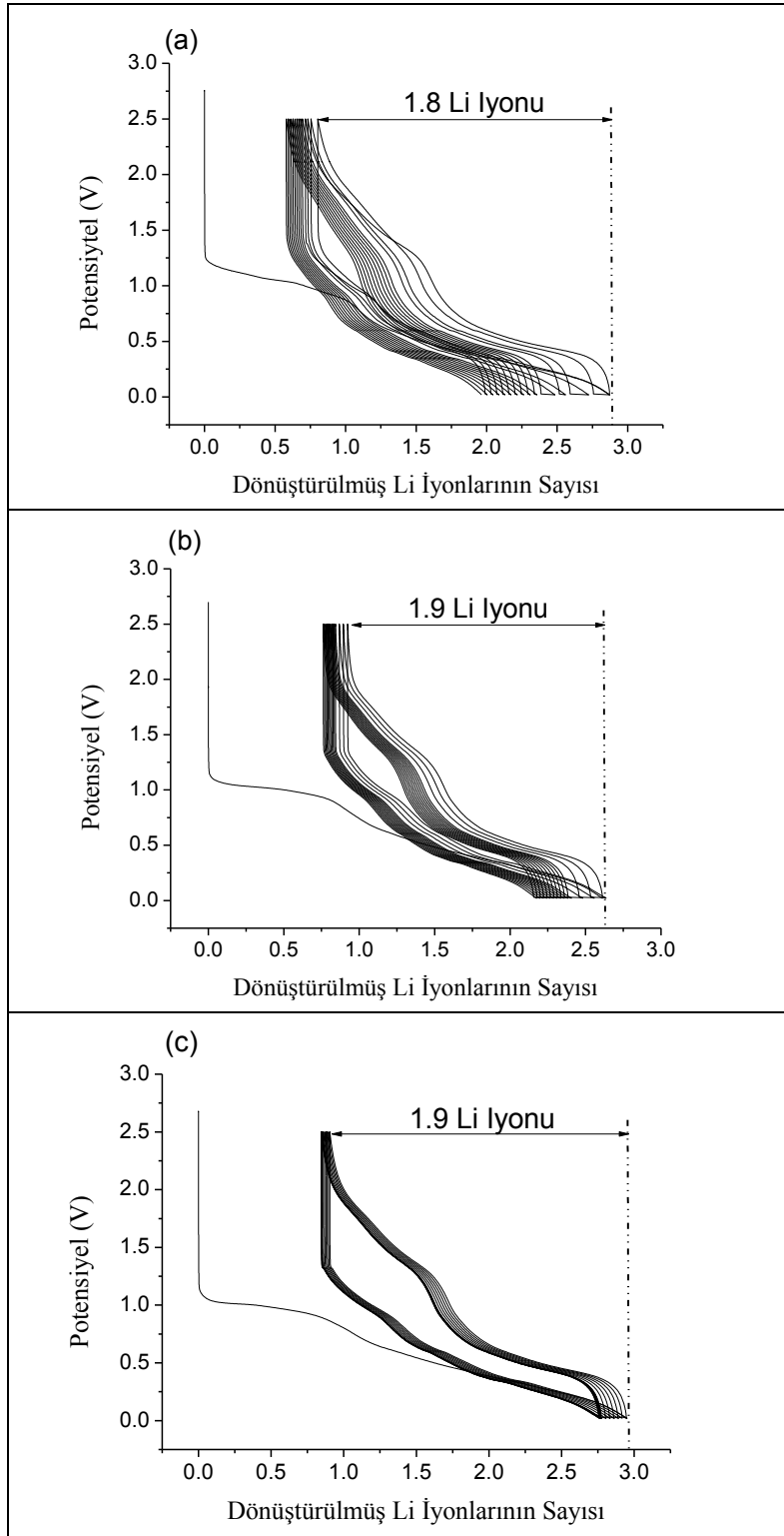
Şekil 3.174. 2 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş saf çinko filmlerinin 1 saat süre ile sırasıyla % 12,5, % 25 ve % 50 oksijen kısmi basınçları sonunda elde edilmiş Ra pürüzlülük değerleri.

Şekilden de anlaşılacağı üzere oksijen kısmi basıncında artışa bağlı olarak Ra pürüzlülük değerlerinde bir düşüş meydana gelmiştir. SEM yüzey görüntülerinden de anlaşılacağı üzere oksijen kısmi basıncının artışı saf çinko filmlerinde hacimsel genişlemeye neden olmuştur. Hacimsel genişlemeye bağlı olarak ise mezoporlu yapıda azalma meydana gelmiş ve pürüzlülük değerlerinde düşüşler meydana gelmiştir [186].

3.7.1.4. Elektrokimyasal Testler

Söz konusu yöntemde amaç yüksek yüzey alanına sahip anot elektrotlarının üretilmesidir. Bu nedenle, 2 Pa basınçta buharlaştırılmış ince filmlerin elektrokimyasal testleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.175 (a), (b) ve (c) 2 Pa

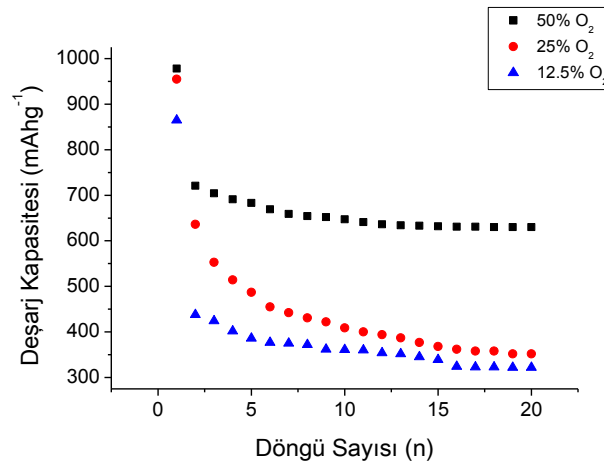
basınçta buharlaştırılmış ve 125 W DC gücü kullanılarak sırası ile % 12,5, % 25 ve % 50 oksijen kısmi basınçları altında oksidasyona tabi tutulmuş ince filmlerin galvanostatik şarj-deşarj eğrilerini göstermektedir.



Şekil 3.175. 2 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş saf çinko filmlerinin 1 saat süreyle sırasıyla % 12,5, % 25 ve % 50 oksijen kısmi basınçları sonunda elde edilmiş ince filmlerin galvanostatik şarj-deşarj eğrileri.

Şekillerden de görülebileceği üzere sırası ile % 12,5, % 25 ve % 50 oksijen kısmi basınçları altında oksidasyona tabi tutulmuş ince filmlerin 20 döngü sonunda aktif Li-iyonlarının sayısı sırası ile 1,7, 1,8 ve 1,9 olarak ölçülmüştür. 20 döngü sonunda kapasite değerleri stabilize edilmiş bu döngüden sonra herhangi bir önemli bir kapasite kaybına rastlanmamıştır şekillerden anlaşılmaktadır. Yüksek oranda porozite içeren ve fleyk yapıli morfolojiler kapasite değerlerini yüksek oranda geliştirilmiştir. Fleyk benzeri yapı yüksek oranda altlık yüzeyine kadar uzanan ağ şeklinde bir yapı oluşturmuş ve buna bağıli olarak elektrolitle temas yüzeyi yüksek oranda artış göstermiştir. Bu tür mikroyapıların özellikle yüksek akım yoğunluklarında çalışan elektrotlar göz önüne alındığında çok faydalı oldukları bilinen bir gerçektir.

Şekil 3.176'da ise üretilmiş olan Zn/ZnO ince filmlerinin deşarj kapasitelerini göstermektedir. Şekilden de görüleceği üzere elde edilmiş mezoporlu Zn/ZnO nanokompozit elektrotların çevrim kapasiteleri ve ömürleri yüksek oranda geliştirilmiştir. Sırası ile % 12,5, % 25 ve % 50 oksijen kısmi basınçları altında oksidasyona tabi tutulmuş ince filmlerin ilk döngü sonundaki spesifik deşarj kapasitesi 865 mAhg^{-1} , 955 mAhg^{-1} ve 978 mAhg^{-1} olarak elde edilmiş ve 20 döngü sonunda bu değerler 322 mAhg^{-1} , 352 mAhg^{-1} ve 630 mAhg^{-1} seviyelerine ulaşmıştır.



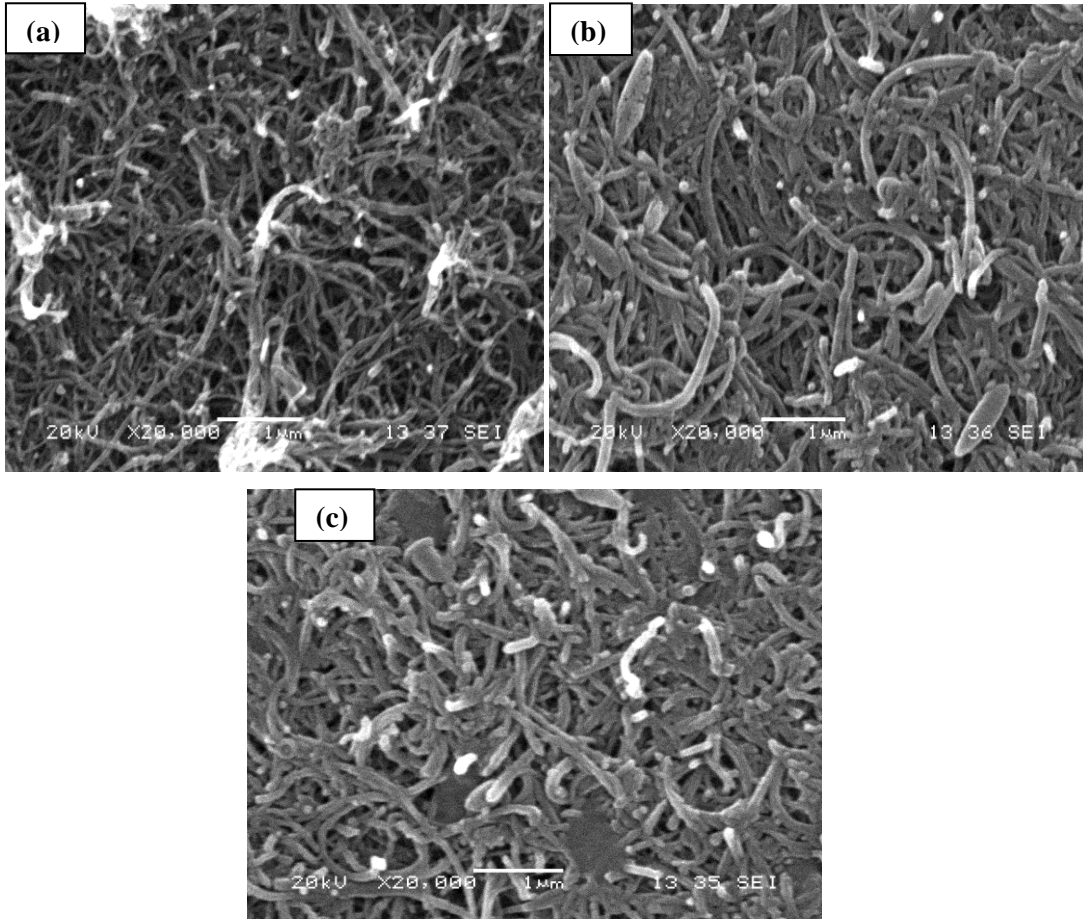
Şekil 3.176. 2 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş saf çinko filmlerinin 1 saat süre ile sırasıyla % 12,5, % 25 ve % 50 oksijen kısmi basınçları sonunda elde edilmiş ince filmlerin 20 döngü sonundaki kapasite değerleri.

Yüksek oksijen kısmi basınçları altında oksidasyona maruz bırakılmış filmlerin yüzey alanının daha yüksek olduğu ve buna bağlı olarak Li iyonları için daha küçük difüzyon mesafeleri sağlaması pil performansı değerlerinin de yüksek olmasını sağlamıştır. Sırası ile % 12,5, % 25 ve % 50 oksijen kısmi basınçları altında oksidasyona tabi tutulmuş ince filmlerin 20 döngü sonundaki kapasite kayıpları sırası ile % 63, % 63 ve % 35'dir.

3.7.2. KNT/Zn/ZnO Esaslı Anot Elektrotlar

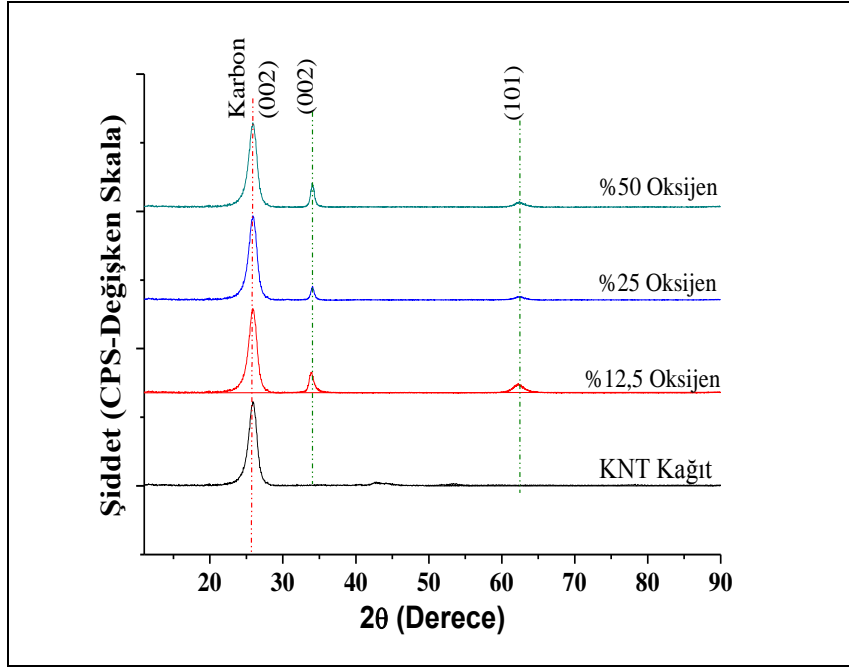
Kaplamalar Genertec Technol Science Co. Ltd. şirketine ait ONC MT 200 model Çok Fonksiyonlu Kaplama Cihazı ile yapılmıştır. Kaplama işlemlerinde kaynak malzemesi olarak % 99,999 saflıkta Zn tel hedef malzemesi (Kurt Lesker, İngiltere) olarak kullanılmıştır. Sistem öncelikle mekanik pompa ardından ise moleküler pompa ile 10^{-3} Pa vakuma kadar indirilmiş ve takiben % 99,999 saflıkta Ar sisteme verilerek çalışılması düşünülen basınçlar elde edilmiştir. Plazma oksidasyon işleminde, 2 Pa kaplama basıncı altında 125 W DC gücü kullanılarak % 12,5, % 25 ve % 50 oksijen kısmi basınçları altında 5 dk'lık sürelerde oksidasyona tabi tutulmuştur.

DC plazma oksidasyon yöntemi 5 dk süre ile oksidasyona tabi tutulmuş olan KNT kağıtlarının yüzey görüntüleri ise Şekil 3.177'de sunulmuştur. Şekillerden de anlaşılacağı üzere kaplanmış olan KNT kâğıtların hacimlerinde yüksek oranda artışların olduğu gözlemlenmiştir. Termal buharlaştırma sonrası DC plazma oksidasyon yöntemi ile KNT'lerin yüzeylerinin ZnO ile sarıldığı ve mikron ya da nano seviyede herhangi çekirdeklenmiş ZnO partikülü ile karşılaşmamıştır. ZnO ile kaplanmış KNT'lerin 3 boyutlu bir yapı oluşturduğu görüntülerden ayrıca anlaşılmaktadır. % 50 oksijen kısmi basıncı altında oksitlenmiş olan ince filmlerin artan iyonizasyon gücüne bağlı olarak çok daha yoğun bir mikroyapıya sahip olduğu gözlemlenmiştir.



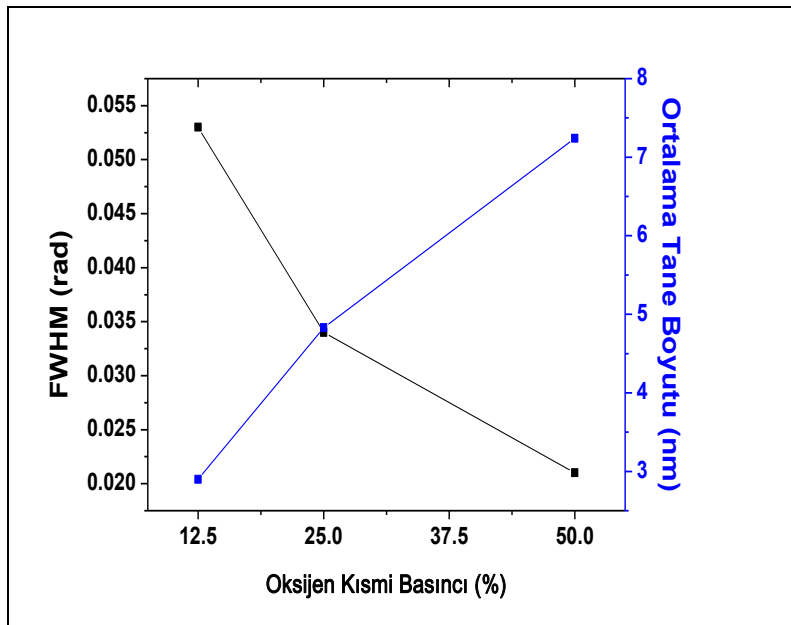
Şekil 3.177. Sırası ile (a) % 12,5, (b) % 25 ve (c) % 50 oksijen kısmi basıncı altında oksitlenmiş ZnO-KNT nanokompozit yapıların SEM görüntüleri.

Üretilmiş olan KNT kağıtların ve ZnO ince filmlerinin x-ışınları paternleri Şekil 3.178’de verilmiştir. Şekillerden de anlaşılacağı üzere elde edilmiş pikler sırası ile Karbon (JCPDS 026-1080) ve çinko oksite (JCPDS-36-1451) ait oldukları belirlenmiştir. Oksijen kısmi basıncının artışı ile çinko oksite ait olan (002) düzleminin şiddeti belirgin oranda artış göstermiş ve (103) düzlemindeki şiddet giderek azalmıştır. Oksijen kısmi basıncının artışı ile biriken atomların hareketliliğini ve kristalin kalitesini artırmıştır. Oksijen kısmi basıncının artışının sağladığı diğer önemli gelişme ise elde edilmiş ince filmlerin özellikle (002) düzleminde çekirdeklenmesi ve buna bağlı olarak (002) düzleminde tercihli yönelmeyi teşvik etmesi olmuştur [181,182].



Şekil 3.178. Sırası ile (a) % 12,5, (b) % 25 ve (c) % 50 oksijen kısmi basıncı altında oksitlenmiş ZnO-KNT nanokompozitlerin x-ışınları paterni.

ZnO ince filmlerin ortalama tane boyutları Scherrer formülü kullanılarak hesaplanmış ve Şekil 3.179’de sunulmuştur.



Şekil 3.179. Sırası ile % 12,5, % 25 ve % 50 oksijen kısmi basıncı altında oksitlenmiş ZnO-KNT nanokompozit ince filmlerin (002) düzlemi esas alınarak hesaplanmış olan ortalama tane boyutu ve FWHM değerleri.

Artan oksijen kısmi basıncının altlık malzemeye difüze olan iyonların kinetik enerjisini ve sayısını artırması KNT kağıtların üzerinde biriktirilmiş olan ZnO ince filmindeki tane boyutlarında artışlara neden olmuştur. Sırası ile % 12,5, % 25 ve % 50 oksijen kısmi basıncı kullanılarak üretilmiş olan ince filmlerin tane boyutları 2,9 nm 4,83 nm ve 7,24 nm olarak hesaplanmıştır [183].

3.7.2.1. Elektrokimyasal testler

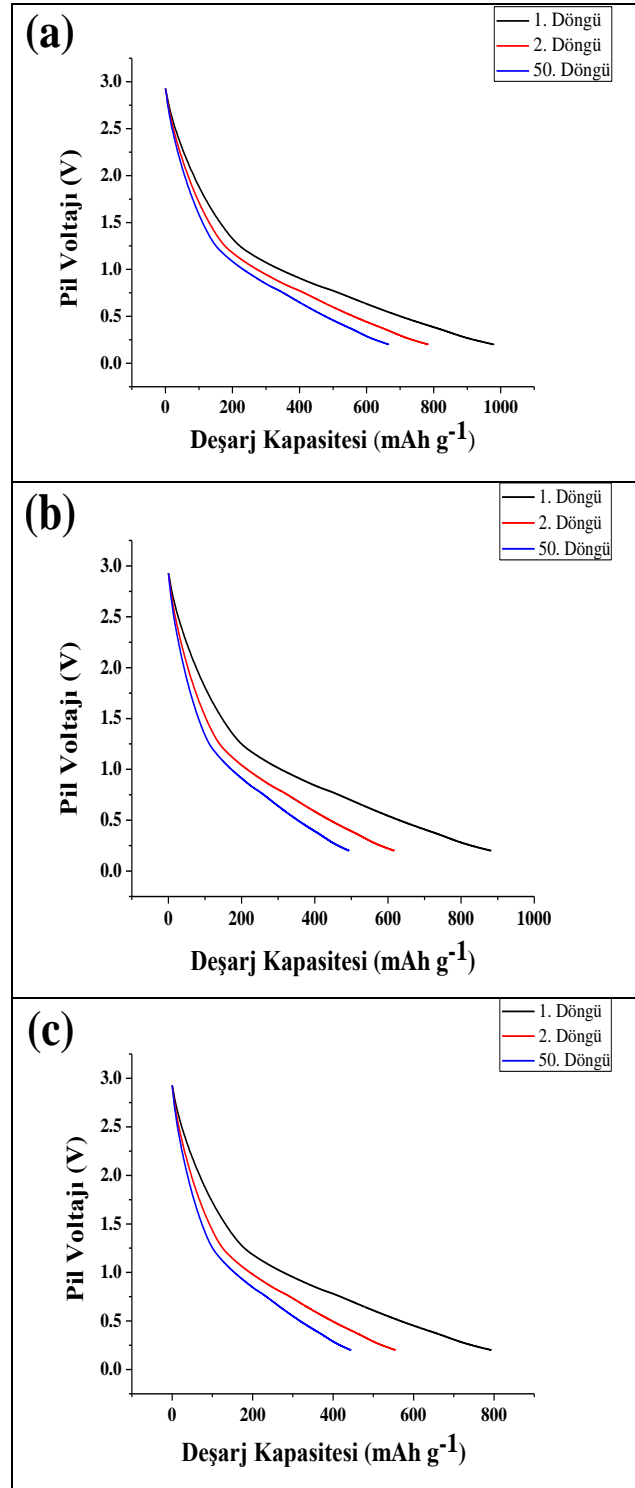
Termal buharlaştırma sonrası plazma oksidasyon tekniği kullanılarak KNT kağıtlardan elde edilmiş serbest elektrot yüzeyleri ZnO ince filmi ile kaplanmıştır. Kaplanmış olan KNT esaslı elektrotlar CR2016 buton pilleri hazırlanarak, 15 mAdm^{-2} (1C) akım yoğunluğunda teste tabi tutulmuşlardır. Hazırlanmış olan pil hücrelerinin şarj-deşarj işlemleri 0,02 V ile 3,0 V aralığında test edilmiş ve galvanostatik şarj-deşarj eğrileri Şekil 3.180'de sunulmuştur.

Şekillerden de anlaşılacağı üzere ilkdeşarj prosesinde sırası ile Sırası ile % 12,5 % 25 ve % 50 oksijen kısmi basıncı altında kaplanmış olan filmlerde ciddi bir düşüş gözlemlenmiştir. Bu yüksek orandaki düşüş elektrolit çözeltisinin bozulması ve katı elektrolit arayüzeyi adı verilen pasivizasyon tabakası ile açıklanabilir. % 12,5 ve % 25 oksijen kısmi basıncı altında kaplanmış olan filmlerin ikinci döngüsü incelendiğinde sırası ile 555 mAhg^{-1} ve 400 mAhg^{-1} 'lik kapasite değerleri elde edildiği görülebilir.

En iyi elektrokimyasal sonuçlar % 50 oksijen kısmi basıncı altında kaplanmış ince filmlerde elde edilmiştir. İlk döngüde nano yapılı ZnO elektrot malzemelerinin teorik kapasitesine çok yakın bir değer olan 979 mAhg^{-1} 'lik bir değer elde edilmiş ve ikinci döngüde ise bu değer katı elektrolit arayüzeyinin oluşması ile kapasite 783 mAhg^{-1} 'a düşüş göstermiştir. Kapasite değerlerindeki bu gelişme % 50 oksijen kısmi basıncı altında kaplanmış olan ZnO filminin en düşük tane boyutuna sahip olmasından kaynaklanmaktadır.

Tane boyutunun çok küçük nano mertebelerinde olması elektrot malzemesinin elektrokimyasal potansiyellerinde büyük oranda gelişmelere neden olmuştur. Bunun yanı sıra, tane boyutunun küçülmesi ile yüzey alanı artırılmış ve şarj/deşarj

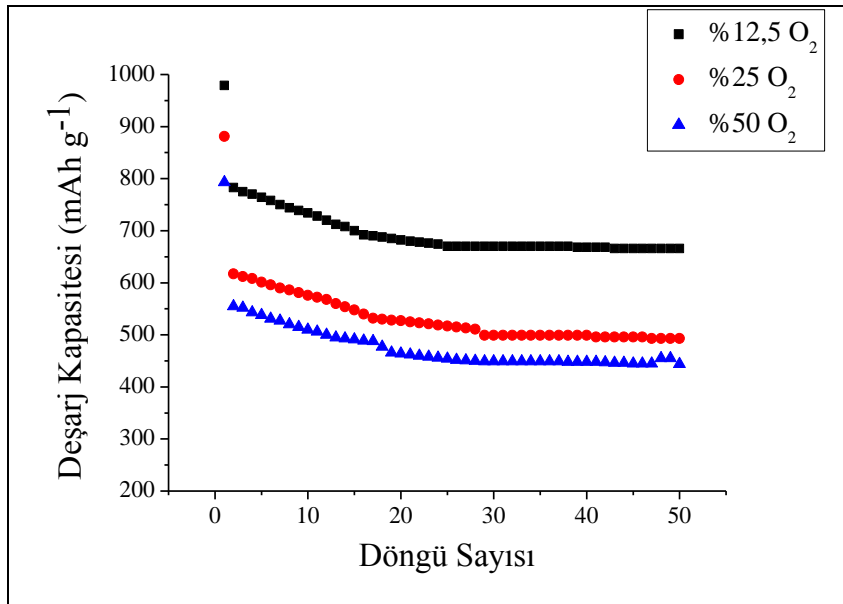
işlemleri boyunca elektrolit içerisindeki lityum iyonları difüzyon mesafeleri kısaltılmıştır.



Şekil 3.180. Sırası ile % 12,5, % 25 ve % 50 oksijen kısmi basıncı altında oksitlenmiş ZnO-KNT nanokompozit ince filmlerin galvanostatik şarj/deşarj eğrileri.

Şekil 3.181'de ise üretilmiş olan pillerin 50 döngü sonundaki performansları görülmektedir. Sırası ile % 12,5 % 25 ve % 50 oksijen kısmi basıncı altında üretilmiş olan ince filmlerin 50 döngü sonundaki kapasite kaybı yüzdeleri % 32, % 44 ve % 44 olarak hesaplanmıştır. Kapasite düşüşlerindeki azalmalar 30 döngüden sonra sona ermiş ve bu döngüden sonra önemli bir düşüş gözlemlenmemiştir. % 12,5 ve % 25 oksijen kısmi basıncı altında üretilmiş olan ince filmlerdeki hızlı kapasite kaybı şarj ve deşarj işlemleri boyunca elektrot malzemesinin lityum ile bileşik yapma sonrasında meydana gelen hacimsel genleşmeler ile açıklanabilir.

ZnO bileşiğinin lityum ile reaksiyonları sonrasında LiZn bileşiğinin oluşması kristal yapının hacminde % 300'lük bir artış meydana getirir ve bu hacimsel genleşmeye bağlı olarak ince film formundaki elektrotta çatlamalara ve dağılmalara neden olur. % 50 oksijen kısmi basıncı altında üretilmiş olan ince filmlerde ise kapasite düşüşünün az oluşu daha düşük kristalin boyutu ile açıklanabilir.



Şekil 3.181. Sırası ile % 12,5, % 25 ve % 50 oksijen kısmi basıncı altında oksitlenmiş ZnO-KNT nanokompozit ince filmlerin döngü sayısı /deşarj kapasitesi eğrileri.

3.8. Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi ile Üretilmiş ZnO Elektrotlar

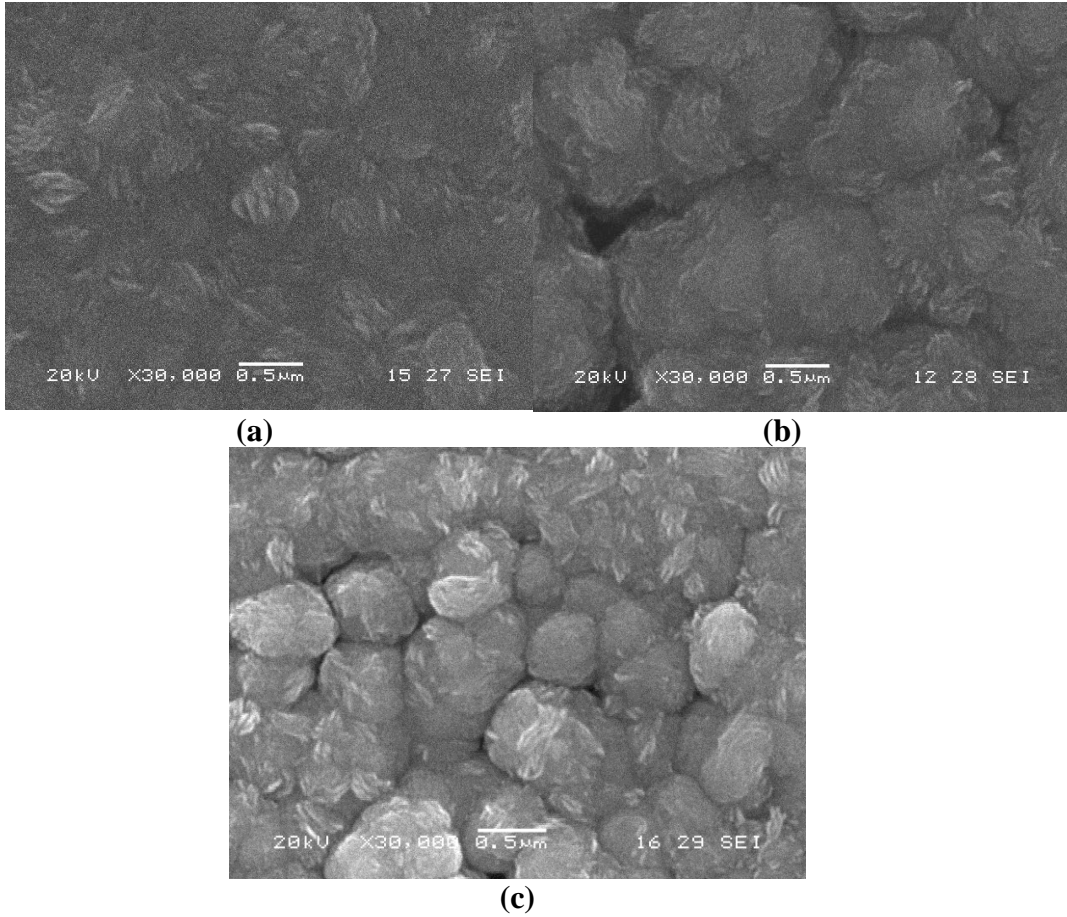
Kimyasal Buhar Biriktirme yöntemi ile ZnO ince filmlerin üretimi, Proterm 6300 tüp fırın içerisine yerleştirilmiş SS316 kalite paslanmaz çelikten imal edilmiş bir reaktör içerisinde gerçekleştirilmiştir. İnce filmler reaktör içerisinde silisyum waferler üzerine kaplanmıştır. Kaplama malzemesinin buharlaştırılması amacıyla 300 °C'ye çıkabilen balon joje ısıtıcısı kullanılmıştır. Kaplama malzemesinin balon joje içerisinden kaplama reaktörüne taşınması amacıyla yüksek safiyetli argon gazı (% 99,99) ve kaplama malzemesinin silisyum wafer yüzeyinde "çinko oksit" formunda oluşabilmesi için ise endüstriyel safiyette (% 99,95) oksijen gazı kullanılmıştır.

Oluşturulacak ince filmlerin homojen olarak elde edilebilmesi için silisyum waferler 60 °C'de ağırlıkça % 25 K₂Cr₂O₇ ve % 75 Sülfürik asitten meydana gelen bir çözelti içerisinde 15 dakika süre ile bekletilmiştir. Sonrasında saf su ile durularak kullanıma alınmıştır.

Çinko oksit ince filmlerinin eldesi çinko asetat dihidrat (Zn(CH₃COO)₂ · 2H₂O) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çinko asetat bileşiği 300 °C'ye çıkabilen balon joje içerisinde ısıtılmış ve oluşan buhar kaplama reaktörü içerisine sırasıyla 1 L/dk, 3 L/dk ve 5 L/dk'lık hızla oksijen gazı üflenerek gerçekleştirilmiştir. Kaplama işlemi sırasında reaktörün sıcaklığı 200 °C, 300 °C ve 400 °C'lerde tutulmuştur. Lityum iyon pil uygulamalarında özellikle ince filmlerin yüzey morfolojilerinin pil performansı üzerinde doğrudan etkili olduğu bilinen bir gerçektir. Bu nedenle kaplama süreleri optimize edilmeye çalışılmış olup 3 farklı sıcaklık ve değişen oksijen debilerinde kaplamalar gerçekleştirilmiştir.

Şekil 3.182'de 200 °C'de sırası ile 1 L/dk, 3 L/dk ve 5 L/dk oksijen akış hızlarında gerçekleştirilmiş çinko oksit ince filmlerin SEM görüntüleri sunulmuştur. 1 L/dk akış hızı ile üretilmiş olan numunenin yüzey morfolojisi incelendiğinde oldukça yoğun ve porozitesiz bir film tabakasının oluşumu görülmektedir. Film yapısının düzensiz bir şekilde dağılmış tabakacıklardan oluştuğu ayrıca gözlemlenmiştir. 3 L/dk akış hızında üretilmiş numunelerde ise düzensiz halde dağılmış tabakalı yapılar iri küresel tanelere dönüşmüş, ancak kısmi poroziteli bir yapının elde

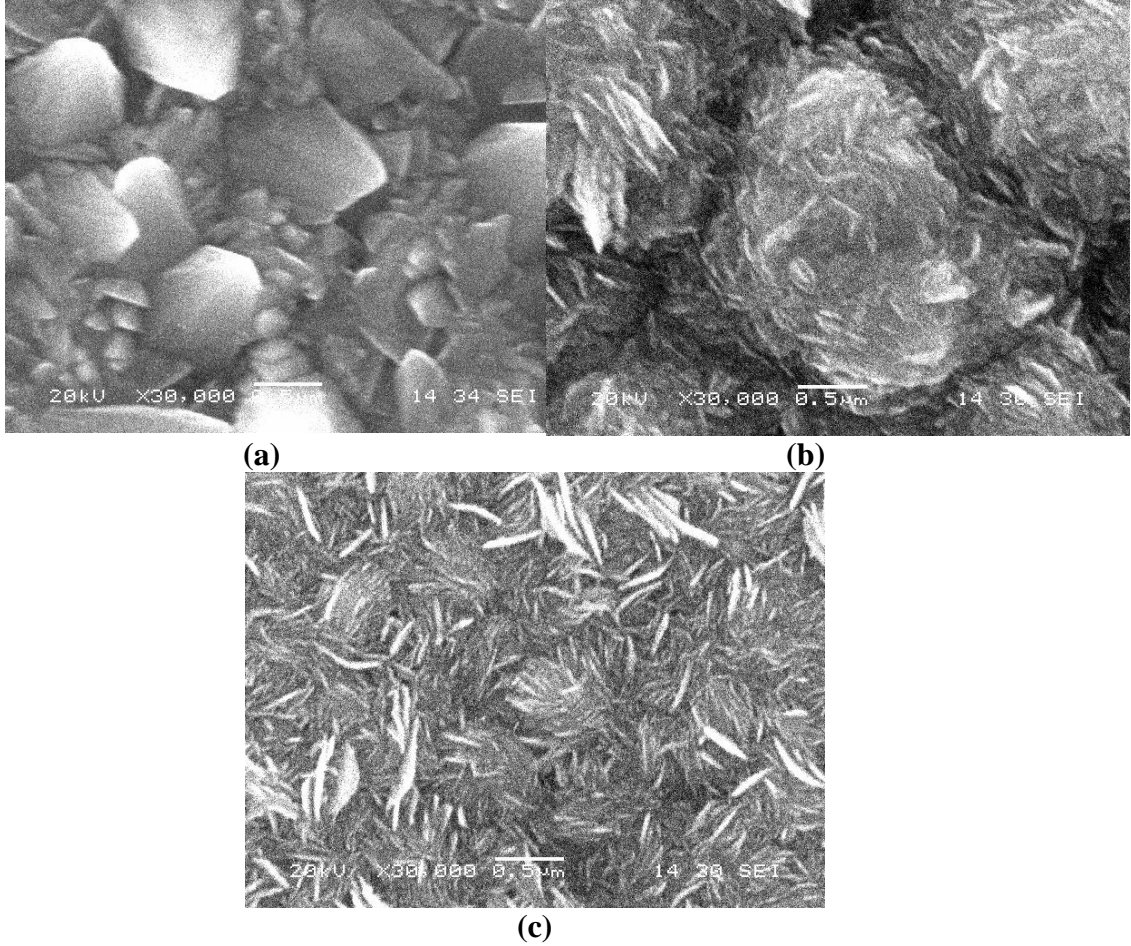
edilmesi sağlanmıştır. 5 L/dk da üretilmiş numunelerde ise iri küresel tanelerin gittikçe küçüldüğü görülmüştür. Film yapısının yoğun ancak düzensiz olmasının nedeninin kaplamanın çinko asetat dihidrat'ın buharlaşma sıcaklığının hemen altında gerçekleştirilmesinden olduğu düşünülmektedir. Altlık yüzeyine ulaşan çinko iyonlarının kinetik enerjilerinin çok düşük olması yüzey morfolojisinin düzensiz ve küçük tane boyutuna sahip yapılar şeklinde ortaya çıkmasına neden olmaktadır [187].



Şekil 3.182. 200 °C'de sırası ile (a) 1 L/dk, (b) 3 L/dk ve (c) 5 L/dk oksijen akış hızı ile üretilmiş ZnO ince filmlerinin yüzey morfolojileri.

300 °C'de sırası ile 1 L/dk, 3 L/dk ve 5 L/dk oksijen akış hızlarında gerçekleştirilen çinko oksit ince filmlerin SEM görüntüleri Şekil 3.183'de sunulmuştur. 1 L/dk'lık akış hızından elde edilmiş SEM görüntüleri incelendiğinde çinko oksit filmlerin polihedron yapısında çekirdeklendiği görülmüştür. İri polihedron yapıları çevreleyen daha küçük boyutlu polihedronların da bulunması dikkat çekicidir. Kinetik enerjileri yüksek taneler

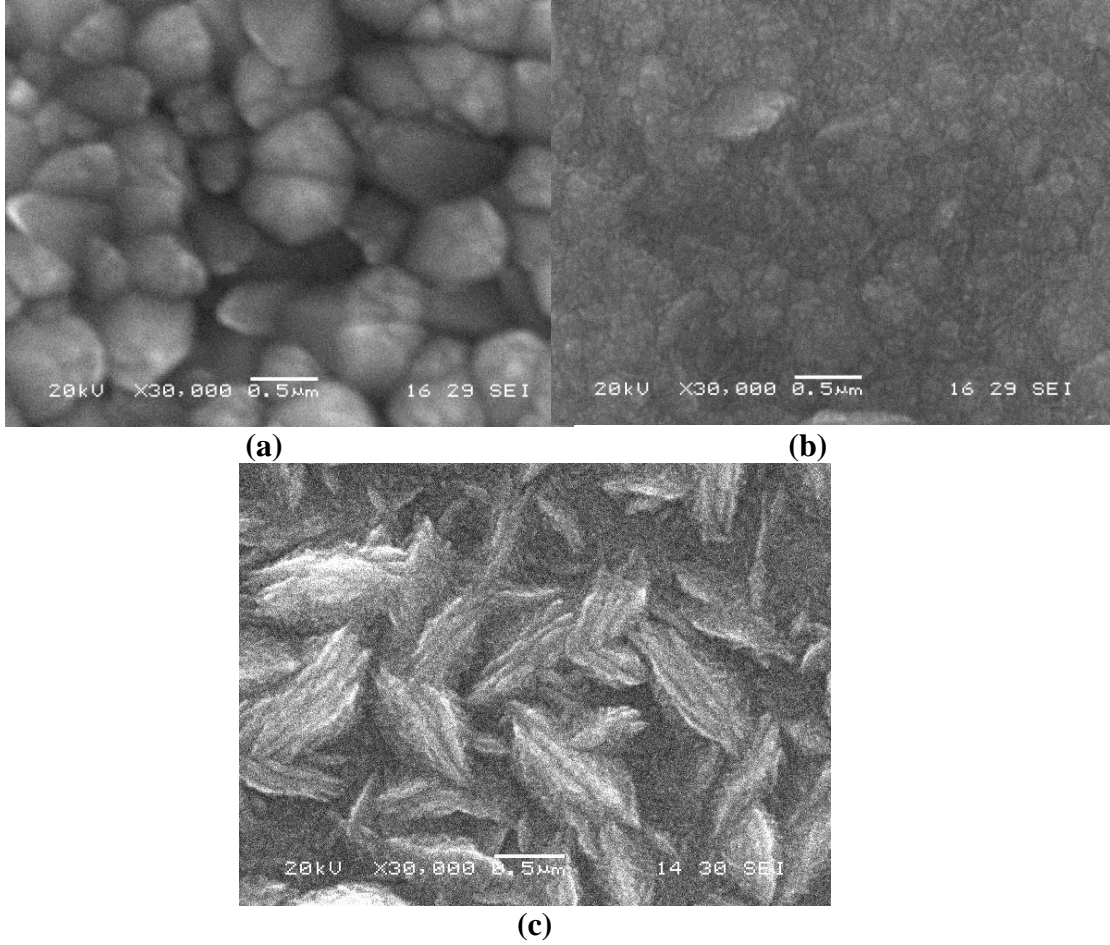
daha iri polihedronlar oluştururken, enerjisi azalan iyonlar daha küçük polihedronlar şeklinde kalmıştır. Akış hızının 3 L/dk ya çıkarılması ile çinko oksit katmanının iri tabakalı taneler şeklinde oluşumu gerçekleşmiştir. Kaplama oldukça homojen ve yüksek oranda mezoporlu yapılar şeklinde elde edilmiştir. Akış hızının 5 L/dk'ya çıkarılması ile de iri tanelerin bozulduğu ve iğnesel yapıların oluştuğu gözükmemektedir [188].



Şekil 3.183. 300 °C'de sırası ile (a) 1 L/dk, (b) 3 L/dk ve (c) 5 L/dk oksijen akış hızı ile üretilmiş ZnO ince filmlerinin yüzey morfolojileri.

Şekil 3.184'de 400 °C'de sırası ile 1 L/dk, 3 L/dk ve 5 L/dk oksijen akış hızlarında gerçekleştirilmiş çinko oksit ince filmlerin SEM görüntüleri sunulmuştur. 1 L/dk'lık akış hızından elde edilmiş SEM görüntüleri incelendiğinde polihedron yapılar bozulmuş ve polihedronların alt taneler şeklinde çekirdeklenmiştir. 3 L/dk'lık akış hızında ise tabakalı iri tanelerin tamamen bozulduğu ve oldukça homojen bir çinko oksit yapısının elde edildiği görülmüştür. Akış hızının 5

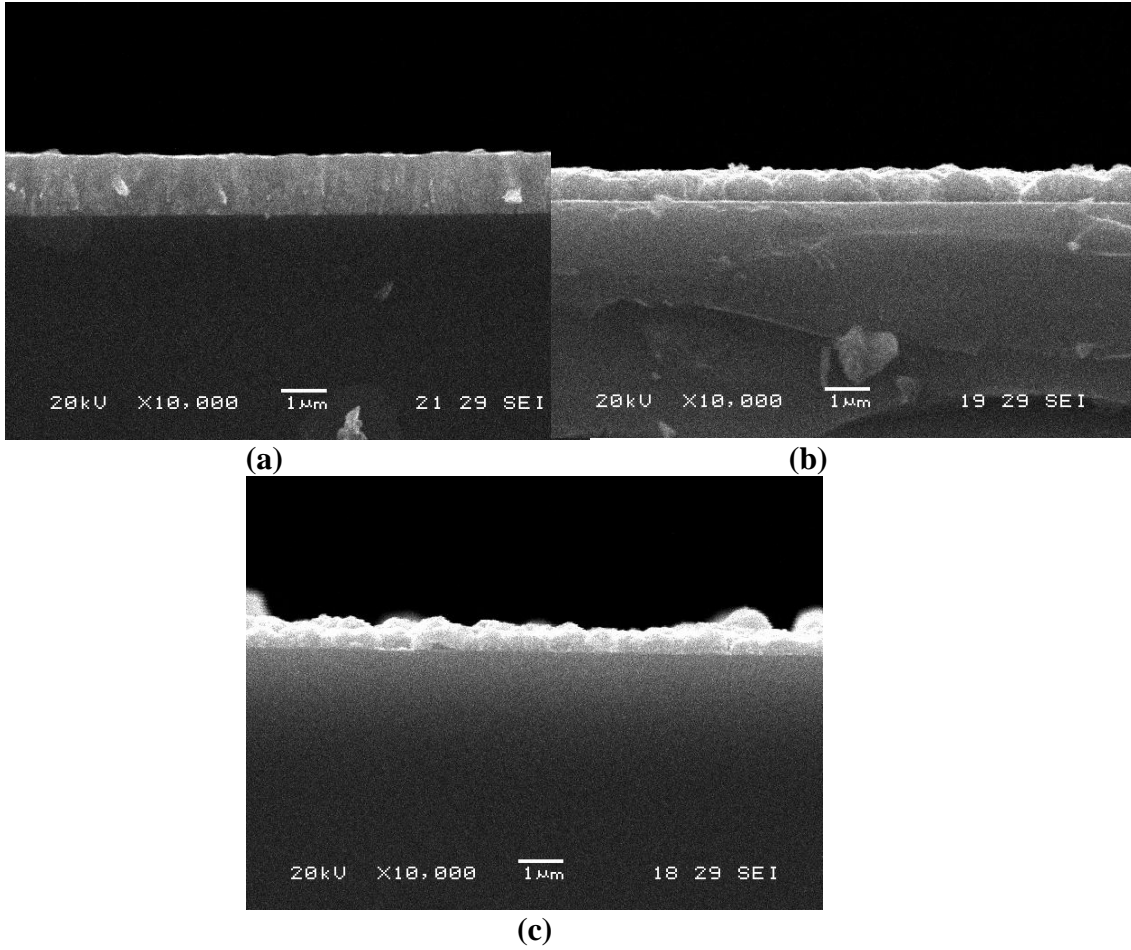
L/dk'lık akış hızında ise iğnesel yapı bozulmuş ve iri halde tabakalı bir yapı elde edilmiştir. Özellikle 3 L/dk ve 5 L/dk'lık akış hızında oldukça yoğun bir film tabakasının oluşumu elde edilmiş diğer sonuçlardan birisidir [189].



Şekil 3.184. 400 °C'de sırası ile (a) 1 L/dk, (b) 3 L/dk ve (c) 5 L/dk oksijen akış hızı ile üretilmiş ZnO ince filmlerinin yüzey morfolojileri.

Şekil 3.185'de 200 °C'de sırası ile (a) 1 L/dk, (b) 3 L/dk ve (c) 5 L/dk oksijen akış hızı ile üretilmiş ZnO ince filmlerinin kesit görüntüleri sunulmuştur. 1 L/dk akış hızında üretilmiş olan çinko oksit filmlerin kesit görüntülerinden de anlaşılacağı üzere filmin kolonsal büyüdüğü görülmektedir. Tane yüzeylerinde önemli derecede atom difüzyonu gerçekleşmesine bağlı olarak yoğun kristalli sınırlarla birbirlerinden ayrılmış kolonsal bir yapı meydana gelmiştir. 3 L/dk ve 5 L/dk akış hızlarından üretilmiş çinko oksit ince filmlerde ise kümeciklerin büyüyerek birbirine temas ettiği bir morfoloji ortaya çıkmıştır. En küçük kararlı kümeciklerin büyüyerek takım adaları şeklindeki bir yapıyı oluşturduğu anlaşılmaktadır. Bu ise

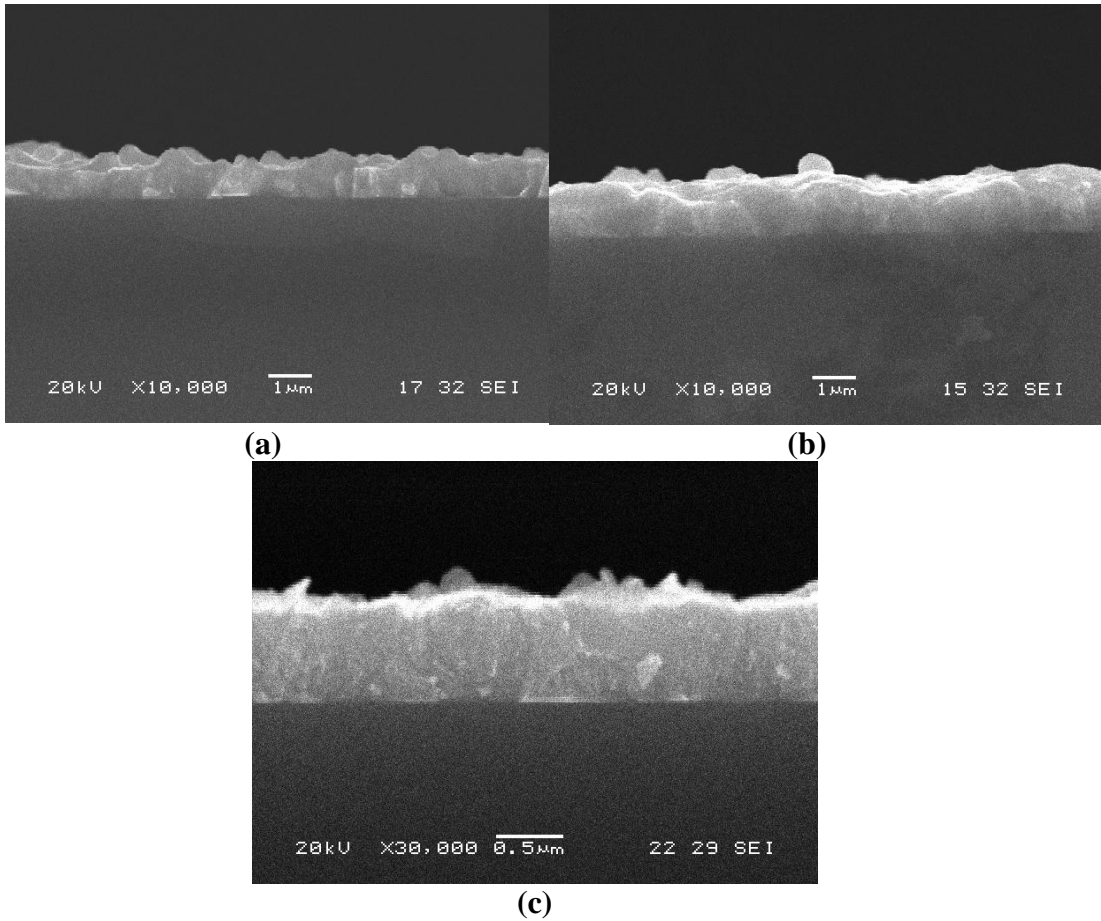
filmdeki atomların bağ kuvvetlerinin birbirleri arasında daha güçlü olduğu ve altlık ile ise daha zayıf olduğu anlamına gelmektedir. Ancak artan oksijen gazı debisinde oluşan kaplama katmanının giderek azaldığı da görülmektedir. Bu durum, yüksek oksijen konsantrasyonunda hızla oluşan kaplama tabakalarının oksijen difüzyonuna yeterince izin vermediği şeklinde ifade edilebilir [190].



Şekil 3.185. 200 °C'de sırası ile (a) 1 L/dk, (b) 3 L/dk ve (c) 5 L/dk oksijen akış hızı ile üretilmiş ZnO ince filmlerinin kesit görüntüleri.

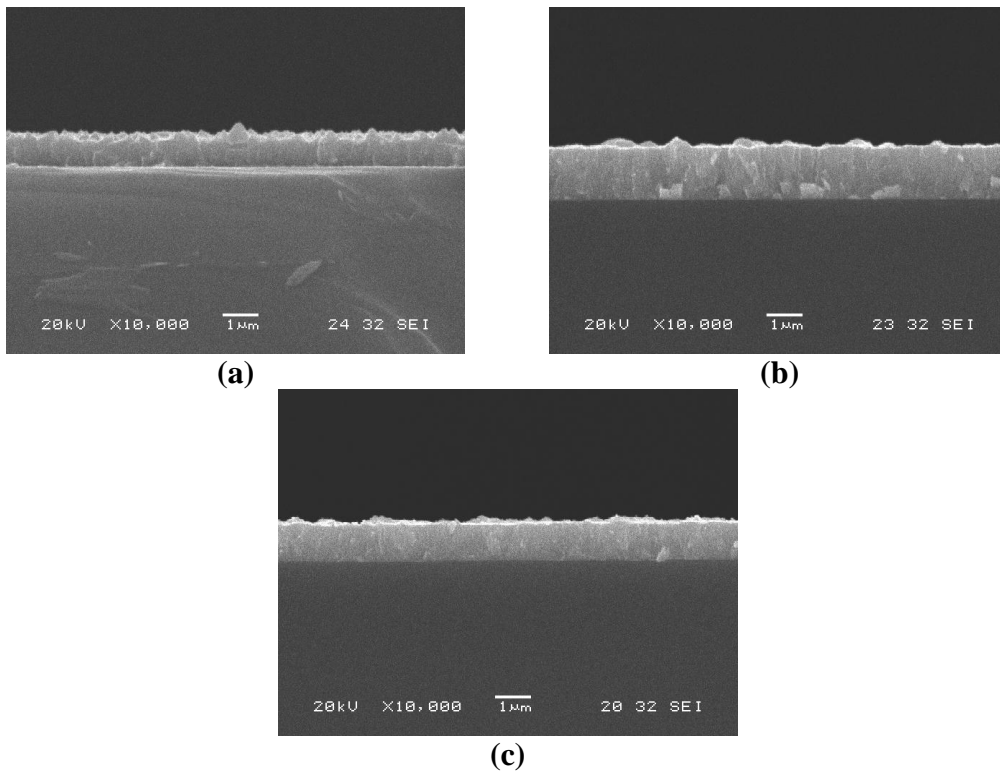
Şekil 3.186'da 300 °C'de sırası ile (a) 1 L/dk, (b) 3 L/dk ve (c) 5 L/dk oksijen akış hızı ile üretilmiş ZnO ince filmlerinin kesit görüntüleri sunulmuştur. Sıcaklığın 300 °C'ye artırılması ile 1 L/dk ve 3 L/dk akış hızlarında altlık üzerinde üretilmiş ince filmlerde çinko oksit moleküllerinin bağ kuvvetlerinin birbirleri arasında çok daha güçlü olduğu, altlık ile ise daha zayıf olması nedeniyle kümecikler şeklinde büyüme gerçekleşmiştir. 1 L/dk'lık akış hızında üretilmiş olan ince filmlerde polihedronlar şeklinde büyürken 3 L/dk'lık akış hızında üretilmiş olan ince filmler

kümecekler şeklinde büyüyerek film tabakasını meydana getirmiştir. 5 L/dk lık debide ise oluşan kaplama tabakasındaki kümeceklerin görüntüsünün kaybolduğu imajını verecek şekilde daha homojen ve yekpare bir katman oluşmaktadır. Şekil 3.83c deki görüntüler de bunu doğrulamaktadır. Orada oluşan kristallerin ara boşlukları dolduracak tarzda bir yekpare görüntüsü burada kesit görüntüsünde de karşımıza çıkmış olup, görüntüler birbirini teyit etmektedir. Burada 200 °C den farklı olarak 300 °C de, artan gaz debisiyle kaplama katmanının kalınlığının azalan değil, artan bir eğilim verdiği anlaşılmaktadır. Bu da artan sıcaklıkta ve oksijen konsantrasyonunda adatomların tabakaya daha kolay difüzyonu ile açıklanması yanında, 250 °C in üzerindeki bu sıcaklıkta buharlaşma hızının artmasından dolayı çinko oksit oluşum reaksiyonunun daha hızlı meydana gelmesinden kaynaklandığı ifade edilebilir [191].



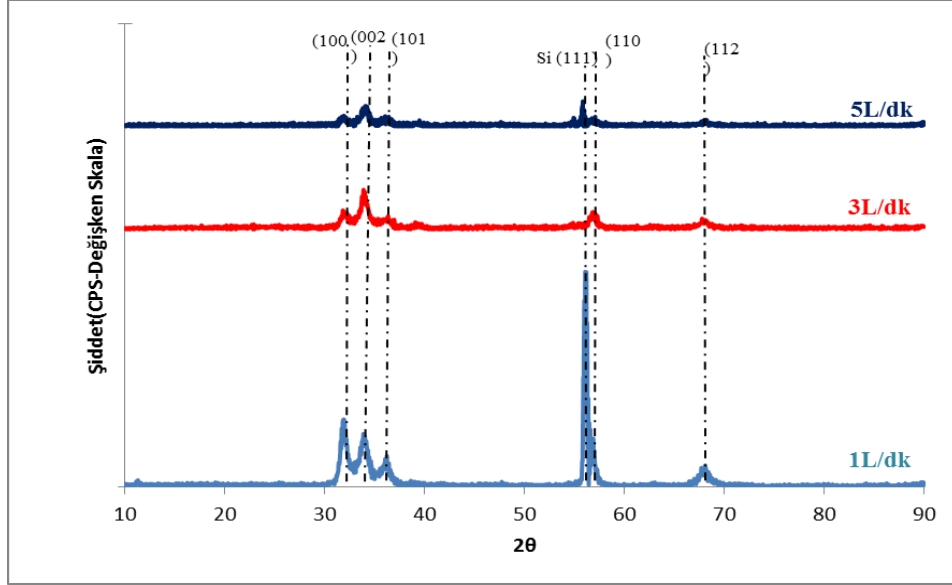
Şekil 3.186. 300 °C'de sırası ile (a) 1 L/dk, (b) 3 L/dk ve (c) 5 L/dk oksijen akış hızı ile üretilmiş ZnO ince filmlerinin kesit görüntüleri.

Şekil 3.187'de ise 400 °C'de sırası ile 1 L/dk, 3 L/dk ve 5 L/dk oksijen akış hızı ile üretilmiş ZnO ince filmlerinin kesit görüntüleri sunulmuştur. 1 L/dk akış hızı ile üretilmiş olan çinko oksit ince filmlerin kesit resmi elde edilmiş ince filmin oldukça yoğun olduğuna işaret etmektedir. Film yüzeyinin oldukça pürüzlü olması ise çinko oksit tanelerinin polihedron geometrisinde çekirdeklenmesinden kaynaklanmaktadır. 3 L/dk akış hızında üretilmiş çinko oksit ince filmi ise oldukça yoğun ve kolonsal bir yapıya sahiptir. Bu akış hızında oldukça yoğun ve kolonsal yapının gözlemlenmesi film oluşumunda yüzeyde yoğun bir atom difüzyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. 5 L/dk akış hızında üretilmiş ince filmlerde ise kesitin eş eksenli tanelerden meydana geldiği görülmektedir. İşlem sıcaklığının yüksek olması nedeniyle tane içi difüzyonlar sonucu eş eksenli taneler meydana gelmiştir. Burada 300 °C dekine benzer şekilde 400 °C'de de artan gaz debisiyle kaplama katmanının kalınlığının kısmen artan bir eğilim verdiği anlaşılmaktadır. Bu da artan sıcaklıkta ve oksijen konsantrasyonunda atomların tabakaya daha kolay difüzyonu yanında, asetatın 400 °C in üstünde gaz fazına çok hızlı geçmesi ve gaz-gaz reaksiyon mekanizmasının yüksek hızından dolayı çinko oksit oluşumunun artışından kaynaklandığı ifade edilebilir [192].

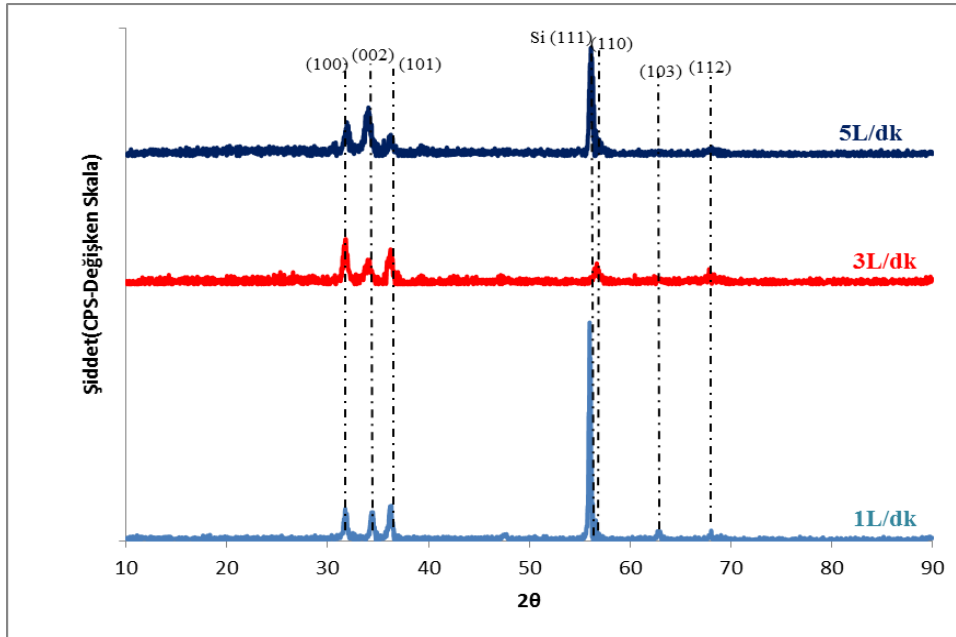


Şekil 3.187. 400 °C'de sırası ile (a) 1 L/dk, (b) 3 L/dk ve (c) 5 L/dk oksijen akış hızı ile üretilmiş ZnO ince filmlerinin kesit görüntüleri.

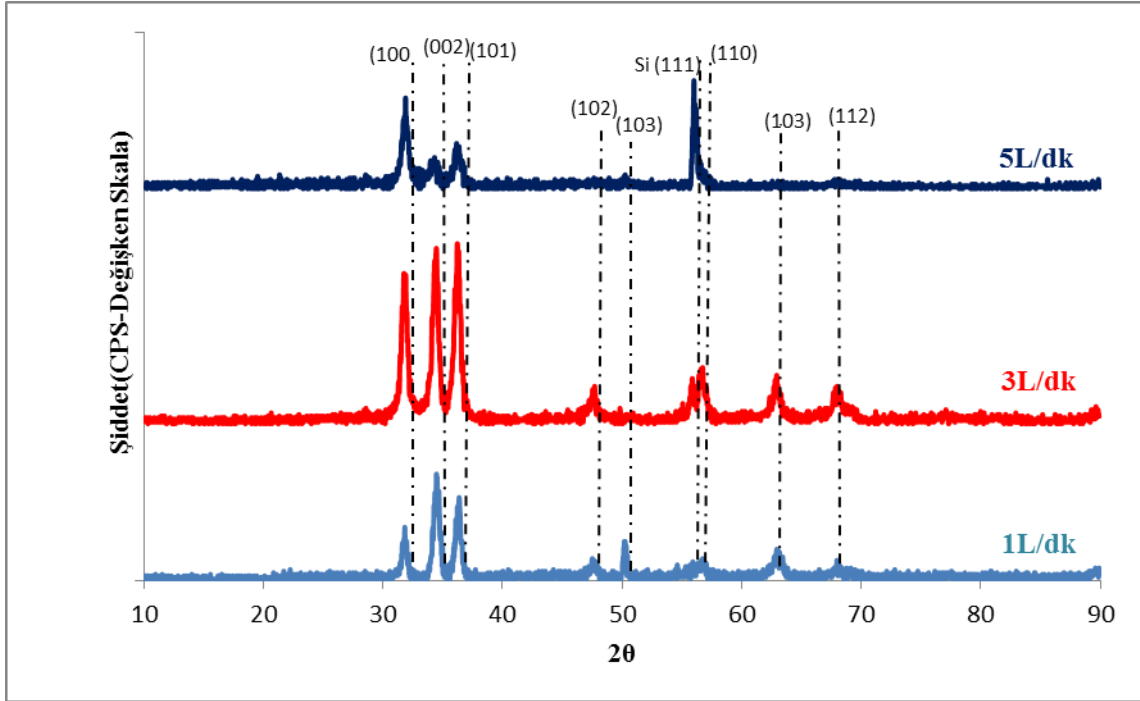
Şekil 3.188, 3.189 ve 3.190'da 200 °C, 300 °C ve 400 °C'de sırası ile 1 L/dk, 3L/dk ve 5 L/dk akış hızlarında üretilmiş ZnO ince filmlerinin XRD paternleri sunulmuştur. Şekillerden de anlaşılacağı üzere saf çinko oksit ince filmler başarılı bir şekilde üretilmiştir (JCPDS Kart No: 01-079-0206). Ancak paternlerden de anlaşılacağı üzere her üretim parametresinde pik şiddetlerinde değişimler gözlemlenmektedir. Çinko oksit kaplamalarda temel bazal düzlem olan c-ekseni “(002)” tüm sıcaklık ve oksijen akış hızlarında elde edilmiştir [193].



Şekil 3.188. 200 °C'de sırası ile (a) 1 L/dk, (b) 3 L/dk ve (c) 5 L/dk oksijen akış hızı ile üretilmiş ZnO ince filmlerinin X-ışınları paterni.

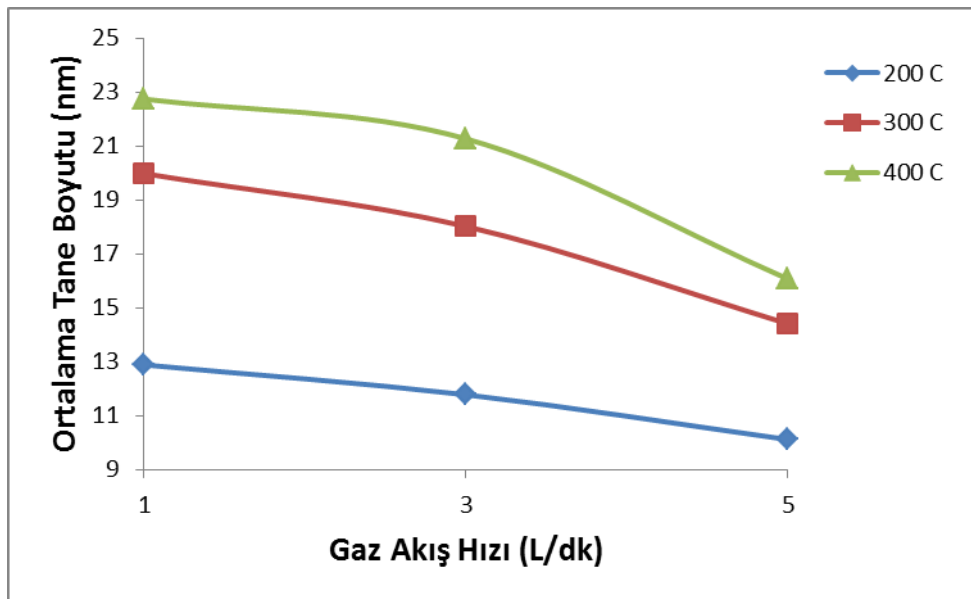


Şekil 3.189. 300 °C'de sırası ile (a) 1 L/dk, (b) 3 L/dk ve (c) 5 L/dk oksijen akış hızı ile üretilmiş ZnO ince filmlerinin X-ışınları paterni.



Şekil 3.190. 400 °C'de sırası ile (a) 1 L/dk, (b) 3 L/dk ve (c) 5 L/dk oksijen akış hızı ile üretilmiş ZnO ince filmlerinin X-ışınları paterni.

200 °C, 300 °C ve 400 °C sıcaklıklarında üretilmiş olan ince filmlerin XRD paternlerinden Scherrer denklemi kullanılarak her bir gaz akış durumu için ortalama tane boyutu hesaplanmış ve Şekil 3.191'de sunulmuştur.



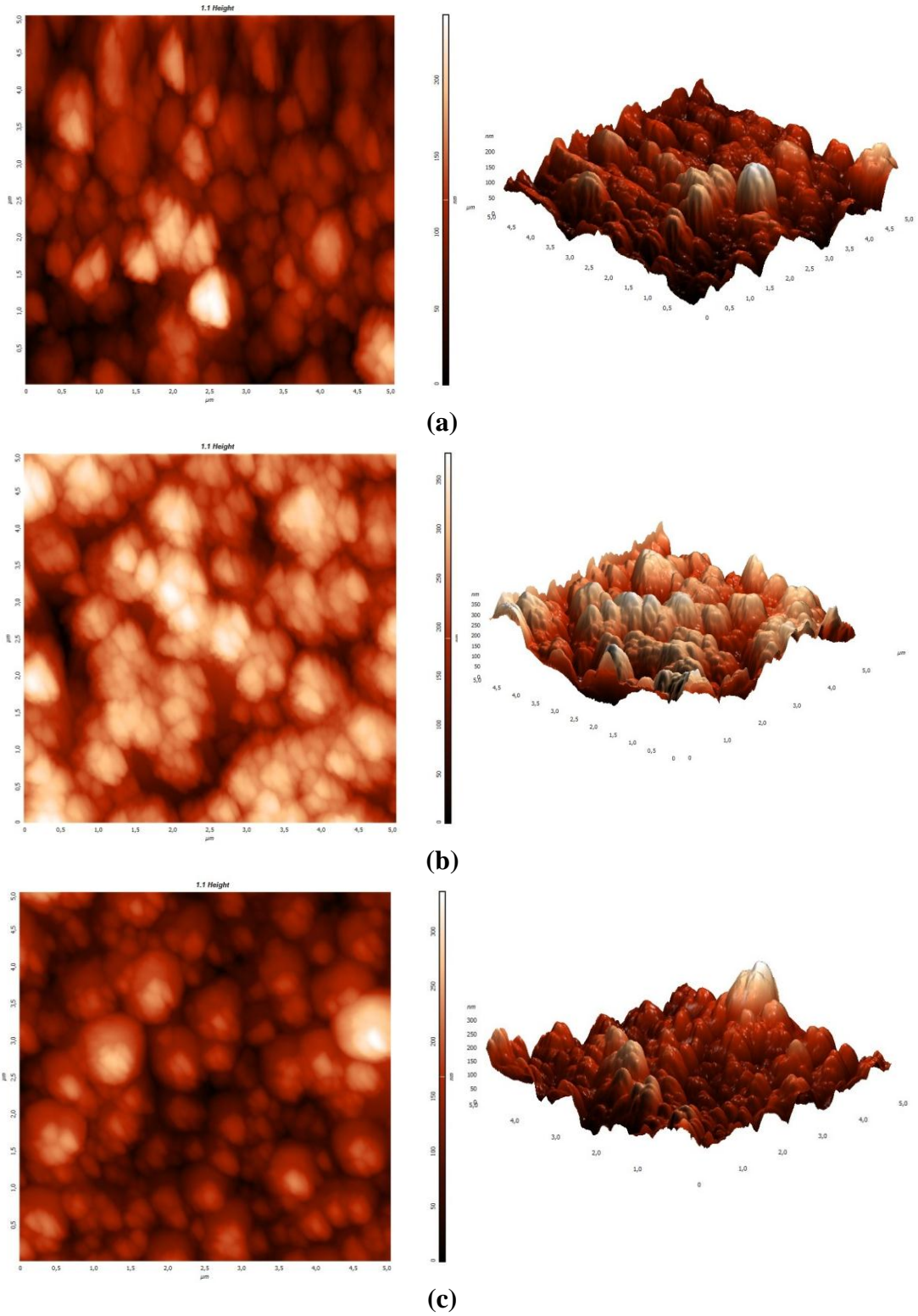
Şekil 3.191. 300 °C'de sırası ile (a) 1 L/dk, (b) 3 L/dk ve (c) 5 L/dk oksijen akış hızı ile üretilmiş ZnO ince filmlerinin ortalama tane boyutları.

Şekilden anlaşılacağı üzere sıcaklık artışına bağlı olarak ortalama tane boyutu artmakta ve gaz akışındaki artışa bağlı olarak ise ortalama tane boyutu düşmektedir. Sıcaklığın çekirdeklenecek moleküllerin ya da iyonların kinetik enerjisini artırması, tane boyutunda büyümelere neden olmaktadır. Gaz akışının artması ile ortalama serbest yol azalmakta ve tane boyutu düşmektedir. Scherrer formülü kullanılarak hesaplanmış en küçük tane boyutu değeri 12,9 nm iken en yüksek 16,1 nm olarak hesaplanmıştır [194].

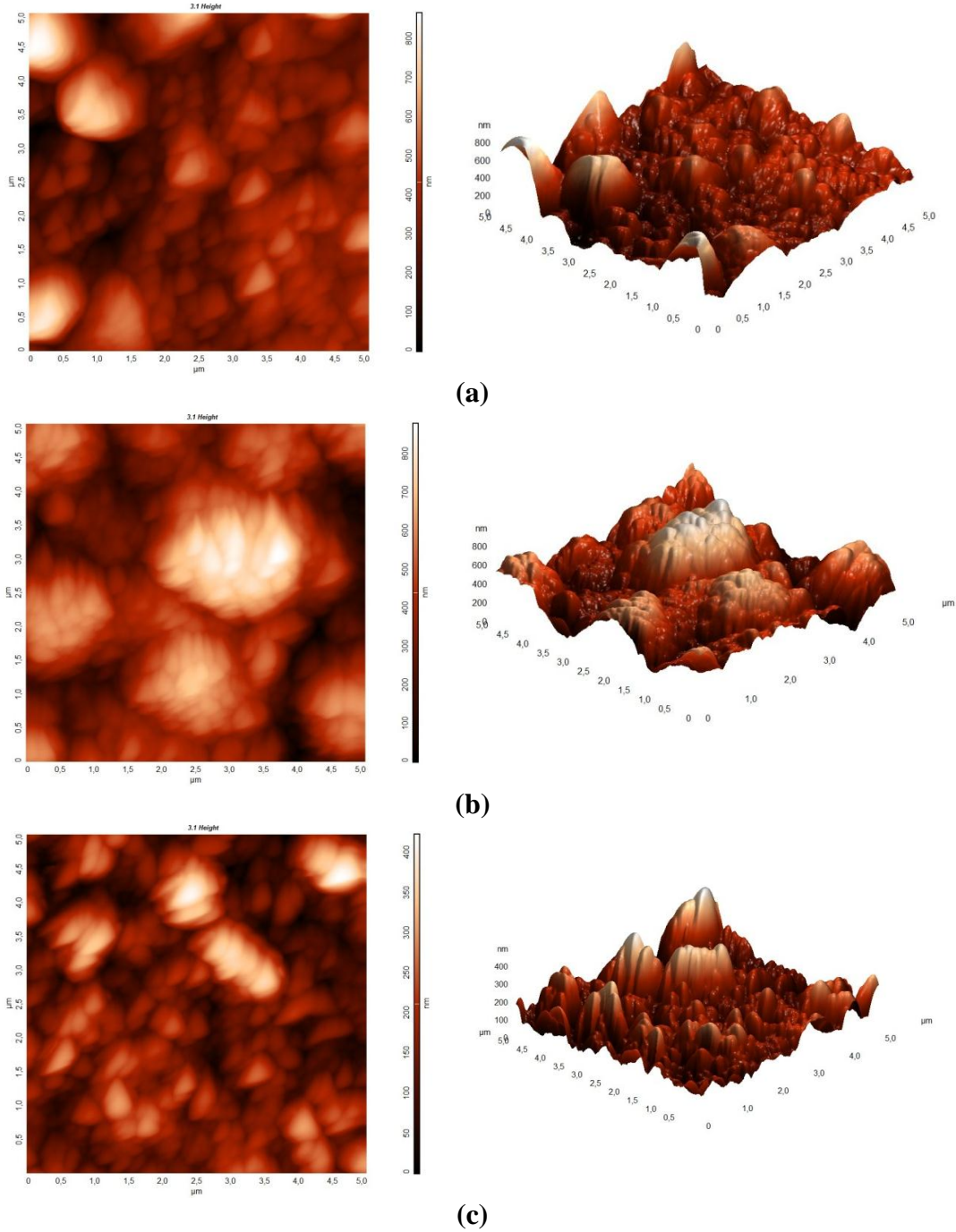
Şekil 3.192'de 200 °C'de sırası ile 1 L/dk, 3 L/dk ve 5 L/dk oksijen akış hızı ile üretilmiş ZnO ince filmlerinin AFM görüntüleri sunulmuştur. 1 L/dk akış hızında kaplanmış olan ince filmlerin yüzeyinin oldukça pürüzsüz olduğu görülmektedir. Ancak akış hızının artması ile yüzey pürüzlülüğü 1 L/dk ya göre artmaktadır. 1 L/dk, 3 L/dk ve 5 L/dk oksijen akış hızlarından elde edilmiş Ra yüzey pürüzlülüğü değerleri sırasıyla 28,14 nm, 50,76 nm ve 36,26 nm şeklinde bulunmuştur.

Şekil 3.193'de 300 °C'de sırası ile 1 L/dk, 3 L/dk ve 5 L/dk oksijen akış hızı ile üretilmiş ZnO ince filmlerinin AFM görüntüleri sunulmuştur. Şekillerden de anlaşılacağı üzere en düşük yüzey pürüzlülüğü 5 L/dk'lık akış hızında elde edilmiştir. Bunun nedeni ise homojen ve iğnemsiz bir yüzey morfolojisinin bu üretim şartı altında gerçekleşmesidir. Ancak 3 L/dk'lık akış hızında yüzey pürüzlülüğü iğnemsiz yapıların kalın ve iri topaklar halinde elde edilmesi sonrasında Ra pürüzlülük değeri çok yüksek olarak ortaya çıkmasına neden olmuştur. 1 L/dk'lık akış hızındaki pürüzlülüğün temel nedeni ise polihedral yapıda morfolojiler ile açıklanabilir. Bazı bölgelerde oluşan iri taneli polihedraller yüzey profilinin Ra pürüzlülük değerini artırmıştır. 1 L/dk, 3 L/dk ve 5 L/dk oksijen akış hızlarından elde edilmiş Ra yüzey pürüzlülüğü değerleri sırasıyla 97,88 nm, 137,15 nm ve 56,3 nm şeklinde bulunmuştur [195].

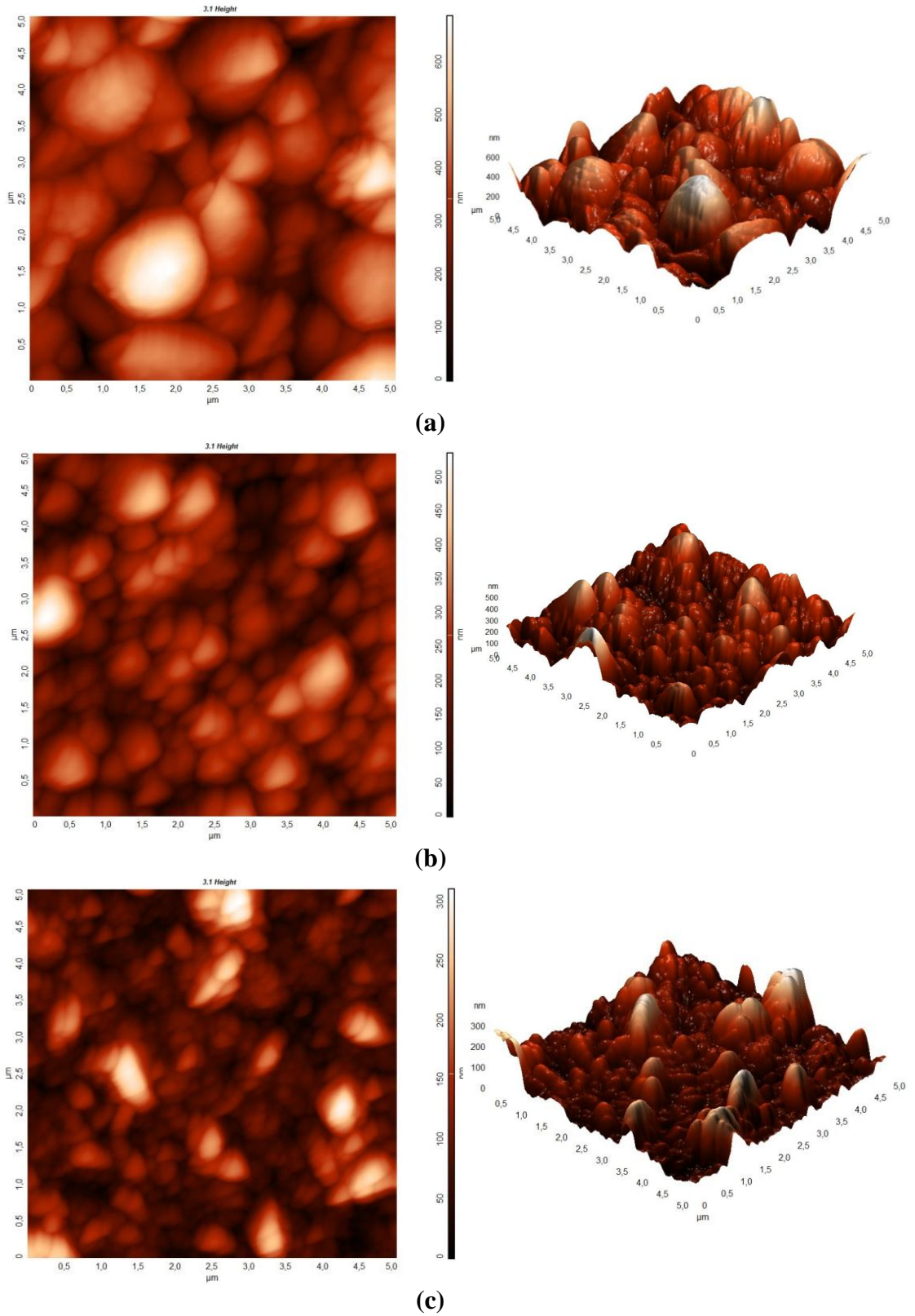
Şekil 3.194'de 400 °C'de sırası ile 1 L/dk, 3 L/dk ve 5 L/dk oksijen akış hızı ile üretilmiş ZnO ince filmlerinin AFM görüntüleri sunulmuştur. 1 L/dk lık akış hızlarında partikül boyutlarının en iri olduğu kaplama yapısı nedeni ile en yüksek pürüzlülük değerleri söz konusudur. İri partiküllerin yüzey alanı incelene göre daha az olması gerektiği genel yaklaşımdan farklı olarak buradaki tanelerin yükseltilerinin fazlalığı yüzey alanını artırmaktadır [196].



Şekil 3.192. 200 °C'de sırası ile (a) 1 L/dk, (b) 3 L/dk ve (c) 5 L/dk oksijen akış hızı ile üretilmiş ZnO ince filmlerinin AFM görüntüleri.



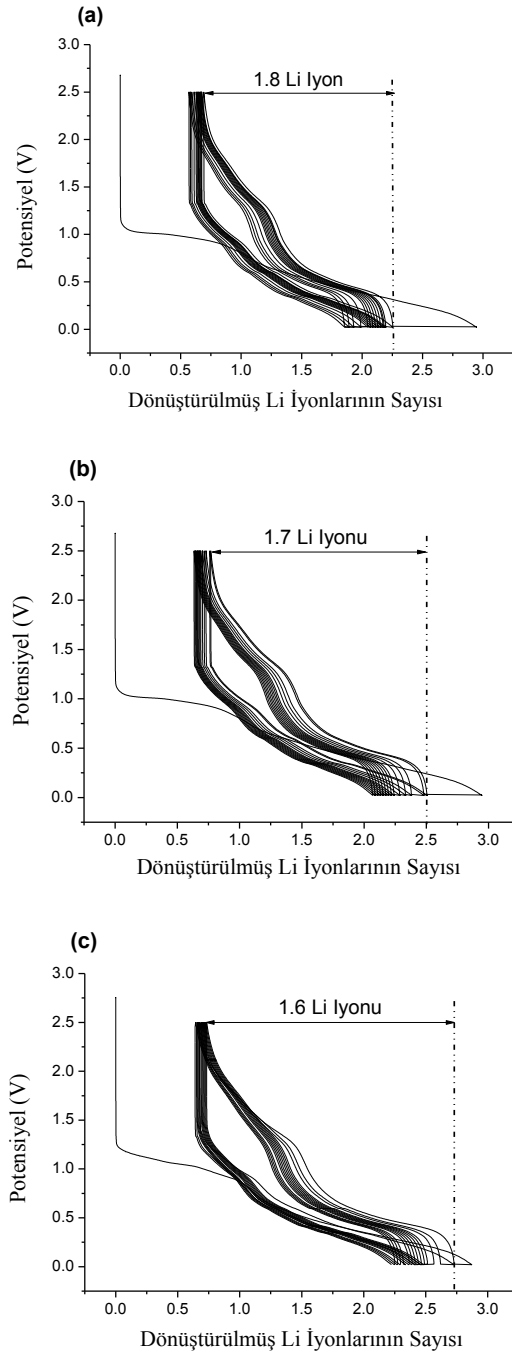
Şekil 3.193. 300 °C'de sırası ile (a) 1 L/dk, (b) 3 L/dk ve (c) 5 L/dk oksijen akış hızı ile üretilmiş ZnO ince filmlerinin AFM görüntüleri.



Şekil 3.194. 400 °C'de sırası ile (a) 1 L/dk, (b) 3 L/dk ve (c) 5 L/dk oksijen akış hızı ile üretilmiş ZnO ince filmlerinin AFM görüntüleri.

3.8.1. Elektrokimyasal Testler

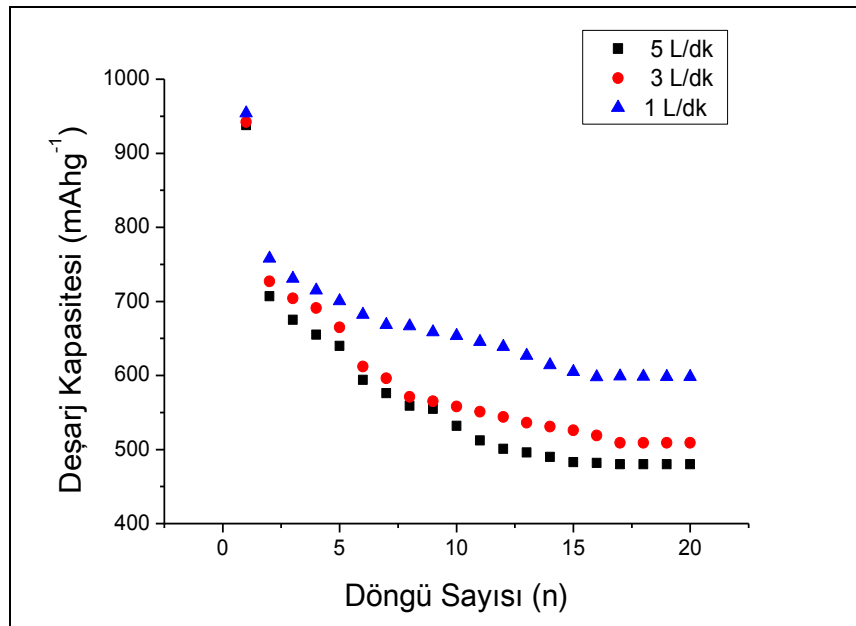
Sırası ile 1 L/dk, 3 L/dk ve 5 L/dk gaz akış hızlarında 300 °C de yarım saat süre ile kaplanmış olan ince filmlerin galvanostatik şarj/deşarj eğrileri Şekil 3.195'deki gibidir.



Şekil 3.195. Sırası ile (a) 1 L/dk, (b) 3 L/dk ve (c) 5 L/dk gaz akış hızlarından üretilmiş ince filmlerin galvanostatik şarj/deşarj eğrileri.

Şekilden de anlaşılacağı üzere sırası ile 1 L/dk, 3 L/dk ve 5 L/dk gaz akış hızlarında kaplanmış olan ZnO filmlerin 20 döngü sonunda (3.2) reaksiyonuna göre 4,4 mol Li iyonundan 1,8, 1,7 ve 1,6 mol lityum iyonunun aktif olarak çalışmaya devam etmektedir. Bunun yanı sıra 15. döngüden sonra tüm elektrotların spesifik kapasitelerinde daha fazla düşüş gözlenmemiştir. Nano yapı ZnO ince filmlerin elektrokimyasal özelliklerinin bu denli gelişmesi elde edilmiş filmlerin porlu yapıya sahip olmalarından kaynaklanmaktadır. Paslanmaz çelik altlıklar üzerine biriktirilmiş olan nano levhalar gerek akım toplayıcı gerekse elektrolitle doğrudan temas halinde olması nedeniyle oldukça yüksek kapasite değerleri elde edilmiştir. Teorik kapasiteye yakın yüksek değerlerin elde edilmesindeki en önemli iki neden bulunmaktadır. Bunlardan ilki elde edilmiş levhasal yapıların mezoporlu ve ağ benzeri bir morfoloji oluşturmaları ve diğeri ise mezoporlu yapıya bağlı olarak lityum iyonlarının difüzyon mesafelerinin kısaltılmasıdır.

Şekil 3.196'da ise elde edilmiş ince filmlerin 20 döngü sonundaki spesifik deşarj kapasitelerini göstermektedir. 1 L/dk, 3 L/dk ve 5 L/dk gaz akış hızlarında üretilmiş olan ince filmlerin ilk deşarj kapasiteleri sırası ile 954 mAhg^{-1} , 942 mAhg^{-1} ve 938 mAhg^{-1} olarak elde edilmiştir.



Şekil 3.196. Sırası ile 5 L/dk, 3 L/dk ve 1 L/dk gaz akış hızlarından üretilmiş ince filmlerin 20 döngü sonrasındaki kapasite değerleri.

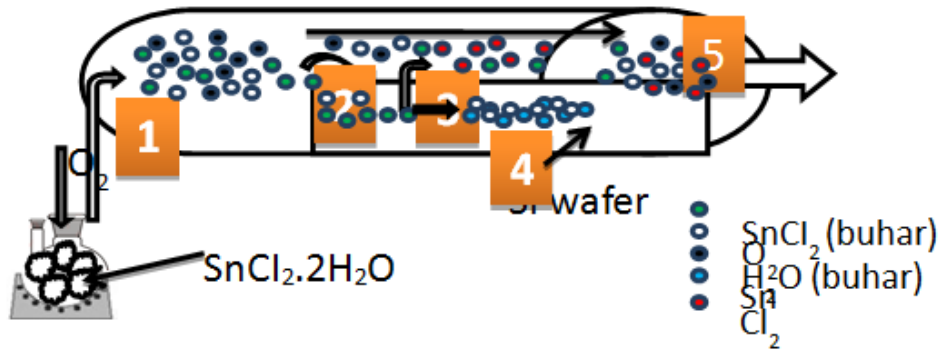
20 döngü sonunda 1 L/dk, 3 L/dk ve 5 L/dk gaz akış hızlarında üretilmiş olan ince filmlerin spesifik kapasiteleri ise 598 mAhg^{-1} , 509 mAhg^{-1} ve 480 mAhg^{-1} olarak elde edilmiştir. 3 L/dk ve 5 L/dk'lık gaz akışlarında üretilmiş olan ince filmler ile karşılaştırıldığında 1 L/dk gaz akış hızında üretilmiş olan ince filmlerden daha yüksek kapasite değerleri elde edilmesinin temel nedeni nano yapılu piramit benzeri yapıların elde edilmesidir.

3.9. Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi ile SnO_2 SnO_2/F Esaslı Kaplamaların Üretimi, Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Testleri

3.9.1. Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi ile SnO_2 Filmlerin Üretimi

Kimyasal buhar biriktirme yöntemi kullanılarak altlık üzerinde SnO_2 yapısının oluşturulması amacıyla yapılan çalışmalarda, gaz akış hızının, sıcaklık ve oksijen gazı debisinin etkisi incelenmiştir. 450°C sıcaklıkta 30 dakika süre ile 150, 450 ve $750 \text{ cm}^3/\text{dk}$ O_2 gaz akışı kullanarak yapılan kaplamalarda SnO_2 yapısının ve tane boyutunun değişimi incelenmiştir. Sıcaklığın etkisi 400, 450, 500 ve 550°C gibi farklı sıcaklıklarda çalışılarak belirlenmiştir.

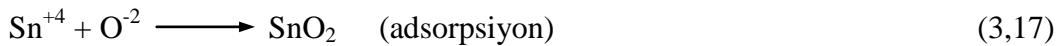
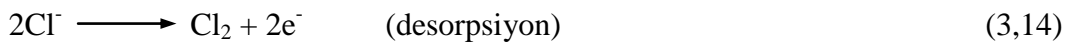
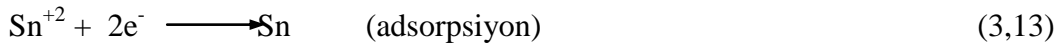
Çalışmada kullanılan reaktör fırını Şekil 3.197 de, atomlar arasındaki bağ enerjileri ise Tablo 3.18 de gösterilmiştir. Şekil 3.197 de belirtildiği gibi SnCl_2 tuzu buhar halinde fırın içerisine O_2 gazı yardımıyla girmekte ve Si wafer altlık üzerine difüzyon ile taşınmaktadır. Altlık üzerinde adsorplanan SnCl_2 tuzundaki Cl^- iyonları yükseltgenerek gaz halinde serbest kalan Cl_2 gazı fırından dışarı çıkmaktadır. Aynı anda SnCl_2 tuzundan ayrılan Sn^{+2} iyonları da O_2 ile redoks tepkimesi vererek Sn^{+4} iyonlarına yükseltgenirken O_2 ise O^{-2} iyonlarına indirgenmektedir. Bunun sonucu olarak redoks tepkimesiyle oluşan Sn^{+4} ve O^{-2} iyonları altlık üzerinde SnO_2 kristal yapısını oluşturmaktadır.



Şekil 3.197. CVD yöntemiyle gerçekleşen reaksiyon mekanizması.

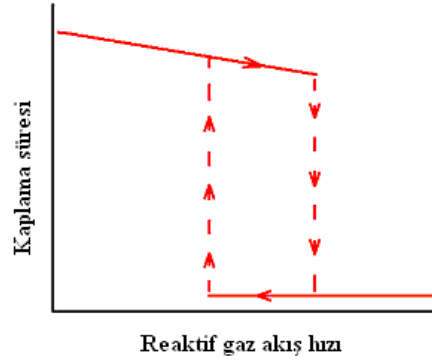
Belirtilen bu reaksiyon sisteminin gerçekleşmesi için meydana gelen adımları şu şekilde belirtmek mümkündür.

- Biriktirme bölgesine O_2 yardımıyla reaktanların taşınması,
- Si wafer üzerine reaktanların adsorpsiyonu,
- Altık üzerinde kimyasal reaksiyon ve desorpsiyonun meydana gelmesi [197].



Reaksiyonda görüldüğü gibi kalay oksit teşekkülü bir yer değiştirme şeklinde görünen bir redoks reaksiyonu sonucu meydana gelmektedir. Fırın sıcaklık zonu kalayın klor yerine oksijene olan afinitesini daha fazla artırmak suretiyle klor serbest halde ortamdan ayrılmasını sağlamaktadır. Şekil 3.198’de gaz akış hızının biriktirme oranına etkisi gözükmemektedir. Çalışmalar sonucunda O_2 gaz akış hızının artması ile tane boyutunda çok büyük değişimler görülmemiştir. Ancak gaz akış hızının artmasıyla artan oksijen konsantrasyonu, oksijen kısmi basıncını artırmakta, kalayın oksijene olan afinitesini artırmakta, kalay oksitin teşekkül

serbest enerjisini azaltmakta ve kalay oksit reaksiyonunun oluşum hızını artırmaktadır.



Şekil 3.198. Gaz akış hızının biriktirme oranına etkisi [198].

Tablo 3.18. Atomlar arasındaki bağ enerjilerinin karşılaştırılması.

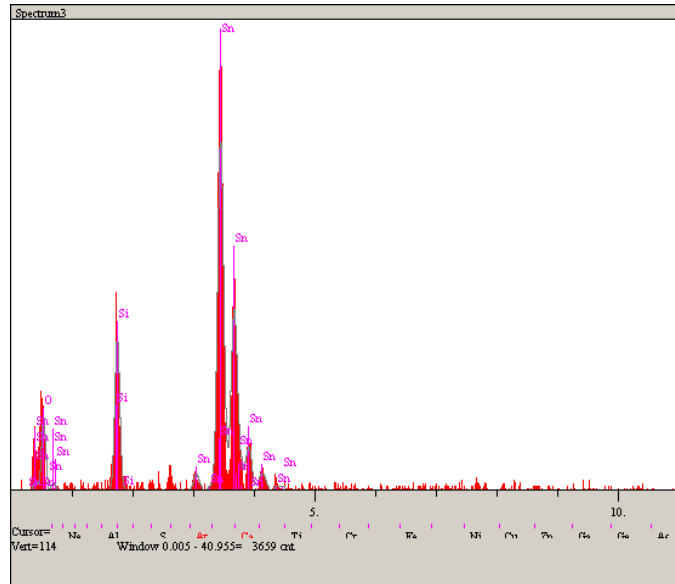
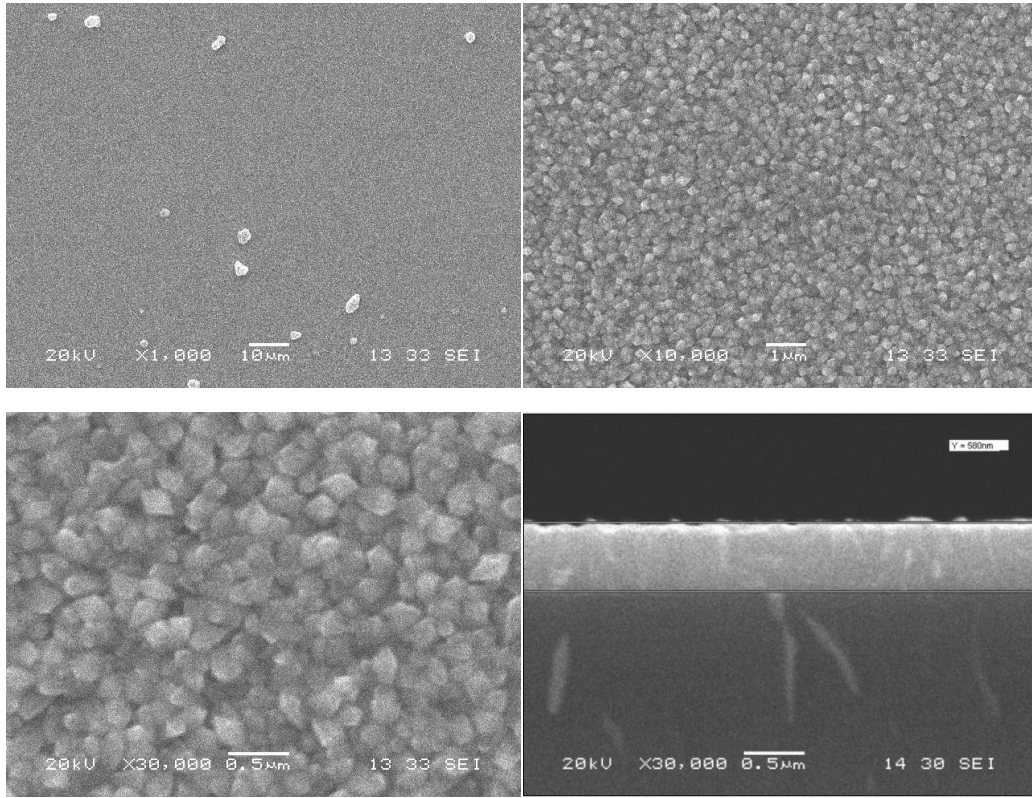
<i><u>kJ/mol</u></i>	Sn	Cl	O	H	Si
Sn	187,1				
Cl	414	242,6			
O	531,8	269,1	498,4		
H	264	431,62	427,6	436	
Si	-----	406	799,6	299,2	222

EDS analizlerinde görüldüğü gibi Sn ve O atomlarının düşük sıcaklıklarda tam olarak SnO₂ yapısını oluşturamadıkları görülmüştür. Sn ve O atomlarının en iyi birleşme oranlarının 450 ve 500 °C sıcaklıklarda gerçekleştiği görülmektedir.

Daha yüksek sıcaklıkta ise yine iyi bir birleşme oranının sağlandığı ancak tanelerin büyüdüğü görülmüştür. 550 °C den daha yüksek sıcaklıklara çıkılmamasının nedeni sıcaklık artışı ile beraber tanelerin daha da büyümesidir. Bundan dolayı nano yapılı taneler elde etmek için 400 – 550 °C sıcaklık aralığında deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. SEM analiz sonuçları Şekil 3.199-208 de gösterilmiştir.

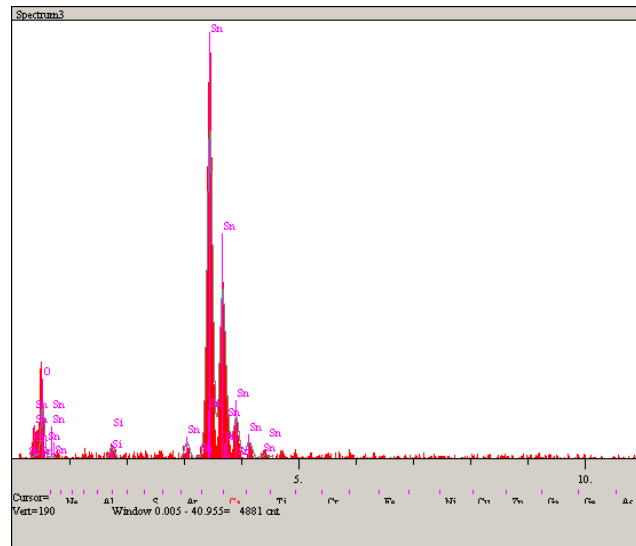
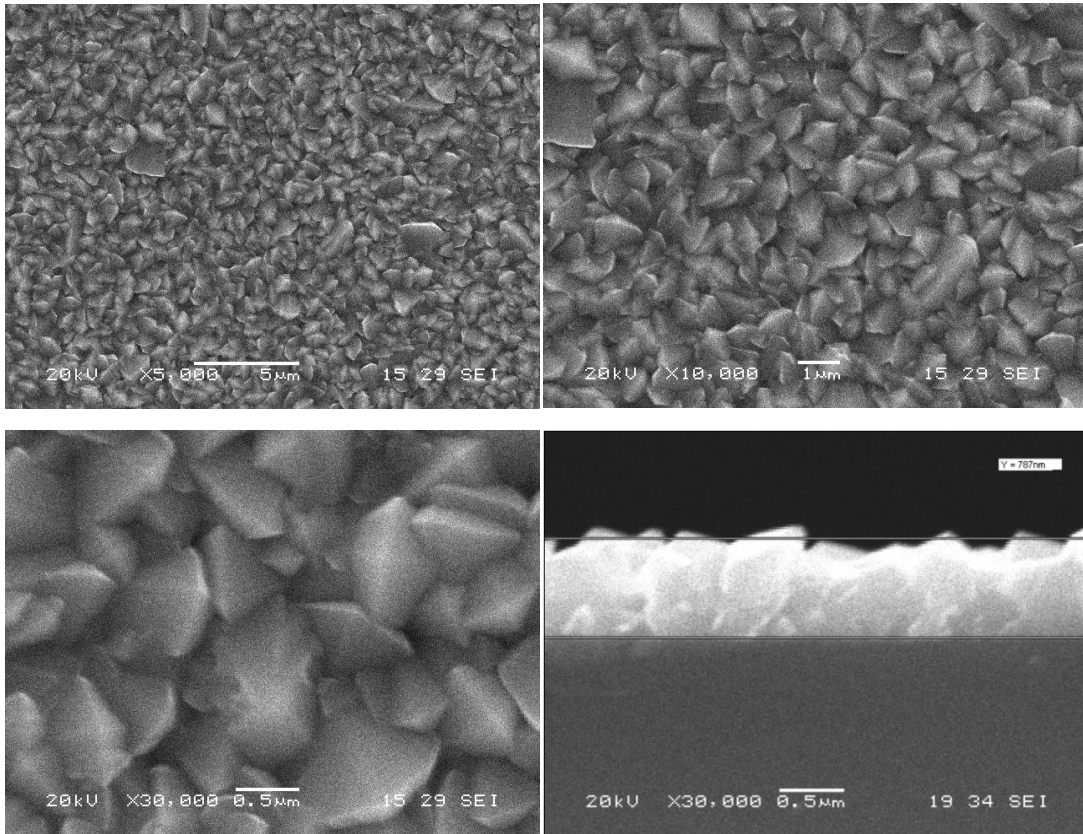
EDS analiz sonuçlarından ise kaplama tabakasının Sn ve O atomlarının yüzde olarak miktarları belirlenmiştir. Bu yüzde oranlarına bakılarak Sn ve O atomlarının SnO₂ bileşiğini oluşturmak için stokiometrik olarak yeterli olup

olmadığı incelenmiştir. EDS analizlerinde görüldüğü gibi 450, 500 ve 550 °C sıcaklıklarda bu stokiometrik oranın sağlandığı görülmektedir.



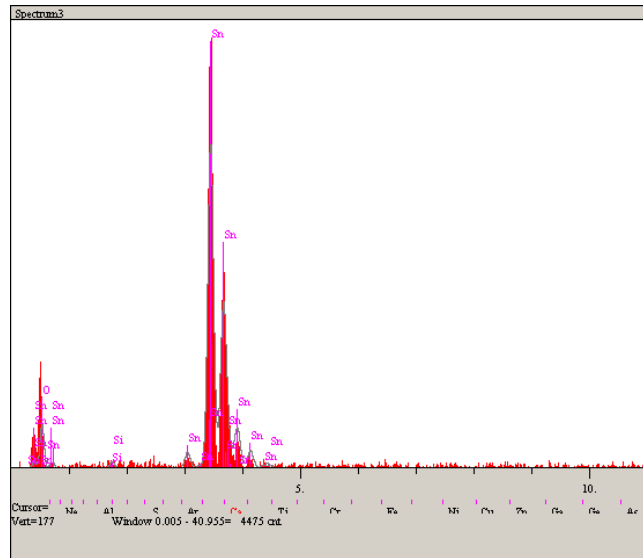
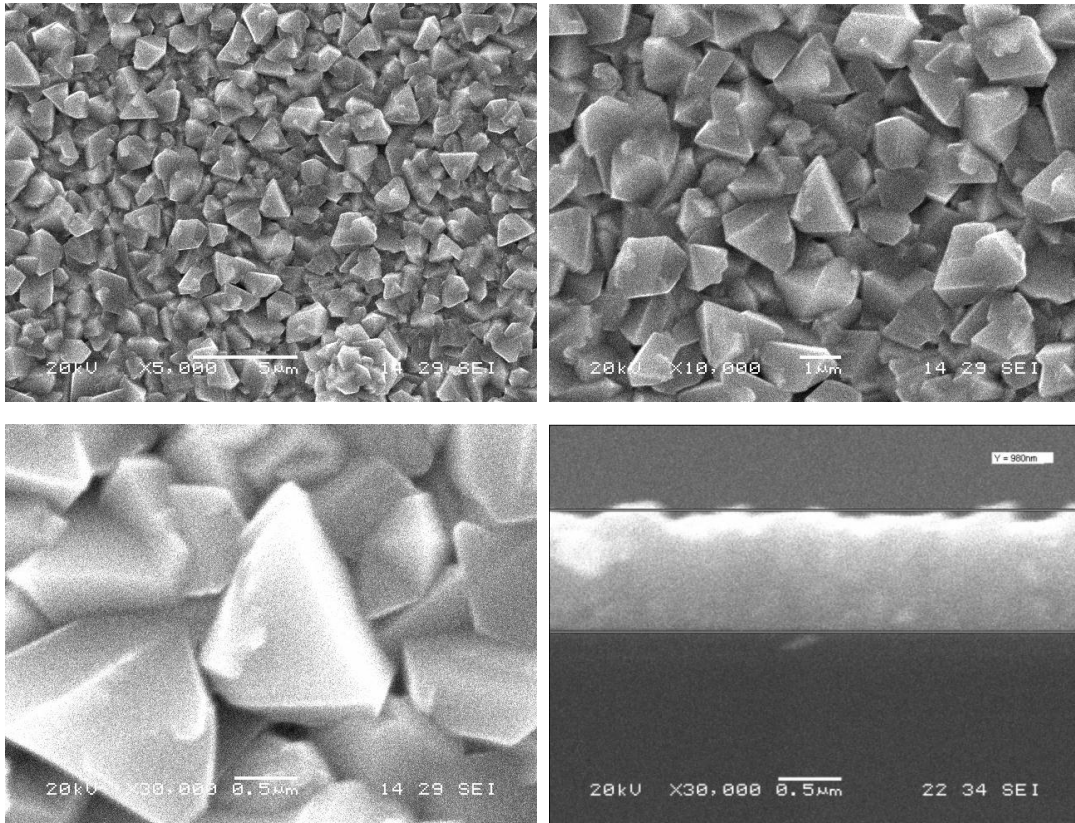
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	15.30	2.473	22.687	wt.%	
Si	Ka	37.83	3.890	9.203	wt.%	
Sn	La	106.62	6.530	68.110	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Şekil 3.199. 400°C sıcaklıktaki kaplamanın SEM ve EDS analizi.



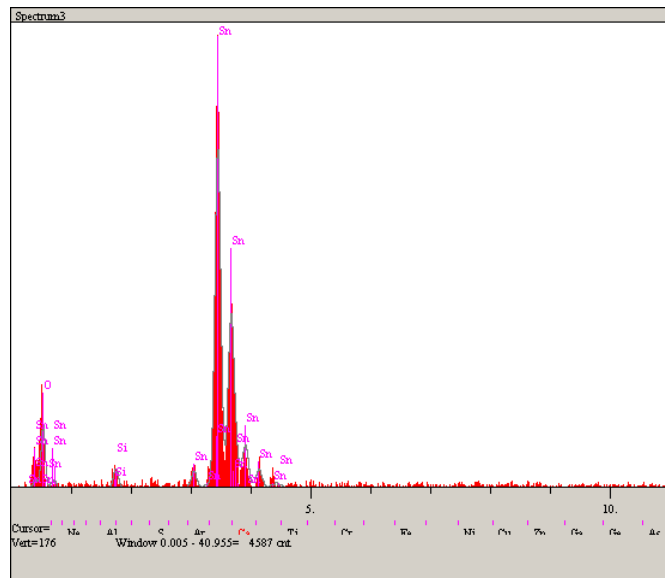
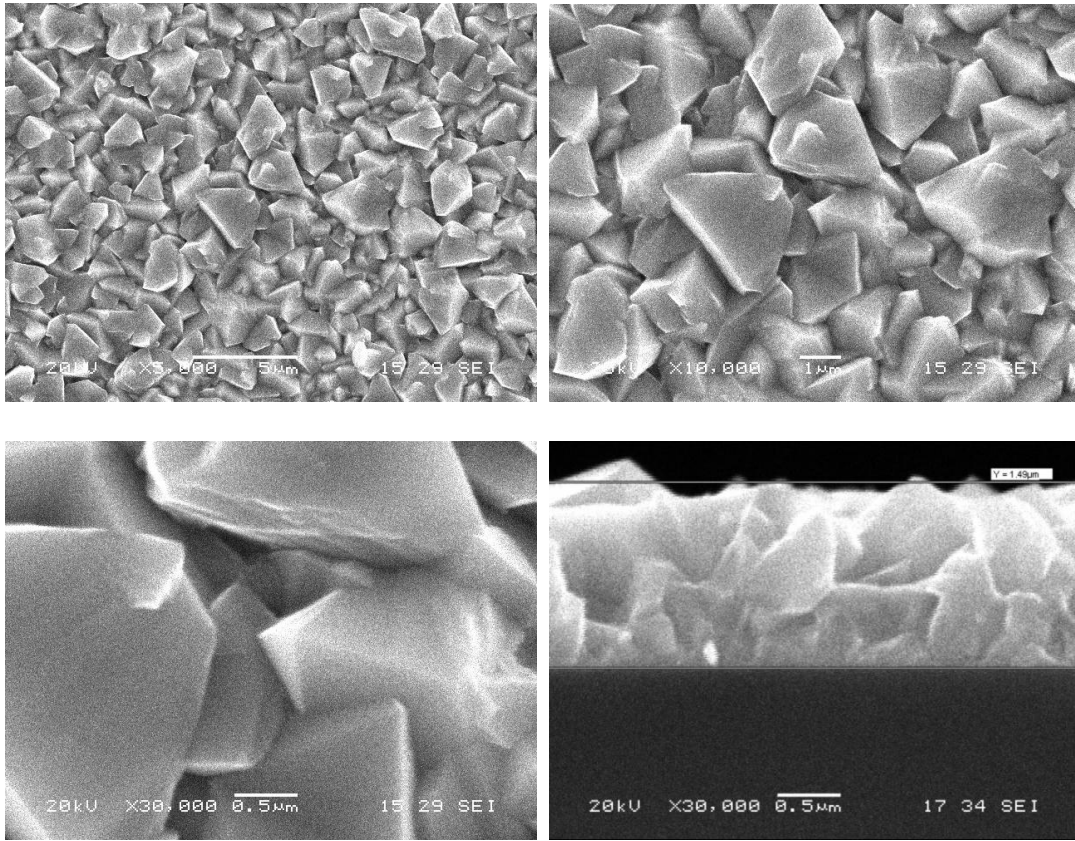
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	20.01	2.829	21.361	wt. %	
Si	Ka	5.64	1.502	0.983	wt. %	
Sn	La	180.22	8.490	77.655	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

Şekil 3.200. 450°C sıcaklıktaki kaplamannın SEM ve EDS analizi



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	15.11	2.458	19.059	wt.%	
Si	Ka	2.63	1.026	0.534	wt.%	
Sn	La	161.72	8.042	80.407	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Şekil 3.201. 500 °C sıcaklıktaki kaplamann SEM ve EDS analizi.



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	19.92	2.822	22.809	wt.%	
Si	Ka	7.20	1.696	1.359	wt.%	
Sn	La	161.44	8.034	75.832	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

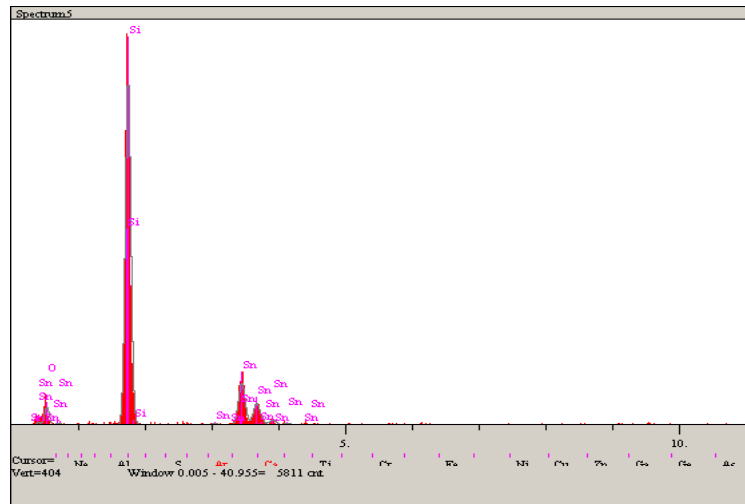
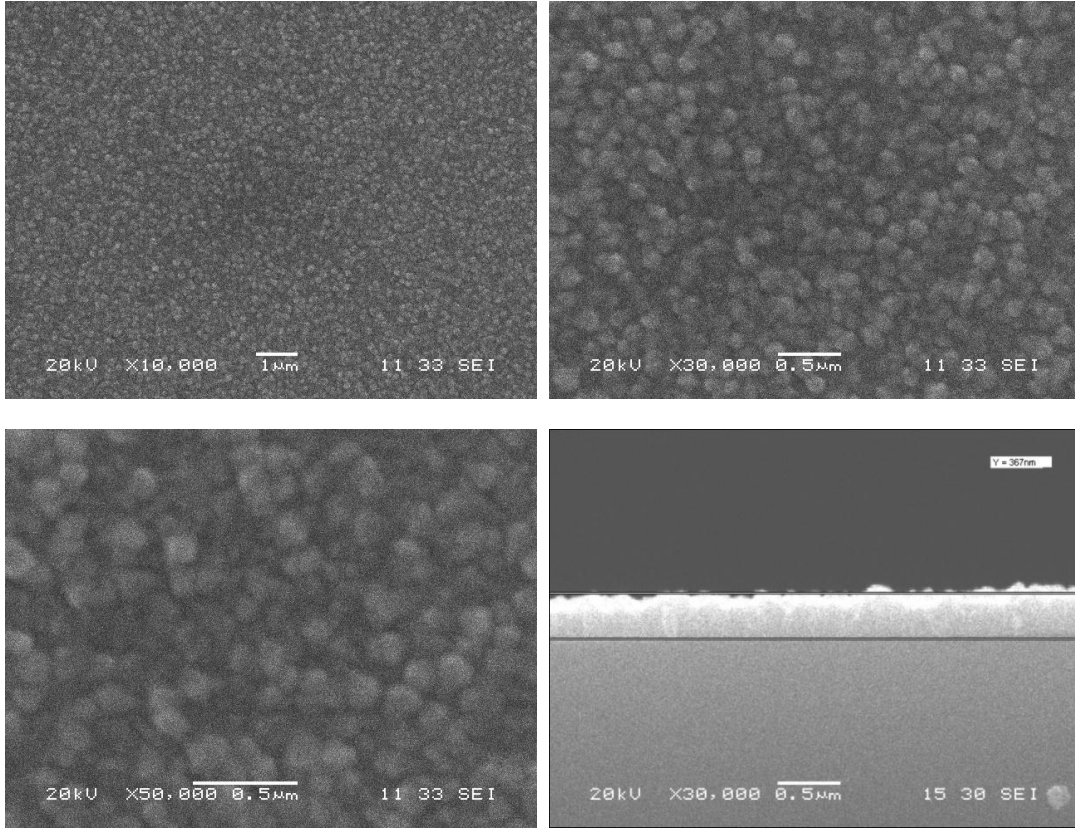
Şekil 3.202. 550 °C sıcaklıktaki kaplamanın SEM ve EDS analizi.

Kaplama süresi analizleri için 450 °C sıcaklık baz alınarak 15, 30 ve 45 dakika olmak üzere üç farklı sürede çalışılmıştır. Çalışmalar sonucunda kaplama süresi arttıkça tanelerin büyüdüğü, kaplama kalınlığının arttığı görülmüştür. EDS sonuçlarında görüldüğü gibi sabit sıcaklık ve sabit akış hızında süre arttıkça Sn ve O atomların birleşme oranlarını sağladığı, böylelikle SnO₂ yapısının elde edildiği anlaşılmaktadır.

Kaplama sıcaklığın tane büyümesine etkisinde sıcaklık artışı ile atomlar arasındaki etkileşim daha fazla olmakta ve kaplama oluşumu Volmer-Weber ince film büyütme yöntemine göre hareket etmektedir. Bilindiği üzere bu yöntemde atomların kendi aralarındaki etkileşim, atomlarla altlık yüzeyi arasındaki etkileşimden daha büyük olduğundan dolayı öncelikle atomlar birleşmekte sonra altlık yüzeyi ile etkileşime girmektedirler. Ancak bu çalışmada atomlar arasındaki bağ enerjileri göz önüne alındığında ince film büyümesinin Stranski – Krastanov yöntemine göre gerçekleştiği söylenebilir [199].

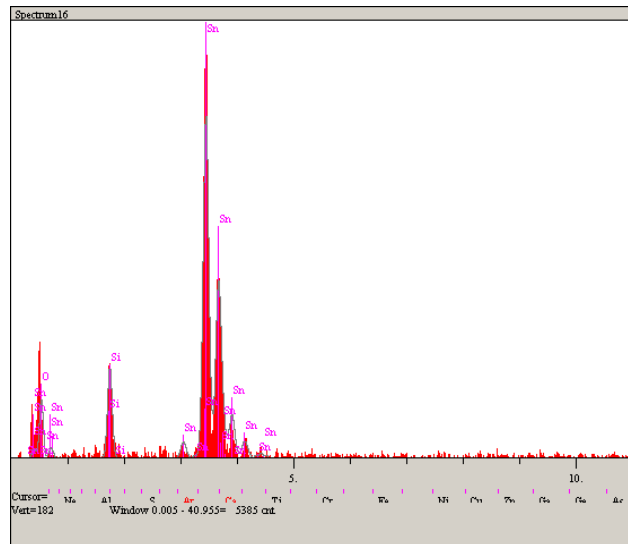
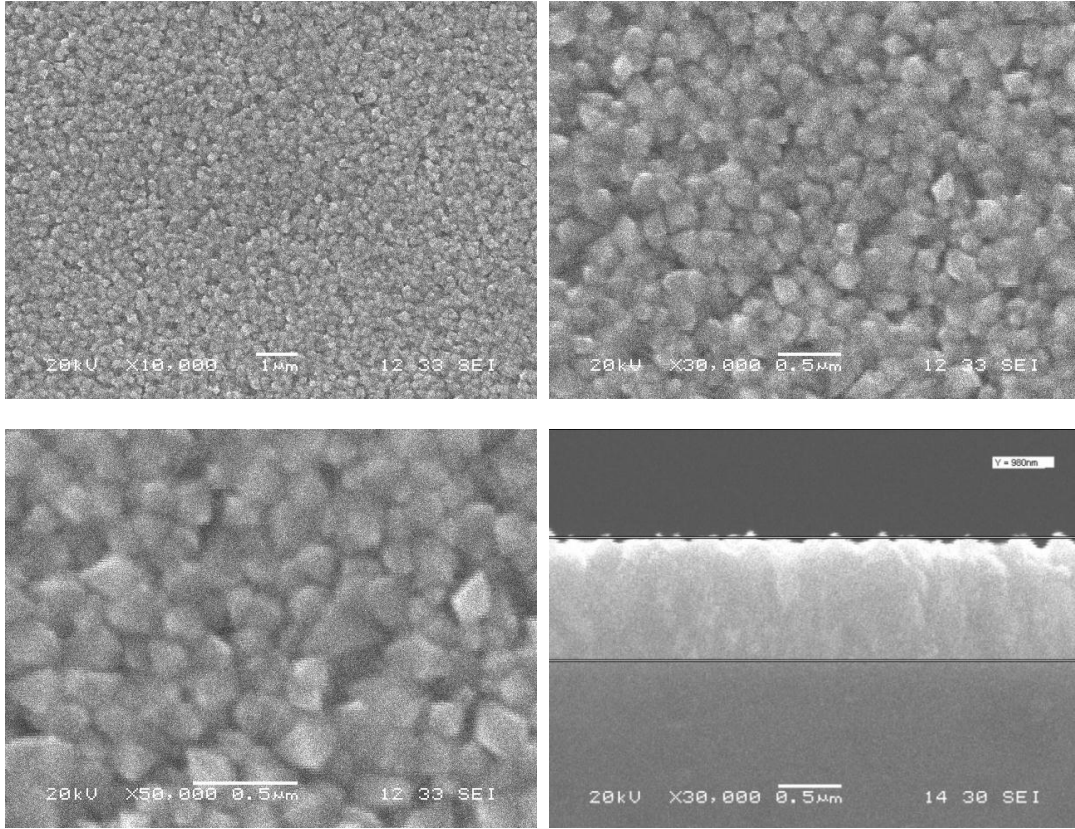
450 °C sıcaklıkta ve 30 dakika sürede değişen oksijen akış hızlarında yapılan çalışma sonuçları aşağıda Şekil 2.206-209 da verilmiştir. Sonuçların EDS analizinde görüldüğü gibi düşük akış hızlarında atomlar arasındaki etkileşme (reaksiyona girme) yüzdesi, yüksek akış hızındaki atomlar arasındaki etkileşme yüzdesinden büyük olmaktadır. Bu sonuçlar doğrultusunda sıcaklık ve kaplama süresi sabit tutularak sadece O₂ akış hızı değiştirildiğinde, atomların stokiometriye uygun olarak bileşikte olması gereken yüzde oranlarında değişimler olmakta, hemen hemen tüm akış hızlarında kalay oksit bileşiminde olması gereken stokiometrik içeriklerin olduğu hesaplanmıştır.

Gaz akış hızının ne çok hızlı ne de çok yavaş olması tane büyümesi açısından iyi değildir. Akış hızının etkisi altlık ve başlangıç maddelerinin farklı olmasından dolayı değişiklik göstermektedir. Elde edilen bilgiler akış hızının artmasıyla altlık üzerinde biriktirme oranının azaldığını göstermektedir. Atomlar arasındaki etkileşimin tam gerçekleşmesi için gerekli olan bağ enerjileri yüksek akış hızından dolayı gerçekleşmemektedir [200].



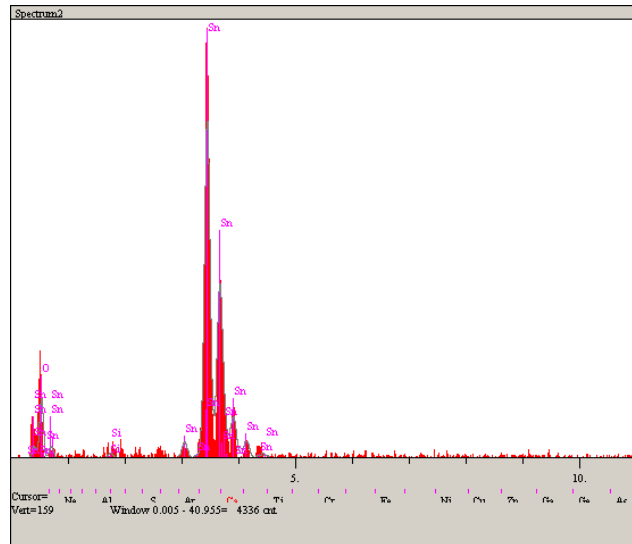
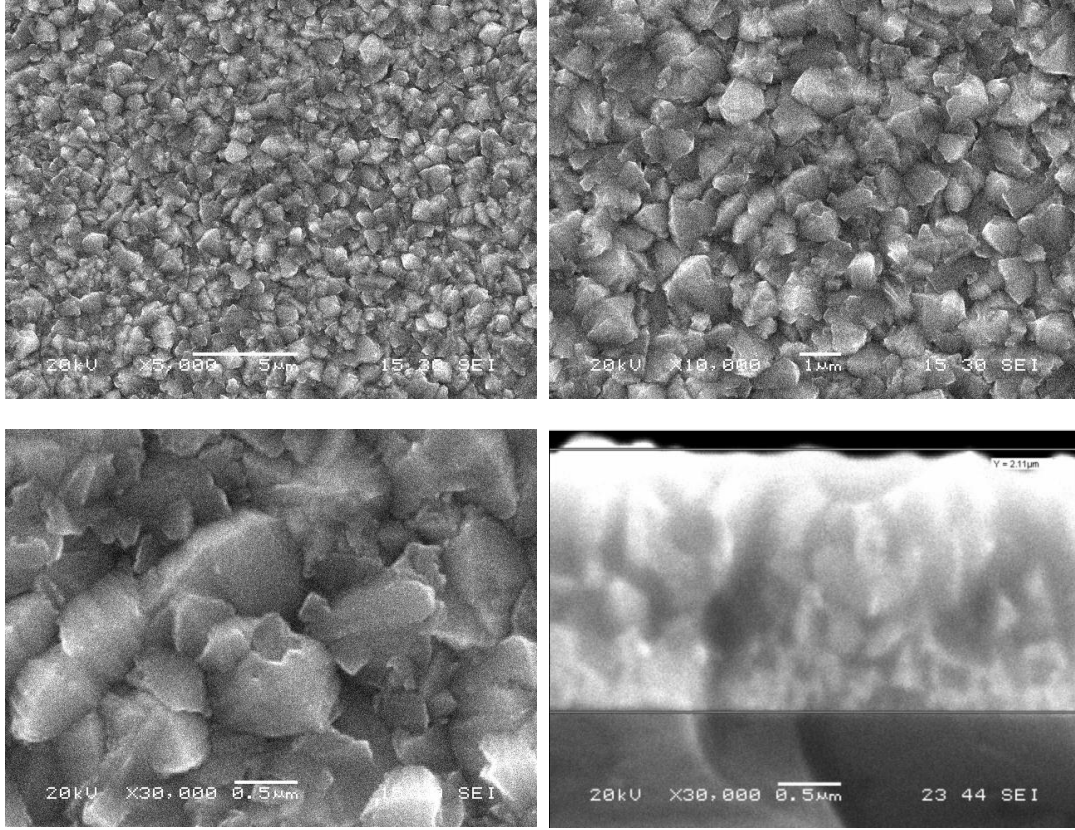
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	15.13	2.459	15.613	wt.%	
Si	Ka	358.81	11.976	54.952	wt.%	
Sn	La	51.75	4.548	29.435	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Şekil 3.203. 450 °C sıcaklıkta 150 cm³/dk O₂ gaz akışı ile 15 dakika kaplama süresinin SEM görüntüleri ve EDS sonuçları.



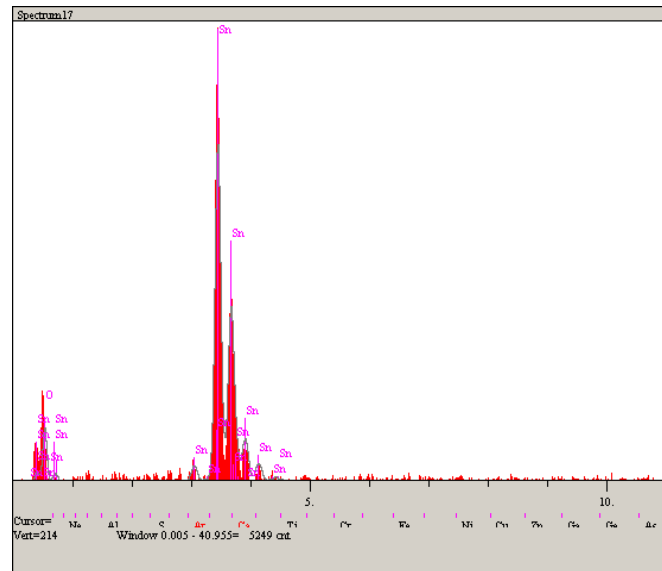
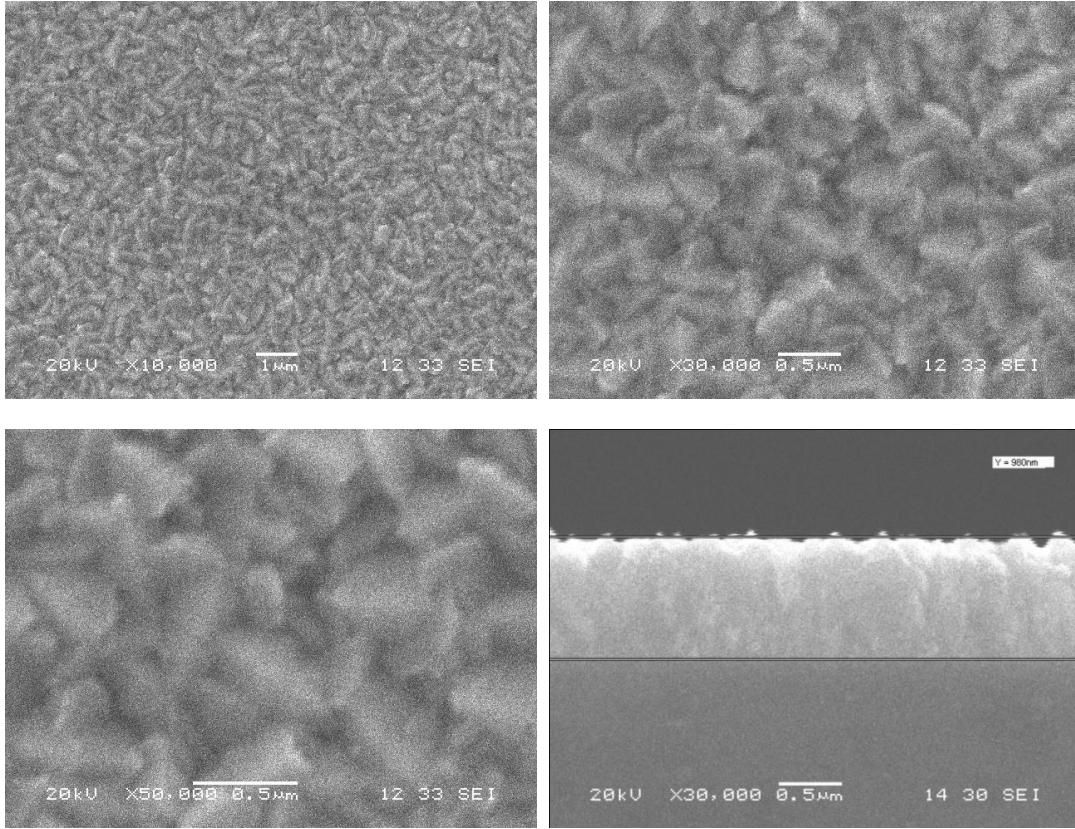
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	20.96	2.894	20.633	wt. %	
Si	Ka	38.85	3.941	6.193	wt. %	
Sn	La	179.51	8.471	73.173	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

Şekil 3.204. 450°C sıcaklıkta 150 cm³/dk O₂ gaz akış ile 30 dakika kaplama süresinin SEM görüntüleri ve EDS sonuçları.



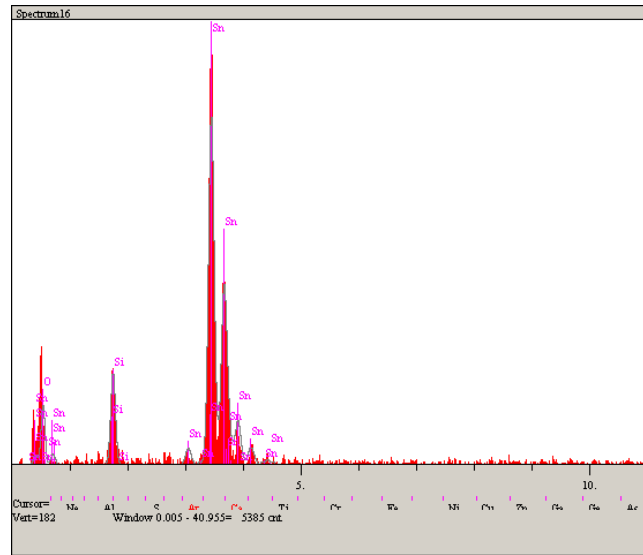
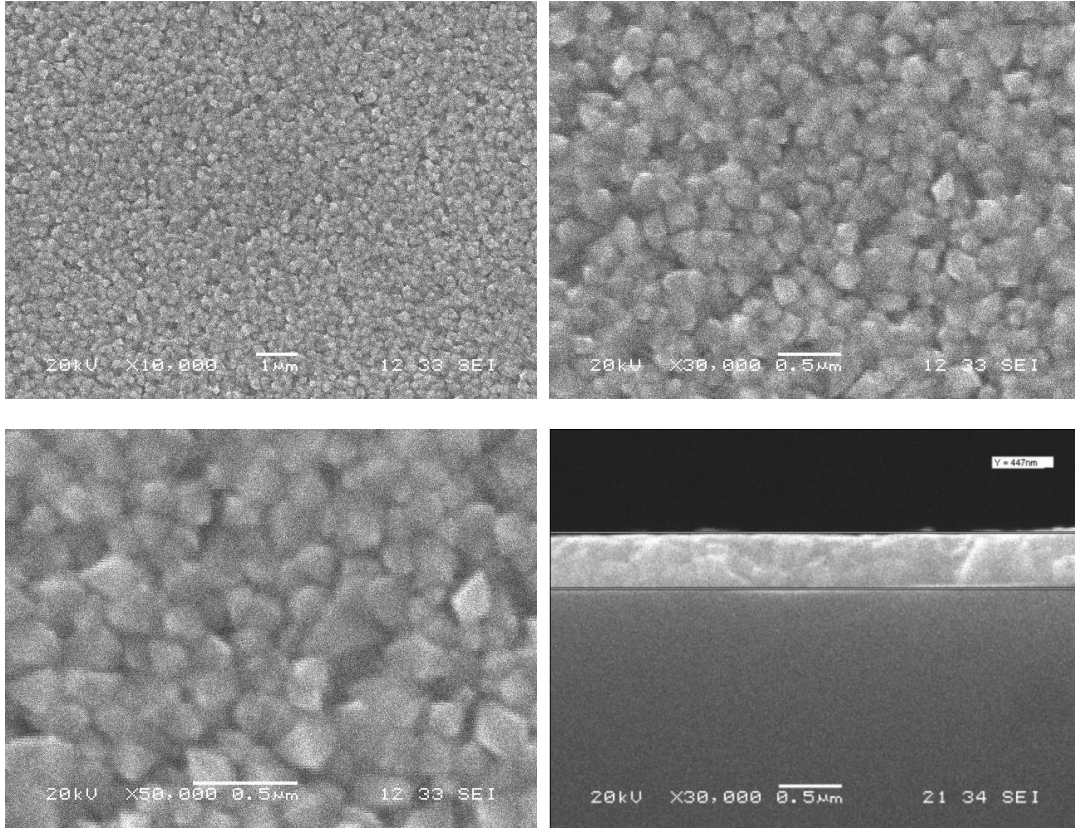
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	18.36	2.709	22.490	wt.%	
Si	Ka	2.11	0.918	0.425	wt.%	
Sn	La	154.75	7.865	77.085	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Şekil 3.205. 450 °C sıcaklıkta 150 cm³/dk O₂ gaz akış ile 45 dakika kaplama süresinin SEM görüntüleri ve EDS sonuçları.



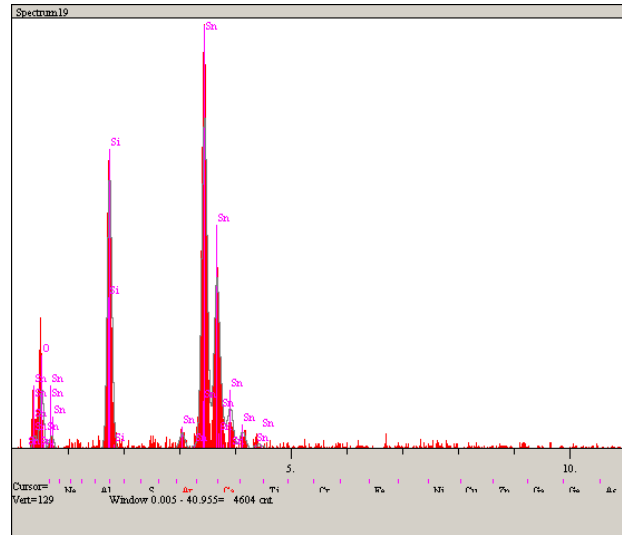
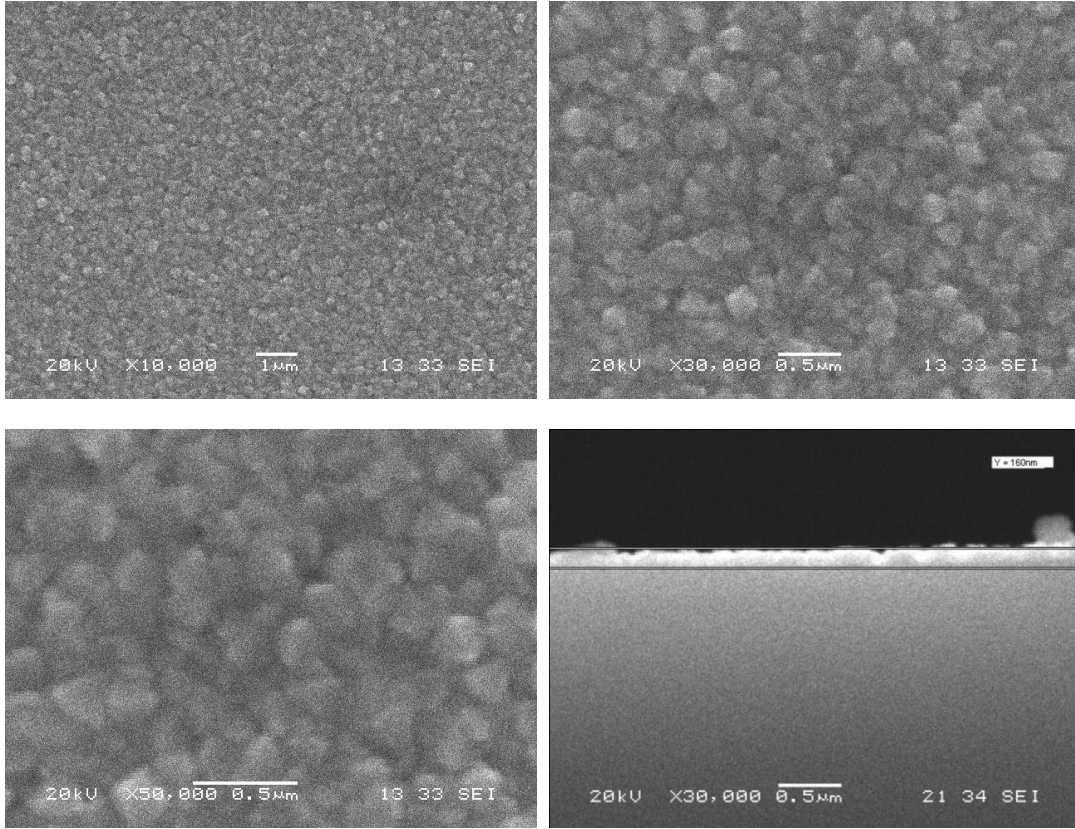
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	20.74	2.879	20.795	wt.%	
Sn	La	197.88	8.894	79.205	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Şekil 3.206. 450°C sıcaklıkta 30 dakika süre ile 150 cm³/dk O₂ gaz akışı sonucunda oluşan tanelerin SEM ve EDS analizleri.



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	20.96	2.894	20.633	wt. %	
Si	Ka	38.85	3.941	6.193	wt. %	
Sn	La	179.51	8.471	73.173	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

Şekil 3.207. 450°C sıcaklıkta 30 dakika süre ile 450 cm³/dk O₂ gaz akışı sonucunda oluşan tanelerin SEM ve EDS analizleri.



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	15.37	2.479	18.513	wt.%	
Si	Ka	85.28	5.839	16.256	wt.%	
Sn	La	125.31	7.079	65.231	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Şekil 3.208. 450°C sıcaklıkta 30 dakika süre ile 750 cm³/dk O₂ gaz akışı sonucunda oluşan tanelerin SEM ve EDS analizleri.

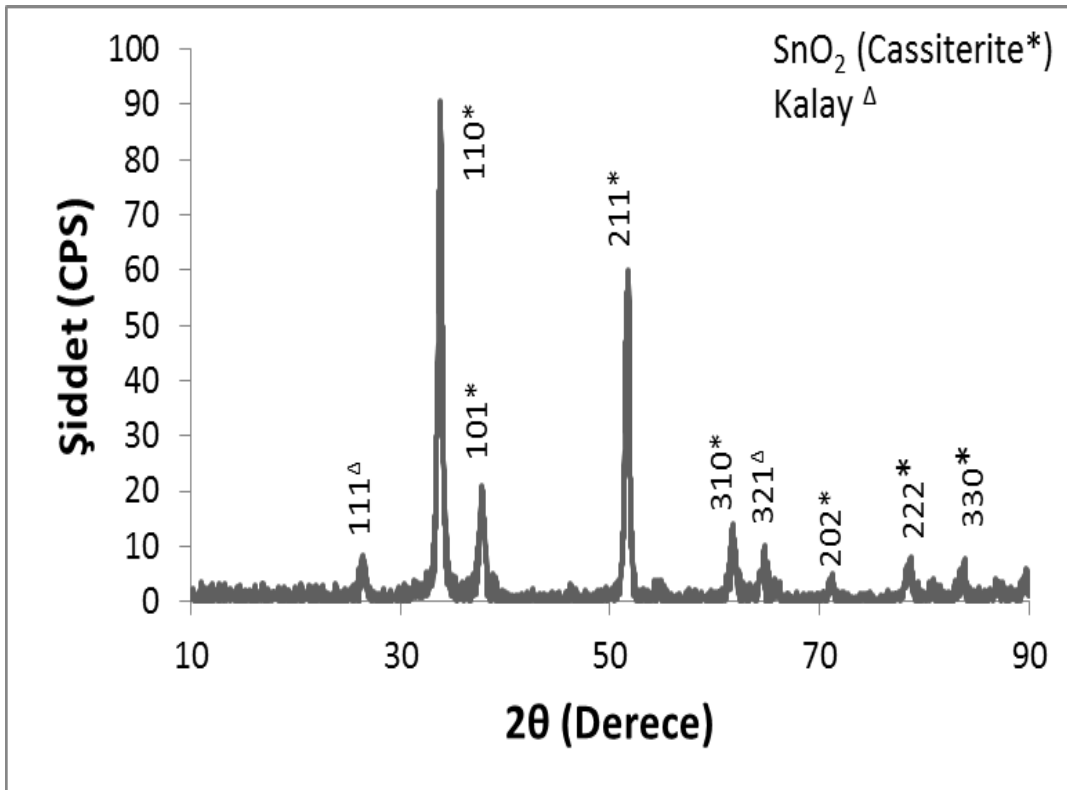
Farklı sıcaklık, kaplama süresi ve O₂ akış hızlarında üretilen SnO₂ ince filmlerinin yapıları X-ışınları kırınımı analizleri ile aydınlatılmıştır. Kaplamaların X-ışınları analizi Rikagu marka D/MAX/2200/PC modeli ile analiz edilmiş ve elde edilen paternin 00-041-1445 JCPDS kodlu X-ışını kartındaki SnO₂ yapısına karşılık geldiği tespit edilmiştir. SnO₂ kaplamaların X-ışın kırınım analizleri Şekil 3.209-3.218 de gösterilmiştir. Üretilen filmlerin hepsinde SnO₂ yapıları elde edilmekle beraber bazı yapılarda saf kalay ve alfa kalay formu da görülmüştür. Kaplamanın sıcaklık ve süresine bağlı olarak büyümelerin farklı yönlerde ve şiddette olduğu görülmüştür. Pik şiddetleri ve SnO₂ yönelimleri farklı sıcaklık ve süreye göre değişkenlik göstermektedir. XRD görüntülerinden de anlaşıldığı gibi sıcaklık artışı ile (110), (101) ve (211) yönelmelerinde artış görülmektedir. Bu yönelmeler SnO₂ in cassiterite formu ile uyum sağlamaktadır.

Farklı sıcaklıklarda değiştirilerek yapılan çalışmalarda SnO₂ formu elde edilmekle beraber 400, 500 ve 550 °C sıcaklıklarda saf kalay pikleri de görülmüştür. Bu durum saf kalayın düşük ve yüksek sıcaklıklarda daha kararlı ancak ara sıcaklıkta kararlı yapısını SnO₂ bileşiğine bırakmasıyla açıklanabilir. SnO₂ nin (110) ve (101) formu her sıcaklık için geçerli olup sadece pik şiddetleri farklıdır. Düşük sıcaklıklarda üretilen ince filmlerde cassiterite formunun en iyi kristal yapısını verdiği (110) yönelimini düşük şiddetle vermektedir. Sıcaklık ve kaplama süresinin artmasıyla (110) kristal yönelimi daha şiddetli olmaktadır. Bu durum tanelerin amorf yapıdan çıkıp kristal yapı oluşturmasıyla açıklanabilir. O₂ akış hızının artmasıyla altlık üzerinde biriken SnO₂ bileşiği az olduğundan kalayın değişik kristal yönelmeleri görülmektedir. Bu durum yüksek akış hızı ile Sn ve O atomlarının hızlı bir şekilde yüzeye difüze olmasıyla ve böylelikle atomlar arasındaki reaksiyonun yavaş gerçekleşmesiyle açıklanabilir [201].

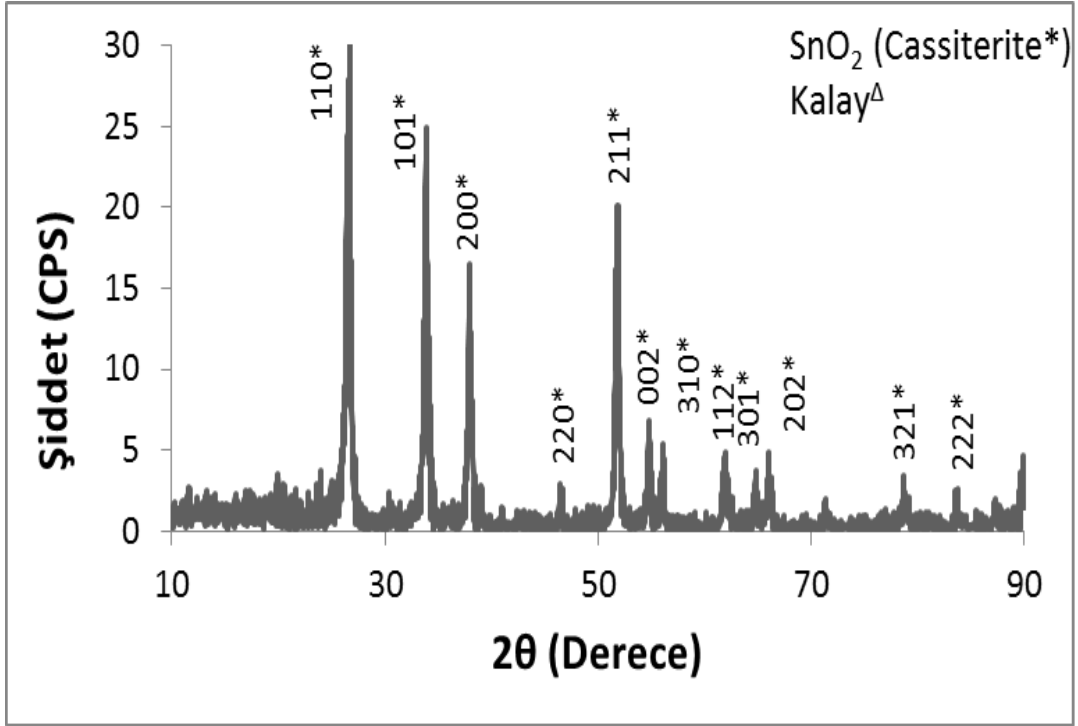
SnO₂ ince film üretimi üzerine O₂ gazı akış hızının etkisi, SnO₂ yapısının en iyi elde edildiği 450 °C sıcaklık ve 30 dakika sürede yapılan çalışmalarda gaz akış hızları değiştirilerek incelenmiştir. Akış hızı incelenirken 150, 450 ve 750 cm³/dk O₂ gazı gönderilerek yapılan kaplamalarda SnO₂ nin cassiterite formundan başka saf kalay da görülmüştür. 150 cm³/dk O₂ gazı gönderilerek yapılan kaplamada saf kalay ve SnO₂ pik şiddetleri diğer akış hızlarına göre daha yüksek seviyededir. Bu durum altlık üzerine difüze olmuş Sn atomlarının düşük akış hızında daha kararlı

bir yapı oluşturup O₂ gazı ile oluşturdukları SnO₂ bileşiği içinde kararlı yapı oluşturmalarını sağlamaktadır. Akış hızının artırılmasıyla altlık üzerinde tutunan Sn atomlarıyla O₂ gazının kararlı bir yapı oluşturmamadan sistemi terk etmesiyle açıklanabilir. Altlık üzerine hem Sn hem O atomlarının hızlı bir şekilde gönderilmesi birbirleriyle birleşerek kararlı yapı oluşturmalarını engellemekte ve XRD pik şiddetlerinin de düşük olmasına sebep olmaktadır [202].

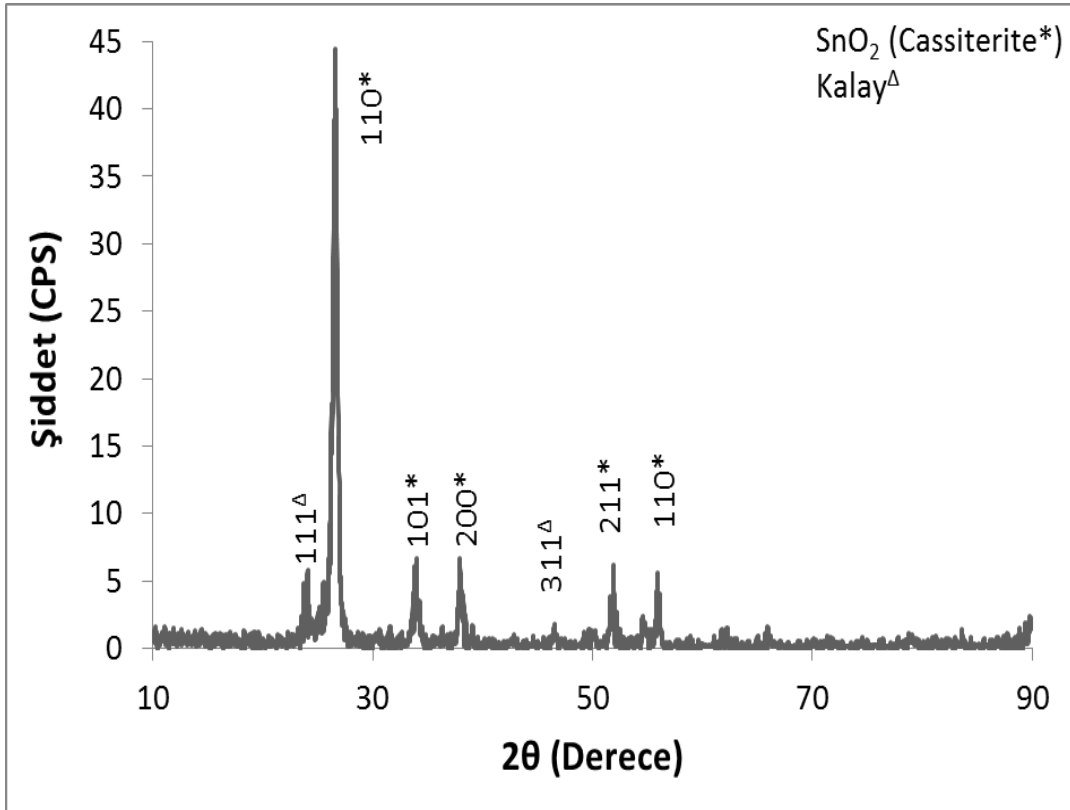
SnO₂ ince film kaplamanın XRD analizlerinden SnO₂ kararlı bileşiğinin oluşması için belirli bir kaplama sıcaklığı, kaplama süresi ve gaz akış hızı gerektiği söylenebilir. Bu çalışmada Sn ve O atomlarının en kararlı hallerinin 450 °C sıcaklıkta 30 dakika kaplama süresi ile 450 cm³/dk O₂ gaz akışıyla elde edildiği görülmüştür. Bu parametrelerin değiştirilmesiyle hem yapıda hem de pik şiddetlerinde farklılıklar görülmüştür.



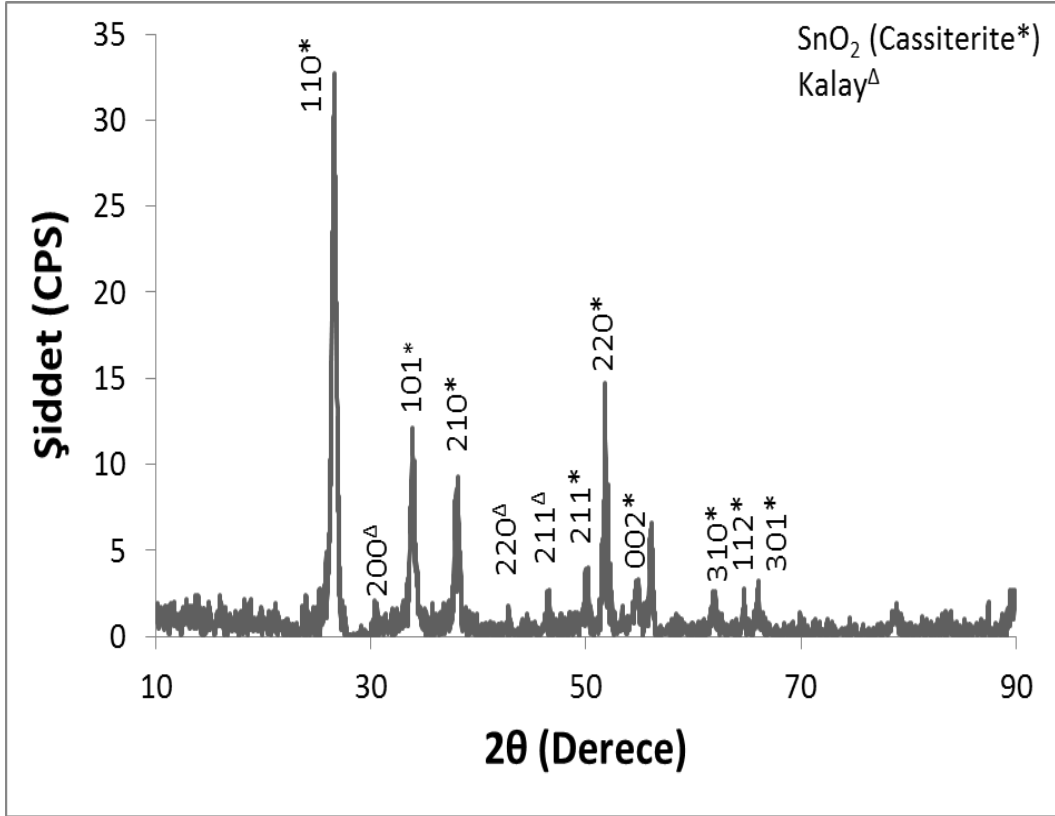
Şekil 3.209. 400 °C sıcaklık, 30 dakika kaplama süresi ve 450 cm³/dk akış hızı ile yapılan kaplamanın XRD analizi.



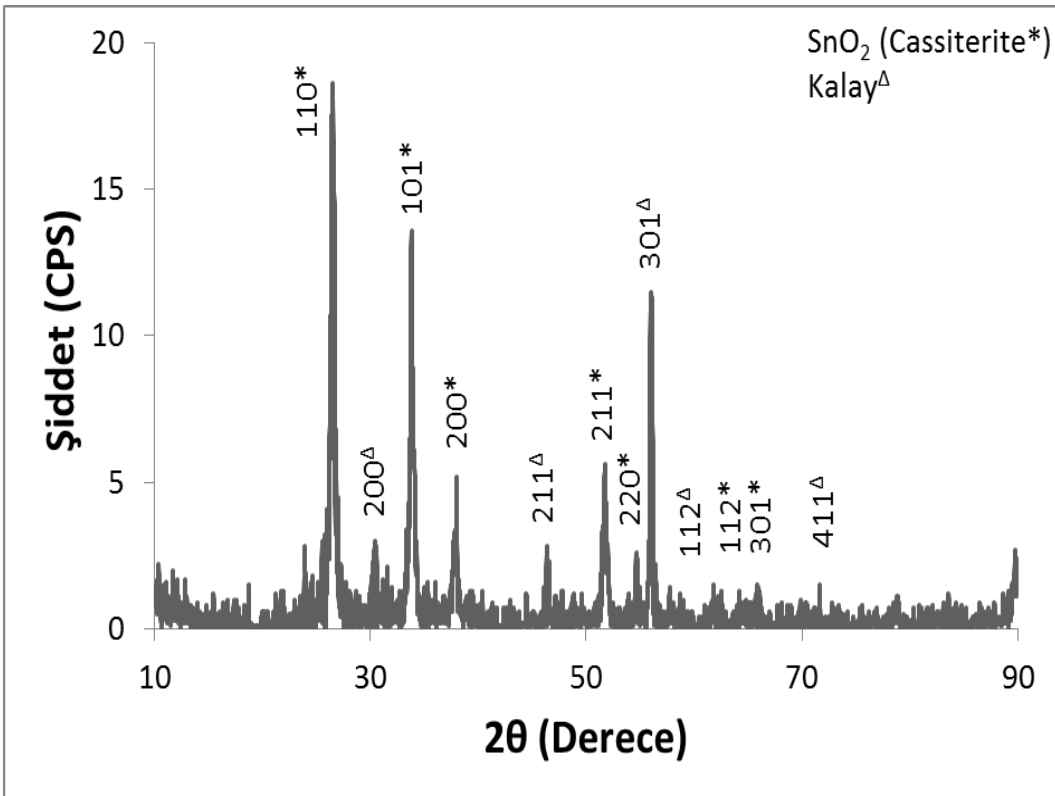
Şekil 3.210. 450 °C sıcaklık, 30 dakika kaplama süresi ve 450 cm³/dk akış hızı ile yapılan kaplamanın XRD analizi.



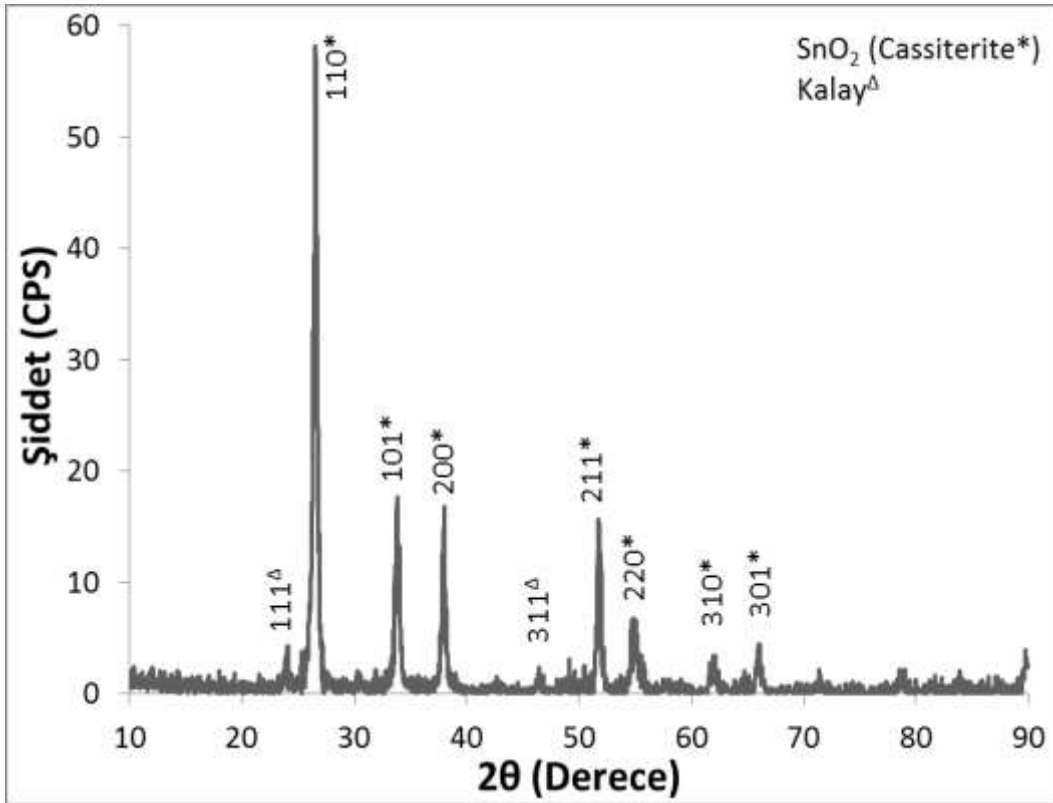
Şekil 3.211. 500 °C sıcaklık, 30 dakika kaplama süresi ve 450 cm³/dk akış hızı ile yapılan kaplamanın XRD analizi.



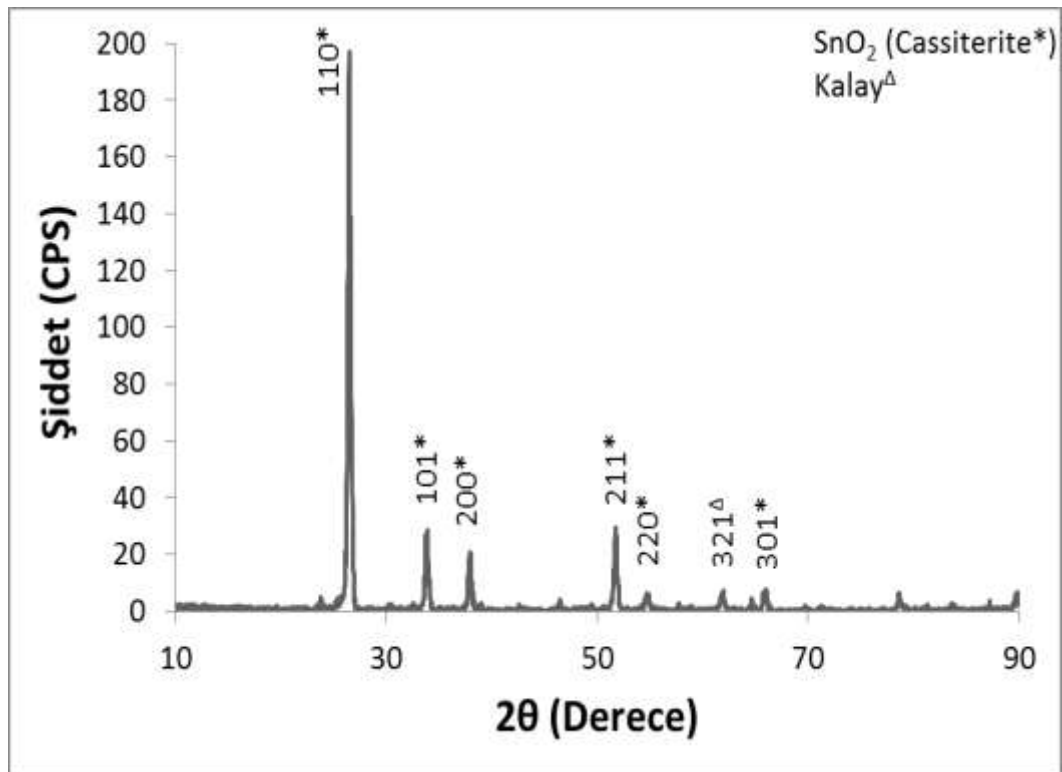
Şekil 3.212. 550 °C sıcaklık, 30 dakika kaplama süresi ve 450 cm³/dk akış hızı ile yapılan kaplamanın XRD analizi.



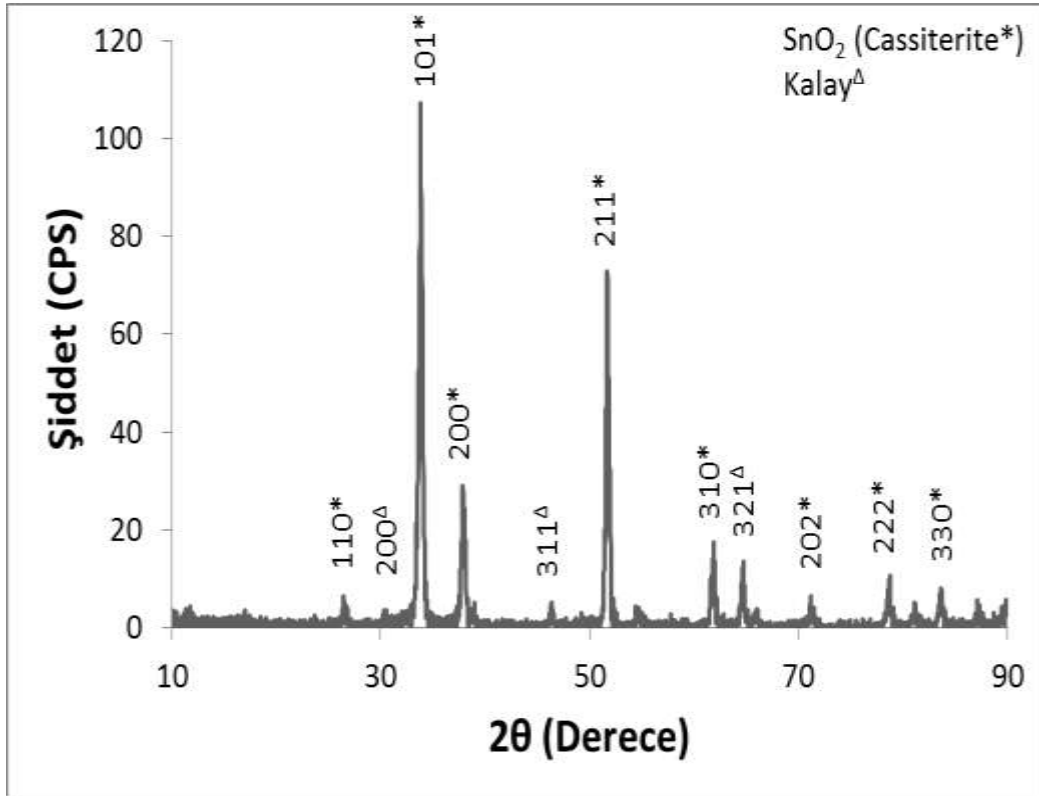
Şekil 3.213. 450 °C sıcaklık, 150 cm³/dk akış hızı ve 15 dakika süreyle yapılan kaplamanın XRD analizi.



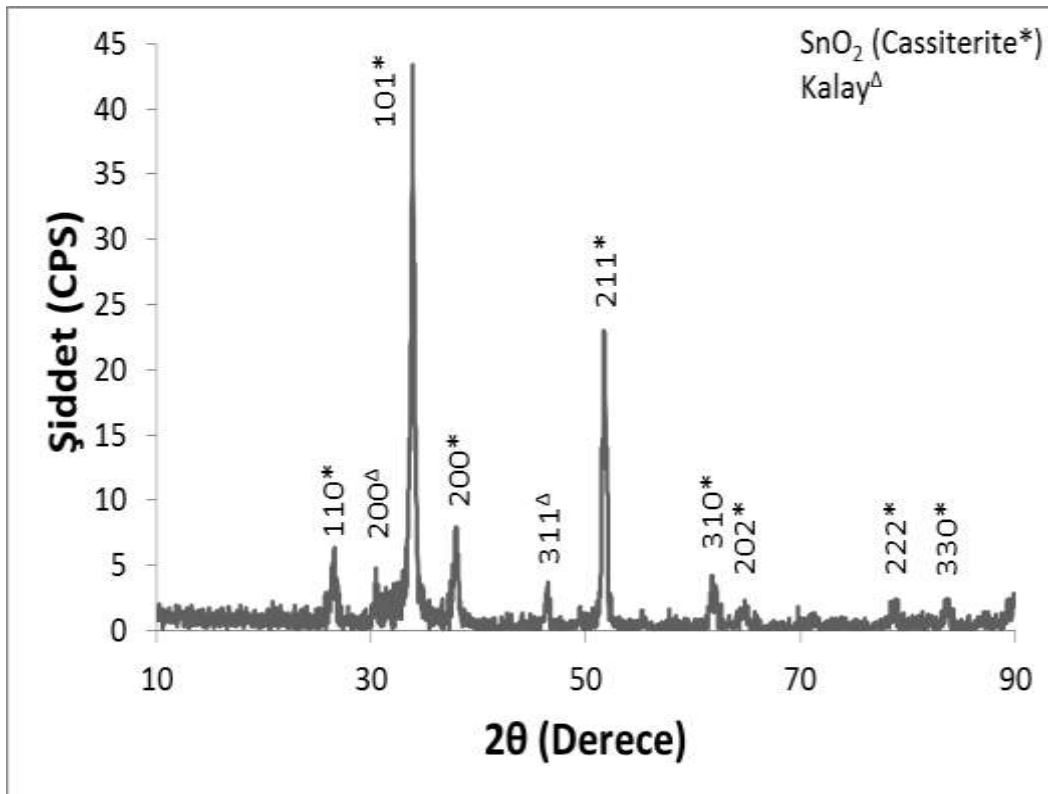
Şekil 3.214. 450 °C sıcaklık, 150 cm³/dk akış hızı ve 30 dakika süreyle yapılan kaplamanın XRD analizi.



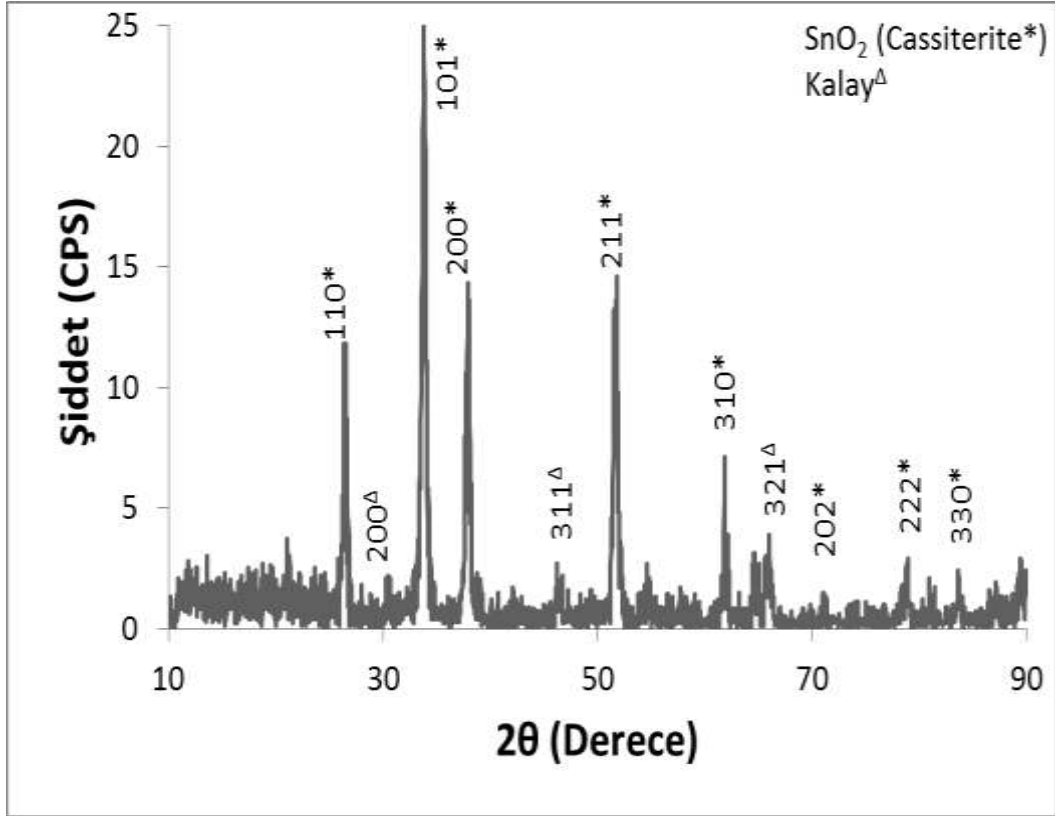
Şekil 3.215. 450 °C sıcaklık, 150 cm³/dk akış hızı ve 45 dakika süreyle yapılan kaplamanın XRD analizi



Şekil 3.216. 450 °C sıcaklık, 30 dakika süre ve 150 cm³/dk akış hız ile yapılan kaplamanın XRD analizi



Şekil 3.217. 450 °C sıcaklık, 30 dakika süre ve 450 cm³/dk akış hız ile yapılan kaplamanın XRD analizi.



Şekil 3.218. 450 °C sıcaklık, 30 dakika süre ve 750 cm³/dk akış hız ile yapılan kaplamanın XRD analizi.

3.9.2. Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi ile SnO₂/F Esaslı Kaplamaların Üretimi ve Karakterizasyonu

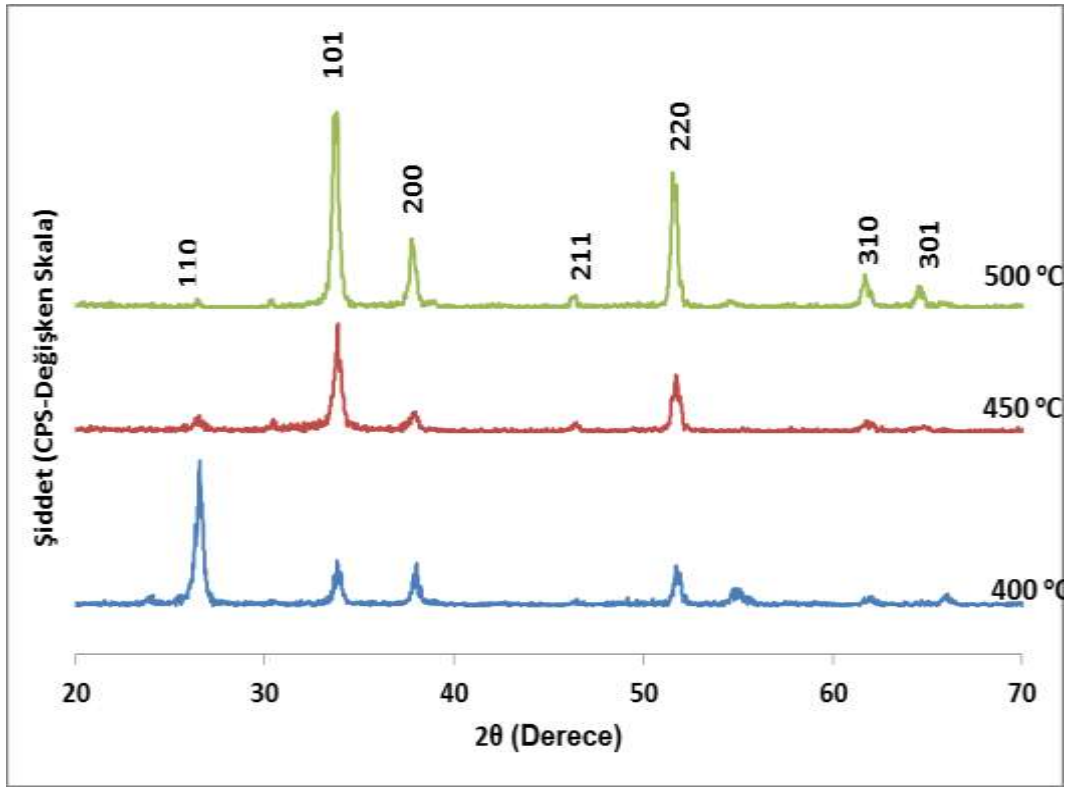
Yapılan deneysel çalışmalarda üretilen SnO₂/F ince filmlerin Li-iyon pillerde kullanılan anot materyali için yeterli iletkenliğe sahip olup olmadığı incelenmiştir. Bunun için SnO₂/F ince filmler x-ışınları kırınımı (XRD), dört nokta iletkenlik (FPP), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) cihazları ile karakterizasyon işlemleri yapılmıştır.

Flor katkılı SnO₂ (SnO₂/F) ince filmler atmosfer basınçlı kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle üretilmiştir. Deneysel çalışmalarda kalay (Sn) kaynağı olarak iki hidratlı kalay(II) klorür (SnCl₂.2H₂O), katkı maddesi olarak amonyum florür (NH₄F) ve taşıyıcı gaz olarak % 99,99 saflıkta oksijen (O₂) gazı kullanılmıştır. Kimyasal biriktirme işlemleri ise 1mm kalınlığında 2cm x 2cm boyutundaki borasilikat cam (corning eagle 2000) altlığı üzerine yapılmıştır. Altlık öncelikle saf suyla sonra etanol ile temizlenmiştir. Kimyasal buhar

biriktirme (KBB) reaktörünün sıcaklık aralığı 400 ile 500 °C arasında değiştirilmiştir. $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bileşiği 50 ml saf su içinde 30 dakika süreyle çözülmüştür. F içerikli katkı maddesi için kullanılan NH_4F ise saf suda çözüldükten sonra başlangıç çözeltilisine eklenmiştir. Oluşan yeni çözelti bir süre daha karıştırılmıştır. Daha sonra elde edilen bu çözelti mantolu ısıtıcı üzerindeki çift boyunlu balon içerisine konulmuştur. Sonrasında fırına yerleştirilen borasilikat cam üzerine farklı sıcaklıklarda biriktirme işlemi yapılmıştır.

Sentezlenen SnO_2/F ince film materyalleri XRD kullanılarak elde edilen pikler ile SnO_2/F ince filmlerin kristal yapısı ve yönelimleri analiz edilmiştir. SnO_2/F ince filmlerin direnç ölçümleri 4-Noktalı Elektriksel Özdirenç Ölçüm cihazı ile belirlenmiştir. Mikro yapı ve tanelerin büyüklüğü ise SEM kullanılarak incelenmiştir. Son olarak partikül morfolojisi AFM kullanılarak araştırılmıştır.

Öncelikle XRD tekniği ile farklı şartlarda hazırlanan SnO_2/F ince filmlerin ana kristal fazı ve mümkün olan yönelmeler tespit edilmiştir. SnO_2/F ince filmlerin borlu silikat cam üzerine 400, 450 ve 500 °C reaktör sıcaklıklarında yapılan deneysel çalışmaların XRD sonuçları Şekil 3.219'da gösterilmiştir. Şekil 3.219 farklı kristal yönelmeleri için uygun pik şiddetlerini ve tetragonal kristal yapıdaki SnO_2/F ince filmlerin altlık ile çok iyi uyum içinde olduğunu göstermektedir. XRD çalışmalarında hesaplanan latis parametre değerleri JCPDS 46-1088 kart numarasıyla $a = 0,4759$ ve $c = 0,3196$ olarak bulunmuştur. Şekilden görüldüğü gibi SnO_2/F ince filmlerin XRD yönelimleri genellikle (101), (200) ve (220) düzlemlerinde görülmektedir. Düşük yoğunlukta görünen diğer pikler ise (110), (211), (220), (310) ve (301) pikleridir. Farklı sıcaklıklarda karşılaştırılan piklerin şiddetleri göz önünde tutulduğunda (101), (200) ve (220) yönelimindeki pik şiddetlerinin artan sıcaklıkla artmakta ancak diğer pikler için ise artan sıcaklıkla pik şiddetleri az da olsa azalış veya artış göstermektedir. Bu tercihli büyümeler altlık yüzeyi ile çekirdeğin belirli etkileşimi ve yüksek altlık sıcaklığı ile her zaman bağlantılıdır. Ayrıca kristal düzlemin tercihli yönelimi yüzey enerji etkileşimine de bağlıdır. Bu yönelimler düşük yüzey enerji etkileşimleri ile daha avantajlıdır [203]. Bu durumda (101) ve (200) yönelimleri yüksek altlık sıcaklığından dolayı minimum yüzey enerji etkileşimini göstermektedir.



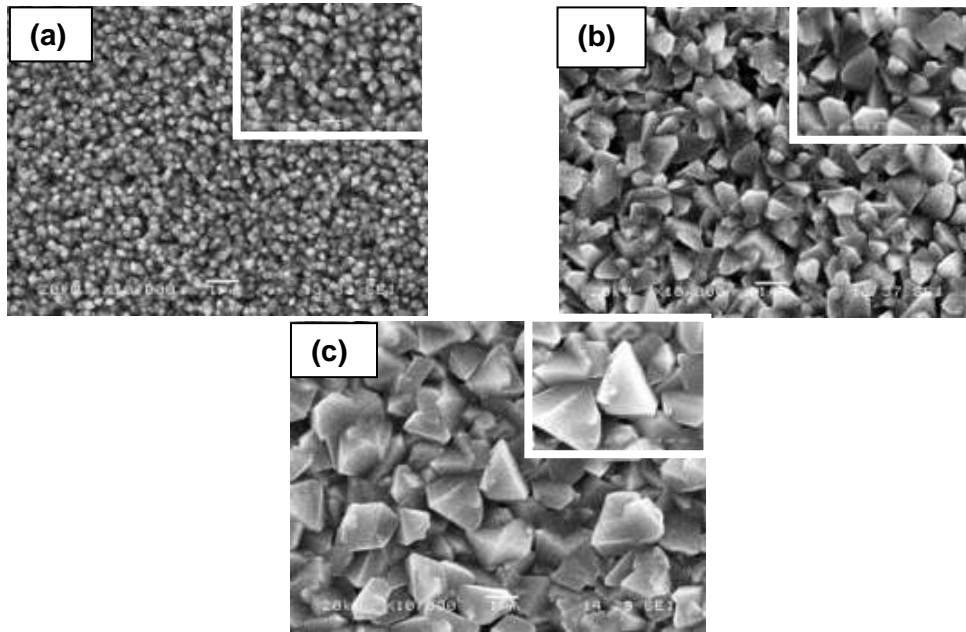
Şekil 3.219. SnO₂/F ince film kaplamanın x-ışınları paternleri.

SnO₂/F ince filmlerin farklı biriktirme sıcaklıklarında değişen direnç değerleri Tablo 3.19'de gösterilmiştir. Direnç ölçüm değerleri ince filmlerin karşılaştırılmasında kullanılan önemli bir parametredir. FPP ile yapılan çalışmalarda düşük sıcaklıkta üretilen ince filmlerin dirençlerinin yüksek sıcaklıkta üretilen ince filmlerden daha yüksek olduğu görülmüştür. Direnç ölçüm değerleri artan sıcaklıkla orantılı olarak sırasıyla $6,2 \times 10^{-4}$, $5,1 \times 10^{-4}$ ve $4,4 \times 10^{-4}$ (Ω -cm) olarak bulunmuştur. Direnç değerlerinin düşük sıcaklıkta yüksek değerde çıkması tane boyutunun küçük olması ve kristal yapının tam sağlanmaması olarak açıklanabilir. Ayrıca atom tabakaları arasındaki bağlanmaların tam olmamasından ve tanelerin küçük olmasından dolayı tane sınırları artmaktadır. Daha yüksek sıcaklıklarda kristal yapı sağlandığı ve tane sınırları azaldığı için iletkenlikte artış gözlenmiştir. F katkılı SnO₂ ince filmlerde F⁻ ile O²⁻ anyonu latiste yer değiştirmekte böylelikle daha fazla serbest elektron oluşmakta ve sonuç olarak direnç değerleri azalmaktadır. Serbest taşıyıcı konsantrasyonu oluşturmak için daha fazla F atomu ilavesinde, şayet latis boşluklarına yerleşemez ise direnç artışı olmakta, buna bağlı olarak da düzensizlik artmaktadır [204].

Tablo 3.19. SnO₂/F ince filmler için artan sıcaklıkla direnç değişimi

Biriktirme Sıcaklığı (°C)	Direnç ($\Omega\text{-cm}$) x 10 ⁻⁴
400	6,1
450	5,1
500	4,4

Farklı sıcaklıklarda SEM karakterizasyon cihazı kullanılarak borlu silikat cam üzerine biriktirilen SnO₂/F ince filmlerin mikro yapısı Şekil 3.220’de gösterilmiştir.

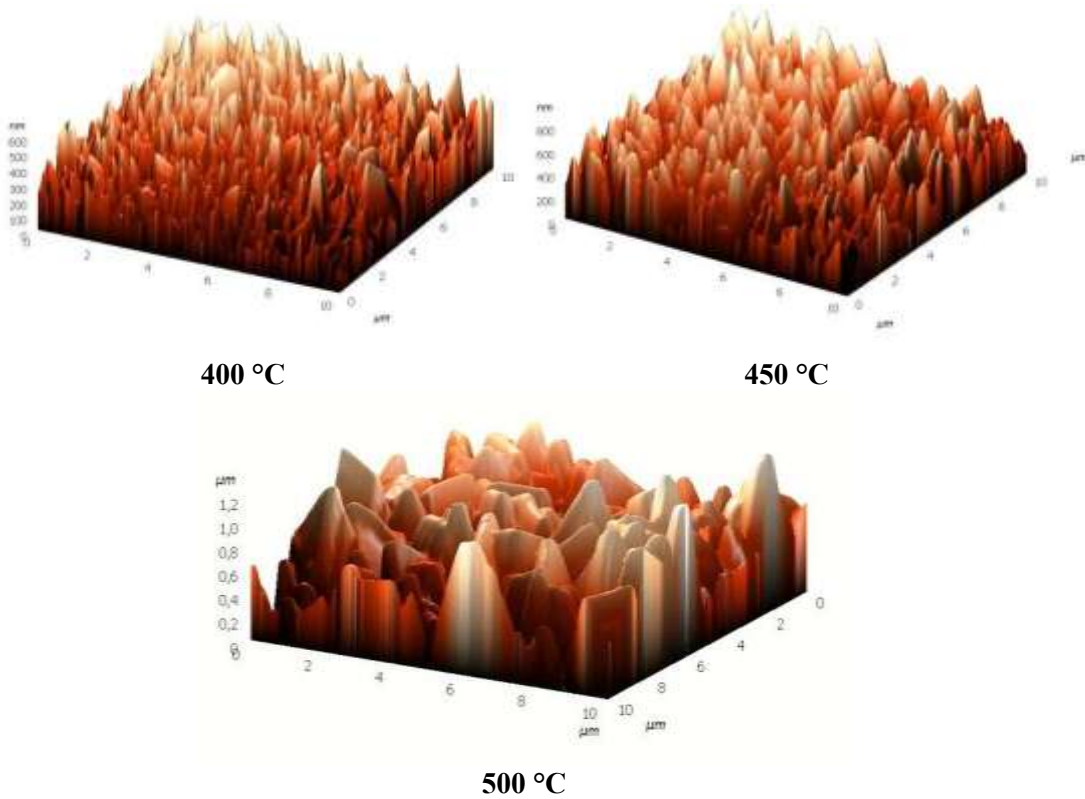


Şekil 3.220. F katkılı SnO₂ ince filmlerin farklı sıcaklıklardaki SEM görüntüleri; (a) 450 °C, (b) 500 °C, (c) 550 °C.

Şekilde görüldüğü gibi Şekil 3.220(a) diğerlerinden daha pürüzsüzdür. Şekil (a) nın XRD kırınım sonuçlarına baktığımız zaman tam kristal yapıya ulaşmamış farklı atomik düzenlemede olduğu görülmektedir. (b) ve (c) resimlerinde tanelerin daha net olduğu, kristalin yapıların birbirleri ile uyumu ve güzel bir dağılım oluşturduğu görülmektedir. Bu sonuçlarla XRD sonuçlarının da uyumlu olduğu, bu uyum yanında daha önce de ifade edildiği gibi artan tane boyutunun azalan tane sınırları nedeni ile dirençlerde azalma meydana getirdiği ifade edilebilir. Şekilde görüldüğü gibi yüksek sıcaklıktaki üretilen ince filmlerin boyutları sırasıyla 100, 500 ve 900 nm olarak hesaplanmıştır.

Şekil 3.221 de F katkılı SnO₂ ince filmlerin Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) tarafından çekilen görüntüleri (10 µm x 10 µm) verilmiştir. Görülen piramidal yapıların ortalama büyüklükleri sırasıyla 0,6, 0,8 ve 1,2 µm boyutundadır. Yüzey pürüzlülük değerleri üretilen ince filmlerin biriktirme sıcaklığına bağlı olarak arttığı görülmektedir. AFM resimleri bizlere bundan önceki sonuçları doğrular niteliktedir.

SnO₂/F ince filmlerin yüksek iletkenlik değerleri ve mükemmel kristalografik uyumu göz önüne alındığında anot malzemesi olarak kullanılabilirliği görülmüştür.



Şekil 3.221. Boro silikat cam üzerine kaplanan SnO₂/F ince filmlerin farklı sıcaklıklardaki 3D AFM görüntüleri.

3.9.3. Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi ile SnO₂ ve SnO₂/F Esaslı Kaplamaların Elektrokimyasal Analizleri

Pil araştırmalarındaki en önemli hususlardan bir tanesi deşarj ve şarj işlemlerine tabi tutulacak olan pil hücresinin hazırlanmasıdır. Bu araştırmalarda genellikle kullanılan teknik anot ya da katot malzemesinin bir lityum buton hücresi

içerisinde (CR2016 şarj edilebilir lityum iyon pili) birleştirilmesi ve lityum metali karşısında döngü niteliklerinin belirlenmesi şeklindedir. Yapmış olduğumuz çalışmalarda elde ettiğimiz filmlerin performans testlerinde test hücresi olarak CR2016 tipi şarj edilebilir lityum iyon piller kullanılmıştır.



Şekil 3.222. Tipik bir CR2016 türü şarj edilebilir pil ve montajı.

Tipik bir CR2016 tipi şarj edilebilir pillerin iç yapısı Şekilde 3.222'deki gibidir. Katot malzemesi olan lityum folyo paslanmaz çelik kutusunun (20 mm dış çap ve 16 mm kalınlık) üzerine bir çelik altlıkta yerleştirilir. Katot ve anot arasında meydana gelebilecek kısa devreleri engellemek amacıyla üretilmiş anot ile katot arasına mikro porlu polipropilen separator (Celgard 2502) malzemesi yerleştirilir. Sonrasında anot ve katot malzemenin iyon iletkenliğini sağlayacak olan elektrolit (1M'lık LiPF_6 tuzu + Hacimce %50 dimetil karbonat ve %50 etilen karbonat) yeterli derecede eklenir. Üretilmiş olan anot malzemesinin separatorün üzerine eklenmesi sonrasında konik bir şekle sahip olan çelik bir yay üzerine konur ve özel bir zımba ile pil kilitlenir. Pilin parçalarının birleştirilmesinde kullanılan bu basınca ise "İstifleme Basıncı" adı verilir ve anot malzemesi üzerindeki çelik yayın yardımıyla da elektrot malzemelerinin düzgün bir elektriksel iletkenlik meydana getirmesi sağlanır.

3.9.3.1. Elektrokimyasal yöntemler ve kapasite hesabı

Piller taşınabilir enerji kaynakları olmasından dolayı sahip oldukları elektrokimyasal enerjilerinin belirlenmesi büyük önem arz etmektedir. Enerji yoğunluğu ise ölçülen pil kapasitesi teorik olarak hesaplanmış değerlerin karşılaştırılması ile elde edilir. Diğer bir deyişle, elektrokimyasal hücrelerin kapasitesi pil hücresindeki elektrotların sahip olduğu enerji esas alınarak belirlenir. Lityum iyon pillerin kütleli ve hacimsel kapasiteleri ise teorik olarak şarj/deşarj proseslerinde yer alan lityum iyonlarının ya da elektronların sayıları esas alınarak hesaplanır. Lityum iyon pillerin kütleli ya da hacimsel kapasiteleri aşağıdaki eşitlikler kullanılarak belirlenebilir. Denklemlerden de anlaşılacağı üzere, bir hücrenin bir molüne karşılık gelen teorik kapasitesi Coulomb ya da Amper-saat kullanılarak çıkarılabilir.

$$\text{Kütleli Kapasite} = \frac{NxF}{M} \left(\frac{\text{Coulomb}}{\text{gr}} \right)$$

ya da;

$$\text{Kütleli Kapasite} = \frac{NxF}{3,6 \times 10^3 \text{ sn/saat} \times M} \left(\frac{\text{mAh}}{\text{gr}} \right) \quad (3.18)$$

$$\text{Hacimsel Kapasite} = \text{Kütleli Kapasite} \times \text{yoğunluk}$$

(3.19)

İfadelerinde ise;

N = Elektrot malzemesinin her bir molü başına denk gelen Lityum atomlarının sayısı;

F = Faraday Sabiti (1 mol elektrot malzemesi için = 96 500 Coulomb ya da 26,8 Ah);

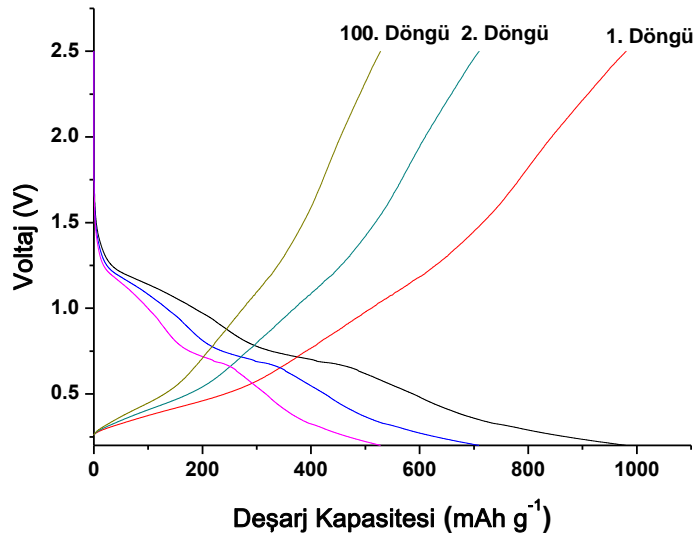
M = Elektrot malzemesinin toplam ağırlığı.

1 mol çinko oksit ince filminin teorik kapasitesi (3.20) Nolu eşitlik kullanılarak aşağıdaki gibi hesaplanabilir;..

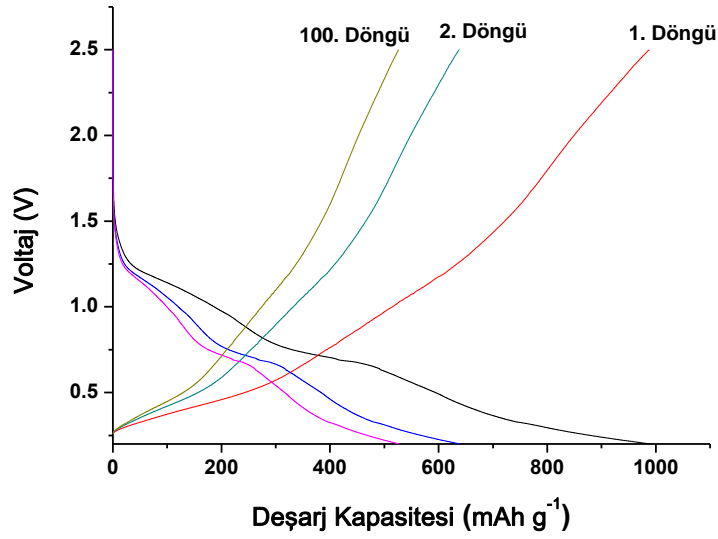
$$Kütlesel\ kapasite = \frac{8,4 \times 96500 \text{ A} \cdot \text{sn} / \text{mol}}{3,6 \times 10^3 \text{ sn} / \text{saat} \times 150,709 \text{ gr} / \text{mol}} = 1498 \text{ mAh/gr} \quad (3.20)$$

Şekil 3.223-3.225’de 450 °C’de, 150 cm³/dk akış hızında sırası ile 15 dk, 30 dk ve 45 dk süre ile kaplanmış olan SnO₂ ince filmlerin voltaj-kapasite eğrileri verilmiştir. SnO₂ ince film anot malzemelerinin elektrokimyasal testleri 1C sabit akım hızında ve 0,05-2,5 voltaj aralığında gerçekleştirilmiştir.

450 °C’de ve 150 cm³/dk akış hızında 15 dk’lık kaplama süresi boyunca üretilen SnO₂ ince film anot malzemelerin 0,05-2,5 voltaj aralığında 100 çevrimde gerçekleştirilen galvanostatik voltaj-kapasite şeması Şekil 3.223’de verilmiştir. 15 dk’lık kaplama süresince üretilmiş olan ince filmlerin ilk deşarj kapasitesi 989 mAhg⁻¹ ve kulombik verimlilik % 72’dir.

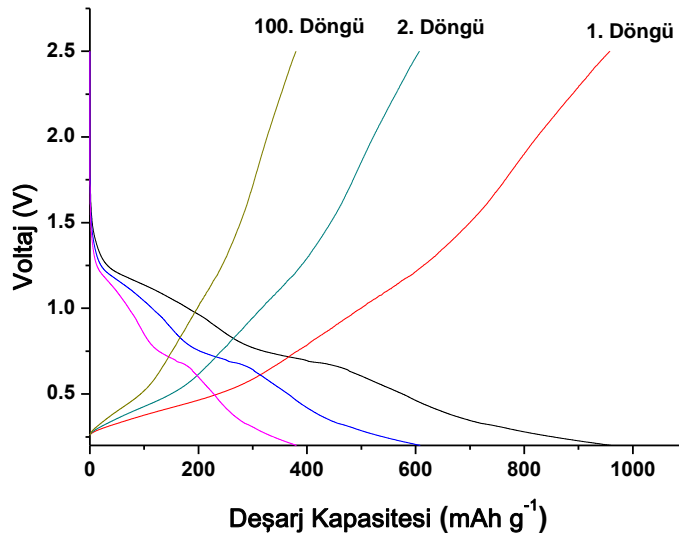


Şekil 3.223. 450 °C’de ve 150 cm³/dk akış hızında 15 dk’lık kaplama süresi boyunca üretilen SnO₂ ince filmlerin kapasite-voltaj grafiği.



Şekil 3.224. 450 °C'de ve 150 cm³/dk akış hızında 30 dk'lık kaplama süresi boyunca üretilen SnO₂ ince filmlerin kapasite-voltaj grafiği.

450 °C'de ve 150 cm³/dk akış hızında 30 dk'lık kaplama süresi boyunca üretilen SnO₂ ince film anot malzemelerin 0,05-2,5 voltaj aralığında 100 çevrimde gerçekleştirilen galvanostatik voltaj-kapasite şeması Şekil 3.224'de verilmiştir. 30 dk'lık kaplama süresince üretilmiş olan ince filmlerin ilk deşarj kapasitesi 979 mAhg⁻¹ ve kulombik verimlilik % 69'dur.

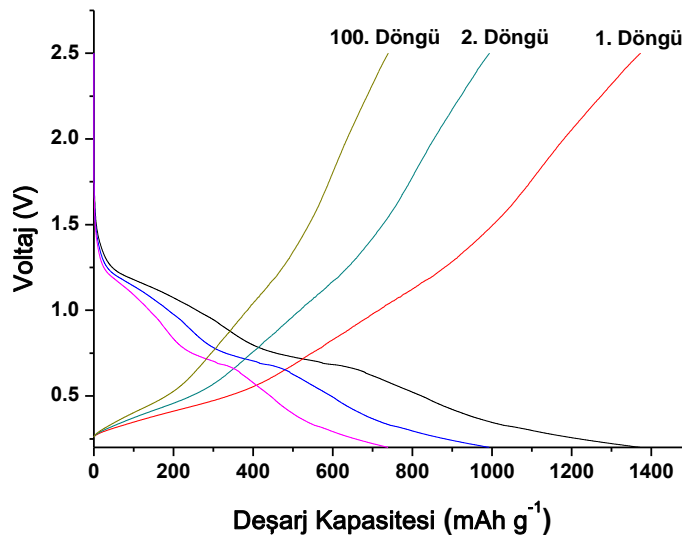


Şekil 3.225. 450 °C'de ve 150 cm³/dk akış hızında 45 dk'lık kaplama süresi boyunca üretilen SnO₂ ince filmlerin kapasite-voltaj grafiği.

450 °C'de ve 150 cm³/dk akış hızında 45 dk'lık kaplama süresi boyunca üretilen SnO₂ ince film anot malzemelerin 0,05-2,5 voltaj aralığında 100 çevrimde gerçekleştirilen galvanostatik voltaj-kapasite şeması Şekil 3.225'de verilmiştir. 45 dk'lık kaplama süresince üretilmiş olan ince filmlerin ilk deşarj kapasitesi 969 mAhg⁻¹ ve kulombik verimlilik % 66'dur.

Şekil 3.226-3.228'de 450 °C'de, 150 cm³/dk akış hızında sırası ile 15 dk, 30 dk ve 45 dk süre ile kaplanmış olan SnO₂/F ince filmlerin voltaj-kapasite eğrileri verilmiştir. SnO₂/F ince film anot malzemelerinin elektrokimyasal testleri 1C sabit akım hızında ve 0,05-2,5 voltaj aralığında gerçekleştirilmiştir.

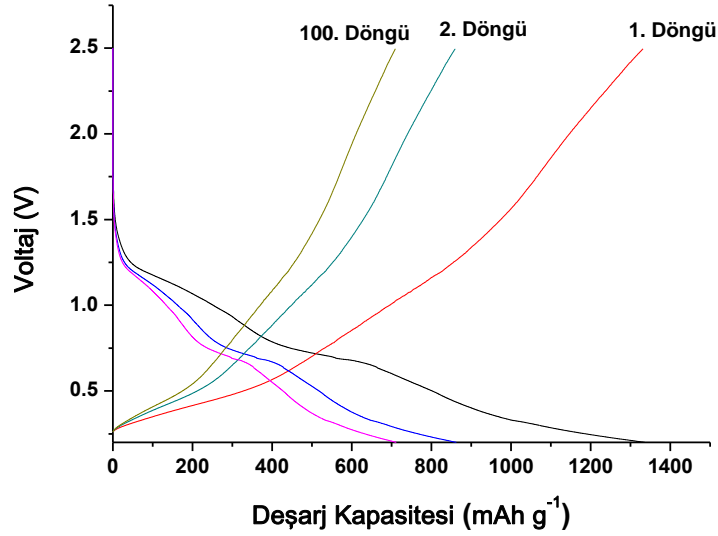
450 °C'de ve 150 cm³/dk akış hızında 15 dk'lık kaplama süresi boyunca üretilen SnO₂/F ince film anot malzemelerin 0,05-2,5 voltaj aralığında 100 çevrimde gerçekleştirilen galvanostatik voltaj-kapasite şeması Şekil 3.226'da verilmiştir. 15 dk'lık kaplama süresince üretilmiş olan ince filmlerin ilk deşarj kapasitesi 1.372 mAhg⁻¹ ve kulombik verimlilik % 79'dur.



Şekil 3.226. 450 °C'de ve 150 cm³/dk akış hızında 15 dk'lık kaplama süresi boyunca üretilen SnO₂/F ince filmlerin kapasite-voltaj grafiği.

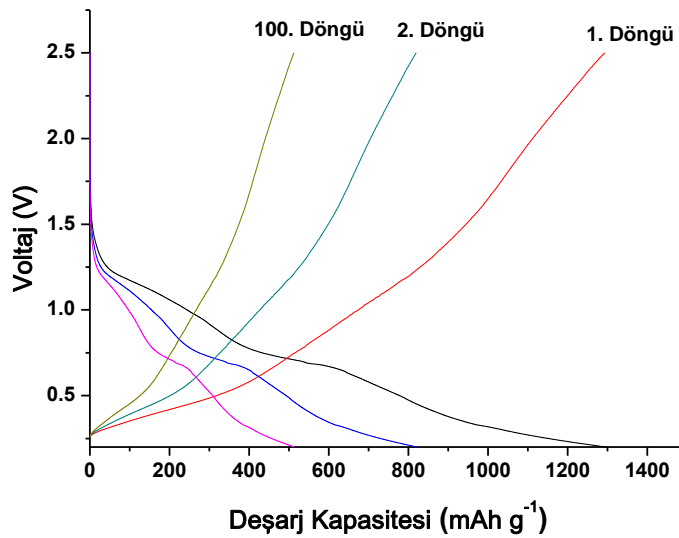
450 °C'de ve 150 cm³/dk akış hızında 30 dk'lık kaplama süresi boyunca üretilen SnO₂/F ince film anot malzemelerin 0,05-2,5 voltaj aralığında 100 çevrimde gerçekleştirilen galvanostatik voltaj-kapasite şeması Şekil 3.227'de verilmiştir. 30

dk'lık kaplama süresince üretilmiş olan ince filmlerin ilk deşarj kapasitesi 1.335 mAhg^{-1} ve kulombik verimlilik % 76'dır.

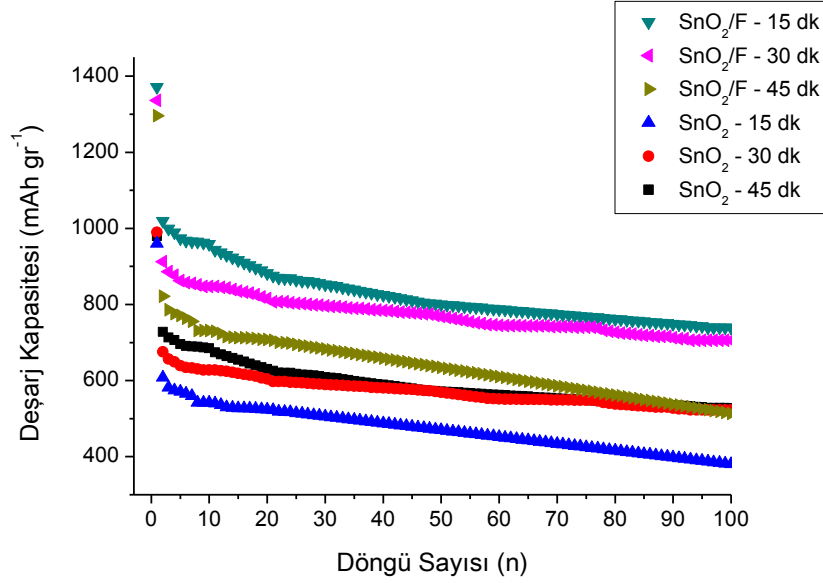


Şekil 3.227. 450 °C'de ve $150 \text{ cm}^3/\text{dk}$ akış hızında 30 dk'lık kaplama süresi boyunca üretilen SnO_2/F ince filmlerin kapasite-voltaj grafiği.

450 °C'de ve $150 \text{ cm}^3/\text{dk}$ akış hızında 45 dk'lık kaplama süresi boyunca üretilen SnO_2/F ince film anot malzemelerin 0,05-2,5 voltaj aralığında 100 çevrimde gerçekleştirilen galvanostatik voltaj-kapasite şeması Şekil 3.228'de verilmiştir. 45 dk'lık kaplama süresince üretilmiş olan ince filmlerin ilk deşarj kapasitesi 1.296 mAhg^{-1} ve kulombik verimlilik % 72'dir.



Şekil 3.228. 450 °C'de ve $150 \text{ cm}^3/\text{dk}$ akış hızında 45 dk'lık kaplama süresi boyunca üretilen SnO_2/F ince filmlerin kapasite-voltaj grafiği.



Şekil 3.229. 450 °C'de ve 150 cm³/dk akış hızlarında üretilmiş SnO₂ ve SnO₂/F ince filmlerin kapasite-döngü sayısı grafiği.

450 °C'de ve 150 cm³/dk akış hızında ve sırası ile 15 dk, 30 dk ve 45 dk'lık kaplama süresi boyunca üretilmiş SnO₂ ve SnO₂/F ince filmlerinin 100 döngü sonundaki voltaj-kapasite eğrileri Şekil 3.229'daki gibidir. 450 °C'de ve 150 cm³/dk akış hızında ve sırası ile 15 dk, 30 dk ve 45 dk'lık kaplama süresi boyunca üretilmiş SnO₂ ince filmlerin 100 döngü sonundaki kapasite kayıpları sırasıyla %46, %48 ve %59 olarak hesaplanmıştır. Şekilden de anlaşılacağı üzere 100 döngü sonunda kapasitede büyük düşüşler gözlemlenmiştir. Kütleli SnO₂ esaslı anot elektrotları ile karşılaştırıldığında ince film formunda kapasite değerleri yüksek oranda iyileştirilmiştir. Film kalınlığının azalması ile kapasite değerlerinin artması ise tane boyutundaki artışlarla açıklanabilir. Teorik kapasite değerlerine ulaşamamasının temel nedeni ise SnO₂'nin elektriksel öz direncinin düşük olması ile açıklanabilir.

450 °C'de ve 150 cm³/dk akış hızında ve sırası ile 15 dk, 30 dk ve 45 dk'lık kaplama süresi boyunca üretilmiş SnO₂/F ince filmlerin 100 döngü sonundaki kapasite kayıpları sırasıyla %45, %47 ve %60 olarak hesaplanmıştır. Dopsuz ince filmlerle karşılaştırıldığında teorik kapasiteye daha yakın değerlerin elde edildiği görülmektedir. Kalay dioksit kristal yapısı içerisine flor elementinin dop edilmesi elektriksel öz direnç değerlerini düşürmüştür ve toplam pil kapasitesinin yüksek oranda geliştirmiştir.

3.10. Sol-Jel Yöntemleri ile SnO₂ ve SnO₂/CNT Esaslı Kaplamaların Elektrokimyasal Analizleri

Anot üretimi iki ayrı başlık altında incelenecektir. SnO₂ tozları hazırlanarak ve ÇDKNT kağıt altlıklar üzerine SnO₂ ince filmleri sentezlenerek anot üretimi gerçekleştirilmiştir. Tane boyutunun azaltması için ilave edilen ve kalsinasyon sırasında yapıdan uzaklaştırılan organik katkı maddeleri ile toz üretimi yapılmıştır. Anot malzemesinin kapasitesi ve ömrünü arttırmak amacıyla sıkça kullanılan KNT ilavesi ile SnO₂-ÇDKNT kompozit tozları elde edilmiştir. Üretilen tozların yapı ve morfolojisi karakterize edildikten sonra pil testi denemeleri yapılmıştır.

Klasik sol-jel yöntemleriyle yapılan çalışmalarda birkaç kat kaplama sonunda tamamen çatlaksız ve homojen film yüzeyi elde etme hususunda tekrarlanabilir sonuçlar sağlanamamıştır. Bu sebepten, geleneksel altlıklar üzerine kaplama yapmak yerine çatlaksız ince film üretimini sağlamak amacıyla KNT kağıt altlıklar üretilmiş olup, bu altlıklar üzerine SnO₂ kaplamaları yapılarak ince film çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

3.10.1. SnO₂ toz numunelerinin sentezi

Sol-jel yöntemiyle dört farklı nano boyutlu SnO₂ tozu üretilmiştir. Üretilen tozların yapısal karakterizasyonu yapıldıktan sonra elektrokimyasal testler gerçekleştirilmiştir. Deneylede kullanılan bütün kimyasallar analitik derecede olup ilave bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanılmıştır.

A ve B numunesini sentezlemek için SnCl₂.2H₂O başlangıç maddesinin saf etanolde çözülmesiyle 0,3 M derişimli çözeltiler hazırlanmıştır. A ve B çözeltilerine jelleştirici olarak sırasıyla gliserin ve HPMC ilavesi yapılmıştır. Bu jelleştiriciler aynı zamanda kurutma prosesini de kontrol etmektedir. Isıl işlem uygulanarak elde edilen sollar den jel sentezlendikten sonra numuneler 150 °C'deki etüvde hava atmosferinde tamamen kurutulmuştur. Elde edilen tozlar öğütüldükten sonra A ve B numuneleri için 2 °C/dk. ısıtma hızı ile 350 °C'de 1 saat ön kalsinasyon yapılmış ve yine aynı ısıtma hızı ile 600 °C'de 2 saat süre ile

kalsinasyon tamamlanmıştır. Kalsinasyon işlemi sonucunda A ve B numunesi yapısında bulunan gliserin ve HPMC ye ait karbonlu yapılar oksitlenerek uzaklaştırılmıştır.

C numunesi için sol-jel yöntemiyle SnO₂ tozları sentezlenirken farklı bir yol izlenmiş olup öncelikle SnCl₂.2H₂O başlangıç maddesinin sulu çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerden klorür iyonlarını gidermek için kalay çözeltisine stokiometrik oranda sulu NH₃ (%25) (1:1, v/v) çözeltisi ilave edilmiştir. Kalay iyonlarının tamamı hidroksitleri halinde çöktürüldükten sonra katı madde süzülüp seyreltik amonyak çözeltisi ile yıkanmıştır. Elde edilen çökelti glasiyel asetik asit ile çözüldükten sonra kalay iyonu ile kompleks oluşturarak sol-jel reaksiyonunu tamamlaması amacıyla etilen glikol ile yaklaşık 0,3 M çözeltisi hazırlanmıştır. Jelleşme tamamlanincaya kadar çözeltilere ısı işlem uygulanarak magnetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Jel etüvde hava atmosferinde 120 °C’de kurutulduktan sonra 2 °C/dk. ısıtma hızı ile 350 °C’de 1 saat ön kalsine edilmiş ve yine aynı ısıtma hızı ile 600 °C’de 2 saat süre ile kalsinasyon işlemi tamamlanmıştır.

D numunesi C numunesi ile aynı şekilde hazırlanan klorürü giderilen sol içerisine C:Sn mol oranı 3:1 olacak şekilde fonksiyonelleştirilmiş ÇDKNT ilavesi ile sentezlenmiştir. Çözelti oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı ile karıştırıldıktan sonra ultrasonik karıştırıcı ile karbon nanotüplerin tamamen dağılması ve kalay iyonlarıyla etkileşmesi sağlanmıştır. Tekrar magnetik karıştırıcıya alınarak ısı işlem uygulanmış ve sollar karıştırılmaya devam edilmiştir. Jelleşme tamamlandıktan sonra 150 °C’deki etüvde hava atmosferinde tamamen kurutulmuştur. 2 °C/dk. ısıtma hızı ile 350 °C’de 1 saat ön kalsinasyon yapılmış ve yine aynı ısıtma hızı ile 600 °C’de 2 saat süre ile bu kez argon atmosferinde kalsinasyon tamamlanmıştır.

Deneylerde Arry Nano Materials and Nanotechnology firmasından temin edilmiş % 95 saflıkta ve amorf karbon oranı % 3’den az, dış çapı 50 nm ve uzunluğu 1,0 µm olan çok duvarlı karbon nanotüpler kullanılmıştır. KNT fonksiyonelleştirilmesinde ilk adım olarak KNT’ler amorf karbon miktarının azaltılması için 350 °C’de 1 saat bekletilmiştir. Ardından oda sıcaklığına

soğutulan KNT'ler var olabilecek safsızlıklardan arındırılması amacıyla HCl çözeltisinde magnetik karıştırıcıda 1 saat süre ile karıştırılmıştır. Daha sonra, tozlar destile edilmiş su ile yıkanarak 40 °C'de kurumaya bırakılmıştır.

Hazırlanan karbon nanotüplere asidik işlem uygulanarak fonksiyonlaştırılmıştır. Asidik işlem ile grafitik ağlarının kimyasal reaktivitesi artırılan [205] KNTlerin yüzeyine bağlanan fonksiyonel gruplar sayesinde sol-jel reaksiyonuna imkan tanınacaktır. Asidik işlem H₂SO₄/HNO₃ (3:1) karışımında magnetik karıştırıcıda karıştırılarak gerçekleştirilmiş ve fonksiyonelleştirilmiş KNT'ler destile su ile defalarca yıkanarak 80 °C'de kurutulmuştur [206].

3.10.2. Elektrokimyasal hücrenin hazırlanması ve testler

Elektrokimyasal hücrede A, B, C ve D numuneleri çalışma elektrotu olarak kullanılmıştır. Anotlar hazırlanırken önce her bir tozdan ayrı ayrı çamur hazırlanmıştır. Bunun için, N-metil pirolidon (NMP) içerisine % 85 aktif madde (SnO₂ tozları), % 5 iletken grafit ve % 10 poliviniliden florür (PVDF) bağlayıcısı ilave edilip uygun yoğunlukta çamur elde edilene kadar karıştırılmıştır. Son karışım yüksek saflıkta alüminyum folyo üzerine sıyırma bıçağı (doctor blade) ile sıvanmış ve 120 °C'de 24 saat kurutulmuştur. Katot olarak metalik lityum ve separatör olarak polipropilen kullanılmıştır. Elektrolit olarak ise hacimce 50:50 oranında etilen karbonat (EC) ve dimetil karbonat (DMC) içerisinde çözünmüş 1 M LiPF₆ çözeltisi kullanılmıştır. CR2016 düğme piller MBraun-Labstar marka glove box içerisinde basılmıştır. Piller 25 °C'de 2,5-0,02 V uygun voltaj sınırları arasında ve 50 mA g⁻¹ sabit akım yoğunluğunda yaklaşık 0,2 C hızında MTI BST8-MA model pil testi cihazı kullanılarak şarj ve deşarj edilmiştir. Dönüşümlü voltamogramlar (CV) 0,05 mV s⁻¹ tarama hızında CHI 660C model potansiyostat/galvanostat cihazı kullanılarak alınmıştır.

3.10.3. SnO₂/ÇDKNT nanokompozit film anot üretimi

D numunesi ile aynı yöntem ve konsantrasyonda hazırlanan SnO₂ başlangıç çözeltisine ısıtılmış işlem uygulanarak elde edilen sol döndürerek kaplama yoluyla 3000 rpm hız ile ÇDKNT kağıtlar üzerine kaplanarak desteksiz film anotlar

üretilmiştir. Altlık olarak kullanılan ÇDKNTlerden elde edilen kağıtlar (buckypaper) C numunesinin sentezinde kullanılan fonksiyonelleştirilmiş ÇDKNTler ile hazırlanmıştır. Fonksiyonelleştirilmiş ÇDKNTlerin 1 mg/mL sulu çözeltisine ÇDKNTlerin aglomerasyonunu engellemek amacıyla yüzey aktif madde (SDS-sodyum dodesil sülfat) ilavesi yapılarak ultrasonik karıştırıcı ile 1 saat karıştırılmıştır. Disperse edilen karışım vakum filtrasyon ile 47 mm çaplı 0,22 µm porlu PVDF membran filtreden geçirilerek yüzey aktif maddeyi uzaklaştırmak için birkaç kez saf su ile yıkanmıştır. Son olarak ÇDKNT kağıtlar kurutulup membran filtreden sıyrılmıştır. Üretilen kağıtların kalınlığı ortalama olarak 70-100 µm aralığında olup, çapı yaklaşık 16 mm'dir.

Uygun kaplama sayısını belirlemek için 5 (5K) ve 10 (10K) kat kaplama yapılan iki ayrı anot üretilmiştir. 5K için 3000 rpm hız ile 30 sn. süre ile beş kat, 10K için on kat kaplama yapılarak ÇDKNT kağıtlar üzerine yapılan her bir kaplama 50 °C'de havada 15 dk. süre ile kurutulmuştur. Son olarak SnO₂/ÇDKNT nanokompozit filmler Ar atmosferinde 400 °C sıcaklıkta 2 °C/dk. ısıtma hızı ile 2 saat süreyle kalsine edilmiştir.

3.10.4. Elektrokimyasal hücrenin hazırlanması ve testler

SnO₂/ÇDKNT nanokompozit filmler çalışma elektrotu olarak kullanılmıştır. Metalik lityum ve polipropilen (PP) sırasıyla katot ve separatör olarak kullanılmıştır. CR2016 pilleri glove box (MBraun-Labstar) içerisinde basılmıştır. Piller 25 °C'de 2,5 V-0,2 V potansiyel aralığında 50 mA g⁻¹ sabit akım yoğunluğunda (yaklaşık 0,1 C hızında) MTI model BST8-MA pil test cihazı ile şarj ve deşarj edilmiştir. Dönüşümlü voltamogramlar (CV) 0,1 mV s⁻¹ tarama hızında CHI 660C model potansiyostat/galvanostat cihazı kullanılarak alınmıştır. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri Gamry Instrument cihazı ile 10 mV şiddet ve 1000 kHz–0,01 Hz frekans aralığında alınmıştır.

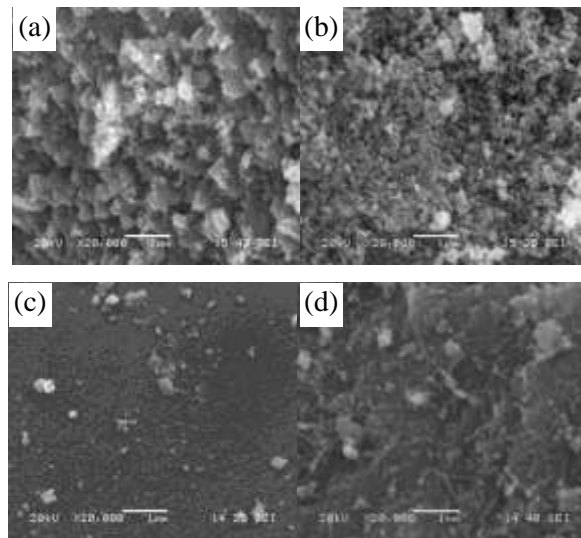
3.10.5. Materyallerin karakterizasyonu

A, B, C ve D numunelerinin yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM, JEOL-JSM 6060LV) ile 5K ve 10K numunelerinin yüzey morfolojisi ise

hem SEM hem de atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile analiz edilmiştir. AFM ölçümleri NT-MTD marka NTEGRA P9 (NTEGRA Prima) model taramalı prob sistemi ile gerçekleştirilmiştir. Numunelerin kristal yapısı Rigaku D/MAX/2200/PC model $\text{CuK}\alpha$ radyasyonu ($\lambda = 1,54050 \text{ \AA}$) kullanılan X-ışını difraksiyon (XRD) cihazı ile karakterize edilmiştir. Numunelerin kimyasal bileşimi SEM cihazına bağlı enerji dağılımlı x-ışını spektrometresi (EDS) ile belirlenmiştir. FT-IR ile numunelerin optik özelliklerinin analizi Shimadzu marka IRPrestige-21 model Fourier dönüşümlü infrared spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir.

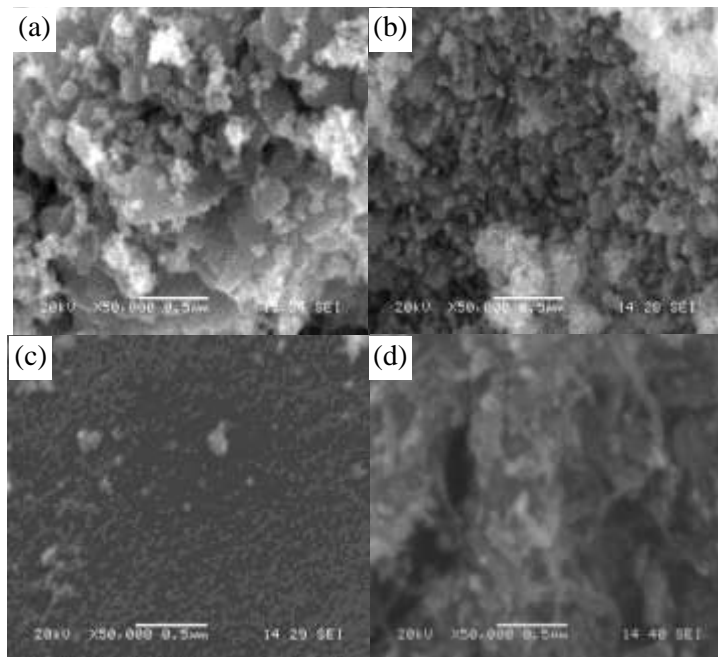
3.10.6. SnO_2 Tozlarından Üretilen Anotların Deneysel Sonuçları

Hazırlanan jellerden elde edilen SnO_2 tozlarının SEM mikrografları Şekil 3.230'da verilmektedir. Şekil 3.230a'da görüldüğü gibi A numunesinden elde edilen katkısız SnO_2 tozları kabalaşmış eş eksenli taneciklerden oluşmaktadır. İnce tabakalı ve homojen yüzey morfolojisinin yanı sıra aglomerasyon da gözlenmektedir. Ayrıca, tozların homojen dağılımlı porlardan oluşan mezoporöz bir yapıya sahip olduğu da görülmektedir. Şekil 3.230b'de B numunesinden elde edilen katkısız SnO_2 tozlarının daha düşük aglomerasyona sahip çok ince ve küresel nano partiküllerden oluştuğu görülmektedir.



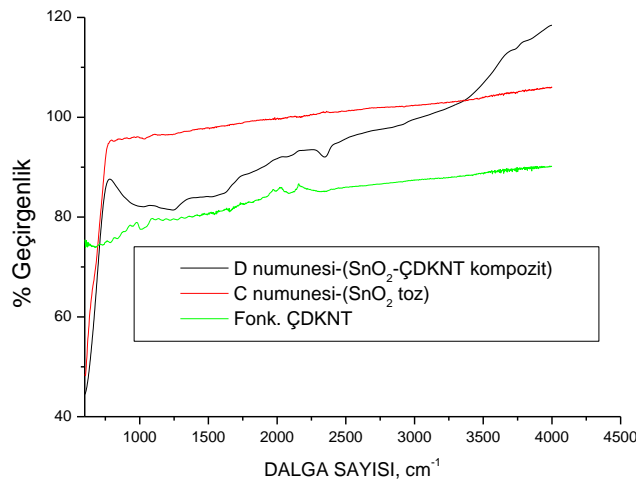
Şekil 3.230. a) A, b) B, c) C ve d) D numunesinden elde edilen SnO_2 tozlarının SEM görüntüleri.

$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinden klorür giderilerek hazırlanan jel ile üretilen SnO_2 tozlarının SEM görüntüsü Şekil 3.230c'de verilmiştir. Yüzeyde biriken hafif kabalaşmaların dışında çok küçük taneciklere sahip olmakla beraber düşük büyütmede tanecik sınırları seçilememektedir. Fonksiyonelleştirilmiş ÇDKNT ilavesi ile hazırlanan D numunesinden elde edilen SnO_2 -ÇDKNT kompozit tozlarının SEM görüntüsü Şekil 3.230d'de gösterilmiştir. ÇDKNT'lerin etrafında çok ince SnO_2 partikülleri görülebilmektedir. Şekil 3.231a, b, c ve d aynı metotla hazırlanan SnO_2 tozlarının daha yüksek büyütmedeki görüntülerini göstermektedir. Yüksek büyütmede, Şekil 3.231a'da görülen SEM görüntüsünde aglomerasyonun daha baskın olduğu ve aglomera olmuş grupların tabakalaştığı görülmektedir. Şekil 3.231c'de ise C numunesine ait SnO_2 tozlarının çok küçük partiküllerden oluştuğu daha net görülebilmektedir. Bu görüntülerde, çalışılan numuneler arasında en küçük tane boyutuna sahip C ve D numunesi olarak görülmektedir. Fonksiyonelleştirilmiş ÇDKNT ilavesi ile elde edilen D numunesinin yani SnO_2 -ÇDKNT kompozitinin daha küçük tane boyutuna sahip olması beklenen bir sonuçtur, çünkü SnO_2 tozları ÇDKNT yüzeylerinde birikme eğilimi göstermektedir. Çekirdeklenme heterojen bir şekilde gerçekleşmekte [207] ve $\text{HNO}_3(65\%):\text{H}_2\text{SO}_4(98\%)$ asit karışımı (1:3 v/v) ile fonksiyonel hale getirilen ÇDKNT yüzeylerindeki kusurlar ile desteklenmektedir [206].



Şekil 3.231a) A, b) B, c) C ve d) D numunesinden elde edilen SnO_2 tozlarının yüksek büyütmedeki SEM görüntüleri.

Şekil 3.232 fonksiyonelleştirilmiş ÇDKNT, saf SnO₂, SnO₂-ÇDKNT toz numunelerinden alınan FTIR spektrumlarını göstermektedir. Fonsiyonelleştirilmiş ÇDKNT ve SnO₂-ÇDKNT kompozit numuneleri için yaklaşık 1600 cm⁻¹'de görülen pik karbon iskeletinin varlığını işaret etmektedir. 1750 cm⁻¹ civarında görülen karakteristik karboksil piki, üzerinde SnO₂ büyümesi olan asit ile oksidasyona uğramış ÇDKNTlerden kaynaklanmaktadır. 1255 cm⁻¹'de görülen pik HNO₃ ile oksidize edilen ÇDKNT üzerine adsorbe olan nitrat anyonundan ileri gelebilir [208]. Yaklaşık 1050 cm⁻¹'de görülen C-O gerilme piki yine ÇDKNTlerden ileri gelmektedir. Saf SnO₂ ve SnO₂-ÇDKNT kompozit numunelerinde 500 ve 700 cm⁻¹ arasında görülen geniş pikler Sn-O-Sn bağlarının simetrik ve asimetrik gerilmelerinden ileri gelmektedir [208,209].



Şekil 3.232. Fonsiyonelleştirilmiş ÇDKNT, saf SnO₂, SnO₂-ÇDKNT toz numunelerinden alınan FTIR spektrumlarının karşılaştırması.

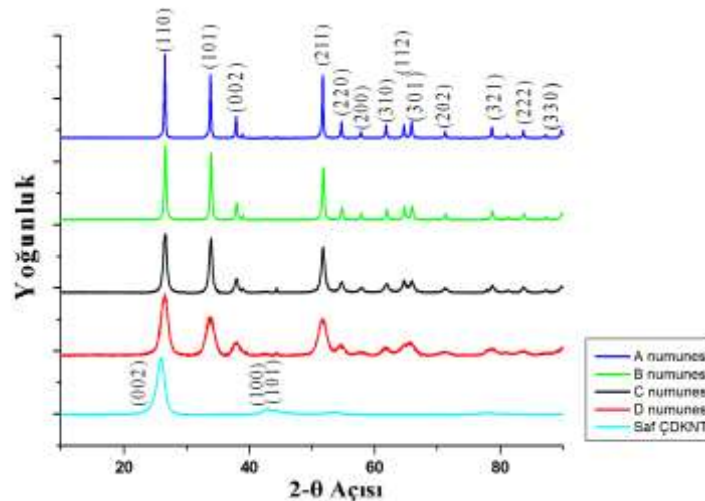
XRD verilerinden yararlanarak SnO₂ toz numunelerinin tane boyutu Scherrer formülü ile belirlenmiştir.

Tablo 3.20. A, B ve C numunelerinden elde edilen SnO₂ tozlarının tane boyutları.

Numuneler	A numunesi	B numunesi	C numunesi	D numunesi
Tane boyutu	49 nm	37 nm	23 nm	20 nm

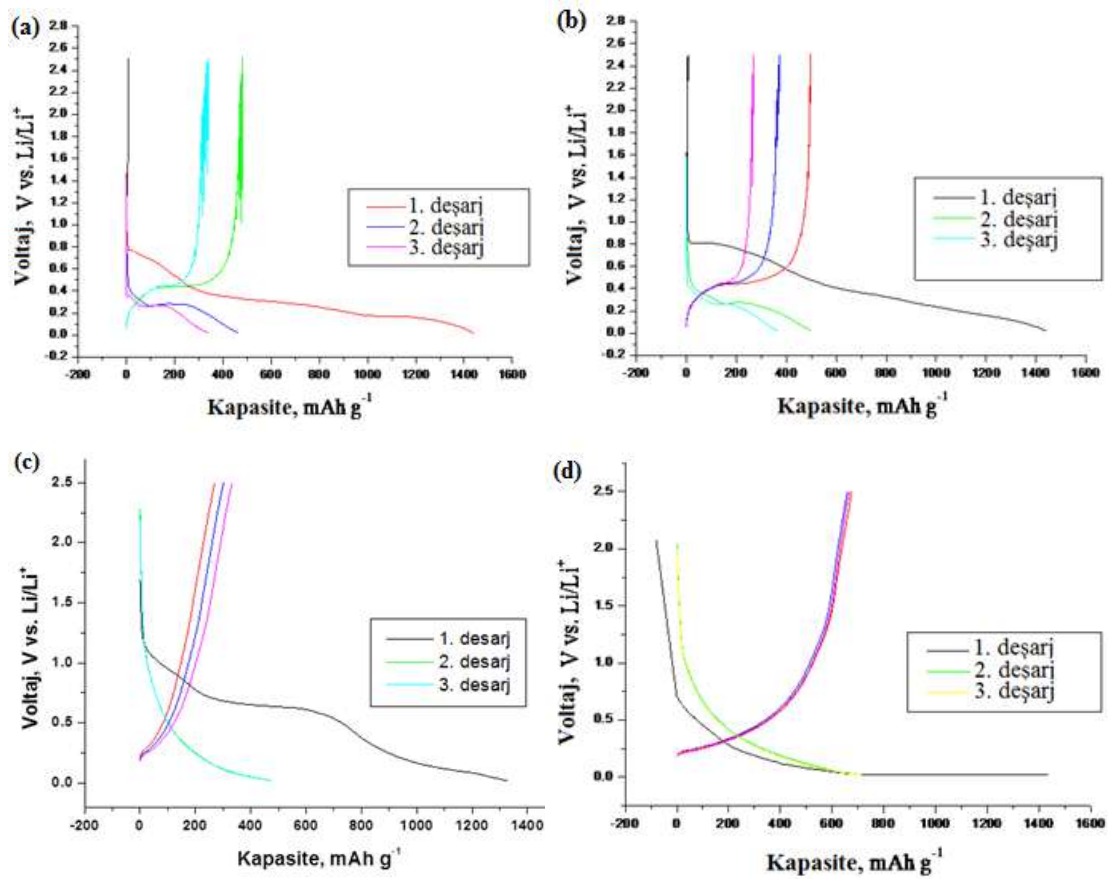
Tablo 3.20’de Scherrer formülüyle hesaplanan tane boyutları görülmektedir. A numunesinden elde edilen tozlar maksimum tane boyutuna (49 nm) sahip iken D numunesinden elde edilen tozlar minimum tane boyutuna (20 nm) sahiptir.

XRD analizi tozların kristal yapısını incelemek için gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.233’de görülen XRD sonuçları A ve B numunesi için jelleştiricinin değişmesiyle önemli bir tercihli büyüme ve çekirdeklenme olmadığını göstermiştir. Klorür giderilerek hazırlanan C numunesi için de aynı durum söz konusudur. A, B ve C numuneleri için keskin ve dar difraksiyon pikleri gözlemlenmiş ve üretilen fazın başlıca “Cassiterite” yapısında SnO_2 olduğu görülmüştür. A, B, C ve D numunelerinin her biri için en güçlü pik (110) düzlemidir. Bu düzlem piki C numunesinde genişlemeye başlamış ve SnO_2 -ÇDKNT kompozit numunesi (D numunesi) için en geniş doğaya ulaşmıştır. D numunesi için $26,54^\circ$ ’de gözlenen difraksiyon piki hem SnO_2 (JCPDS, 01-077-0447) hem de karbon (JCPDS, 00-026-1080) düzlemlerine ait bir piktir. Şekil 3.233’de saf ÇDKNT difraksiyon pikleri de verilmiştir. Diğer zayıf karbon pikleri yaklaşık 42° ve $44,57^\circ$ ’de görülebilir. Gözlenen ÇDKNT ana pikleri tamamen literatür ile uyumludur [210]. Diğer bütün difraksiyon pikleri kassiterit yapısındaki SnO_2 ile ilgilidir. D numunesinin XRD sonuçlarında görüldüğü gibi en geniş (110) difraksiyon pikine sahip olan SnO_2 -ÇDKNT kompoziti nanopartiküllerinin daha küçük olduğunu da göstermektedir. Partikül boyutundaki azalmanın kalay dioksit ve kalay dioksit bazlı nanokompozit materyallerin pik genişliği üzerindeki benzer etkisi Lian ve grubu tarafından kanıtlanmıştır [211].



Şekil 3.233. Saf ÇDKNT, A, B, C ve D numunesinden elde edilen SnO_2 tozlarının XRD analizi.

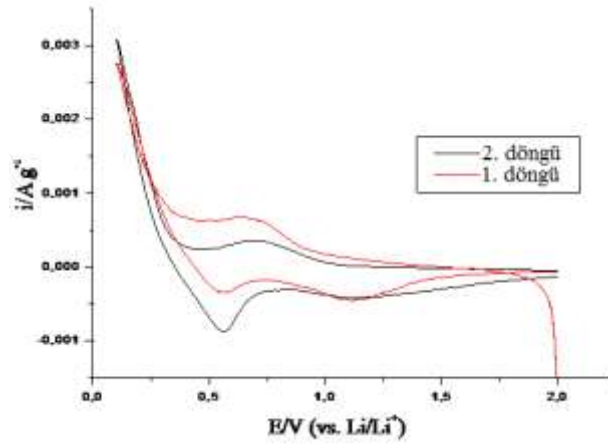
Elektrotların elektrokimyasal davranışı üzerine klorür iyonu ve ÇDKNT etkisini incelemek amacıyla alınan A, B, C ve D numunesi (SnO_2 -ÇDKNT kompozit) elektrotlarına ait galvanostatik şarj-deşarj eğrileri Şekil 3.234'de gösterilmiştir. Lityum interkalasyonu sırasında SnO_2 'nin hacim genişlemesi ile mekanik parçalanma ve elektriksel iletim kaybı sebebiyle SnO_2 'nin spesifik kapasitesi sürekli düşüş göstermektedir. Ayrıca Şekil 3.234a ve b'de görüldüğü gibi 3. döngüden sonra kapasite 400 mAh g^{-1} 'in altına düşmüştür.



Şekil 3.234. SnO_2 numunelerinin anodik performansları: 0,02-2,5 V arasında beş döngü için galvanostatik voltaj profilleri a) A numunesi, b) B numunesi c) C numunesi, ve d) D numunesi.

Şekil 3.234c'de C numunesi için ilkdeşarjda kapasite kaybı büyük olup ikinci ve üçüncüdeşarjda kapasite kaybı görülmemiştir. Şekil 3.234d'de ise SnO_2 yapısına ÇDKNT ilavesi ilkdeşarjdaki kapasite kaybını azaltmıştır. SnO_2 -ÇDKNT kompozitinin (D numunesi) tersinir kapasitesi 720 mAh g^{-1} civarında bulunmuştur. İlk döngüde tersinmez reaksiyon (1) ile gerçekleşen kapasite kaybı yaklaşık 710 mAh g^{-1} olarak görülmektedir. Bu numune için ilkdeşarj kapasitesi 1434 mAh g^{-1} olmasına rağmen birçok şarj-deşarj döngüsünden sonra düşüş göstermiştir.

Dönüşümlü voltametri (CV) çalışmaları şarj-deşarj prosesi sırasında SnO_2 -ÇDKNT kompozit elektrotun elektrokimyasal özelliklerini incelemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Lityumun SnO_2 ile alaşımlama ve dealaşımlama (interkalasyon) prosesleri 2,0-0,1 V potansiyel aralığında Li/Li^+ elektrotuna karşı $0,05 \text{ mVs}^{-1}$ tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.1.6'da görüldüğü gibi kompozit elektrota ait CV eğrileri ilkdeşarj sırasında 1,1-1,2 V aralığındaki redüksiyon piki ile açık bir şekilde tersinmez reaksiyon göstermiştir.

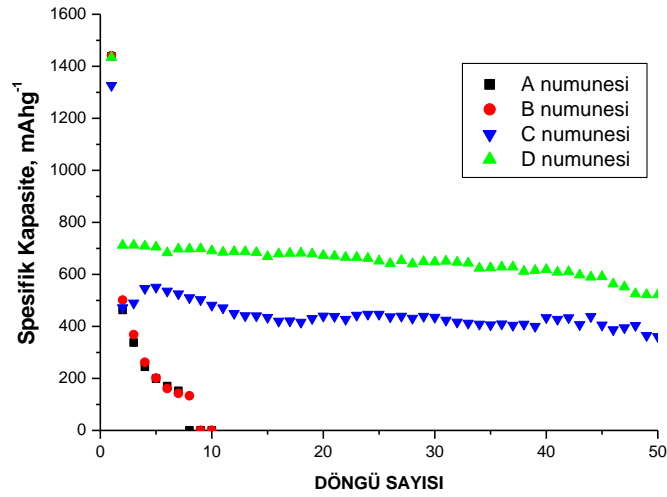


Şekil 3.235. 2,0-0,1 V potansiyel aralığında $0,05 \text{ mVs}^{-1}$ tarama hızında C numunesi için dönüşümlü voltamogram eğrileri.

İlk reaksiyonda SnO_2 ve Li iyonu arasında tersinmez bir reaksiyon gerçekleşmektedir. Çünkü, Li^+ yapıdan ayrılırken Li-O bağı kırılmadığı için Li_2O fazının çok kararlı bir yapıda olduğu düşünülmektedir. İkinci reaksiyon Li iyonunun Sn tabakaları içine ilavesi ve ekstraksiyonu sırasında gerçekleşen tersinir reaksiyondur. Lityum iyonunun kalay içerisine sürekli ilavesi ile $\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$ fazı oluşmaktadır [212]. Şekil 3.1.6'da görülen 1,1-1,2 V aralığındaki redüksiyon piki sadece ilkdeşarj döngüsünde meydana gelen Li_2O matriksi içinde Sn metalinin oluşumunu ifade etmektedir (1. reaksiyon). 0,56 V'taki keskin pik Li iyonunun ÇDKNT içeren kalay tabakası içine interkalasyonunu göstermektedir. Yaklaşık 0,7 V da görülen oksidasyon piki ise Li iyonunun oluşan alaşımdan ayrılmasını ifade etmektedir. İleriki döngüler daha keskin ve tamamıyla benzer redüksiyon ve oksidasyon piklerini meydana getirmektedir. Bulunan sonuçlar, literatürde verilen Li-Sn alaşımlama ve dealaşımlama reaksiyonlarının 1,0 V altında oluşacağı [210] bilgileri ile uyum göstermektedir. Dolayısıyla, bu piklerin

tersinir Li_xSn alaşımlarının oluşumu ile ilgili olduğu ($0 \leq x \leq 4,4$) (2. reaksiyon) anlaşılmaktadır.

Katkısız SnO_2 numuneleri (A, B ve C numuneleri) ile SnO_2 -ÇDKNT kompozit (D numunesi) elektrotlarının şarj kapasite koruması Şekil 3.236'da karşılaştırılmıştır. A ve B numunelerinin kapasitesi 5. döngüden sonra 200 mAhg^{-1} in altına düşmüş ve 10 döngüden sonra 50 mAhg^{-1} dan da az hale gelmiştir.



Şekil 3.236. 50 mAğ^{-1} sabit akımda A, B, C ve D numunesinden elde edilen SnO_2 anotlarının elektrokimyasal deşarj performansı.

A numunesinden elde edilen katkısız SnO_2 anot için kapasite koruması B numunesinden üretilen katkısız SnO_2 anot materyalinden daha iyi olmakla beraber her iki anodun da pil ömrü yaklaşık aynıdır. Klorür iyonları giderilen ve çok ince tanelere sahip C numunesinde ise tam aksine ilk deşarjdan sonra kapasite kaybı çok az görülmüştür. Tablo 3.21'de C ve D numuneleri karşılaştırıldığında, Şekil 3.236'da da görüldüğü gibi, C numunesinin ilk ve son deşarj kapasitesi daha düşüktür. C numunesinin özellikle tersinmez kapasitesinin çok yüksek olduğu görülmektedir.

Sonuç olarak, SnO_2 -ÇDKNT kompozit elektrotun kapasitesi 50 şarj-deşarj döngüsünden sonra bile yaklaşık 520 mAhg^{-1} civarında bulunmuştur. Bu kapasite tersinir kapasiteye bakıldığında yaklaşık %72 kapasite koruması sağlamaktadır. Şekil 3.236'daki sonuca göre SnO_2 -ÇDKNT kompozitinde kapasite kaybı

görülmemektedir ve kapasite kaybı Sn kümelerini birleştiren ve tamponlayıcı dolgu maddesi olarak kullanılan fonksiyonelleştirilmiş ÇDKNT ile önlenmiştir [213]. Ayrıca, SnO₂-ÇDKNT kompozitin kapasite koruması birçok ticari grafit elektrottan üstün özellikler göstermektedir [212].

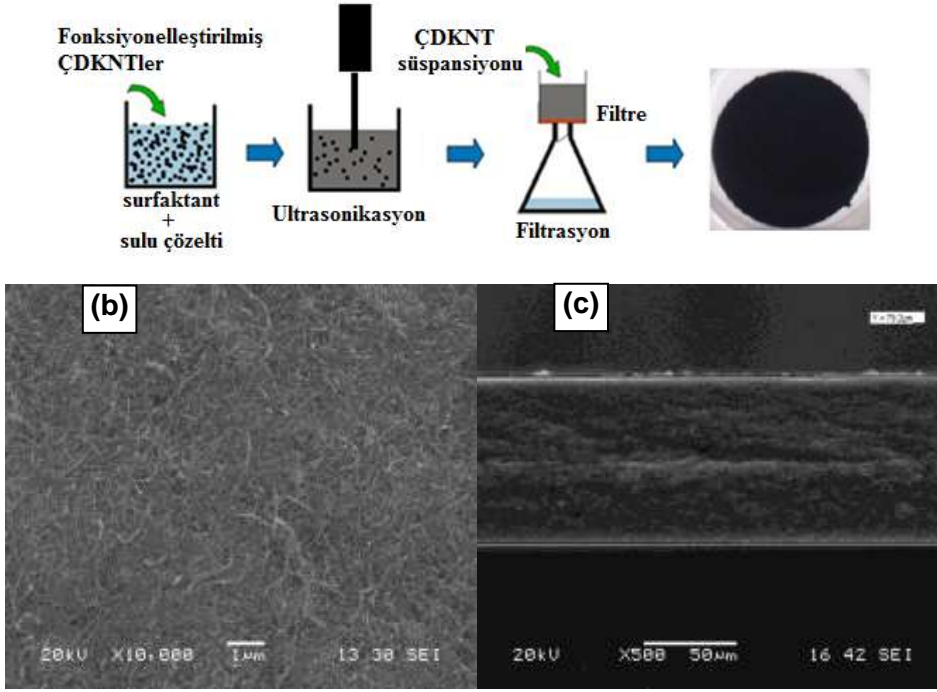
Tablo 3.21. SnO₂ anot numunelerinin pil deşarj kapasitelerinin karşılaştırılması.

Anot numunesi	İlk deşarj kapasitesi	İkinci deşarj kapasitesi	Son deşarj kapasitesi (50 döngü)
A numunesi	1438 mAh g ⁻¹	462 mAh g ⁻¹	-
B numunesi	1440 mAh g ⁻¹	500 mAh g ⁻¹	-
C numunesi	1326 mAh g ⁻¹	711 mAh g ⁻¹	521 mAh g ⁻¹
D numunesi	1434 mAh g ⁻¹	472 mAh g ⁻¹	360 mAh g ⁻¹

3.10.7. SnO₂/ÇDKNT Nanokompozit Film Anotlarının Deneysel Sonuçları

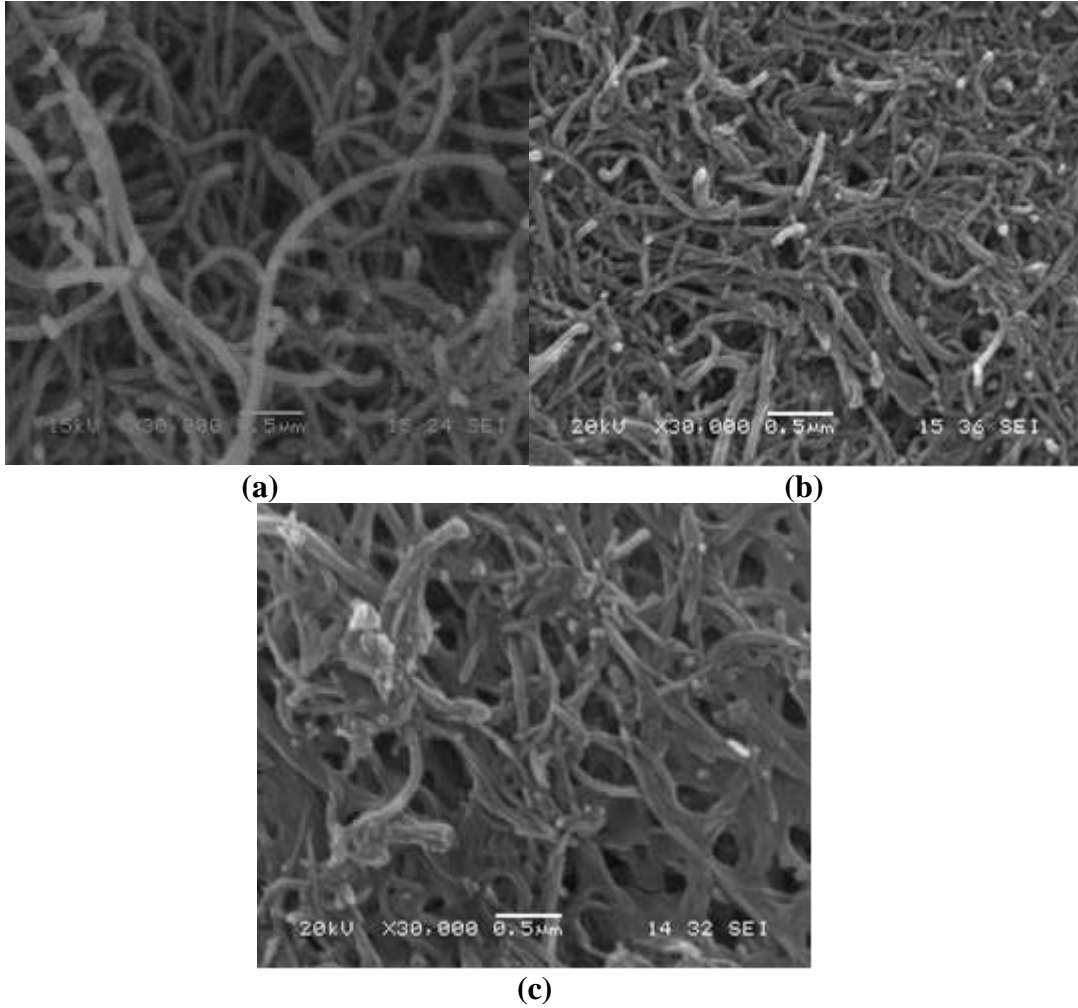
ÇDKNT kağıt altlıkların üretimi için fonksiyonelleştirilmiş ÇDKNTler kullanılmıştır. KNTlerin oksidasyonu için HNO₃ ve H₂SO₄/H₂O₂ karışımı gibi asidik ya da NH₄OH/H₂O₂ gibi bazik reaktifler kullanılabilir [206]. Bu çalışmada yüzeylerde hata oluşturmak için HNO₃(65%):H₂SO₄(98%) (1:3 v/v) [207] asidik karışımı ÇDKNTleri fonksiyonelleştirmek için kullanılmıştır.

Şekil 3.237(a) ÇDKNT kağıt altlıkların üretim yöntemini ve ÇDKNT kağıtların son görüntüsünü şematik göstermektedir. Bu üretim yöntemi ile esnek, düzenli, pürüzsüz ve çatlak oluşturmayan diskler elde edilmiştir [214]. ÇDKNT kağıt yüzeyi ve kesitinin SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 3.2.1b ve c'de verilmiştir. SEM görüntülerinden görüldüğü gibi ÇDKNT kağıt yüzeyi 3 boyutlu ağ yapısı göstermektedir [211]. SnO₂/ÇDKNT kompozit filminin kesitinden alınan SEM mikrografı ÇDKNT altlığın kalınlığını ölçmek için kullanılmış ve yaklaşık 80 µm olarak bulunmuştur.



Şekil 3.237. (a) ÇDKNT kağıt altlıkların üretim yönteminin şematik gösterimi, (b) ÇDKNT kağıt yüzeyinin SEM görüntüsü (c) ÇDKNT kağıdın SEM kesit görüntüsü.

Klorür iyonu uzaklaştırılan sollar ile kaplanan SnO_2 /ÇDKNT kompozit filmlerin SEM görüntüleri Şekil 3.238b ve c'de verilmektedir. Şekil 3.2.2a kaplama yapılmamış ÇDKNT kağıt altlığı, Şekil 3.238b ve c 5K ve 10K numunelerinin SEM görüntüleridir. SnO_2 solü ile kaplanan ve kaplanmayan ÇDKNT kağıt altlıkları aynı büyütmede alınan SEM görüntülerinden kıyasladığımızda ÇDKNT kağıt ile beş kat kaplanan numune arasında ciddi bir ayrım görülmemektedir. 5K numunesinin çok ince SnO_2 tabakası ile kaplandığı ve aglomerasyonun oluşmadığı açıkça gözlenmiştir. Ayrıca, bu yapının Li-iyon pil anotlarının üretimi için hedeflenen homojen dağılıma sahip porlar ile mezoporöz bir doğaya sahip olduğu görülmüştür [215]. Literatürdeki çalışmalarda ÇDKNTlerin oluşturduğu 3D ağ yapısının deşarj-şarj dönüşümü sırasında dağılmaya sebep olmadan iyi elektriksel iletim ile büyük gerilmenin önüne geçebildiği belirtilmiştir [216].

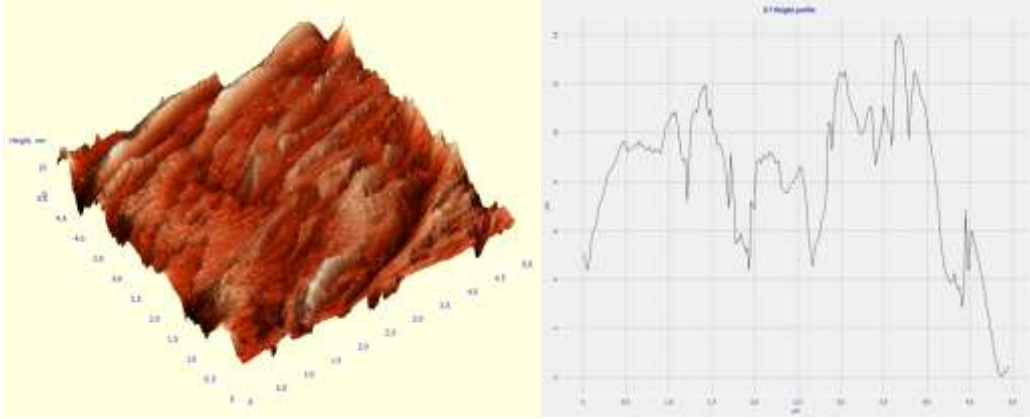


Şekil 3.238. (a) ÇDKNT kağıt ve (b) 5K, (c) 10K numunelerinin aynı büyütmedeki SEM görüntüleri.

5K ile 10K numuneleri kıyaslandığında 10K numunesi aglomerasyon ve kabalaşmış SnO_2 tabakası göstermiştir. Özellikle kaplama sayısının artması ile yüzeydeki SnO_2 miktarının artması sebebiyle daha yoğun bir serbest elektrot yapısı elde edilmiştir.

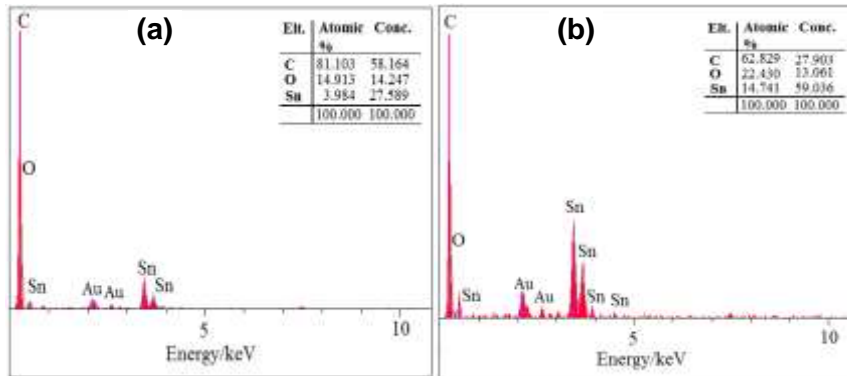
SEM görüntülerinden görülebildiği gibi SnO_2 partikülleri sadece yüzeyde oluşmaz aynı zamanda film yüzeyinin altındaki ÇDKNTlerin üzerinde de çekirdeklenir ve büyüme gösterir. Bu durum beklenen bir sonuçtur çünkü SnO_2 partikülleri ÇDKNTlerin yüzeyine çökmeye meyillidir. Çekirdeklenme heterojen çekirdeklenme ile desteklenmekte olup [207] ÇDKNTlerin yüzeyinde $\text{HNO}_3(65\%):\text{H}_2\text{SO}_4(98\%)$ (1:3 v/v) asit karışımı [206] ile sağlanan fonksiyonelleştirme ile oluşturulan kusurlar ile desteklenmektedir.

ÇDKNT kağıt üzerine beş kat kaplanan SnO₂ nanokompozit filminin yüzey morfolojisi ve pürüzlülüğü AFM ile analiz edilmiştir. Şekil 3.239’da 3 boyutlu görüntüsü ve bölgesel yüzey analizi verilen AFM görüntüsünde kaplanan film tabakasının ortalama 10 nm kalınlığa sahip olduğu ve SEM ile uyumlu sonuç verdiği görülmektedir.



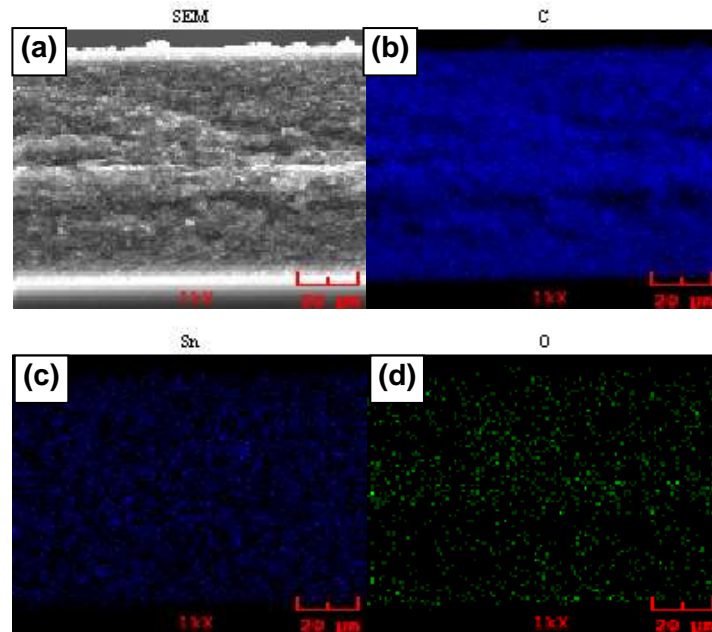
Şekil 3.239. SnO₂/ÇDKNT nanokompozit filminin (5K) AFM görüntüsü ve yüzey analizi.

Kompozit filmlerin EDS analizleri Şekil 3.240’da verilmektedir ve elementel Sn, O ve C atomik yüzdesini göstermektedir. EDS analizinden KNT yüzeylerine deposit olan ve nüfuz eden SnO₂ oluşumu da tartışılabilir. SEM gözlemlerine ve EDS analizlerine göre, SnO₂ partikülleri ve ÇDKNT içeren filmlerin hibrit nanokompozit oluşturduğu sonucuna varılabilir. EDS analizi 5K ve 10K numunelerinin SnO₂ içeriğini karşılaştırmak için kullanıldığında, SEM sonuçlarıyla uyumlu bir şekilde 10K numunesindeki SnO₂ bileşiminin, kaplama sayısının artışı ile arttığı görülmektedir. Ayrıca, EDS analizlerinde klorür anyonu gözlenmemiştir [207].



Şekil 3.240. SnO₂/ÇDKNT kompozit filmlerinin EDS analizi (a) 5K, (b) 10K.

EDS sonuçlarında Sn ve O elementlerinin varlığı görünmesine rağmen SEM görüntülerindeki tabakalardan SnO₂ türlerinin ayırt edilmesi güçtür. SnO₂ türlerinin ÇDKNT kağıt üzerindeki dağılımını daha iyi anlamak ve uygun kaplama sayısını belirlemek amacıyla EDS ile elementel haritalama yapılmıştır [208]. Şekil 3.241, 5K numunesinin kesitinden alınan SEM görüntüsünü (Şekil 3.241a) C (Şekil 3.241b), Sn (Şekil 3.241c) ve O (Şekil 3.241d) haritalarıyla beraber göstermektedir. Sonuçlar incelendiğinde Sn, O ve C dağılımının düzenli ve homojen olduğu fakat Sn/O ve C arasındaki sinyal yoğunluğunun farklılığı açık bir şekilde görülmektedir. C miktarının Sn ve O miktarına göre oldukça fazla olduğu ve ayrıca altlığın sol ile tamamen kaplandığı görülmektedir.



Şekil 3.241. 5K numunesinin kesit görüntüsünden alınan elementel haritalama (a)SnO₂/ÇDKNT kompozit filminin kesitinden alınan SEM görüntüsü ve (b) C, (c) O, (d) Sn element haritaları.

Şekil 3.242'de aynı şekilde 10K numunesi için SEM kesit görüntüsünü (Şekil 3.2.6a) ve C (Şekil 3.242 b), Sn (Şekil 3.242c) ve O (Şekil 3.242c) elementel haritalarını göstermektedir. Şekil 3.242c'de 10 kat kaplama ile yüzeydeki Sn konsantrasyonunun artmasıyla homojenlik bozulmaya başlamıştır. Kaplama sayısının artmasıyla elektrot yüzeyinde SnO₂ konsantrasyonu da artmaktadır.

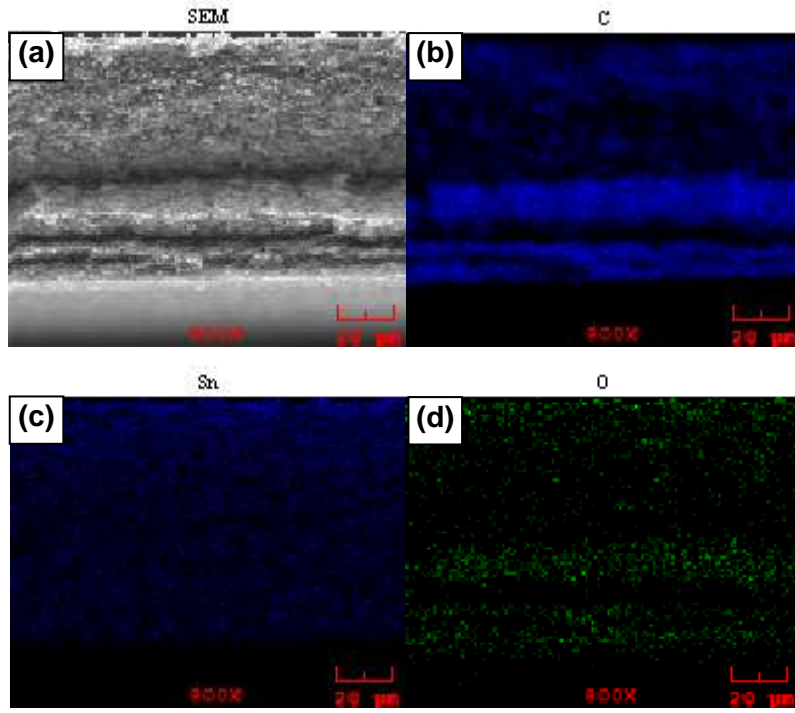
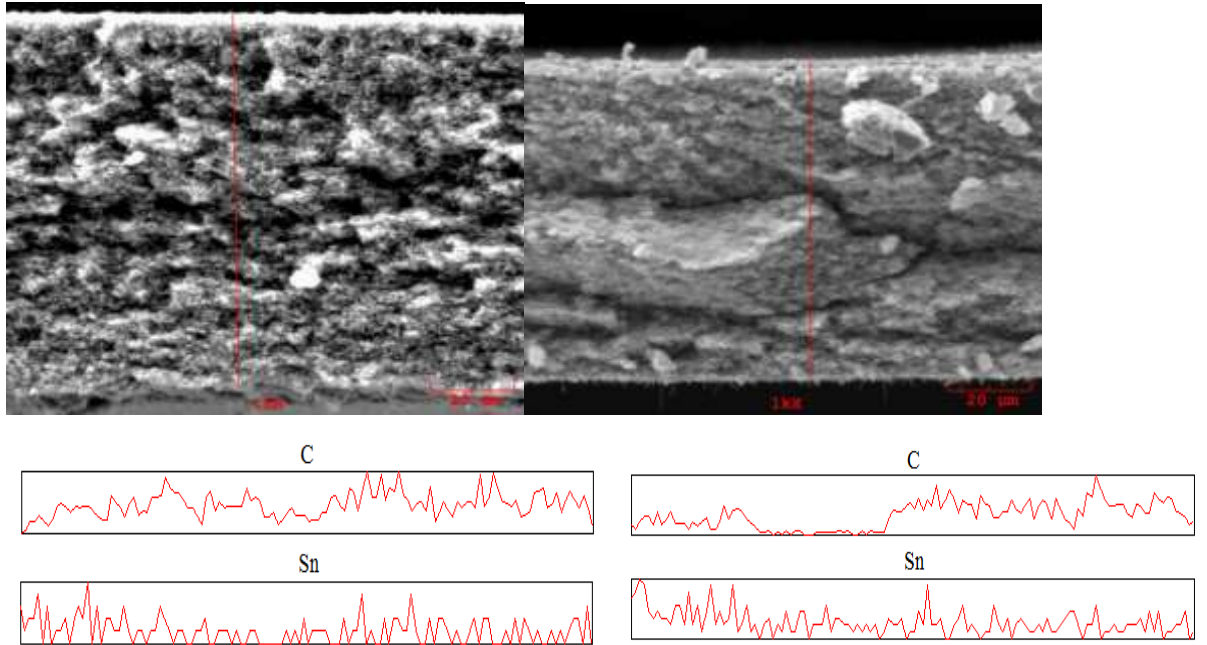


Figure 3.242. 10K numunesinin kesit görüntüsünden alınan elementel haritalama (a)SnO₂/ÇDKNT kompozit filminin kesitinden alınan SEM görüntüsü ve (b) C, (c) O, (d) Sn element haritaları.

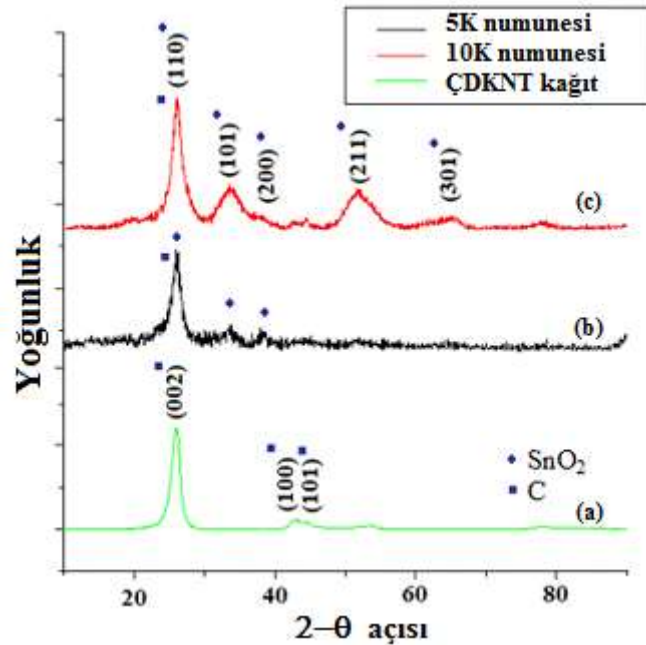


Şekil 3.243. a) 5K ve b) 10K numunlerinin EDS ile alınan çizgisel spektrumları.

Kaplamaların homojenitesini analiz etmek ve haritalama testini doğrulamak için 5K ve 10K numunelerinin kesitlerinden EDS ile çizgisel spektrumlar alınmıştır. Şekil 3.243a ve b'de görüldüğü gibi, elementel haritalama sonuçları ile benzer

sonuçlar elde edilmiştir. 10K numunesi film yüzeyinde düşük C konsantrasyonu ve yüksek Sn konsantrasyonu göstermiştir.

XRD analizi SnO₂/ÇDKNT kompozit filmlerinin kristal yapısını incelemek için gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.244a saf ÇDKNT için difraksiyon piklerini vermektedir. ÇDKNT'lerin ana pikleri (002), (100) ve (101) [210] tamamen literatürle uyumludur. Şekil 3.244b ve c'de 5K ve 10K numuneleri için görülen diğer bütün geniş difraksiyon pikleri kasiterit yapısında SnO₂ düzlemlerine aittir. Her bir durumda en güçlü pik (110) düzlemine aittir. XRD diyagramlarından görüldüğü gibi 5K numunesi için düşük SnO₂ konsantrasyonundan ötürü güçlü yoğunluğa sahip pik görülmemektedir. Şekil 3.244b ve c için yaklaşık $2\theta = 26,5^\circ$ de görülen difraksiyon piki hem SnO₂ (JCPDS, 00-041-1445) hem de karbona (JCPDS, 00-026-1080) ait aittir [218]. KNT kağıda ait pik en güçlü (110) difraksiyon piki ile örtüştüğü için gözlenmemektedir. Diğer zayıf karbon pikleri ise $2\theta = 42,86^\circ$ ve $44,48^\circ$ de görülmektedir.



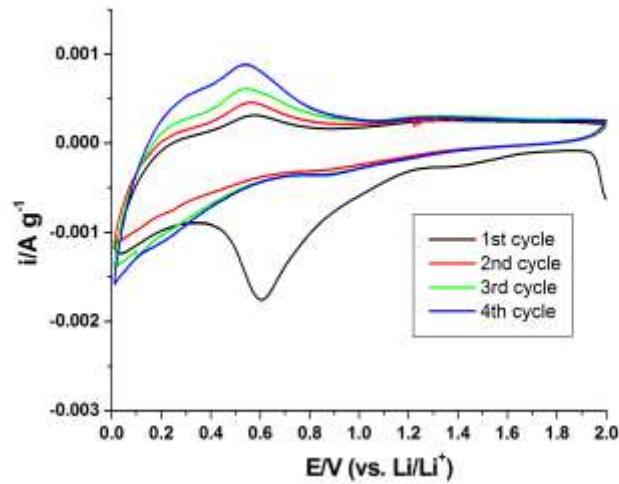
Şekil 3.244. SnO₂/ÇDKNT kompozit filmlerinin XRD analizleri, (a) saf ÇDKNT kağıt, (b) 5K, (c) 10K.

Debye-Scherrer formülü ile XRD datalarından yararlanarak SnO₂ kaplamalarının tane boyutu belirlenmiştir. 5K numunesi için SnO₂ konsantrasyonu düşük olduğundan tekrarlanabilir veri ile tane boyutu hesaplanamamıştır. 10K numunesinde SnO₂ partiküllerinin tane boyutu yaklaşık olarak 17 nm olarak

hesaplanmıştır. 5K numunesinde tane boyutunun daha ince olduğu diğer analizlerden deneyimlenmiştir.

XRD sonuçları, EDS sonuçları ile uyumlu film bileşimlerini ortaya koymuştur. ÇDKNTler Li-iyon pillerde elektrot dağılımını önlemek amacıyla tampon tabakası gibi davranacağından iki fazlı hibrit nanokompozit yapının elektrot uygulamaları için faydalı olduğu umulmaktadır. SnO₂ anot materyalleri için KNTlerin bu özelliğinden yaralanan birçok çalışma mevcuttur [219].

Dönüşümlü voltametri (CV) ölçümleri SnO₂/ÇDKNT nanokompozit film elektrotunun şarj-deşarj prosesi sırasında elektrokimyasal özelliklerini incelemek için gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.235’de görüldüğü gibi 2,0–0,01 V aralığında Li/Li⁺ elektrotuna karşı 0,1 mV s⁻¹ tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramlarda lityumun SnO₂ ve ÇDKNT ile alaşımlama-dealaşımlama prosesleri incelenmiştir.

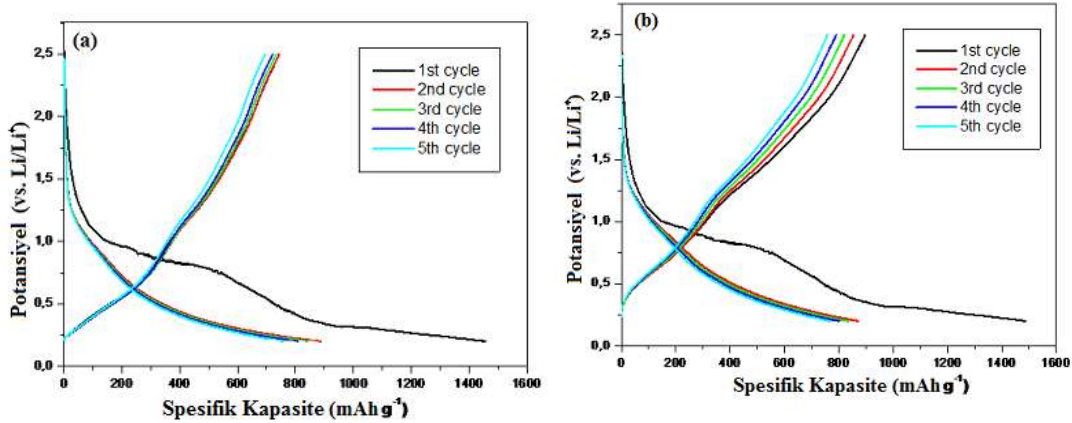


Şekil 3.245. 2,0-0,01 V potansiyel aralığında 5 döngü için 5K elektrotundan alınan dönüşümlü voltamogram eğrileri, tarama hızı 0,1 mVs⁻¹.

CV eğrilerine bakıldığında, ilkdeşarjda meydana gelen SnO₂'nin elementel kalaya indirgenmesinden kaynaklanan tersinmez reaksiyona ait redüksiyon piki 1,2-1,5 V aralığında görülmektedir. Diğer CV eğrileri daha sonra gerçekleşen Li un Sn ile alaşımlama-dealaşımlama tersinir reaksiyonundan kaynaklanan piklerdir [212]. Negatife doğru giden 0,6 V'ta görülen pik Li iyonunun kalay ve grafitik tabaka içine interkalasyonuna atfedilebilir. İleriki döngülerde çok keskin ve

oldukça benzer redüksiyon pikleri ile oksidasyon piki yaklaşık 0,5 V altında görülmektedir. Li-Sn alaşımlama-dealaşımlama reaksiyonları 1,0 V altında meydana gelmektedir [210]. Bu pikler tersinir Li_xSn alaşımlarının oluşumu ile uyumludur ($0 \leq x \leq 4,4$) [211].

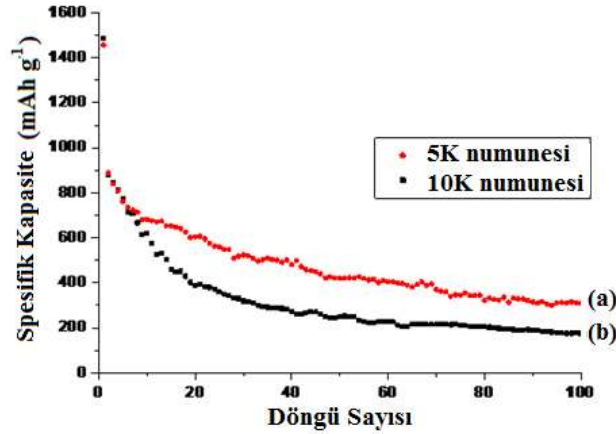
Şekil 3.246, 5K ve 10K $\text{SnO}_2/\text{ÇDKNT}$ kompozit film anotlarının 50 mA g^{-1} ($0,1 \text{ C}$) sabit deşarj akımında 0,2 ve 2,5 V aralığında Li^+/Li elektrota karşı galvanostatik şarj-deşarj eğrilerini göstermektedir. Şekil 3.246a ve b de görüldüğü gibi 5K ve 10K anotları ilk deşarj proseslerinde geniş tersinmez kapasite göstermiştir. 5K ve 10K için tersinmez kapasiteler sırasıyla 568 ve 608 mAhg^{-1} 'dir. 5K elektrotu 10K elektrotundan daha düşük tersinmez kapasite göstermiştir. Geniş tersinmez kapasite elektrolit çözeltisinin bozunması ve katı elektrolit arayüzeyi tabakasının oluşmasına dayandırılabilir [216].



Şekil 3.246. $\text{SnO}_2/\text{ÇDKNT}$ kompozit filmlerinin anodik performansları: 5 döngü için 0,2 ve 2,5 V aralığındaki galvanostatik voltaj profilleri (a) 5K, (b) 10K.

İlk döngüde spesifik kapasiteler 5K ve 10K için sırasıyla 1456 ve 1488 mAh g^{-1} olarak bulunmuştur. Bu değerler nano boyutlu SnO_2 materyallerinin teorik spesifik kapasitelerine yakın değerlerdir. İkinci döngüde yaklaşık 888 mAh g^{-1} ve 880 mAh g^{-1} görülen film kapasiteleri $\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$ kompozisyonu oluştuğunda görülen kalayın teorik değeri için üstün bir değerdir. Bu şekilde kapasite artışı boşluklu tübüler yapının yüksek spesifik yüzey alanlarından ve ticari ya da nanokristal tozlardan daha küçük çapa sahip KNT esaslı kağıtların ince tüp duvarlarının içerisinden daha kısa Li^+ difüzyon uzunluğundan kaynaklanmaktadır [217].

5K ve 10K anotları için deşarj kapasite korumaları Şekil 3.247’de karşılaştırıldığında, 100 döngüden sonra 5K anodu için kapasite koruması 10Kdan daha fazladır. 5K ve 10K elektrotlarının her ikisi için de özellikle 70. döngüden sonra kapasiteleri stabil hale gelmiş, dolayısıyla kapasite kaybı görülmemiştir. Kapasite kaybı SnO₂ gruplarıyla içten bağlanan fonksiyonelleştirilmiş ÇDKNTlerin tamponlayıcı özelliğinden ötürü engellenmektedir [213].



Şekil 3.247. (a) 5K, (b) 10K SnO₂/ÇDKNT kompozit film anotlarının 50 mA g⁻¹ akım hızında döngü sayısı-spesifik kapasite eğrisi.

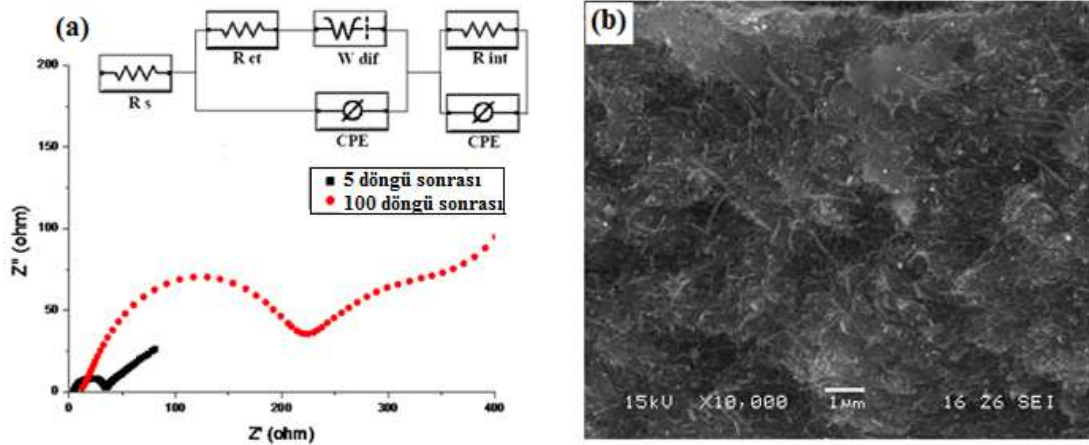
Tablo 3.22’de görüldüğü gibi, 100 deşarj döngüsünün ardından 5K anodu için kapasite yaklaşık 310 mAh g⁻¹ olurken 10K için 175 mAh g⁻¹ şeklinde verilmiştir. 10K elektrotu için ilk deşarj kapasitesi daha yüksektir, fakat kapasitesi SnO₂ tabakasının dağılmasından dolayı şiddetli bir şekilde düşüş göstermiştir. Sonuç olarak, 5K elektrotu Li-iyon pilleri için anot materyali olarak daha iyi sonuçlar vermiştir. SnO₂/ÇDKNT kompozit film anotları diğer birçok ticari grafit elektrotta göre üstün kapasite koruması sağlamıştır [212].

Tablo 3.22. SnO₂/ÇDKNT nanokompozit film anotlarının pil deşarj kapasitelerinin karşılaştırılması.

Anot numunesi	İlk deşarj kapasitesi	İkinci deşarj kapasitesi	Son deşarj kapasitesi (100 döngü sonra)
5K	1456 mAh g ⁻¹	888 mAh g ⁻¹	310 mAh g ⁻¹
10K	1488 mAh g ⁻¹	880 mAh g ⁻¹	175 mAh g ⁻¹

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri Gamry Instrument Version 5.67 Potentiostats kullanılarak 10 mV şiddette AC voltajı uygulayarak 0,01 Hz - 1000 kHz frekans aralığında 5K elektrotunun elektronik iletkenliğini

doğrulamak amacıyla alınmıştır. Şekil 3.248, 5 ve 100 döngü ardından alınan 5K anoduna ait Nyquist eğrisini göstermektedir. İmpedans spektrumunu analiz etmek için kurulan eşdeğer devre modeli Şekil 3.248a'da gösterilmektedir. Bütün ölçümler oda sıcaklığında alınmıştır. Kararlı SEI oluşumu ve elektrolitin elektrot materyali içinden perkolasyonunu başarmak için impedans ölçümleri 5 ve 100 döngünün ardından yapılmıştır.



Şekil 3.248. a) SnO₂/ÇDKNT kompozit film anotlarının 5 ve 100 şarj-deşarj döngüsü sonrasında alınan Nyquist eğrileri ve eşdeğer devre modeli, b) SnO₂/ÇDKNT kompozit filminin 100 döngü sonunda alınan SEM görüntüsü.

Literatüre göre, yüksek frekanstaki yarıdaire SEI filmi yüzünden oluşan bağlantı direnci; orta frekanstaki yarıdaire ise elektrolit ve elektrot materyali arasındaki arayüzeyde yük transfer direnci ile ilgilidir [213].

Oksidasyona uğramış ÇDKNTler tarafından oluşan 3D ağ yapısı aktif maddelerin bağlantı alanını arttırmış ve etkili bir şekilde yük direncini azaltmıştır [220]. Tablo 3.22, SnO₂/ÇDKNT anodunun yarıdairesel eğri çapı ile uyumlu hale getirildikten sonraki eşdeğer devre parametrelerini göstermektedir. Şekil 3.248'de 5K elektrotu 5 döngüden ($R_{ct} = 31,14 \Omega$) sonra 100 döngüden sonrakine göre daha düşük yük transfer direnci göstermektedir. 5K için başlangıçtaki elektronik iletkenliğin düşük olması ÇDKNTlerin ve kalay partiküllerinin ÇDKNTlerin yüzeyine iyi dağılmasının etkisiyle sağlanmıştır. ÇDKNTler ilk döngülerde kalay partiküllerinin aglomerasyonunu engellemiştir. Oysaki, 100 döngüden sonra elektronik iletkenlik Şekil 3.2.12b'de görülen SEM görüntüsündeki aglomera olan

partiküllerin oluşumu ve gibi ÇDKNT yüzeyindeki kalay partiküllerinin partikül içi temas alanının düşmesi sebebiyle azalmıştır [215].

Deneysel bulgularla desteklenen iki fazlı matris ÇDKNT nanokompozitlerin üretimi basit metotlardan biri olan sol-jel yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Sn, SnO₂, Zn, ZnO, Ti gibi iyi bilinen metal ve oksitler Li-iyon pil anot materyallerinde yüksek deşarj kapasitesine sahiptir. Fakat, Li ile şarj-deşarj sırasındaki %300 gibi çok geniş hacim artışı yüksek kapasiteli anot materyallerinin kullanımını engellemektedir. Bazı inaktif ve tampon malzemeleri ile anotların mekanik parçalanmasının önüne geçilebileceği düşünülmektedir.

3.11. Pulse Elektrolitik Kaplama ve Plazma Oksidasyon Yöntemiyle Üretilmiş Sn/CNT ve Sn/SnO₂/CNT Elektrotlar

Pulse akım sabit olmayan ve akımın kesikli olarak kullanıldığı akım dalgaları olup, iki ayrı kategoride ifade edilmektedir. Tüm akımın bir yönde olduğu unipolar dalga şekli ile anodik ve katodik darbelerin karışık olduğu bipolar dalga şekillerinde olabilmektedir. D.C akımda sadece bir parametre değişkenlik gösterirken, pulse kaplamada üç farklı parametre değişkenlik gösterir. Birbirinden bağımsız olan bu parametreler: pik akım yoğunluğu (J_p), pulse on- (T_{on}) ve pulse off- (T_{off}) zamanı [221] .

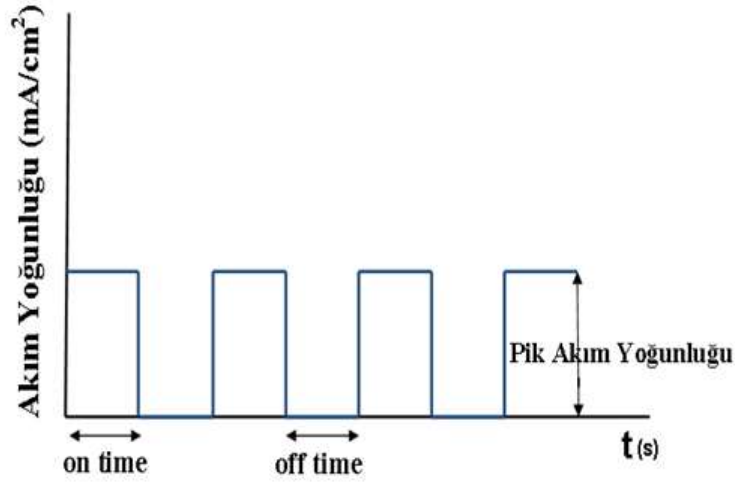
Pulse parametrelerinin ayrıntılı şematik izahı Şekil 3.249'de gösterilmiştir. T_{on} ve T_{off} kaplama akımının geçmesi veya kesilmesi esnasındaki zaman olarak tanımlanabilir. J_p , T_{on} esnasındaki pik akım yoğunluğunu veya maksimum akım yoğunluğunu ve J_m ortalama akım yoğunluğunu göstermektedir [222].

Bu üç parametreden hareketle çıkarılan diğer pulse özellikleri de şöyledir:

Pulse frekansı (f): $f = 1/(T_{on} + T_{off})$

İş çevrimi (Q): $Q = T_{on} / (T_{on} + T_{off})$

Ortalama akım yoğunluğu (J_m): $J_m = J_p \cdot Q$



Şekil 3.249 Pulse parametrelerini gösteren pulse kaplamanın şematik görüntüsü.

Alternatif akımın kullanıldığı Pulse elektrolitik kaplamanın doğru akımın kullanıldığı DC elektrolitik kaplamaya göre birçok avantajı vardır. Pulse elektrolitik kaplamada pulse parametreleri değiştirilerek arzu edilen indirgeme hızı, porozite, mikroyapı ve bileşim elde edilebilir. Ayrıca pulse kaplama banyosunun ihtiyaç duyduğu katkı malzemeleri yaklaşık olarak %50-60 daha azdır. Kaplama banyosunda, yüksek akım yoğunluğunun olduğu bölgelerde, düşük akım yoğunluğu olan bölgelere göre tüketilen iyonların miktarı daha fazla olur. Pulse elektrolitik kaplamada t_{off} esnasında, kaplama banyosunda yüksek konsantrasyonlu bölgedeki iyonlar, iyonların konsantrasyonunun azaldığı alanlara doğru göç etmeye başlarlar. Pulse t_{on} durumuna geçtiği zaman elektrot yüzeyindeki iyon konsantrasyonu dağılımı doğal olarak daha homojen hale gelmiş olacağından, kaplama parçalarının üzerinde oluşacak olan birikim de daha homojen olarak gerçekleşebilecek, düşük metal iyonu konsantrasyonundan (fakir katman) dolayı ikincil (hidrojen redüksiyonu gibi) reaksiyonların oluşumu da azalacak ve redüksiyon verimliliği de artacaktır [223, 224].

Pulse elektrolitik kaplamada kristalleşme olayı ya yeni kristallerin oluşumu ile yada eski kristallerin üzerine çekirdeklenme ile kristal latisi içersine adiyonların veya adatomların girmesiyle meydana gelir. Yeni kristallerin oluşumu ve eski kristallerin üzerine kristallenme olayı birkaç faktöre bağlıdır. Bu faktörler:

a)Yüksek adatomların popülasyonu

- b)Yüksek aşırı potansiyel
- c)Düşük yüzey difüzyon hızı

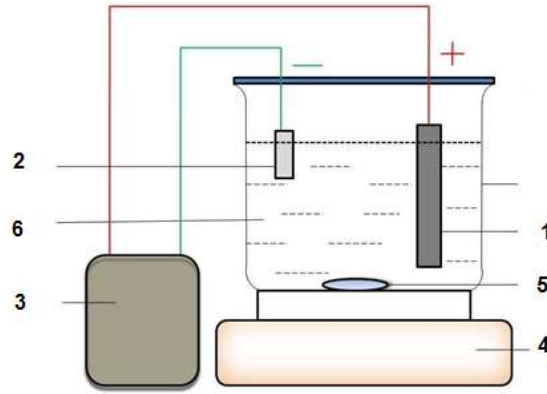
Yukarıdaki a ve b maddesindeki şartlar yüksek pik akım yoğunluğunda sağlanabilir. Pulse elektrolitik kaplamada, yüksek pik akım yoğunluğu ile t_{on} esnasında çekirdeklenme hızını ve adatomların miktarlarını arttırarak a ve b maddesindeki şartlar sağlanabilir. Aynı ortalama akım yoğunluğu (J_m) için pulse akımda, metal kaplama hızı DC kaplama ile aynı olacaktır. Düşük iş çevrimi durumunda DC ile aynı ortalama kaplama hızı elde etmek için daha yüksek pik akım yoğunluğuna ihtiyaç vardır. Pulse akımda, iş çevriminin artmasıyla DC'ye yaklaşılabacaktır.

Elektrolitik DC kaplama yöntemi ile üretilen saf kalay anotlarda, lityumun anot içerisine girişi ve çıkışı sırasında gerçekleşen hacim değişimi (% 300), partiküllerin birbirlerinden ayrılmasına ve dağılmasına sebep olmaktadır [225]. Bu nedenle ilk düşünce olarak nano kalay malzemeleri kullanılarak anot üretimi akla gelmiştir. Bu amaç için pulse elektrolitik kaplama yöntemi ile saf kalay kaplamalar üretilmesi denenmiştir. Yapılan çalışmada pulse kaplama ile üretilen saf kalay anotların DC ile üretilen saf kalay anotlara göre daha iyi çevrim performansı gösterdiği görülmüştür [226]. Bunun nedeni pulse elektrolitik kaplama yöntemi ile üretilen elektrotların, DC elektrolitik kaplama yöntemi ile üretilen elektrotlara göre daha nano boyutta olmasından kaynaklanmaktadır. Pulse elektrolitik kaplama yöntemi ile daha küçük boyutta kalay üretilmesine rağmen, üretilen saf kalay anotlarda, lityumun anot içerisine girişi ve çıkışı sırasında gerçekleşen hacim değişiminin önüne geçilememiştir. Bu nedenle araştırmacılar kalayın kapasitesini uzun çevrim ömürleri boyunca koruyabilmek için Sn-Ni [227], Sn-Co [228], Sn-Sb [229], Sn-Cu [230] alaşımlı anotlar üretilmiş, fakat spesifik potansiyelden daha fazla bir potansiyel uygulandığı zaman, kalay alaşımlarda dağılmalar meydana gelmiştir [231]. Araştırmacılar kalay matris ile grafit [232], karbon nano tüp [233] gibi takviye karbon türü malzemelerden aktif kompozit anot üretimine yönelmiştir. Çok duvarlı karbon nanotüpler (ÇDKNT) bir ağ biçimindedir. Bu ağ yapıya sahip ÇDKNT'lerin kalay matrisin içine homojen girmesi sayesinde, kaplamanın elektriksel iletkenliği artmakta ve şarj direnci düşmektedir. Literatürde pulse elektrolitik kaplama yöntemi ile kalay

matris içersine çok duvarlı karbon nanotüp (ÇDKNT) ilave edilerek Sn/ÇDKNT kompozit üretimi hakkında herhangi bir araştırma söz konusu değildir. Bu çalışmada Sn/ÇDKNT kompozit malzemelerin elektrokimyasal özellikleri üzerine ÇDKNT konsantrasyonunun ve akım yoğunluğun etkisi incelenmiştir. Elektrolitik pulse kaplama yöntemi ile kalay esaslı karbon nanotüp takviyeli kompozit anot malzemeleri üretmedeki ana hedef şarj depolama kapasitesini daha da arttırmak, özellikle yüksek kapasiteye ve düşük maliyete sahip elektrot malzemeleri üretmektir. Üretilen kompozit malzemeler daha sonra RF şıçratma yöntemi ile okside edilmiş ve kalayca zengin Sn/SnO₂/ÇDKNT kompozit malzemeler üretilmiştir.

3.5.1 Deneysel Çalışmalar

Nano ÇDKNT takviyeli kalay matrisli kompozitlerin üretilmesi konusunda literatürde çok değişik banyo bileşimleri ve şartları ile çalışıldığı görülmektedir. Literatürdeki kalay kaplama çalışmalardan yararlanılarak ve daha önceki çalışmalardan istifade edilerek belirlenen bileşimlerde hazırlanan banyo çözeltilerine, uygun konsantrasyonda ÇDKNT ilave edilerek kompozit kaplamalar elde edilmiştir. Kullanılan ÇDKNT'lerin çapı 60 nm boyu 10 mikron civarındadır. ÇDKNT'ler banyoya ilave edilmeden önce fonksiyonelleştirme işlemine tabi tutulmuştur. Elektrolitik kaplama öncesi ise manyetik ve ultrasonik karıştırma işlemi yapılmıştır. Bu işlem CNT'lerin elektrolit içinde karıştırılmasını sağlaması yanında, kaplanacak parçaların alkalın ve asidik çözeltiler kullanılarak temizlenmesi sağlanmış ve akabinde süspanse elektrolit içinde güç kaynağının (redresör) negatif ucuna bağlanmıştır. Kaplama öncesi banyo çözeltilerinin pH'ı, uygun tampon çözeltileri kullanılarak istenilen seviyede tutulmuştur. Kaplama esnasındaki banyo sıcaklığı manyetik ısıtıcı-karıştırıcı vasıtasıyla 25-30 °C değerinde tutulmuştur. Kaplama işlemlerinde kullanılan deney düzeneği Şekil 3.250'de verilmiştir. Kaplama esnasında artı uç ve eksi uç birbirine paralel olacak şekilde tutulmuştur. Artı uç olarak 5x3cm boyutlarına sahip kalay plaka, eksi uç olarak ise 3x2,5cm boyutlarında bakır altlıklar kullanılmıştır. ÇDKNT takviyeli çalışmalarda, ÇDKNT konsantrasyonu ve akım yoğunluğunun etkileri araştırılmıştır.



Şekil 3.250. Kaplama düzeneğinin şematik gösterimi 1 kalay anot, 2 bakır altlık, 3 D.C redresör, 4 ısıtıcı-karıştırıcı, 5 manyetik balık, 6 elektrolit.

Tek boyutlu nano malzemeler olarak da bilinen karbon nano tüpler, tüp duvarları arasındaki güçlü Vander Waals etkileşiminden dolayı yığın formunda daha çok kullanılır. Ham ÇDKNT'ler genellikle metal partikülleri ve amorf karbon gibi empüriteler içerebilir. Bu empüriteler karbon nanotüplerin özelliklerinin tespitinde ciddi bir engel oluşturmaktadır. Karbon nano tüp takviyeli kompozit kaplamaların üretiminde en büyük sorunlardan önemli bir tanesi kompozit matris içersine karbon nanotüplerin homojen olmayan dağılımıdır. Bu nedenle genellikle kompozit kaplamalarda kullanılacak olan karbon nanotüpler kaplama öncesi yüzey işlemlerine maruz bırakılırlar. Yapılan çalışmalarda Ni-ÇDKNT elektrolitik kaplamaların içersine ÇDKNT'lerin dispersiyonunu geliştirmek için nitrik asit ile ÇDKNT'lerin yüzey işlemi gerçekleştirilmiştir. Nitrik asit ile yapılan ön işlem sırasında ÇDKNT'lerin üzerine karboksilik gruplar bağlanması, ÇDKNT'lerin çözelti içersinde daha homojen dağılımlarına yardımcı olmaktadır [234].

Kompozit elektrot üretimi için 0,5 g ÇDKNT, 50 ml nitrik asit-25 ml sülfürik asit karışımı içeren çözeltiye ilave edilerek, 100-120 °C de 1 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra karışım fitrelerde süzülerek destile su ile pH 7 oluncaya kadar yıkandıktan sonra elektrolitin içersine disperse edilmiştir. ÇDKNT takviyeli kompozit kaplama çalışmalarında kullanılan banyo bileşimleri ve işlem parametreleri Tablo 3.23'de verilmiştir.

Tablo 3.23 Kalay/ÇDKNT kompozit kaplamada kullanılan banyo bileşimi ve kaplama parametreleri.

Banyo kodu	A			B		
	A1	A2	A3	B1	B2	B3
Kalay Klorür (g/l)	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5
Potasyum difosfat (g/l)	135	135	135	135	135	135
Gelatin (g/l)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
ÇDKNT konsantrasyonu (g/l)	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>5</u>	5	5	5
Kaplama süresi (saniye)	120	120	120	120	120	120
pH	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
Akım yoğunluğu (mA/cm ²)	20	20	20	<u>10</u>	<u>20</u>	<u>40</u>
Sıcaklık (°C)	25-30	25-30	25-30	25-30	25-30	25-30
İş Çevrimi %	50	50	50	50	50	50
Frekans Mhz	100	100	100	100	100	100

Tablo 3.23' de verilen banyo bileşimleri ÇDKNT ilaveli kompozit kaplama çalışmaları için olup, A genel başlığı altında verilen banyolarda farklı ÇDKNT konsantrasyonları, B genel başlığında ise farklı akım yoğunluklarının etkileri incelenmiştir.

Elde edilen Sn/ÇDKNT kompozit anotlar daha sonra RF plazma yöntemi ile oksidasyon işlemine tabi tutulmuştur. Tablo 3.23 deki şartlarda pulse elektrolitik kaplama yöntemiyle üretilen B1-B2-B3 kodlu kompozit elektrotlara, D.C. destekli plazma oksidasyon işlemi Çok Fonksiyonlu Kaplama Cihazında % 99,999 saflıkta argon ve % 99,999 saflıkta oksijen gazları karışımı kullanılarak yapılmıştır. Çalışmalar % 50 O₂/Ar atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Oksidasyon öncesi sistem önce mekanik, ardından moleküler pompa ile 8×10^{-4} Pa basınca indirilerek vakumlanmıştır. Oksidasyon gücü olarak sırası ile 125 W'lık DC gücü kullanılarak toplam 45 dakika süre ile kaplama işlemleri gerçekleştirilmiştir.

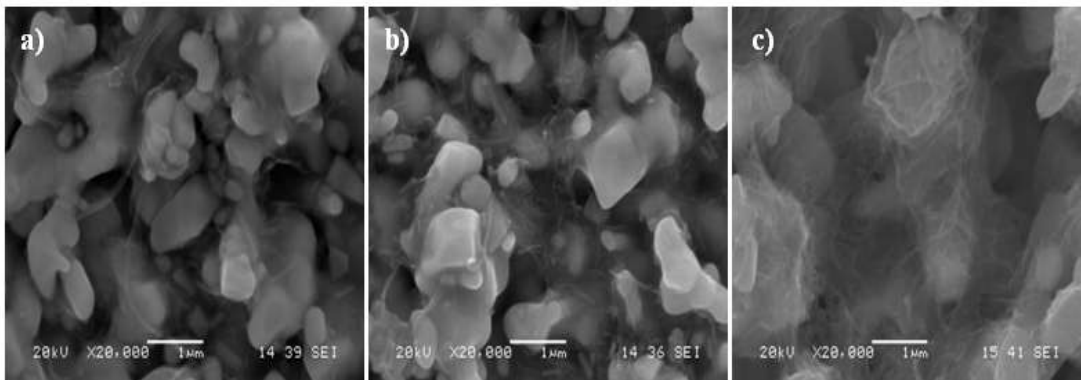
Kaplama sonrası kalay/ÇDKNT kompozit kaplı numunelerin morfolojilerinin belirlenebilmesi için taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. SEM çalışmalarında JEOL marka JSM 6060 LV model analiz cihazı kullanılmış olup, ikincil elektronlar (SEI) kullanılarak mikroyapı görüntüleri analiz edilip fotoğraflanmıştır. Rigaku marka D/MAX/2200/PC model X-ışını cihazı ile pulse

metodu ile üretilen Sn/ÇDKNT kaplamaların ve plazma oksidasyonu ile üretilen Sn/SnO₂/ÇDKNT kompozit kaplı anotların faz analizi yapılmıştır. X-ışınları analizlerine göre Scherrer formülü ile tane boyutu tayini de yapılmıştır.

Argon gazı ile doldurulmuş glove box sisteminde Buton tipi (CR2016) test hücreleri üretilmiştir. Çalışma elektrotu olarak Sn/ÇDKNT ve Sn/SnO₂/ÇDKNT kompozitler kullanılırken karşıt elektrot olarak yüksek saflıkta lityum folyo kullanılmıştır. Separatör olarak polipropilen zar (Cellgard 2400), elektrolit olarak ise LiPF₆ in etilen karbonat ve dimetil karbonat içerisinde çözülmüş 1M'lık çözeltisi kullanılmıştır. Üretilen lityum iyon pil hücreleri elektrokimyasal analiz cihazında (MTI Model BST8-MA) çevrim sayısına bağlı olarak test edilmiştir. Testler 0,02-1,5V ve 0,02-3,0 V aralığında ve sabit akım yoğunluğu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.5.2 Deneysel Sonuçlar

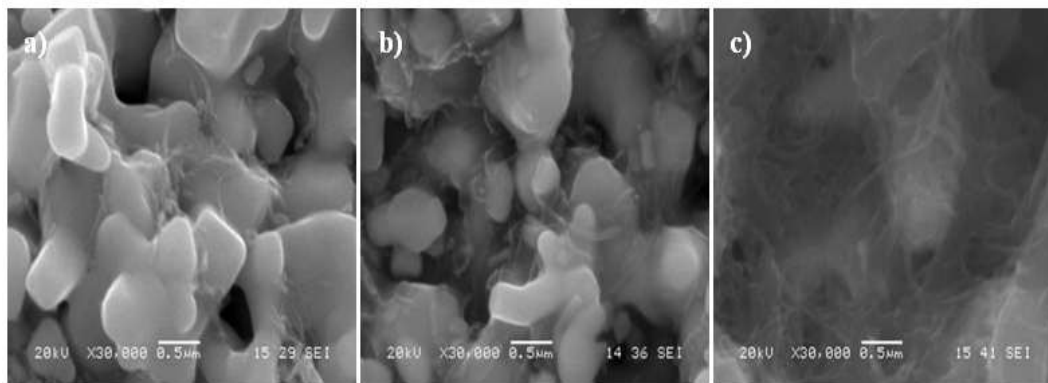
Tablo 3'23 de verilen banyo bileşimlerinden B1, B2, B3 kodlu banyolarda diğer parametreler sabit tutularak, ÇDKNT konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Kalay kaplama banyosuna sırasıyla 1,0, 2,0, 5,0 g/l konsantrasyonunda ÇDKNT ilave edilerek 4 dakika süre ile kalay kompozit kaplamalar elde edilmiş olup, ÇDKNT konsantrasyonunun kaplamanın özellikleri üzerine etkisi SEM çalışması ile incelenmiş, sonuçlar Şekil 3.251'de verilmiştir.



Şekil 3.251. ÇDKNT konsantrasyonunun Sn/ÇDKNT kompozit kaplamaların morfolojisine etkisini gösteren SEM görüntüleri; (a) 1 g/l, b) 2 g/l, c) 5 g/l ÇDKNT).

ÇDKNT konsantrasyonunun incelendiği Sn/KNT kompozit kaplama çalışmalarında, çözeltideki ÇDKNT konsantrasyonunun artmasıyla matris içersine

giren ÇDKNT miktarının arttığı Şekil 3.251'deki SEM görüntülerinden anlaşılmaktadır. ÇDKNT konsantrasyonunun artmasıyla kalay tabakalarının üzerine adsorblanan ÇDKNT miktarı artmıştır. Benzer şekilde X.H. Chen ve arkadaşlarının yaptığı DC kaplama yöntemi ile üretilen Ni/ÇDKNT kompozit kaplama çalışmasında da, ÇDKNT konsantrasyonunun artmasıyla matris içersine giren ÇDKNT miktarının arttığı gözlenmiştir [235]. Kalay tabakalarının üzerine adsorblanan ÇDKNT'ler hem kalay tanelerinin yüzeyine sarılmış hem de üçlü kavşak noktaları ve kalayın tane sınırlarında birikmiştir. SEM görüntülerinden tüplerin yapıda homojen olarak dağıldığını ortaya koymaktadır. Bu da kaplama sırasında yapıya ilave edilen yüzey aktif maddenin etkisinden kaynaklanmaktadır. Bu şeklideki homojen bir kompozit kaplamanın pilin fiziksel özelliklerini iyileştireceği, pilin şarj-deşarjı sırasındaki fiziksel değişimlerden kaynaklanan etkilere karşı daha dayanıklı hale geleceği de açıktır. Bunun sonunda 5 g/l ÇDKNT ilave edildiği şartlarda ÇDKNT'ler kalay tanelerinin etrafını bir ağ şeklinde örerek, daha homojen ve beklenen kompozit morfolojisi elde edilmiştir. Kaplama yapısının daha net olarak görülmesi ve yapılan yorumların uygunluğunun ortaya konması amacıyla daha yüksek büyütmelerde de analiz çalışmaları yapılmış olup, çalışmalardan elde edilen SEM görüntüleri Şekil 3.252'de verilmiştir.

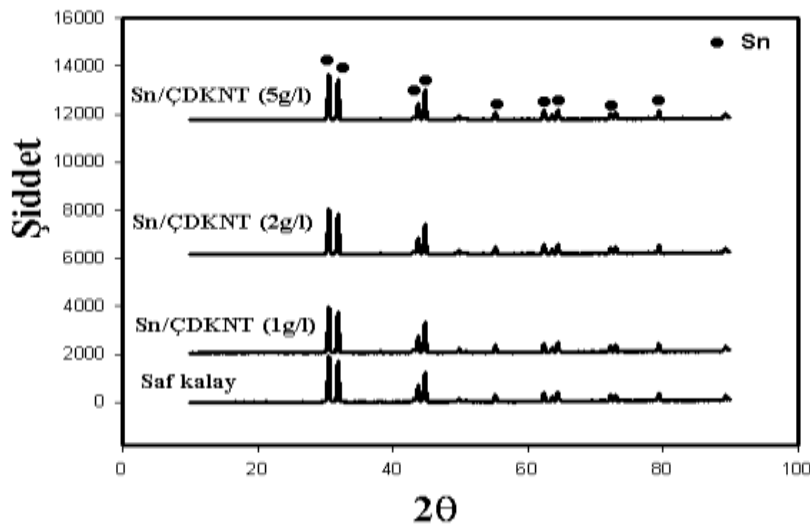


Şekil 3.252. ÇDKNT konsantrasyonunun Sn/ÇDKNT kompozit kaplamaların morfolojisine etkisini gösteren yüksek büyütmelerdeki (x30.000) SEM görüntüleri; (a) 1 g/l, b) 2 g/l, c) 5 g/l ÇDKNT).

Şekil 3.252'den görüldüğü gibi Sn/ÇDKNT kompozit kaplamaların yüksek büyütmelerdeki (x30.000) SEM resimleri, ÇDKNT'lerin sadece kalay tanelerinin içersine girmekle kalmadığı, kalay matris içersinde homojen olarak da dağıldığını

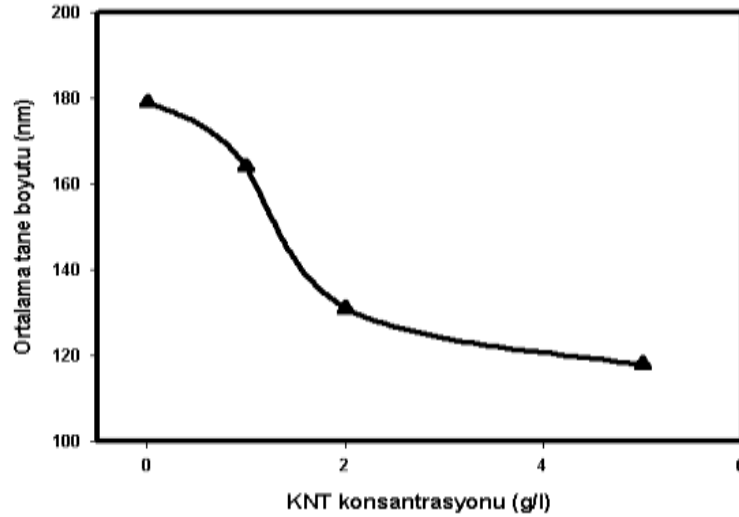
göstermektedir. ÇDKNT'lerin kalay matris içerisinde homojen olarak ve ağ gibi dağılması, lityum iyonlarının kalay ile oluşturması beklenen alaşımlama reaksiyonu için en kısa ve etkin bir yol görevi görmesini sağlamaktadır. Bu morfoloji lityum iyonlarının difüzyonunu kolaylaştırarak kalay ile daha kolay ve hızlı buluşmasını ve reaksiyona girmesini sağlar. Ayrıca matrisi bir ağ gibi ören ÇDKNT'ler, elektronlar için köprü vazifesi görerek lityum iyonlarının difüzyon mesafesini azaltmakta, reaksiyonların daha kolay ve yüksek verimle meydana gelmesini sağlayarak şarj-deşarj çevrimi sırasında elektrotun kolay parçalanmasını engellemekte, böylece pil performansının daha da iyileşmesini sağlamaktadır. Bu yüzden kaplama süresinin etkisinin incelenmesi amacıyla yapılan çalışmalarda bu konsantrasyon (5 g/l ÇDKNT) değeri optimum nanotüp konsantrasyonu değeri olarak alınmıştır.

Farklı ÇDKNT konsantrasyonlarında gerçekleştirilen pulse elektrolitik kaplama çalışmaları sonucunda elde edilen Sn/ÇDKNT kompozit malzemelerin X ışını kırınım örgüleri (XRD) Şekil 3.253'de görülmektedir. Bütün kompozit kaplamaların XRD eğrilerinde kalay piki görülmekte, ÇDKNT'e ait pikler toplam kaplama yapısı içindeki ÇDKNT ağırlıkça/hacimce oranının düşük oluşu gibi nedenlerle ise net olarak görülememiştir. Ancak yapıdaki mevcudiyeti ve dağılımı daha önceki Şekillerden açıkça ortaya konmuştur.



Şekil 3.253. ÇDKNT konsantrasyonuna bağlı olarak elde edilen kompozit kaplamaların XRD pikleri.

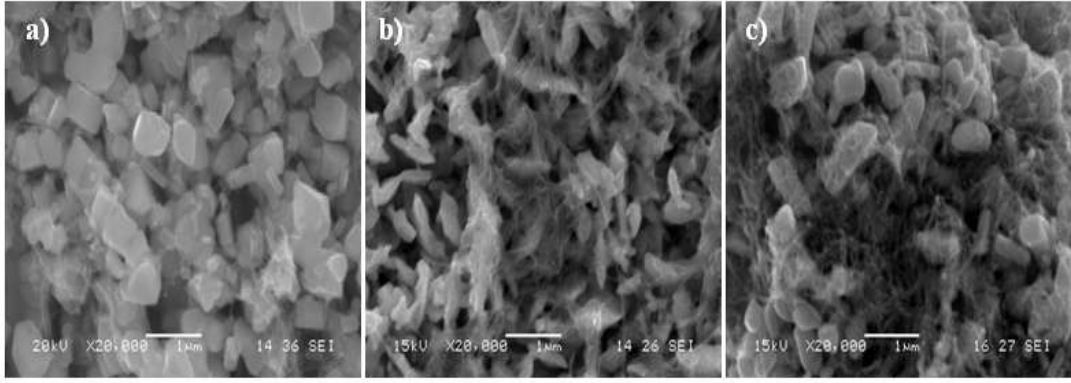
Sn ve Sn/ÇDKNT kaplamaların Scherrer formülü ile tane boyutları da hesaplanmış, Şekil 3.254’de verilmiştir.



Şekil 3.254. ÇDKNT konsantrasyonuna bağlı olarak ortalama tane boyutundaki değişim

Elektrolitik kaplama banyosuna ilave edilen ÇDKNT konsantrasyonunun, Scherer formülü ile hesaplanan tane boyutuna etkisini gösteren Şekil 3.254’deki grafikten, ÇDKNT konsantrasyonu artmasıyla tane boyutunda düşme gözlenmektedir. Sn/ÇDKNT kompozit kaplamaların ortalama tane boyutu 100-130 nm arasında değişirken, saf kalay kaplamanın ortalama tane boyutu yaklaşık 180 nm olarak ölçülmüştür. ÇDKNT miktarı arttıkça çekirdekleyici etkisinin artmasından dolayı tane boyutunda azalma meydana gelmektedir. Ayrıca ÇDKNT’lerin üzerindeki hatalı bölgeler, kalay taneleri için aktif çekirdekleyici bölgeler olarak davranmaktadır. C.R. Carpenter ve arkadaşlarının yaptığı Ni/ÇDKNT kompozit kaplama çalışmasında, ÇDKNT konsantrasyonunun artmasıyla nikel tanelerin tane boyutunda küçülmeler meydana geldiğini söylemişlerdir [236]. Bu da bulunan sonuçları doğrulamaktadır.

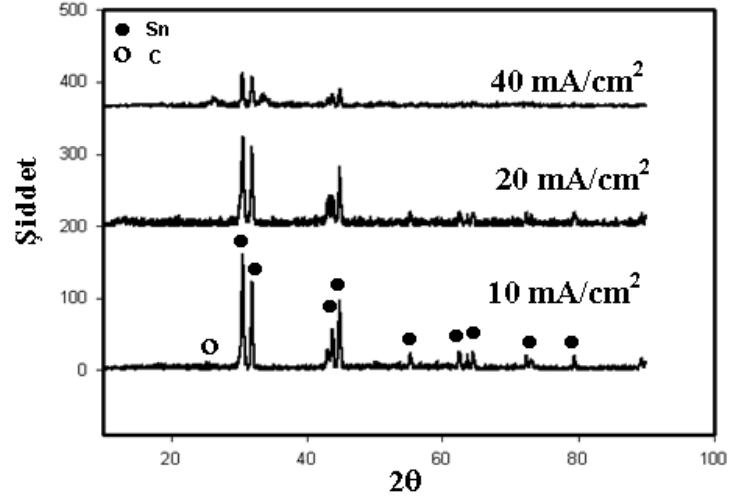
Tablo 3.23’de verilen banyo bileşimlerinden B1, B2, B3 kodlu banyolarda diğer parametreler sabit tutularak, akım yoğunluğunun etkisi incelenmiştir. Bu banyolara sırası ile 10, 20 ve 40 mA/cm² akım yoğunlukları uygulanarak kaplamanın özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Çalışmalarda elde edilen kaplamaların SEM görüntüleri alınarak Şekil 3.255’de verilmiştir.



Şekil 3.255. Akım yoğunluğunun Sn/KNT kompozit kaplamaların morfolojisine etkisini gösteren SEM görüntüleri; a) 10 mA/cm² (B1), b) 20 mA/cm² (B2), c) 40 mA/cm² (B3).

Şekil'3.255 de verilen sonuçlardan anlaşıldığı üzere akım yoğunluğunun artmasıyla kaplama içersine giren ÇDKNT miktarı artmaktadır. Akım yoğunluğunun 40 mA/cm²'ye çıkartılmasıyla mikroyapı morfolojinde değişim meydana geldiğini ve tane boyutunun azaldığını söyleyebiliriz. Elektroliz esnasında katodun negatif potansiyeli nedeniyle metal iyonları katot üzerinde indirgenerek ÇDCNT'ler ile birlikte ince bir film tabakası oluşur. Katodla temas halinde olan ÇDKNT'ler katot yüzeyinde indirgenen metal kristalleri içersine gömülmektedir. Akım yoğunluğu arttıkça indirgenen metal miktarı daha fazla olacak, akım yoğunluğunun artışına bağlı olarak anottan katoda doğru olan foretik akım gücünün de artmasıyla katot yüzeyine doğru sürüklenecek ÇDKNT miktarı da artacak, sonuçta daha fazla miktarda ÇDKNT kaplama içersine gömülecektir [235]. Katot yüzeyi yakınındaki ÇDKNT'lerin difüzyon hızı genel olarak metal iyonların hızından daha yavaştır. Burada dikkati çeken bir husus da kalay partiküllerinin düşük (10 ve 20 mA/cm²) akım yoğunluklarında çokyüzlü kristal yapısından, yüksek akım yoğunluklarında (40 mA/cm²) nodüler yapıya dönmüş olmasıdır.

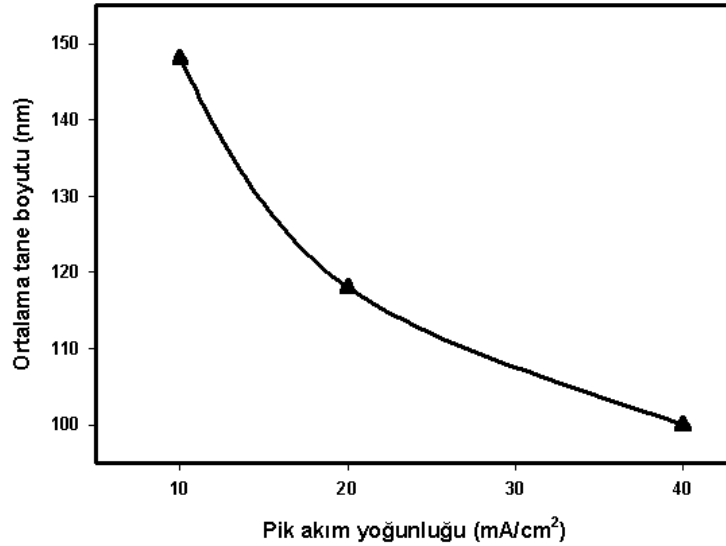
Farklı akım yoğunluklarında Tablo 3.23'deki şartlarda pulse elektrolitik kaplama ile yapılan kaplama çalışmaları sonucunda elde edilen Sn/ÇDKNT kompozit kaplamaların X-ışını kırınım örgüleri (XRD) alınmış olup elde edilen sonuçlar Şekil 3.256'te görülmektedir.



Şekil 3.256. Farklı akım yoğunluklarında elde edilen Sn/KNT kompozit malzemelerin XRD pikleri.

Yukarıda verilen XRD sonuçlarından görüldüğü gibi, bütün kompozit malzemelerde kalay piki görülmekte, 10 mA/cm² ve 20 mA/cm² akım yoğunluklarında elde edilen kaplamalarda ÇDKNT'e ait herhangi bir pik görülmemektedir. 40 mA/cm² akım yoğunluğunda yapılan kaplamalarda ise carbon piki görülmektedir. Buda artan akım yoğunluğu ile matris içersine giren ÇDKNT'lerin arttığını söyleyebiliriz.

Pik akım yoğunluğunun, Scherer formülü ile hesaplanan tane boyutuna etkisini gösteren grafik Şekil 3.257'de yer almaktadır. Akım yoğunluğun artmasıyla tane boyutunda düşme gözlenmektedir. Sn/ÇDKNT (10 mA/cm²) kompozit kaplamanın ortalama tane boyutu yaklaşık 145 nm iken, akım yoğunluğu arttığında Sn/ÇDKNT (40 mA/cm²) kompozit kaplamanın ortalama tane boyutu 90-100 nm olarak ölçülmüştür.

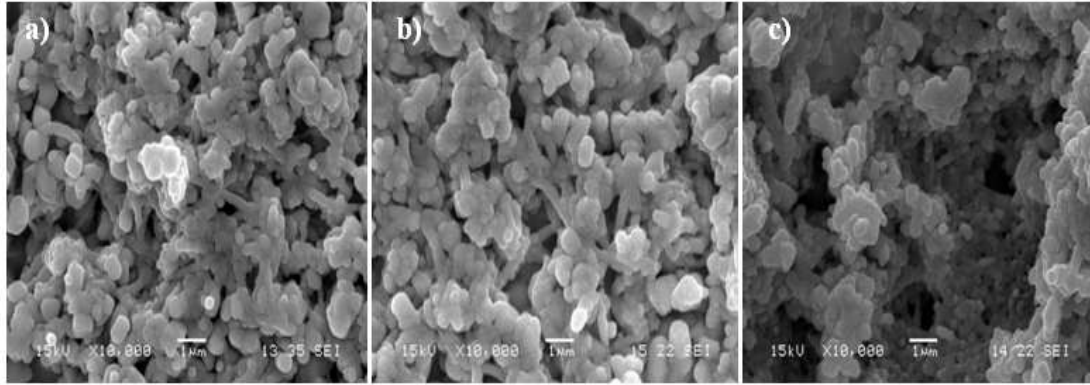


Şekil 3.257. Akım yoğunluğuna bağlı olarak ortalama tane boyutundaki değişim.

Elde edilen Sn/ÇDKNT kompozit anotlar daha sonra RF plazma yöntemi ile oksidasyon işlemine tabi tutulmuştur. Oksidasyon işlemine tabi tutmanın amacı kalayca zengin Sn/SnO₂/ÇDKNT kompozit anotlar üreterek pil performansını geliştirmektir. Tablo 3.23’ de pulse elektrolitik kaplama yöntemiyle üretilen B1-B2-B3 kodlu kompozit elektrotlara, D.C. destekli plazma oksidasyon işlemi Çok Fonksiyonlu Kaplama Cihazında % 99,999 saflıkta argon ve % 99,999 saflıkta oksijen gazları karışımı kullanılarak yapılmıştır. % 50 O₂/Ar atmosferinde çalışılmıştır. Oksidasyon öncesi ortam basıncı önce mekanik ardından moleküler pompa ile 8×10^{-4} Pa’ya indirilmiştir. Oksidasyon gücü olarak sırası ile 125 W’lık DC gücü kullanılarak toplam 45 dakika süre ile oksidasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kompozit kaplamanın SEM görüntüleri Şekil 10’da sunulmaktadır.

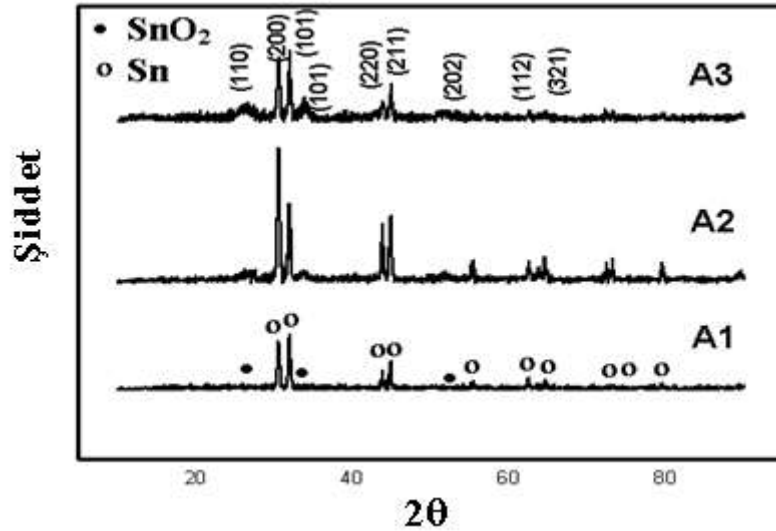
Şekil’3.258 den görüldüğü gibi kalay tanelerin yüzeylerinin oksitlenerek kalay okside dönüştüğü (Şekil 3.259’dan da) anlaşılmaktadır. Kompozit kaplama sonrası elde edilen kalay partiküllerinin şekilleri düşük (10 ve 20 mA/cm²) akım yoğunluklarında çokyüzlü, yüksek akım yoğunluklarında (40 mA/cm²) ise nodüler kristal yapısında iken (Şekil 3.255), oksidasyon ile tüm akım yoğunluklarında nodüler şekilli oksitli yapılar elde edilmiştir. Sn/ÇDKNT (40 mA/cm²(B3)) kompozit elektrotun oksidasyonu sonucu tane boyutunun daha da küçüldüğünü söyleyebiliriz. Bunun da nedeni artan akım yoğunluğunda kompozit yapısındaki kalay kristallerinin zaten küçülmesi (Şekil 3.255) nedeni ile

oksidasyon sırasında da mevcut davranışın korunmasıdır. B1 ve B2 kodlu malzemelere göre B3 kodlu malzeme daha poroziteli bir yapıda olduğu da görülmektedir.



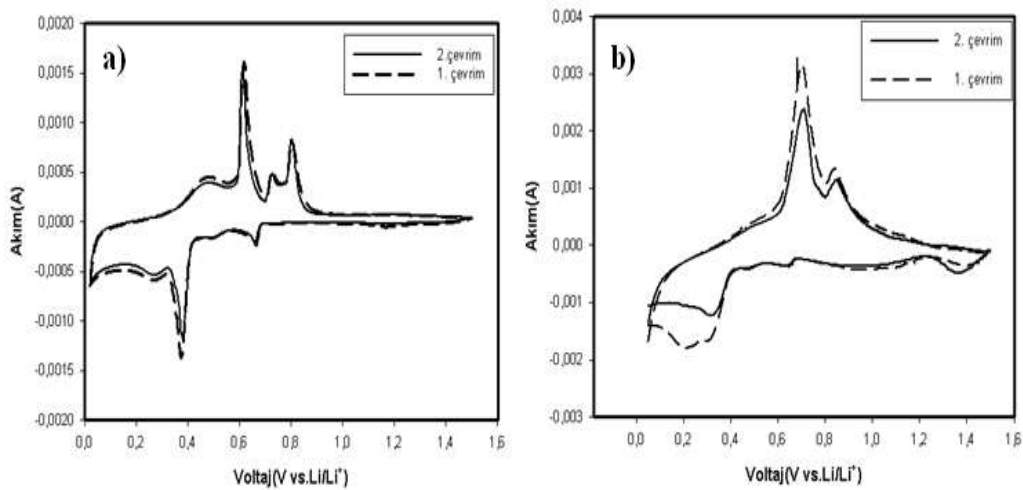
Şekil 3.258. B1, B2 ve B3 kodlu numunelerin 125 W'lık DC güçle oksitlenmesi sonucu elde edilen Sn/SnO₂/ÇDKNT kompozitlerin SEM görüntüsü.

Farklı akım yoğunluklarında Tablo 3.23'deki şartlarda pulse elektrolitik kaplama ile yapılan kaplama çalışmaları sonucunda elde edilen Sn/ÇDKNT kompozit kaplamaların oksidasyonu sonucunda elde edilen Sn/SnO₂/ÇDKNT kompozit malzemelerin X-ışını kırınım örgüleri (XRD) alınmış olup elde edilen sonuçlar Şekil 3.259'da görülmektedir. XRD sonuçlarından da görüldüğü gibi bütün kompozit malzemelerde kalay ve kalay oksit piki görülmekte, ÇDKNT ait herhangi bir pik görülmemektedir. Kompozit kaplamaların tamamının oksitlenmediği yüzeydeki kalayların oksitlendiğini söyleyebiliriz. B3 kodlu malzemenin XRD piklerine baktığımızda SnO₂ pikleri daha şiddetli olduğu görülmektedir. Bunun nedeni olarak 40mA/cm² akım yoğunluğunda üretilen kompozit elektrotların tane boyutunun diğer elektrotlara göre daha küçük tane boyutunda olması, böylece nano kalay tanelerin kolaylıkla kalay okside dönüştüğünü söyleyebiliriz.



Şekil 3.259. 125 W DC gücü kullanılarak oksidasyona tabi tutulmuş Sn/SnO₂/ÇDKNT kompozitlerin XRD pikleri

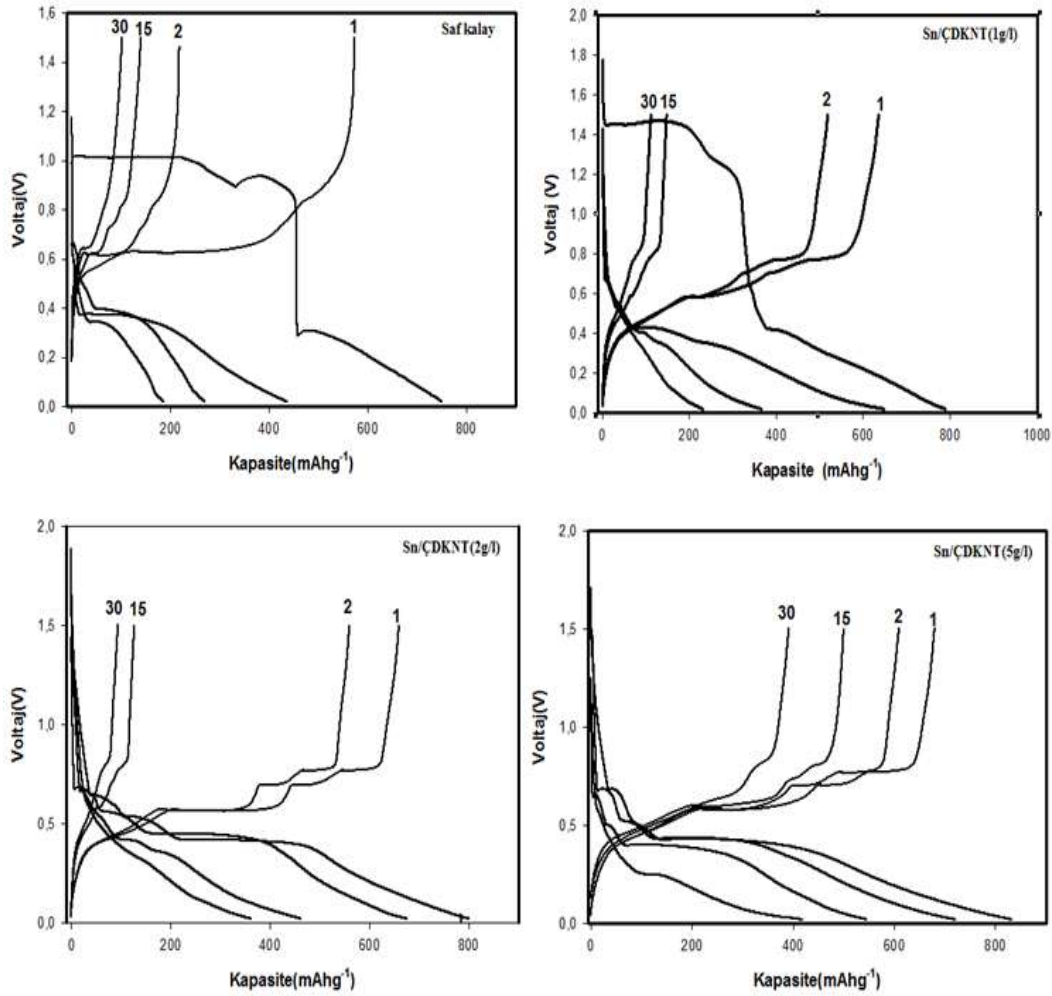
Sn ve Sn/ÇDKNT (5 g/l) kompozit elektrotların elektrokimyasal davranışlarını belirlemek için 0,02 V ve 1,5 V arasında 0,5 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltagram (CV) alınmıştır. Bu voltagram elektrot yapısında şarj ve deşarj sırasında lityum ile oluşacak alaşımlama ürünlerinin hangi voltajda oluşup, hangi voltajda ise dealaşımlanacağını göstermektedir. Kalay ve kalay/ÇDKNT kompozit anodun lityum ile gerçekleştirdiği reaksiyonlar Şekil 3.260'de akım-voltaj grafiği üzerinde açıkça görülmektedir.



Şekil 3.260. Pulse elektrolitik kaplama sonunda elde edilen elektrotların 1. ve 2. çevrim dönüşümlü voltagram grafiği; a) Sn/ÇDKNT(5g/l) b) Saf Sn

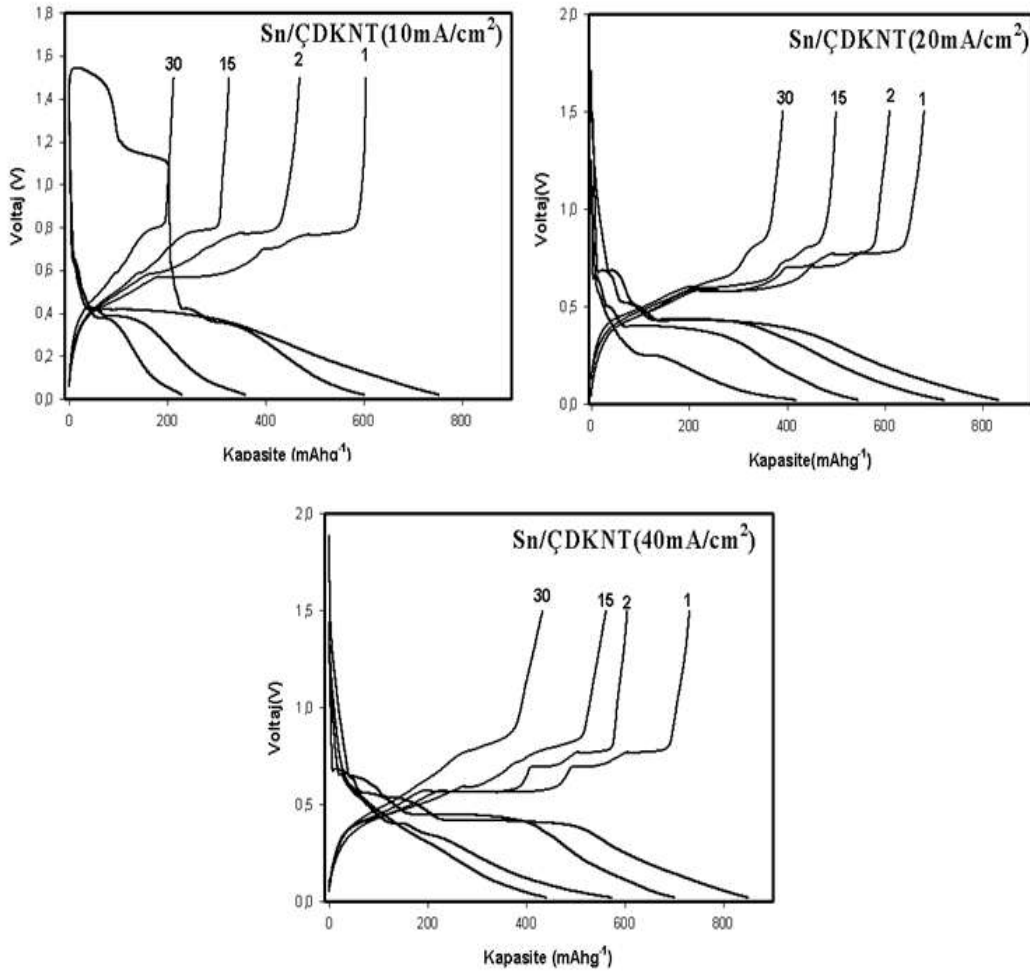
Sn/ÇDKNT elektrodun 0,2 V ve 1,0 V arasında dört adet katodik piki görülmektedir. Bu pikler lityum ile kalayın alaşımlama reaksiyonlarının etkisi sonucu oluşmuştur. Anotların ilk ve ikinci çevrimlerinde dört adet de anodik pik gözükmemektedir. Şekil 3.260a' da görüldüğü gibi 0,3, 0,4, 0,5 ve 0.65 V daki pikler Sn/ÇDKNT elektrotlarının lityum ile alaşımlama pikleri olduğunu söyleyebiliriz. Sn/ÇDKNT elektrotta ilk çevrimde 1,2 V da küçük bir pik görülmektedir. Bu pik elektrolitin bozulduğunu gösteren irreversible pikidir. Ayrıca sırasıyla 0.45, 0.60, 0.75 ve 0.80 V da yükseltgenme pikleri de açıkça görülmektedir. Bu pikler Sn/ÇDKNT kompozit malzemedeki Li_xSn şeklindeki alaşımların de-alaşımlama voltaj değerlerini göstermektedir. Şekil 3.261' de ise saf kalaya ait dönüşümlü voltagram (CV) eğrisi görülmektedir. 1.2 V ve 0.85 V aralığında geri dönüşümlü olmayan bir pik görülmektedir. Bu pik katı elektrolit arafaz (SEI) film tabakasının oluşumu ile alakalı olabilir[237]. Alaşımlayı gösteren 0,2, 0,3, 0,5 ve 0, 65 V değerlerinde irili ufaklı pikler söz konusudur. Katodik reaksiyonlar sırasında oluşan Li_xSn alaşımlama ürünlerinin, yükseltgenme safhasında 0,7 ve 0,85 V değerlerinde dealaşımlama pikleri şeklinde tezahür ettiği görülmektedir. Alaşımlama safhasındaki dört pikin dealaşımlama sırasında büyükçe iki pik şeklinde gözükmesi, alaşımlama ürünlerinin bir kısmının geri dönüşmediğini ve kapasite kaybına sebep olacağını göstergesi olduğunu ortaya koymaktadır.

Şekil 3.261'de kompozit elektrotlarının elektrokimyasal özellikleri üzerine ÇDKNT'lerin etkisini araştırmak için 0,02-1,5 V aralığında kalay ve Sn/ÇDKNT kompozit filmlerin 1., 2., 15. ve 30. çevrim için voltaj-kapasite eğrilerini göstermektedir. Şekilden de görüldüğü gibi ilk deşarj kapasiteleri kalay, Sn/ÇDKNT(1g/l), Sn/ÇDKNT(2g/l) ve Sn/ÇDKNT(5g/l) için sırasıyla 754, 788, 800 ve 830 mAhg⁻¹ olduğu görülmektedir. Bütün kompozit elektrotların ilk deşarj kapasitesi, saf kalay elektrotun ilk deşarj kapasitesine göre daha yüksek değerler elde edilmiştir. En iyi ilk deşarj kapasitesi Sn/ÇDKNT(5g/l) kompozit elektrot malzemesinde elde edilmiştir.



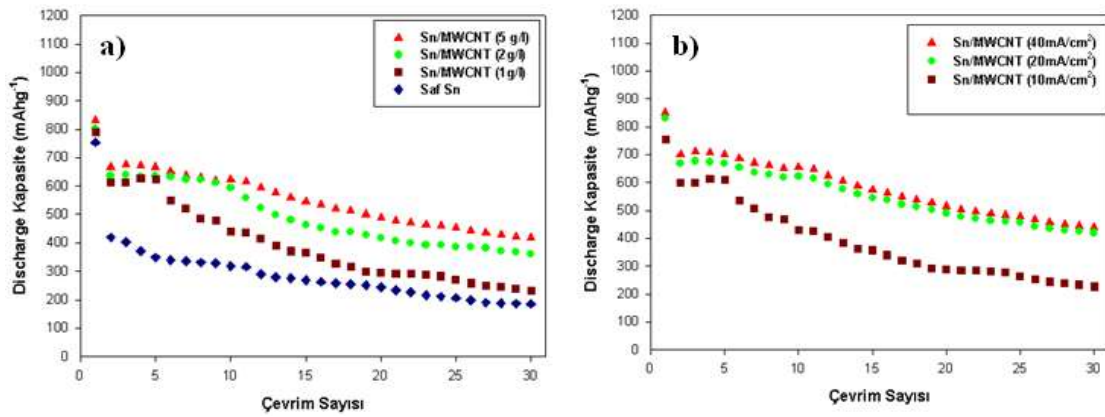
Şekil 3.261. Sabit akım yoğunluğunda, değişen ÇDKNT konsantrasyonunda elde edilmiş kompozit elektrotların 1, 2, 15 ve 30 çevrim için galvanostatik voltaj-kapasite eğrileri; a) saf kalay, b) 1g/l, c) 2 g/l, d) 5g/l.

Şekil 3.262’de kompozit elektrotlarının elektrokimyasal özelliklerini üzerine akım yoğunluğunun etkisini araştırmak için 0.02-1.5 V aralığında kalay ve Sn/ÇDKNT kompozit filmelerin 1., 2., 15. ve 30. çevrim için voltaj-kapasite eğrilerini göstermektedir. Şekilden de görüldüğü gibi ilk deşarj kapasiteleri Sn/ÇDKNT(10 mA/cm²), Sn/ÇDKNT(20 mA/cm²) ve Sn/ÇDKNT(40 mA/cm²) için sırasıyla 753, 830 ve 850 mAhg⁻¹ olduğu görülmektedir. En iyi ilk deşarj kapasitesi Sn/ÇDKNT(40 mA/cm²) kompozit elektrot malzemesinde elde edilmiştir. Bunun nedeninin akım yoğunluğunun artması sonucu elde edilen kaplamaların tane boyutu, diğer kalay kompozit kaplamalara göre daha küçük olması ve matris içersine giren ÇDKNT miktarının daha fazla olması söylenebilir.



Şekil 3.262. Sabit ÇDKNT konsantrasyonunda, değişen akım yoğunluğunda elde edilmiş kompozit elektrotların 1, 2, 15 ve 30 çevrim için galvanostatik voltaj-kapasite eğrileri; a) 10 mA/cm², b) 20 mA/cm², c) 40 mA/cm².

Şekil 3.263 ÇDKNT konsantrasyonuna ve akım yoğunluğuna göre üretilen Sn/ÇDKNT kompozit ve saf kalay elektrotlarının oda sıcaklığında gerçekleştirilen çevrimlerden elde edilen deşarj kapasitelerini göstermektedir.



Şekil 3.263. Sn/ÇDKNT esaslı kompozit elektrotların çevrim sayısı-deşarj kapasitesi; a)ÇDKNT konsantrasyonuna bağlı olarak, b)akım yoğunluğuna bağlı olarak.

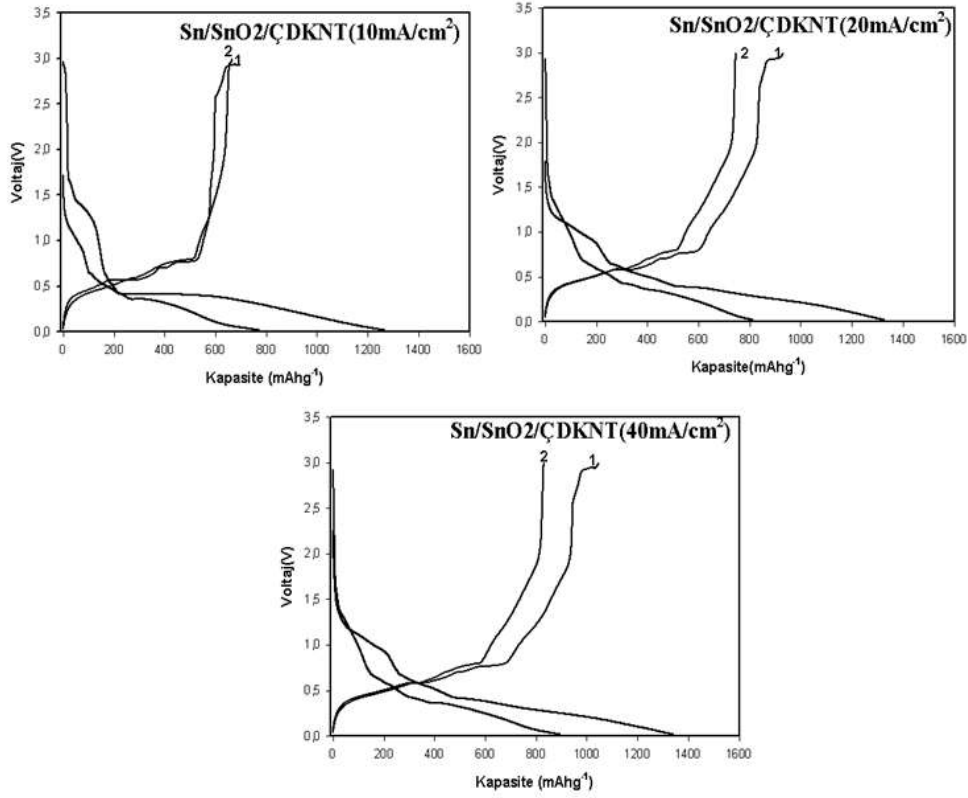
Genel olarak çevrim miktarı arttıkça bataryaların deşarj kapasitelerinde düşüş gözlenmiştir (bak Şekil 3.263). Ancak, başlangıç kapasiteleri ve kapasite düşüşleri ÇDKNT kullanımına bağlı olarak farklılıklar göstermektedir. Saf kalay elektrotunun hem başlangıç kapasitesi hem de hem de pil performansı artan çevrim sayısı ile beraber düşmektedir.. Kalay elektrotların lityum metali ile alaşımlama ve de-alaşımlama esnasında elektrotta % 300 e varan hacimsel genleşmelerinden dolayı meydana gelen çatlamlar kalay anotların düşük çevrim performansı göstermesine neden olabilmektedir. Ayrıca literatürde yapılan çalışmalarda, sarj ve deşarj sırasında kalay partiküllerin topaklanması ve pulverize olması, kalay anotların düşük çevrim performansı göstereceği söylenmektedir [238]. Kalay elektrotta meydana gelen bu problemin üstesinden gelmek için kaplama banyosuna farklı konsantrasyonlarda ÇDKNT ilavesi yapılarak, pulse elektrolitik kaplama yöntemi ile Sn/ÇDKNT kompozit elektrotlar üretilmiştir. Saf kalay içersine farklı konsantrasyonlarda ÇDKNT ilavesi, hem başlangıç kapasitesinde hem de kapasite korunumunda artış sağlamıştır. Çevrim testinde görüldüğü üzere ilk on çevrim sonrası saf kalay kapasitesini % 43 oranında korurken, Sn/ÇDKNT kompozit elektrotların ise kapasitelerini % 75 oranında koruduğu görülmüştür. Saf kalay anot elektrotun 30 çevrim sonrasında kapasitesi 185 mAhg^{-1} a düşerken, Sn/ÇDKNT (5g/l) kompozit elektrotun ise 418 mAhg^{-1} değeriyle saf kalayın 2,26 katı kapasite değerinde olması kalaya göre kapasite korunumu açısından ÇDKNT'lerin performansının çok daha fazla olduğunu iddia etmek mümkündür. Saf kalay başlangıç kapasite değerinin % 75 ini kaybederken, Sn/ ÇDKNT (5g/l) kompozit elektrotlar başlangıç kapasite değerinin % 47 sini kaybetmişlerdir. Bu yüzden saf kalay elektrotu tek başına anot malzemesi olarak kullanmak yerine çok daha iyi kapasite değeri veren Sn/ÇDKNT (5g/l) kompozit elektrot kullanmak daha uygun gözükmektedir. Elde edilen bu kapasite değeri halen günümüzde kullanılan grafit anotların teorik kapasite değerlerinin üstünde bir değerdir. Kalay matris içersindeki ÇDKNT konsantrasyonunun son derece önemli olduğu, kalay partiküllerin etrafındaki elektronik iletkenliğinin korumasını sanki vücudun sinir ağları gibi bir özellikle sağlaması yanında, Li ile Sn iyonları arasındaki reaksiyonlar nedeniyle meydana gelen hacimsel genleşme esnasında tampon görevi de görerek deformasyonunu engellemesi suretiyle pilin kapasite değerini korumasına katkı sağladığı ortaya çıkmaktadır. Ayrıca kalay partiküllerin topaklanmasını da önleyerek lityum giriş çıkışını (alaşım-dealaşım)

kolaylaştırması nedeniyle kompozit malzemelerin zayıf çevrim sürelerini de geliştirmektedir. Y.R. Jhan [239] ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada Sn-C/ÇDKNT karbotermal yöntem ile üretilmiş kompozit anot malzemelerin pil performansları araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre ÇDKNT'ün separator olarak görev yapması yanı sıra iletkenliğin kaybolmasını önlenmede ve elektrotların empedansını azaltarak pil performansını geliştirmede rol oynadığı ileri sürülmüştür. Voltaj-kapasite grafiğinde (Şekil 3.263) deşarj boyunca yaklaşık 0,39–0,75 V arasında görülen platolar lityumun kalay ile alaşımına, şarj sırasında yaklaşık 0,69 V' da görülen plato ise kalay ile lityum alaşımının bozunmasına atfedilmiştir [240]. Şekil 3.264b farklı akım yoğunluklarında elde edilen kalay kompozit elektrotların oda sıcaklığında gerçekleştirilen çevrimlerden elde edilen deşarj kapasitelerini göstermektedir. Genel olarak, çevrim miktarı arttıkça bataryaların deşarj kapasitelerinde düşüş gözlenmiştir. Ancak başlangıç kapasiteleri ve kapasite düşüşleri akım yoğunluğuna bağlı olarak farklılıklar göstermektedir. Sn/ÇDKNT ($10\text{mA}/\text{cm}^2$) elektrot yüksek başlangıç kapasitesi göstermekte, ancak batarya performansında artan çevrim sayısı ile beraber diğer kompozitlere göre çok daha hızlı bir düşüş meydana gelmektedir. Akım yoğunluğunun en yüksek olduğu $40\text{mA}/\text{cm}^2$ akım yoğunluğunda elde edilen Sn/ÇDKNT elektrotlardan yüksek başlangıç kapasiteleri elde edilmiştir ve ayrıca artan çevrimlerle kapasitede meydana gelen keskin düşüşler de engellenmiştir. Bunun nedeni artan akım yoğunluklarında daha küçük boyutlu partiküllerin oluşmasıdır.

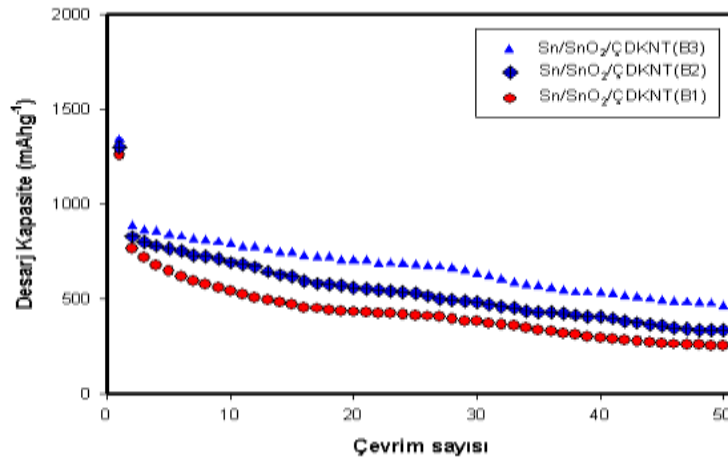
125W DC gücü kullanılarak % 50 oksijen kısmi basınçlarında 45 dakika süre ile oksidasyona maruz bırakılmış B1, B2 ve B3 kodlu kompozit elektrotların 1. ve 2. çevrim için voltaj-kapasite eğrileri Şekil 3.264'da görüldüğü gibi olup, B1, B2 ve B3 kodlu banyo bileşimlerinden elde edilen ve oksitlenen (Sn/SnO₂/ÇDKNT) numunelerin ilk deşarj kapasiteleri sırasıyla 1260, 1300 ve 1345 mAhg⁻¹ olduğu görülmektedir. En iyi ilk deşarj kapasitesi B3 kodlu Sn/SnO₂/ÇDKNT kompozit elektrot malzemesinde elde edilmiştir.

Şekil 3.365 ÇDKNT konsantrasyonuna ve akım yoğunluğuna göre üretilen kalay ve Sn/ÇDKNT kompozit elektrotların çevrim sayılarına bağlı olarak oda sıcaklığında gerçekleştirilen deşarj kapasitelerini göstermektedir. Çevrim testinde

görüldüğü üzere ilk çevrim sonrası keskin bir düşüş gözlemlenmiştir. B1 kodlu elektrotun 50 çevrim sonrasında kapasitesinin 253 mAhg^{-1} 'a düştüğü, B3 kodlu elektrotun ise 450 mAhg^{-1} olduğunu görülmektedir. B3 kodlu oksitli kompozit yapının sağladığı yüksek deşarj kapasitesinin nedeni yapıda oluşturulana daha küçük boyutlu kristalografik yapıdan kaynaklanmaktadır. B3'ün 50 çevrim sonrası deşarj kapasitesi bu yüzden B1'e göre 1,78 kat daha fazladır.



Şekil 3.264. Sn/SnO₂/ÇDKNT kompozit kaplamaların sabit akım yoğunluğunda ilk iki çevrim için galvanostatik voltaj-kapasite eğrileri; a) B,1 b)B2, c)B3.



Şekil 3.365. Sn/SnO₂/ÇDKNT kompozit elektrotların çevrim sayısı-deşarj kapasitesi.

BÖLÜM 4. GENEL SONUÇLAR

4.1. Deneysel Sonuçlar

Söz konusu proje kapsamında farklı üretim yöntemleri ile KNT kağıt üretimi, SnO₂, TiO₂ ve ZnO ince filmlerin üretimi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiş ve pil performans testleri tamamlanmıştır. Elde edilmiş bilimsel sonuçlar ise aşağıda özetlenmiştir.

Projede serbest elektrot üretimi için kullanılan KNT kağıtlar vakum filtrasyon yöntemi ile üretilmiş ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir;

- ✓ Yapılan üç değişik fonksiyonelleştirme sonucu karbon nanotüpler farklı derecelerde oksidasyona uğramış, yani oksidasyonda kullanılan asidik karışımlar KNT lerde farklı miktarlarda fonksiyonel grup meydana getirmiştir.
- ✓ Nanokompozit elektrotları üretmek için KNT kağıtlar vakum filtrasyon yöntemi ile serbest halde (free-standing), çatlaksız, esnek ve üniform bir şekilde başarıyla üretilmiştir.
- ✓ Üretilen kağıtların mekanik özellikleri farklı fonksiyonelleştirme işlemine bağlı olarak değişmiştir.
- ✓ En dayanıklı ve esnek KNT kağıtlar sülfürik/nitrik asit karışımı ile üretilmiştir.

Termal buharlaştırma sonrasında plazma oksidasyon yöntemi ile paslanmaz çelik ve KNT kağıtlar üzerinde SnO₂ ince filmler farklı oksidasyon güç ve sürelerinde biriktirilmiş ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir;

- ✓ 34 nm tane boyutunda saf kalay (Sn) filmi kristalin yapıda, yüksek saflıkta paslanmaz çelik altlıklar üzerine biriktirilmiştir. Saf Sn filmi Ar/O₂ gaz karışımında plazma oksidasyona maruz bırakılmış ve çift fazlı Sn/SnO₂ nanokompozit elektrotlar başarıyla üretilmiştir.

- ✓ Üretilen çift fazlı Sn/SnO₂ nanokompozit elektrotlardan en yüksek spesifik kapasiteye sahip elektrot 60 dakika plazma oksidasyon yapılarak üretilen elektrot olup ilk çevrimde 1086 mAhg⁻¹ spesifik deşarj kapasitesi göstermiştir. Ancak, Sn/SnO₂ çift fazlı nanokompozit elektrotların kapasitesi 15-20 çevrimde tükenmiştir.
- ✓ Sn:KNT oranının etkisini incelemek için, yüksek poroziteye sahip KNT kağıtlar üzerine üç farklı sürede termal buharlaştırma ile Sn kaplanmıştır. Termal buharlaştırma süresinin artması KNT kağıtların sahip olduğu porlardaki Sn miktarının artmasına sebep olmuştur. EDS haritalama analizi sonuçlarına göre kalay 5 mikrometre derinliğe kadar nüfuz edebilmiştir ve kalay miktarı yüzeyden merkeze doğru gradyan bir şekilde azalmıştır. Bu da gradyan kompozitlerin hasar önleme mekanizmasından yararlanma imkanı sunmuştur.
- ✓ Üretilen Sn/KNT nanokompozitleri Ar/O₂ gaz karışımında üç farklı sürede plazma oksidasyona maruz bırakılmış ve Sn/SnO₂/KNT nanokompozit elektrotlar başarıyla üretilmiştir. Oksidasyon yüzeyden itibaren meydana geldiği için Sn miktarının fazla olduğu Sn/KNT nanokompozitlerde oksidasyon Sn:SnO₂ oranını önemli derecede etkilememiştir. En kısa süre ve en uzun süre termal buharlaştırılma yapılmış ve 60 dakika plazma oksidasyon yapılmış nanokompozitlerde Sn:SnO₂ oranı sırasıyla 2,8 ve 0,18'dir.
- ✓ Sn/SnO₂/KNT nanokompozitleri karbon nano tüplerin üzerine core-shell yapısı oluşturacak şekilde Sn/SnO₂ ile kaplanmış yüzey morfolojileri göstermiştir. Bu morfolojide şarj-deşarj sırasında meydana gelen hacim genleşmelerini karbon nano tüplerin mekanik olarak desteklemesine izin vermiştir. Sn/SnO₂/KNT nanokompozitlerinin TEM incelemesinde ise yüzeyi kaplanmış karbon nanotüplerin, Sn ve SnO₂ yapısının görüntülenmesi sağlanmıştır. Ayrıca 5-10 nm boyutundaki tane boyutları açıkça görülmüştür.
- ✓ Spesifik deşarj kapasite eğrileri çıkartılan 1 dakika termal buharlaştırılma yapılmış ve 30, 45 ve 60 dakika plazma oksidasyon yapılmış Sn/SnO₂/KNT nanokompozitleri ilk çevrimde sırasıyla 1298 mAhg⁻¹, 1404 mAhg⁻¹ ve 1500 mAhg⁻¹ spesifik deşarj kapasitesi değerleri sergilemiştir. Sn/SnO₂ nanokompozit elektrotlar 20. çevrimde kullanılmaz hale gelirken

bu Sn/SnO₂/KNT nanokompozit elektrotlar 50. çevrimde bile yine sırasıyla 683 mAhg⁻¹, 616 mAhg⁻¹ ve 764 mAhg⁻¹ gibi yüksek deşarj kapasiteleri göstermektedir.

- ✓ KNT kağıttaki porları doldurarak bir altlık gibi KNT kağıt üzerine birikmenin olduğu 4 dakika termal buharlaştırılma yapılmış Sn/SnO₂/KNT nanokompozit elektrotlar en çok kapasite kaybının yaşandığı elektrotlardır. Bu elektrotlarda karbon nano tüplerin Sn/SnO₂ yapısını tam olarak desteklemesi yeterince sağlanamamıştır. 50 çevrim sonunda kapasite korunumları plazma oksidasyon süresine bağlı olarak % 40-31 aralığındadır. Ancak 50 çevrim sonunda elde edilen en düşük spesifik deşarj kapasitesi 456 mAhg⁻¹ dir.

Proje kapsamında ayrıca anataz ve rutil yapısında TiO₂'in, ince film formunda pil kapasitelerinin geliştirilmesi üzerinde durulmuştur. Nano kristalin TiO₂ ince filmlerin üretiminde 2” çapında yüksek safiyetli titanyum hedef metali kullanılmıştır. Genel sonuçlar ise aşağıda sunulmuştur;

- ✓ DC Manyetik sıçratma sonrasında elde edilen titanyum filmlerin eş eksenli taneler şeklinde meydana geldiği anlaşılmıştır.
- ✓ Elde edilen titanyum filmlere uygulanan XRD analizi sonrasında çekirdeklenmenin özellikle (100) düzleminde şiddetli olduğu saptanmıştır. Scherrer formülü kullanılarak elde edilen titanyum ince filmlerin ortalama tane boyutları 20,2 nm olarak hesaplanmıştır. Titanyum tanelerinin oksitlenmesine bağlı olarak eş eksenli taneler bozulmuş ve tane boyutu 20,2 nm'den 12,2 nm'ye kadar düşüş göstermiştir.
- ✓ Oksidasyon sonrasında yapılan SEM analizleri ile elde edilmiş kesit görüntüleri oldukça yoğun bir film tabakasının elde edildiği görülmüştür. Kesit resimleri incelendiğinde ise artan oksidasyon gücüne bağlı olarak kolonsal yapıda incelmeler meydana gelmiştir.
- ✓ Üretilmiş olan ince filmlere uygulanan AFM analizleri sonucunda yüzey morfolojilerinin artan oksidasyon gücüne bağlı olarak değişkenlik gösterdiği saptanmıştır. Saf titanyum filmlerinde eş eksenli taneler gözlemlenirken, oksidasyonun başlaması itibari ile taneler bozunmuş ve

oksidasyon gücünün artmasına bağlı olarak üzüksü yapının ortaya çıktığı görülmüştür. Saf titanyum metali için R_a ortalama pürüzlülük değeri 6,077 nm olarak ölçülmüştür.

- ✓ Üretilen ince filmlerde oksidasyon gücünün artması ile R_a ortalama pürüzlülük değerinde artışlar meydana gelmiştir. 75 W DC gücünde oksitlenmiş olan ince filmlerde ortalama pürüzlülük değeri 9,065 nm, 100 W DC gücünde 8,756 nm ve 120 W DC gücünde ise 8,176 nm olarak ölçülmüştür. Pürüzlülük değerlerindeki düşüş, tane boyutunun azalması ve daha yoğun bir film tabakasının elde edilmesi sonucu ortaya çıkmıştır.
- ✓ Üretilmiş olan ince filmlere galvanostatik testler uygulanmış ve pil performansları 20 çevrim boyunca rapor edilmiştir. 75 W DC gücü kullanılarak üretilmiş olan ince filmlerde 20 çevrim sonunda döngü içerisinde 0,27 adet Li iyonu kalırken, 100 W DC gücünde oksitlenmiş olan ince filmlerde 0,30 iyon ve 125 W DC gücünde oksitlenmiş olan ince filmlerde ise 0,37 iyon çevrim içerisinde kalmıştır. 20 döngü sonunda 75 W, 100 W ve 125 W DC güçlerinde oksitlenmiş olan ince filmlerde toplam kayıp sırası ile % 44, % 40 ve % 25 olarak elde edilmiş ve 17. döngü sonunda kapasite kaybı tüm örneklerde kararlı hale gelmiş ve sonrasında herhangi bir kaybın meydana gelmediği görülmüştür.

Benzeri TiO_2 esaslı filmler vakum filtrasyon yöntemi ile üretilmiş olan KNT kağıtlar üzerine de kaplanmış ve değişen üretim parametrelerine bağlı olarak elde edilmiş olan ince filmlerin karakterizasyonu üzerinde durulmuştur. Çok katmanlı KNT'lerden vakum filtrasyon yöntemi ile serbest elektrotlar üretilmiş ve sonrasında RF Manyetik Sıçratma yöntemi ile nano kristalin formda titanyum dioksit ince filmler elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki sıralanmıştır;

- ✓ RF manyetik sıçratma yöntemi ile üretilmiş olan serbest elektrotların yüzeyleri sırası 150 W, 200 W ve 250 W RF güçleri kullanılarak titanyum dioksit malzemesi ile kaplanmıştır. Elde edilen titanyum dioksit filmlere uygulanan XRD analizi sonrasında çekirdeklenmenin özellikle rutil fazının (112) düzleminde şiddetli olduğu gözlemlenmiştir. Güç artışı ile bu düzleminde büyüme daha da baskın hale gelmiştir. Scherrer formülü ile

hesaplanan TiO_2 ince filmlerin ortalama tane boyutlarının 150 W, 200 W ve 250 W RF güçleri için sırası ile 23,23 nm 9,25 nm ve 14,4 nm olarak bulunmuştur.

- ✓ Üretilmiş olan ince filmlere galvanostatik testler uygulanmış ve pil performansları 50 çevrim boyunca rapor edilmiştir. 150 W RF gücünde üretilmiş olan ince filmlerde ilk çevrim sonunda 304 mAhg^{-1} 'lık kapasite değeri elde edilmiş ve 50 döngü sonunda 228 mAhg^{-1} 'lık kapasite değeri korunmuştur. 200 W RF gücü kullanılarak üretilmiş olan ince filmlerde ilk çevrim sonunda 304 mAhg^{-1} 'lık kapasite değeri elde edilmiş ve 50 döngü sonunda 173 mAhg^{-1} 'lık kapasite değeri korunmuştur. 250 W RF gücünde üretilmiş olan ince filmlerde ilk çevrim sonunda 304 mAhg^{-1} 'lık kapasite değeri elde edilmiş ve 50 döngü sonunda 142 mAhg^{-1} 'lık kapasite değeri korunmuştur. Sırası ile 150 W, 200 W ve 250 W RF güçleri kullanılarak elde edilen titanyum dioksit ince filmlerin 50 döngü sonundaki yüzde kapasite kayıpları ise % 24, % 44 ve % 52 olarak elde edilmiştir. Üretilmiş olan tüm pil numunelerindeki kapasite kayıplarının 30 döngüden sonra kararlı hale geldiği gözlemlenmiştir. Kapasite kayıplarının ortalama tane boyutu azalması ile azaldığı görülmüş ve minimum tane boyutları ile teorik kapasitelere yakın değerler elde edilebileceği saptanmıştır.

SnO_2 , $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ ve ZnO esaslı malzemelerde anot malzemesi olarak yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. Mevcut proje kapsamında söz konusu malzemeler paslanmaz çelik altlık üzerine RF manyetik sıçratma tekniği ile kaplanmış ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir;

- ✓ RF manyetik sıçratma yöntemi ile yapılan SnO_2 , $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ ve ZnO kaplamalarda artan RF gücü ile birlikte biriktirme hızı, tane boyutu ve yüzey pürüzlülüğü artarken, öz dirençte azalma meydana geldiği görülmüştür.
- ✓ RF manyetik sıçratma ile yapılan SnO_2 , $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ ve ZnO kaplamalarda artan oksijen kısmi basıncı ile birlikte biriktirme hızı, tane boyutu ve öz direnç azalırken, yüzey pürüzlülüğünde artış meydana gelmiştir.

- ✓ Farklı oksijen kısmi basınçlarında ve RF güçlerinde üretilen SnO₂, SnO₂:Sb ve ZnO anot malzemelerin 30 çevrim sonundaki kapasite değerlerine bakıldığında (SnO₂:601 mAhg⁻¹, SnO₂:Sb:570 mAhg⁻¹ ve ZnO:388 mAhg⁻¹), en iyi sonucun 125 W RF gücü ve % 10 oksijen kısmi basıncı kullanarak elde edildiği saptanmıştır.
- ✓ 50 çevrim sonundaki kapasite değerlerine bakıldığında 125 W ve %10 oksijen kısmi basıncında üretilen SnO₂:Sb anot malzemelerin kapasitesi 315 mAhg⁻¹'dir. Bu değer aynı şartlarda üretilmiş SnO₂ anot malzeme (55 mAhg⁻¹) ile kıyaslandığında oldukça yüksektir. SnO₂ içerisine Sb ilavesi anot malzemenin çevrim ömrünün artmasını sağlamıştır.

Mevcut proje kapsamında değişen güç ve oksijen kısmi basınçlarında vakum filtrasyon yöntemi ile üretilmiş olan KNT esaslı akım toplayıcılar üzerine SnO₂, SnO₂:Sb ve ZnO esaslı kaplamalar gerçekleştirilerek pil performansı değerleri araştırılmış ve sonuçlar aşağıdaki gibi elde edilmiştir;

- ✓ Farklı parametrelerde üretilmiş SnO₂ anot malzemeler ve ÇDKNT-SnO₂ nanokompozit anot malzemelerin 50 çevrim sonunda en yüksek kapasite değerine (895 mAhg⁻¹) 125W ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen ÇDKNT-SnO₂ kompozit anot malzeme sahiptir.
- ✓ Aynı parametrelerde üretilen SnO₂ anot malzemenin 50 çevrim sonundaki kapasite değeri 55 mAhg⁻¹'dir. Saf SnO₂ anot ile ÇDKNT-SnO₂ kompozit anot 50 çevrim sonunda karşılaştırıldığında ÇDKNT-SnO₂ kompozit anotların kapasite değerlerinin oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Bunun sebebi ÇDKNT'nin etkili bir elektron iletimi sağlamasıdır. Ayrıca ÇDKNT üzerinde çekirdeklenen SnO₂, saf SnO₂'den daha küçük tane boyutuna sahiptir.
- ✓ KNT'nin poroz yapısı, iyi elektron iletimi sağlaması ve daha küçük tane boyutuna sahip SnO₂ partiküllerin oluşması kalay ile lityum etkileşimini kolaylaştırır.
- ✓ Farklı parametrelerde üretilmiş SnO₂:Sb anot malzemeler ve ÇDKNT-SnO₂:Sb kompozit anot malzemelerin 50 çevrim sonundaki kapasite değerleri karşılaştırıldığında en yüksek kapasite değerine (871 mAhg⁻¹)

125 W ve %10 oksijen kısmi basıncında üretilen ÇDKNT-SnO₂:Sb kompozit anot malzeme sahiptir.

- ✓ Aynı parametrelerde üretilen SnO₂:Sb anot malzemenin 50 çevrim sonundaki kapasite değeri 315 mAhg⁻¹'dir. Saf SnO₂:Sb anot ile ÇDKNT-SnO₂:Sb kompozit anot 50 çevrim sonunda karşılaştırıldığında ÇDKNT-SnO₂:Sb kompozit anotların kapasite değerlerinin oldukça yüksek olduğu görülmektedir.
- ✓ Farklı parametrelerde üretilmiş ZnO anot malzemeler ve ÇDKNT-ZnO kompozit anot malzemelerin 50 çevrim sonundaki kapasite değerleri karşılaştırıldığında en yüksek kapasite değerine (497 mAhg⁻¹) 125W ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilen ÇDKNT-ZnO kompozit anot malzeme sahiptir.
- ✓ Aynı parametrelerde üretilen ZnO anot malzemenin 50 çevrim sonundaki kapasite değeri 132 mAhg⁻¹'dir. Saf ZnO anot ile ÇDKNT-ZnO kompozit anot 50 çevrim sonunda karşılaştırıldığında ÇDKNT-ZnO kompozit anotların kapasite değerlerinin oldukça yüksek olduğu görülmektedir.

Proje çalışmasının diğer bir ayağında ise Termal Buharlaştırma sonrası yapılan RF Plazma Oksidasyon yöntemi ile paslanmaz çelik ve KNT esaslı kağıtlar üzerine ZnO ince filmler farklı gaz kısmi basınçlarda ve değişen RF güçlerinde üretilmiş elde edilmiş ve sonuçlar aşağıdaki gibi sıralanmıştır;

- ✓ Termal buharlaşma ve RF plazma oksidasyon tekniği ile metalik saf çinko telden 1 Pa, 1.5 Pa ve 2 Pa argon atmosferinde cam altlık üzerine nano kristal çinko bakımından zengin çinko oksit filmleri biriktirilmiştir. Yapılan kaplamalar sonrasında elde edilen çinkoca zengin ZnO nano kompozit filmlerin tabakalı lif şeklinde yapraklar meydana getirdiği görülmüştür.
- ✓ XRD sonuçları ile, oksijen kısmi basıncının artmasıyla çinko bakımından zengin çinko oksit filmlerin pik şiddetlerinin ve yönlendirmelerinin değişmesine neden olduğu kanıtlanmıştır. Elde edilen XRD paternlerine uygulanan Harris analizi ile tercihli yönlendirmelerin ne şekilde gerçekleştiği de irdelenmiştir. Üretilmiş olan ince filmlerin ortalama tane boyutu

Scherrer denklemi kullanılarak hesaplanmış ve tane boyutunun oksijen kısmi basıncına bağlı olarak düştüğü görülmüştür.

- ✓ Çinko tanelerinin oksitlenmesine bağlı olarak kafes yapılarında hacimsel bir genişleme meydana geldiği ve kaplama basıncı arttıkça tane boyutunun 17,9 nm'lerden 11 nm'lere kadar düştüğü gözlemlenmiştir. Ortama verilen argonun çarpışmayı hızlandırıcı (adatom hareketliliği) bir etki yapmasına bağlı olarak tane boyutu küçülmüştür.
- ✓ Üretilmiş ince filmlerin yüzey morfolojileri ise SEM kullanılarak incelenmiştir. Oksidasyon sonrasında yapılan SEM ve XRD analizleri ile çinko ince filmlerinin tabakalı yaprak morfolojisinin (kristalinite) oksidasyona bağlı olarak bozulduğu piklerin boylarının kısalarak pikler arası mesafelerin arttığı ve özellikle 60 dk sonrasında ise lif şeklinde yapraksı yapıların tamamen üzüm salkımı şeklinde küçük tanelere dönüştüğü görülmüştür.
- ✓ AFM incelemelerinden de anlaşıldığı üzere artan oksidasyon basıncına ve süreye bağlı olarak yüzey pürüzlülüğü düşmüştür. Bunun en temel nedeni ise artan oksidasyon basıncına bağlı olarak artan iyonizasyonun adatom hareketliliğinde artışlara neden olması olarak açıklanmıştır.
- ✓ Çinkoca zengin ZnO filmlerin elektrik özdirenç değerleri artan kısmi oksijen miktarı ile artış göstermiştir.
- ✓ % 12,5, % 25 ve % 50 oksijen kısmi basınçları altında oksidasyona tabi tutulmuş ince filmlerin 20 döngü sonunda aktif Li-iyonlarının sayısı sırası ile 1,7, 1,8 ve 1,9 olarak ölçülmüştür. 20 döngü sonunda kapasite değerleri stabilize edilmiş, bu döngüden sonra herhangi bir önemli bir kapasite kaybına rastlanmamıştır.
- ✓ % 12,5, % 25 ve % 50 oksijen kısmi basınçları altında oksidasyona tabi tutulmuş ince filmlerin ilk döngü sonundaki spesifik deşarj kapasitesi 865 mAhg⁻¹, 955 mAhg⁻¹ ve 978 mAhg⁻¹ olarak elde edilmiş ve 20 döngü sonunda bu değerler 322 mAhg⁻¹, 352 mAhg⁻¹ ve 630 mAhg⁻¹ seviyelerine düşmüştür.
- ✓ % 12,5, % 25 ve % 50 oksijen kısmi basınçları altında oksidasyona tabi tutulmuş ince filmlerin 20 döngü sonundaki kapasite kayıpları sırası ile % 63, % 63 ve % 35'dir.

- ✓ Benzeri kaplama işlemleri ÇDKNT kağıtlardan imal edilmiş serbest elektrotların yüzeylerine de uygulanmıştır. 125 W DC gücü kullanılarak % 12,5, % 25 ve % 50 oksijen kısmi basınçları altında 5 dk'lık sürelerde oksidasyona tabi tutulmuştur.
- ✓ Termal buharlaştırma sonrası DC plazma oksidasyon yöntemi ile KNT'lerin yüzeylerinin ZnO ile sarıldığı ve mikron ya da nano seviyede herhangi çekirdeklenmiş ZnO partikülü ile karşılaşılmasıdır.
- ✓ Oksijen kısmi basıncının artışı ile ZnO' a ait olan (002) düzleminin şiddeti belirgin oranda artış göstermiş ve (103) düzlemindeki şiddet giderek azalmıştır. Oksijen kısmi basıncının artışı, biriken atomların hareketliliğini ve kristalin kalitesini arttırmıştır.
- ✓ Sırası ile % 12,5, % 25 ve % 50 oksijen kısmi basıncı kullanılarak üretilmiş olan ince filmlerin tane boyutları Scherrer formülü kullanılarak 2,9 nm 4,83 nm ve 7,24 nm olarak hesaplanmıştır.
- ✓ % 12,5, % 25 ve % 50 oksijen kısmi basınçları altında oksidasyona tabi tutulmuş ince filmlerin ilk döngü sonundaki spesifik deşarj kapasitesi 915 mAhg⁻¹, 955 mAhg⁻¹ ve 979 mAhg⁻¹ olarak elde edilmiş ve 50 döngü sonunda bu değerler 444 mAhg⁻¹, 493 mAhg⁻¹ ve 666 mAhg⁻¹ seviyelerine düşmüştür.
- ✓ Sırası ile % 12,5 % 25 ve % 50 oksijen kısmi basıncı altında üretilmiş olan ince filmlerin 50 döngü sonundaki kapasite kaybı yüzdeleri % 32, % 44 ve % 44 olarak hesaplanmıştır.
- ✓ Üretilmiş olan KNT takviyeli nanokompozit elektrotların 50 döngü sonunda paslanmaz çelik altlıklar üzerine kaplanmış çinko oksitler ile karşılaştırıldığında kapasiteyi ciddi oranda geliştirdiği görülmüştür.

Çinko oksit ince filmler atmosferik kimyasal buhar kaplama yöntemi ile paslanmaz çelik altlıklar ve silisyum waferlar üzerine farklı sıcaklık ve gaz akış parametrelerinde çinko asetat dihidrat ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) bileşiği kullanılarak gerçekleştirilmiş ve genel sonuçlar aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- ✓ 200 °C'de sırası ile 1 L/dk, 3 L/dk ve 5 L/dk oksijen akış hızlarında gerçekleştirilmiş ZnO ince filmlerin SEM yüzey görüntüleri gaz akış

hızının artışı ile yoğun ve porozitesiz film tabakasının, 3 L/dk'lık gaz akış hızında adasal büyüme teşvik ettiğini ve 5 L/dk'lık gaz akışının ise film tabakasını oluşturan adasal yapıların daha da küçülmesini sağladığını göstermiştir.

- ✓ 300 °C'de sırası ile 1 L/dk, 3 L/dk ve 5 L/dk oksijen akış hızlarında gerçekleştirilmiş ZnO ince filmlerin SEM yüzey görüntüleri ise gaz akış hızının artışı ile değişen boyutlarda polihedron yapıların, 3 L/dk'lık gaz akış hızında adasal büyüme teşvik ettiğini ve 5 L/dk'lık gaz akış ise adasal yapıların bozularak mikroyapıda iğnesel yapıların oluşumunu teşvik ettiğini göstermiştir.
- ✓ Sıcaklığın 400 °C'ye çıkarılması ile sırasıyla 1 L/dk, 3 L/dk ve 5 L/dk oksijen akış hızlarında gerçekleştirilmiş ZnO ince filmlerin SEM yüzey görüntüleri ise gaz akış hızının artışı ile alt tanelerden oluşan iri polihedronların homojen bir ZnO yapısına dönüştüğünü ve 5 L/dk'lık gaz akışının ise iri iğnesel yapıyı teşvik ettiği görülmüştür.
- ✓ Artan sıcaklığa ve gaz akış hızına bağlı olarak elde edilen ince filmlerin kalınlıklarının adatomların tabakaya daha kolay difüzyonunun yanı sıra gaz-gaz reaksiyon mekanizmasının yüksek hızından dolayı artış göstermiştir.
- ✓ Elde edilmiş ince filmlere uygulanan XRD analizleri ile tüm filmlerde baskın düzlemin temel bazal düzlem olan c-ekseni "(002)" olduğu tespit edilmiştir. Scherrer formülü ile tane ortalama boyutunun sıcaklık artışına bağlı olarak arttığı ve gaz akışındaki artışa bağlı olarak ise düştüğü hesaplanmıştır.
- ✓ Artan kaplama sıcaklığının tane boyutunu irileştirmesi nedeni ile elde edilmiş ince filmlere uygulanan AFM analizlerinde, R_a pürüzlülük değerinin artan sıcaklık ile arttığı görülmüş ve artan gaz basıncının ortalama serbest yolu artırması ile de düştüğü görülmüştür.
- ✓ Yüzey alanının geniş olması ve dolayısı ile lityum iyonlarının difüzyon mesafelerinin azaltılması amacıyla elektrokimyasal testler için 300 °C'de değişen gaz basınçlarında üretilmiş numuneler seçilmiştir.
- ✓ 300 °C'de ve sırası ile 1 L/dk, 3 L/dk ve 5 L/dk gaz akış hızlarında üretilmiş olan ince filmlerin ilk deşarj kapasiteleri sırası ile 954 mAhg^{-1} , 942 mAhg^{-1} ve 938 mAhg^{-1} olarak elde edilmiştir.

- ✓ 20 döngü sonunda ise sırasıyla 1 L/dk, 3 L/dk ve 5 L/dk gaz akış hızlarında üretilmiş olan ince filmlerin spesifik kapasiteleri 598 mAhg^{-1} , 509 mAhg^{-1} ve 480 mAhg^{-1} olarak elde edilmiştir ve 15. döngüden sonra herhangi bir kapasite kaybı gözlemlenmemiştir.
- ✓ Literatür çalışmalarında ağırlıklı olarak kullanılmış olan mikron boyuttaki ZnO yapılarının özellikle 3. döngüden sonra tamamen kapasitesinin kaybedildiği bilinmektedir. Mevcut proje kapsamında teorik değerlerin % 50'ye yakın olan kısmının 15. döngüden sonra tamamen kararlı hale geldiği görülmüştür.

Mevcut proje kapsamında Li-iyon pillerde kullanılabilir alternatif negatif elektrotlardan SnO_2 nin kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemiyle paslanmaz çelik altlıklar üzerine kaplanması incelenmiş ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir;

- ✓ Proje çalışmasında en iyi SnO_2 ince filmi $450 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık ve 30 dakika kaplama süresinde yapılan çalışmayla elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar düşük sıcaklıklarda SnO_2 yapısının tam oluşmadığını, yüksek sıcaklıklarda ise tane boyutlarının çok büyüdüğünü göstermiştir. Bu nedenle hem tane boyutunun nano seviyede olduğu hem de SnO_2 stokiometrisinin oluşması $450 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık ve 30 dakika kaplama süresinde gerçekleşmiştir.
- ✓ Sabit kaplama süresi ve akış hızında sadece kaplama sıcaklığı değiştirilerek yapılan deneylerde sıcaklık artışı ile tane çapının ve boyutunun arttığı görülmüştür. Aynı sıcaklıkta ve aynı akış hızında sadece kaplama süresi değiştirildiğinde film kalınlığının arttığı ve tane boyutunun büyüdüğü görülmüştür. Üretilen ince filmlerde SnO_2 kristal yapısının 450 ve $500 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıklarda kararlı olduğu görülmüştür.
- ✓ Elektriksel iletkenlik çalışmalarında SnO_2 ince film kaplama sıcaklığının ve kaplama süresinin artmasıyla tabaka kalınlığı arttığı için kaplanan malzemenin iletkenliğinde de artış görülmüştür. Bu artışla beraber kaplamanın öz direnci azalmaktadır. Üretilen ince filmlerde O_2 akış hızının artmasıyla film kalınlığında azalma olmakta, böylelikle elektronların hareket edebileceği alan azaldığından öz direncin arttığı görülmüştür.

- ✓ Üretilen ince filmlerde kaplama sıcaklığının ve kaplama süresinin artmasıyla öz dirençte azalma iletkenlikte artma görülmüştür. AFM analizlerinde kaplama sıcaklığı ve kaplama süresi arttıkça yüzey pürüzlülüğünün arttığı tespit edilmiştir.
- ✓ Elektrokimyasal testler için en küçük tane boyutuna sahip olan numuneler seçilmiştir. 450 °C'de farklı kaplama sürelerinde üretilmiş olan ince filmlere 1 saatlik şarj ve 1 saatlik deşarj işlemleri esas alınarak galvanostatik testler uygulanmıştır.
- ✓ 450 °C'de ve sırası ile 15 dk, 30 dk ve 45dk'lık kaplama süresince üretilmiş olan ince filmlerin ilk deşarj kapasiteleri sırası ile 989 mAhg⁻¹, 979 mAhg⁻¹ ve 969 mAhg⁻¹ olarak hesaplanmıştır.
- ✓ 450 °C'de ve 150 cm³/dk akış hızında ve sırası ile 15 dk, 30 dk ve 45 dk'lık kaplama süresi boyunca üretilmiş SnO₂ ince filmlerin 100 döngü sonundaki kapasite kayıpları sırasıyla %46, %48 ve %59 olarak hesaplanmıştır.

SnO₂ yapısının elektronik iletkenliğini geliştirilmesi amacıyla flor katkılı SnO₂ (SnO₂/F) ince filmler de atmosfer basınçlı kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle üretilmiştir. Deneysel çalışmalarda kalay (Sn) kaynağı olarak iki hidratlı kalay(II) klorür (SnCl₂.2H₂O), katkı maddesi olarak amonyum florür (NH₄F) ve taşıyıcı gaz olarak % 99,99 saflıkta oksijen (O₂) gazı kullanılmıştır. Elektrokimyasal testler içinse söz konusu ince filmler 400 °C'de değişen kaplama sürelerinde üretilmiş ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir;

- ✓ Sırası ile 400, 450 ve 500 °C'de üretilmiş ince filmlere XRD analizi uygulanmış ve elde edilmiş ince filmlerin tercihli yönlenmelerinin Florun kristal yapı içerisine dahil olması ile özellikle (101), (200) ve (220) düzlemlerinde olduğu gözlemlenmiştir. Scherrer formülü kullanılarak hesaplanmış olan ortalama tane boyutunun ise sırası ile 100, 500 ve 900 nm olduğu gözlemlenmiştir. Artan reaktör sıcaklığının elde edilen tanelerin irileşmesinde büyük etkisi olduğu gözlemlenmiştir.
- ✓ Üretilmiş olan ince filmlere 4 noktalı elektriksel iletkenlik testleri de uygulanmış ve sırası ile 400, 450 ve 500 °C'de üretilmiş ince filmlerin elektriksel öz dirençleri 6,1x10⁻⁴, 5,1x10⁻⁴ ve 4,4x10⁻⁴ olarak

hesaplanmıştır. Artan kaplama sıcaklığına bağlı olarak tane boyutunun artış göstermesi kusurlu bölgeler olan tane sınırlarının ve elektriksel öz direnç değerlerinin azalmasına neden olmuştur.

- ✓ Üretilmiş olan ince filmlerin SEM resimleri artan sıcaklık ile kristalin boyutunun giderek kabalaştığını göstermektedir.
- ✓ Flor doplu kalay oksit ince filmlere yapılan AFM analizleri ile elde edilmiş polyhedron yapıların boyutlarının 400, 450 ve 500 °C’de üretilmiş ince filmler için sırası ile 0,6, 0,8 ve 1,2 µm boyutlarında olduğu saptanmıştır.
- ✓ 450 °C kaplama sıcaklığında paslanmaz çelik altlıklar üzerine üretilmiş olan SnO₂:F ince filmler elektrokimyasal testler uygulanmış ve sonuçları kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile üretilmiş olan saf SnO₂ esaslı filmler ile karşılaştırılmıştır.
- ✓ 1 saatlik şarj ve deşarj işlemleri sonucunda 450 °C’de ve 150 cm³/dk akış hızlarında ve 15 dk, 30 dk ve 45 dk kaplama yapılmış olan numelerin ilk deşarj kapasiteleri sırası ile 1372 mAhg⁻¹, 1335 mAhg⁻¹ ve 1296 mAhg⁻¹ olarak hesaplanmıştır.
- ✓ 100 döngü sonunda 450 °C’de ve 150 cm³/dk akış hızlarında ve 15 dk, 30 dk ve 45 dk kaplama yapılmış olan numelerdeki toplam kapasite kaybının sırası ile %45, %47 ve %60 olarak elde edilmiştir.
- ✓ Flor doplu kalay oksit ince filmlerin kapasite değerleri saf kalay oksit ince filmler ile karşılaştırıldığında oldukça yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Flor elementinin kalay oksit yapısı içerisine dop edilmesi ile kalay oksit yapısının elektronik iletkenliği artırılmış ve buna bağlı olarak kapasite değerleri yüksek oranda artırılmıştır.

Projenin diğer bir çalışma grubunda ise sol-jel yöntemleri esas alınarak kalay oksit esaslı nanokompozit anot elektrotu sentezlenmesi üzerinde durulmuştur. Deneysel çalışmalarda ÇDKNT ilavesinin pil kapasitesi ve ömrüne katkısı incelenmiş olup, ÇDKNT-SnO₂ kompozit anotlarının pil kapasitesini geliştirdiği, özellikle ince film anotlarının ile daha uzun ömürlü Li-iyon pil üretimi sağladığı kanıtlanmıştır. Söz konusu çalışmalarda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir;

- ✓ HPMC ilavesi daha küçük tane boyutu üretimi için gliserin ilavesinden daha çok avantaj sağlamaktadır. Fakat HPMC ve gliserin ilavesiyle üretilen anot materyalleri etkili elektrokimyasal performans gösterememiştir. Elektrotlar 10 döngüden sonra tükenmiştir.
- ✓ Klorür iyonlarının giderilmesiyle sentezlenen solden elde edilen SnO₂ tozları daha küçük tane boyutu sağlamış olup klorür anyonunun negatif etkilerinin giderilmesiyle daha uzun ömürlü ve kapasite koruması yüksek anotlar üretilmiştir.
- ✓ SnO₂-ÇDKNT nanokompozitleri iyi elektrokimyasal performans göstermiştir. ÇDKNT ilavesi ile 50 döngü sonra bile 520 mAhg⁻¹ gibi yüksek deşarj kapasitesine sahip SnO₂ anot üretimi sağlanmıştır. Sonuç olarak, ÇDKNT ilavesi büyük hacim genişmesinin önüne geçerek kapasite kaybını azalmıştır.
- ✓ Sol-jel ile sentezlenmiş SnO₂ solü ÇDKNT kağıt altlıklar üzerine döndürerek kaplama yoluyla kaplanarak desteksiz anot filmleri sentezlenmiş ve katman sayısının Li-iyon pil kapasitesi üzerine etkisi incelenmiştir. Sonuçlar, 5 kat kaplanan 5K numunesinin ince SnO₂ tabakası ile daha iyi kapasite koruması sağladığını göstermiştir. Çünkü kaplama sayısının artışı elektrot yüzeyindeki SnO₂ miktarının artmasına sebep olmakta böylece elektrot yüzeyindeki kaba SnO₂ tabakası mekanik dağılmaya uğrayarak kapasite kaybına sebebiyet vermektedir.
- ✓ 5 katmanlı elektrot kapasitesini 100 döngüden sonra bile yaklaşık 310 mAhg⁻¹ değerinde korumuştur. Sonuç olarak, SnO₂-ÇDKNT nanokompozit film elektrotların sentezi yüksek kapasiteli anot materyali sağlamıştır. ÇDKNT altlık ise pil uygulaması sırasında tampon görevi görerek anot materyalinin mekanik parçalanmasını önlemiştir.

Projenin son ayağında ise Pulse Elektrolitik Kaplama yöntemi ile ÇDKNT takviyeli kalay oksit esaslı anot elektrotlarının sentezlenmesi üzerinde yoğunlaşmış ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir;

- ✓ Kalay ve kalay/ÇDKNT kompozit anotlar pulse elektrolitik kaplama yöntemi ile başarılı bir şekilde üretilmiştir.

- ✓ Elektrolitik kaplama banyosuna ilave edilen ÇDKNT konsantrasyonu arttıkça kalay içerisine giren ÇDKNT miktarı artmış, kompozit kaplamaların ortalama tane boyutu azalmıştır.
- ✓ Farklı akım yoğunluklarında yapılan kompozit kaplamalarda akım yoğunluğu arttıkça matris içerisine giren ÇDKNT miktarı artmış, kaplamaların ortalama tane boyutu azalmıştır.
- ✓ Pulse elektrolitik kaplama yöntemiyle üretilen kompozit elektrotlar plazma oksidasyon yöntemi ile oksitlenerek Sn/SnO₂/ÇDKNT kompozit malzemeler başarılı bir şekilde üretilmiştir.
- ✓ Elektrolitik kaplama banyosuna ilave edilen ÇDKNT konsantrasyonu arttıkça deşarj kapasitesinde artışa ve daha iyi kapasite korunumuna neden olmuştur.
- ✓ Akım yoğunluğu arttıkça deşarj kapasitesinde artışa ve daha iyi kapasite korunumuna neden olmuştur.
- ✓ İlk deşarj kapasitesi 830 mAhg⁻¹ olan Sn/ÇDKNT(5g/l) kompozit negatif elektrotun deşarj kapasite korunumu 30 çevrim sonrası % 50 olarak bulunmuştur.
- ✓ İlk deşarj kapasitesi 440 mAhg⁻¹ olan Sn/ÇDKNT(40mA/cm²) kompozit anodun deşarj kapasite korunumu 30 çevrim sonrası % 51 olarak bulunmuştur.
- ✓ Sn/ÇDKNT(40mA/cm²) tip kompozit elektrot 30 çevrim sonrası ticari olarak kullanılan grafit elektrotun teorik kapasitesinden daha iyidir.
- ✓ İlk deşarj kapasitesi 1340 mAhg⁻¹ olan Sn/SnO₂/ÇDKNT elektrotun 50 çevrim sonrası deşarj kapasitesi 450 mAhg⁻¹ olarak ölçülmüştür.

4.2. Projenin Yaygın Etkisi ve Katma Değeri

Li-iyon piller bulunduran hibrit, elektrikli ve diğer tip araçlar 2009 yılı itibariyle piyasaya sürülmüş durumdadır. Nissan, Mitsubishi, Fuji, GM, Daimler AG ve Audi AG gibi firmalar da yapmış oldukları açıklamalarla 2010 itibariyle bu pazara gireceklerini açıklamışlardır. Otomobil üreticileri günden güne sıkılaştan çevresel düzenlemelere bağlı olarak Li-iyon pillerle çalışan araçlar üzerinde çok yoğun çalışmalara girişmişlerdir. Otomobil üreticileri özellikle artan hibrit (HV) ve elektrikli araçlar (EV) ile bu sıkı çevre uygulamalarından kurtulmaya

çalışmaktadırlar. Örneğin, Avrupa'da çıkan "Birleşik Ortalama Yakıt Ekonomisi (CAFE)" yasasına göre otomobil üreticileri CO₂ emisyon oranını düşürmek için maksimum 130 gr/km benzin tüketen araçlar üretmek zorundadırlar. ABD'de yapılan düzenlemelerde ise bu oran 2020 yılında 174,5 gr/km olacaktır.

2004 rakamları ile pil ithalatının son 5 yıl içinde dörde katlandığı belirtilmektedir. 2000 yılında 128 milyon adet olan pil ithalatı 2004 yılında 500 milyon adete yükselmiştir. 2004 yılı toplam pil ithalatının kayıtlı tam rakamı 499 milyon 596 bin 678 adettir. 2004 yılında bir önceki yıla oranla pil ithalatının, adet olarak % 65 artmış olduğu görülmüştür. 2004 yılı rakamları ile kişi başına düşen pil tüketimi, 70 milyon kişi hesabıyla yılda 7 adettir. DPT nin 2005 verilerine göre pil ithalatına ödenen para 122 milyon 500 bin dolardan fazladır. Türkiye'de 2004 yılında kişi başına düşen pil miktarı yaklaşık 180 gram iken iki yıl içerisinde hızlı bir artış göstererek 250 grama ulaşmış durumdadır. Gelişmiş ülkelerde; örneğin Almanya'da (23 Ekim 2007) bu değer yaklaşık 450 gramdır. Özel bir araştırma şirketinin 2008 yılında yaptığı son bir kamuoyu araştırması sonuçlarına göre Türk halkının % 93,5 u cep telefonu kullanmakta, % 65 i bilgisayar kullanıcısı, % 57 si ise internet üzerinden iletişim, alışveriş, bilgi takibi ve araştırma gibi aktiviteler yapmaktadır. Bu araştırma pil tüketiminin ve dolayısıyla ithalatının katlanarak sürekli artacağına işaret etmektedir.

Diğer taraftan ulusal akü üretim miktarının da yıllar geçtikçe düştüğü ve bu önemli enerji depolama sistemlerinin ithalatının arttığı rapor edilmektedir. Örneğin; 2004 ve 2006 yıllarına bakıldığında akü üretim miktarında yüzde 13 lük bir gerileme, ithalat miktarında aynı şekilde % 13 artış görülmüştür. Akü ithalatı 2004 yılında 15.138.289 ton olarak gerçekleşirken, 2006 yılında 22.107.552 tona ulaşmıştır. 2004 yılında 57.358.400 ton olan toplam üretim miktarı ise, 2006 yılında 42.753.316 tona gerilemiştir. Bu rakamlar, ülkemiz pil sektörünün kendini geliştiremediğini, uluslararası gelişmiş sanayi ile rekabet edemediğini de ortaya koymaktadır. Bu trend bu şekilde devam ederse yıllar geçtikçe dışarıya çok daha fazla bağımlı hale geleceğimiz çok açıktır. Ülkemizde yeni geliştirilen elektronik cihazlara olan rağbet ve tam bir tüketim toplumu anlayışına doğru gitmemiz, pil ve akü ithalatını giderek artan bir hızla milyar dolarlar seviyesine ulaştıracağını ortaya koymaktadır.

Mevcut proje kapsamında amaç ve başarı ölçütlerinde de belirtilen kriterlerinde üzerine çıkılmış ve aşağıdaki önemli çıktılar elde edilmiştir;

i) Başta yüksek lisans öğrencilerine bitirme çalışmaları verilerek nano malzemeler ve alternatif enerji kaynakları alanında eğitilmiş ve bu konuda uzman mühendislerin ülkemize kazandırılmıştır. Söz konusu proje kapsamında 3 adet yüksek lisans öğrencisi farklı ince film üretim yöntemleri ile lityum iyon pillerde anot elektrotu olarak kullanılabilir malzemelerin sentezlenmesini sağlamışlardır. Bunun yanı sıra 4 adet doktora tezi de tamamlanma aşamasına gelmiştir.

ii) Proje ekibi aynı zamanda 2011 yılında DPT tarafından kabul edilen “Merkezi Araştırma Laboratuvarı” projesinde önemli bir rol oynamış ve kurulacak olan merkezi laboratuvar bünyesinde “Li-İyon Pil Araştırma ve Geliştirme” modülünün oluşumunu sağlayarak özellikle şarj edilebilir pillerin karakterizasyon ve test çalışmalarında kullanılabilir önemli cihazların Sakarya Üniversitesi’ne kazandırılması sağlanmıştır.

iii) Farklı disiplinlerden oluşan proje çalışma grubunun önemli amaçlarından bir tanesi de ulusal ve uluslararası kurumlarla ortak çalışma yollarının açılması hedeflenmiştir. Bu bağlamda bilim ve teknolojiye Avrupa işbirliğini sağlamak amacıyla oluşturulmuş olan ve ulusal kaynaklarla desteklenmiş araştırma projelerinin Avrupa düzeyinde koordinasyonunu sağlayan hükümetler arası bir kuruluş olan COST (European Cooperation in Science & Technology) çağrılarını takip edilmiştir. TÜBİTAK 111M021 Nolu, “Mobil ve hareketsiz enerji depolama uygulamaları için MWCNT takviyeli nanokompozit Li-İyon pil elektrotlarının geliştirilmesi” isimli proje ile bu çağrılar içerisine proje ekibi dahil olmuş ve Avrupa’nın seçkin üniversitelerinin de içerisinde bulunduğu çeşitli çalışma ve eğitim çalışmalarına katılarak bilgi, tecrübe ve geleceğe dair projeler konusunda altyapısını çok daha ileri seviyelere taşımıştır.

iv) Mevcut projeler ve üniversitemizin proje grubuna verdiği destek ile ARGE anlamında çok geniş imkanlara sahip olan bir Pil Test ve Karakterizasyon Laboratuvarı kurulmuştur. Tamamlanmış olan projemizin ülkemiz bilimine ve üniversitemize kazandırmış olduğu diğer önemli kazanç ise FP7 Çerçeve programları ile sağlanmıştır. 1 Eylül 2012 tarihi itibarı ile FP7 NMP proje

çağrılarını altında yürütücülüğünü Torino Üniversitesi'nin (İtalya) yapmış olduğu NMP4-SL-2012-314508 kodlu "STable high-capacity lithium-Air Batteries with Long cycle life for Electric cars" isimli projenin Türkiye ayağı olarak proje çalışmalarına devam etmektedir. Avrupa Birliği'nce desteklenen ve toplam bütçesi yaklaşık olarak 2,5 milyon € olan proje kapsamında İtalya, İspanya, İsveç, İrlanda ve Slovenya'dan çok önemli üniversiteler ve sanayi kuruluşları ile ortak çalışma imkanı sağlanmıştır.

v) Tamamlanmış olan projenin bilimsel çıktıları göz önüne alındığında SCI tarafından taranan uluslararası hakemli dergilerde 7 adet yayın hakem değerlendirmesindedir. Bunun yanı sıra, 16 adet yayının hakem değerlendirmeleri tamamlanmış olup, basım sırasını beklemektedir. Ayrıca 3 adet yayın SCI kapsamında taranan dergilerde yayınlanmıştır. Uluslararası kongre bildirimlerine bakıldığında ise projenin çıkış tarihi ile birlikte toplam 21 adet yayın oldukça prestijli kongrelerde sunulmuştur. Bunların yanı sıra 4 adet yayın da ulusal kongrelerde sunulmuştur. Proje kapsamında halen yayın yazımına devam edilmekle birlikte mevcut yayınlarımızın listesi Tablo 4.1'de sunulmuştur.

vi) Geliştirilen Li-iyon pilleri ulusal sanayimize tanıtmak ve olası geniş ölçekli ve yüksek kapasiteli Li-iyon pillerin (hibrid araçlar için bataryalar) üretimi için üniversite-sanayi işbirliğini başlatılabilmesi için halen çalışmalarımız devam etmektedir.

Tablo 4.1. Proje kapsamında yapılmış yayınların listesi.

Uluslararası Hakemli Dergilerde Yayınlanan Makaleler
A1. M.O. GULER, O. CEVHER, T. CETINKAYA, U. TOCOGLU, H. AKBULUT, S. C. OKUMUS, <i>Li-Ion Battery Anode Properties of ZnO-MWCNT Based Nanocomposites Produced via Reactive Magnetron Sputtering</i> , International Journal of Energy Research, Hakem değerlendirmesinde.
A2. M.O. GULER, O. CEVHER, T. CETINKAYA, U. TOCOGLU, H. AKBULUT, <i>SnO₂:MWCNT Based Nanocomposites for Lithium Ion Batteries</i> , International Journal of Energy Research, Hakem değerlendirmesinde.
A3. M.O. GULER, O. CEVHER, T. CETINKAYA, U. TOCOGLU, H. AKBULUT, <i>Electrochemical Activity of Nanocomposite ZnO:MWCNTs for Li-</i>

Ion Batteries, Micro Electronic Engineering: Micro and Nano Fabrication, Hakem değerlendirmesinde.

A4. M.O. GULER, O. CEVHER, T. CETINKAYA, U. TOCOGLU, H. AKBULUT, S. C. OKUMUS, *Electrochemical Evaluation of TiO₂ Based Nanocomposites as Anode Electrodes for Lithium Ion Batteries*, Micro Electronic Engineering: Micro and Nano Fabrication, Hakem değerlendirmesinde.

A5. H. KÖSE, A.O. AYDIN, H. AKBULUT, *Sol-Gel Preperation and Electrochemical Characterization of SnO₂/MWCNTs Anode Materials for Li-ion Batteries*, Applied Surface Science, Kabul Edildi.

A6. M. ALAF, D. GULTEKIN, H. AKBULUT, *Electrochemical Properties of Free-Standing Sn/SnO₂/Multi-Walled Carbon Nano Tube Anode Papers for Li-ion Batteries*, Applied Surface Science, Kabul Edildi.

A7. O. CEVHER, U. TOCOGLU, T. CETINKAYA, M.O. GULER, H. AKBULUT, *Preparation and Electrochemical Performance of ZnO Films as Anode Materials for Li-Ion Batteries*, Acta Physica Polonica A, 2013, Basımda.

A8. O. CEVHER, U. TOCOGLU, T. CETINKAYA, M.O. GULER, H. AKBULUT, *Investigation of Tin Oxide Based Nanocomposites for Li-Ion Batteries*, Acta Physica Polonica A, 2013, Basımda.

A9. M.O. GULER, O. CEVHER, U. TOCOGLU, T. CETINKAYA, H. AKBULUT, *Novel Titanium Dioxide Based Nanocomposite Anodes For Li-Ion Batteries*, Acta Physica Polonica A, 2013, Basımda.

A10. M.O. GULER, O. CEVHER, U. TOCOGLU, T. CETINKAYA, H. AKBULUT, *Synthesis and Characterization of Antimony dopped Tin Oxide Nanocomposites for Li-Ion Batteries*, Acta Physica Polonica A, 2013, Basımda.

A11. D. GULTEKİN, M. ALAF, H. AKBULUT, *Synthesis and Characterization of ZnO Nanopowders and ZnO-CNT Nanocomposites Prepared by Chemical Precipitation Route*, Acta Physica Polonica A, 2013, Basımda.

A12. D. GULTEKIN, M. ALAF, H.AKBULUT, *Effects of pH Value on the Growth and Structural Properties of Sol-Gel Synthesized Nanostructured ZnO*, Acta Physica Polonica A, 2013, Basımda.

A13. M. ALAF, D. GULTEKIN, H. AKBULUT, *Tin/Tin oxide (Sn/SnO₂) Nanocomposites Thin Films as Negative-Electrode Materials for Li-ion Batteries*, Acta Physica Polonica A, 2013, Basımda.

- A14.** M. ALAF, M. O. GULER, D. GULTEKIN, H. AKBULUT, *Effects of Substrate Temperature on Structural Properties of Tin Oxide Films Produced by Plasma Oxidation after Thermal Evaporation*, Acta Physica Polonica A, 2013, Basımda.
- A15.** D. GULTEKIN, M. ALAF, M. O. GULER, H. AKBULUT, *Synthesis of ZnO, SnO₂ Nanoparticles and Preparation of ZnO-SnO₂ Nanocomposites*, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2012, Vol. 12, No. xx, doi:10.1166/jnn.2012.6752.
- A16.** S. ASLAN, M.O. GULER, O. CEVHER, H. AKBULUT, *Nano Crystalline TiO₂ Thin Films as Negative Electrodes for Lithium Ion Batteries*, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2012, Vol. 12, No. xx, doi:10.1166/jnn.2012.6749.
- A17.** M.O. GULER, O. CEVHER, H.AKBULUT, *Porous ZnO Thin Films as Anode Electrodes for Lithium Ion Batteries*, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2012, Vol. 12, No. xx, doi:10.1166/jnn.2012.6750.
- A18.** H. AKBULUT, O. CEVHER, M.O. GULER, *Zinc Oxide Based Nano composite Thin film Electrodes and the effect of DC Plasma Oxidation Power on the Discharge Capacity for Lithium Ion Batteries*, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2012, Vol. 12, No. xx, doi:10.1166/jnn.2012.6747.
- A19.** U. TOCOGLU, M. ALAF, O. CEVHER, M.O. GULER, H. AKBULUT, *The Effect of Oxidants on the Formation of MWCNT Buckypaper*, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2012, Vol. 12, No. xx, doi:10.1166/jnn.2012.6751.
- A20.** M. ALAF, D. GULTEKIN, H.AKBULUT, *Production of Sn/SnO₂/MWCNT Composites by Plasma Oxidation after Thermal Evaporation from Pure Sn Targets onto Buckypapers*, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2012, Vol. 12, No. xx, doi: 10.1166/jnn.2012.6753.
- A21.** M.O. GULER, O. CEVHER, H. AKBULUT, *High Capacity TiO₂ Anode Materials for Li-Ion Batteries*, Energy Conversion & Management, 2013, Basımda.
- A22.** Y. AYDIN, M. O. GULER, O. CEVHER, D. GULTEKIN, H. AKBULUT, *The Effect of Oxygen Partial Pressure on the Formation of Nano Crystalline Zinc Oxide Films*, Adv. Sci. Eng. Med. 3, 77-81 (2011).

A23. F. DOGAN, M. OZACAR, H. AKBULUT, M. O. GULER, *Effect of Temperature on SnO₂ Thin Films Deposited by Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition*, Adv. Sci. Eng. Med. 3, 52-57 (2011).

A24. H. KÖSE, A.O. AYDIN, H. AKBULUT, *Sol–Gel Synthesis of Nanostructured SnO₂ Thin Film Anodes for Li-Ion Batteries*, Acta Phys. Polon. A, 121(1), 227-229, 2012.

Uluslararası Kongrelerde Sunulmuş Bildiriler

B1. M. UYSAL, T. ÇETİNKAYA R. KARSLIOĞLU, A. ALP, H. AKBULUT “Electro Co-Deposited Sn/MWCNT Nanocomposite Anodes For Li-ion Batteries” 7th International Conference on Surfaces, Coatings and Nano Structured Materials Conference and Exhibition, 18-21 September 2012 Prague/Czech Republic.

B2. O. CEVHER, M.O. GULER, H. AKBULUT, *Electrochemical Performance of Zinc Oxide Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering for Li-Ion Batteries*, 5th International Conference on Advanced Lithium Batteries For Automobile Applications, 17-20 September 2012, Istanbul/Turkey.

B3. M. O. GULER, T. CETINKAYA, O. CEVHER, H. AKBULUT, *ZnO:CNT Nanocomposites As a High Rate Anode Material for Li-ion Batteries*, 5th International Conference on Advanced Lithium Batteries For Automobile Applications, 17-20 September 2012, Istanbul/Turkey.

B4. H. AKBULUT, M. O. GULER, T. CETINKAYA, O. CEVHER, *Development of TiO₂:CNT based Nanocomposites for Lithium Ion Batteries*, 5th International Conference on Advanced Lithium Batteries For Automobile Applications, 17-20 September 2012, Istanbul/Turkey.

B5. H. KÖSE, A.O. AYDIN, H. AKBULUT, *Synthesis of Nanostructured SnO₂ Anodes for Li-Ion Batteries by Sol-Gel Method*, III. International Conference on Nuclear & Renewable Energy Resource, 20 - 23 May 2012, İstanbul/Turkey.

B6. H. KÖSE, A.O. AYDIN, H. AKBULUT, *Sol-Gel Synthesis of Sn-SnO₂-CNT Nanocomposite Anodes for Li-Ion Batteries*, III. International Conference on Nuclear & Renewable Energy Resource, 20 - 23 May 2012, İstanbul/Turkey.

B7. M.O. GULER, O. CEVHER, H. AKBULUT, *Preparation and Electrochemical Characterization of ZnO as Anode Materials for Li-Ion Batteries*, III. International Conference on Nuclear & Renewable Energy

Resource, 20 - 23 May 2012, İstanbul/Turkey.

B8. M.O. GULER, O. CEVHER, H. AKBULUT, *High Capacity TiO₂ Anode Materials for Li-Ion Batteries*, III. International Conference on Nuclear & Renewable Energy Resource, 20 - 23 May 2012, İstanbul/Turkey.

B9. M.O. GULER, O. CEVHER, H. AKBULUT, *Electrochemical Performance of ZnO Thin Films for Li-Ion Batteries*, III. International Conference on Nuclear & Renewable Energy Resource, 20 - 23 May 2012, İstanbul/Turkey.

B10. D. GULTEKIN, F. KAYIŞ, M. ALAF, H. AKBULUT, *Eloboration of Characterization of Al, Ni, and Sn doped ZnO Thin Film Coatings*, 6th International Conference on Surfaces, Coatings and Nano-Structured Materials, 17-20 October 2011. Krakow, Poland.

B11. M.O. GULER, O. CEVHER, H.AKBULUT, *The Effect of Gas Flow on the Battery Performance of ZnO Thin Films*, 6th International Conference on Surfaces, , Coatings and Nano Structured Materials Conference and Exhibition, 17-20 October 2011, Krakow/Poland.

B12. H. AKBULUT, O. CEVHER, M.O. GULER, *Electrochemical Performances of Zn-ZnO double Phase Anodes Produced with Different Oxygen Plasma Pressure Oxidation Conditions*, 6th International Conference on Surfaces, Coatings and Nano Structured Materials Conference and Exhibition, 17-20 October 2011, Krakow/Poland.

B13. S.C. OKUMUS, O. CEVHER, M.O. GULER, H.AKBULUT, *“Electrochemical Properties of Sb:SnO₂ Electrode Materials for Li-Ion Batteries via RF Sputtering”*, 6th International Conference on Surfaces, Coatings and Nano Structured Materials Conference and Exhibition, 17-20 October 2011, Krakow/Poland.

B14. S.C. OKUMUS, O. CEVHER, M.O. GULER, H.AKBULUT, *Preparation of Sb:SnO₂ Anodes for Li-Ion Batteries*, 6th International Conference on Surfaces, Coatings and Nano Structured Materials Confernece and Exhibition, 17-20 October 2011, Krakow/Poland.

B15. M.O. GULER, O. CEVHER, U. TOCOGLU, H. AKBULUT, *Nano Crystalline ZnO Thin Films Reinforced with MWCNT Based Buckypapers as Negative Electrodes for Lithium ion Batteries*, ECCM15-15th European Conference on Composite Materials, 24-28 June 2012 Venice, Italy.

B16. H. AKBULUT, M. ALAF, *Electrochemical Energy Storage Behavior of Sn/SnO₂ And Sn/SnO₂/MWCNT Nanocomposite Anodes for Li-ion Batteries*, ECCM15-15th European Conference on Composite Materials, 24-28 June 2012 Venice, Italy.

B17. O. CEVHER, M.O. GULER, D. GULTEKIN, H. AKBULUT, *Effect of Process Parameter on the Growth of SnO₂:Sb Thin Films Prepared by R.F. Magnetron Sputtering*, Nano Ostrava 2011, 2nd Nanomaterials and Nanotechnology Meeting, April 27-29, 2011, Ostrava-Czech Republic.

B18. D.GULTEKİN, U. TOCOGLU, M. O.GULER, O.CEVHER, H. AKBULUT, *Characterization of SnO₂ nanostructured thin film coatings prepared by precipitation method*, Nano Ostrava 2011, 2nd Nanomaterials and Nanotechnology Meeting, 27-29 April 2011, Ostrava-Czech Republic.

B19. D. GULTEKIN, U. TOCOGLU, M. O. GULER, O. CEVHER, H. AKBULUT, *Investigation of Al Doping Effects on the ZnO Thin Films Produced by Sol Gel Spin Coating*, Nano Ostrava 2011, 2nd Nanomaterials and Nanotechnology Meeting, 27-29 April 2011, Ostrava-Czech Republic.

B20. H. KÖSE, A.O. AYDIN, H. AKBULUT, *Synthesis and Characterization of SnO₂ Nano-Sized Anode Materials Stabilized by Tartaric Acid*, Nano Ostrava 2011, 2nd Nanomaterials and Nanotechnology Meeting, 27-29 April 2011, Ostrava-Czech Republic.

B21. H. KÖSE, A.O. AYDIN, H. AKBULUT, *Fabrication of Nano-sized SnO₂ Powder for Anode of Li-Ion Battery by Sol-Gel Method*, Nano Ostrava 2011, 2nd Nanomaterials and Nanotechnology Meeting, 27-29 April 2011, Ostrava-Czech Republic.

Ulusal Sempozyum ve Kongrelerde Yayınlanmış Bildiriler

C1. O. CEVHER, D. GULTEKIN, M.O. GULER, H. AKBULUT, *Structural and Electrical Properties of SnO₂ Thin Films Prepared via R.F. Magnetron Sputtering*” NanoTR VII 2011 - Nanoscience and Nanotechnology Conference, June 27 - July 1, 2011, Sabancı University, İstanbul – Turkey.

C2. M.O. GULER, Y. AYDIN, O. CEVHER, D. GULTEKIN, H. AKBULUT, *The Effect of Oxidation Time on The Formation Of Zinc Oxide Thin Films*, NanoTR VII 2011 - Nanoscience and Nanotechnology Conference, June 27 - July 1, 2011, Sabancı University, İstanbul – Turkey.

C3. D. GULTEKIN, O. CEVHER, M.O. GULER, H. AKBULUT, “*Effect of Aging Time and Molar Ratio Of Solution On ZnO Thin Film Coatings Prepared By Sol-gel Dipcoating Method*”, NanoTR VII 2011 - Nanoscience and Nanotechnology Conference, June 27 - July 1, 2011, Sabancı University, İstanbul – Turkey.

C4. H. KÖSE, Ş. DOMBAYCIOĞLU, A.O. AYDIN, H. AKBULUT, *Synthesis of SnO₂ Nanofilms with TEA as Chelating Agent*, 7. Nanobilim ve Nanoteknoloji Konferansı, P2.A.58, İstanbul, 2011.

Kaynaklar

- [1] KUHLMANN, F. J., Deposition of SnO₂ thin films using reactive RF sputtering. Master of Science Thesis, University of Texas, USA, 2004.
- [2] IL-SEOK, K., Synthesis, structure and properties of electrochemically active nanocomposites. Philosophy of Doctorate Thesis, Carnegie Mellon University, USA, 2003.
- [3] SHIN, H.C., LIU, M., Three dimensional Porous Copper-Tin Alloy Electrodes for Lithium Ion Batteries. *Adv Func Mater*, 2005; 15: 582-586.
- [4] COURTNEY, I.A., DAHN, J.R., Electrochemical and In Situ X-Ray Diffraction Studies of the Reaction of Lithium with Tin Oxide Composites. *J. Electrochem. Soc.* 1997;144:2045-2052.
- [5] OU, M., DUNLOP, R.A., DAHN, J.R., Mechanically Alloyed Sn-Fe(-C) Powders as Anode Materials for Li-Ion Batteries: I. The Sn₂Fe-C System, *J. Electrochem. Soc.* 1999;146:405-413.
- [6] MCKINNON, W.R., Solid state electrochemistry. Cambridge University Press, 1995; pg. 322.
- [7] HAMBITZER, G., PINKWART, C., SCHILLER, C., Handbook of battery materials, John Wiley and Sons Press, pg. 32, 1999.
- [8] YIXUAN, W., Lithium ion batteries: Solid electrolyte interphase. Imperial College Press, UK, 2004; pg. 66.
- [9] ARMAND, M.B., Materials for Advanced Batteries. NATO Conference Series VI: Materials Science, 1989; pg. 145.
- [10] PETER, B.G., BRUNO, S., JEAN-MARIE, T., Nanomaterials for rechargeable lithium batteries. *Angewandte Chemie*, 2008; 47:2-19.
- [11] HIROAKI, U., EIJI, H., ITARU, H., HOASHEN, Z., HIROAKI, I., A nanoscale meshed electrode of single crystalline SnO for lithium-ion batteries. *Electrochem. Commun.*, 2008; 10:52-55.
- [12] QI-HUI, W., JIE, S., JUNYONG, K., QUAN-FENG, D., SUN-TAO, W., SHI-GANG, S., Nano-particle thin films of tin oxides. *Mater. Lett.*, 2007; 61:3679-3684.

- [13] GUBBINS, M.A., CASEY, V., NEWCOMB, S.B., Nanostructural characterization of SnO₂ thin films prepared by reactive RF magnetron sputtering of tin. *Thin Solid Films*, 2002; 405:270-275.
- [14] DEY, A.N., Electrochemical alloying of lithium in organic electrolytes. *J. Electrochem. Soc.*, 1971; 118:1547-1550.
- [15] JOW, T.R., LIANG, C.C., Lithium-aluminum electrodes at ambient temperatures. *J. Electrochem. Soc.*, 1982; 129:1429, 1982.
- [16] BARANSKI, A.S., FAWCETT, W.R., The formation of lithium-aluminum alloys at an aluminum electrode in propylene carbonate. *J. Electrochem. Soc.*, 1982; 129:901-904.
- [17] ANANI, A., BAKER, S. C., HUGGINS, R. A., Kinetic and thermodynamic parameters of several binary lithium alloy negative electrode materials at ambient temperature. *J. Electrochem. Soc.*, 1988; 134:3098, 1988.
- [18] ANANI, A., BAKER, S. C., HUGGINS, R. A., Investigation of a ternary lithium alloy mixed-conducting matrix electrode at ambient temperature. *J. Electrochem. Soc.*, 1988; 135:2103-2106.
- [19] BESENHARD, J. O., KOMENDA, P., PAXINES, A., WUDY, E., JOSOWICS, M., Binary and ternary Li-alloys as anode materials in rechargeable organic electrolyte Li-batteries. *Solid State Ionics*, 1986; 18&19 (2):823-827.
- [20] SANCHEZ, P., BELIN, C., CREPY, C., DE GUIBERT, A., Electrochemical studies of lithium-boron alloys in non-aqueous media-comparison with pure lithium. *J. Appl. Electrochem.*, 1989; 19 (3):421-428.
- [21] YAZAMI, R., TOUZIN, P., A reversible graphite-lithium negative electrode for electrochemical generators. *J. Power Sources*, 1983; 9:365-371.
- [22] MURPHY, D. W., CHRISTIAN, P. A., Solid state electrodes for high energy batteries. *Science*, 1979; 205:651-656.
- [23] BROADHEAD, J., DISALVO, F.J., TRUMBORE, A., Non-aqueous battery using chalcogenide electrode. US Patent No: 3864167, American Patent Office, 1996.
- [24] MIZUSHIMA, K., JONES, P.C., WISEMAN, P.J., GOODENOUGH, J.B., Li_xCoO₂ (0<x<-1): A new cathode material for batteries of high energy density. *Mater. Res. Bull.*, 1980; 15:783-789.

- [25] THACKERAY, M.M., DAVID, W.I.F., BRUCE, P.G., Lithium insertion into manganese spinels. *Mater. Res. Bull.*, 1983; 18:461-462.
- [26] MURPHY, D.W., CHRISTIAN, P.A., DISALVO, F.J., CARIDES, J.N., Vanadium oxide cathode materials for secondary lithium cells. *J. Power Sources*, 1979; 126:497-499.
- [27] LAZZARI, M., SCROSATI, B., A cyclable lithium organic electrolyte cell based on two intercalation electrodes. *J. Power Sources*, 1980; 127:773-774.
- [28] TAMURA, H., KATAYAMA, N., NAGAYAMA, M., Characterization of the adsorption of Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} and Cu^{2+} ions on the MnO_2 sample. *J. Prog. in Batt. & Batt. Mater.*, 1990; 9:188-195.
- [29] ZHANG, R., LEE, J.Y., LIU, Z.L., Pechini process-derived tin oxide and tin oxide-graphite composites for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2002; 112:596-605.
- [30] WOHLMUTHA, W., ADESIDA, I., Properties of R.F. magnetron sputtered cadmium-tin-oxide and indium-tin-oxide thin films. *Thin Solid Films*, 2005; 423:223-231.
- [31] MOON, Y.K., KIM, W.S., KIM, K.T., SHIN, S.Y., PARK, J.W., Characteristics of tin oxide-based thin film transistors prepared by DC magnetron sputtering. *J Nanosci Nanotechnol*, 2012; 12:3341-3345.
- [32] SHIN, J.H., SHIN, S.H., PARK, J.I., KIM, H.H., Properties of dc magnetron sputtered indium tin oxide films on polymeric substrates at room temperature, *J. Appl. Phys.* 2001; 89:5199-5204.
- [33] PRESLEY, R.E., MUNSEE, C.L., PARK, C-H, HONG, D., WAGER J.F., KESZLER, D.A., Tin oxide transparent thin-film transistors, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2004; 37:2810-2813.
- [34] DAN, L., LILI, W., HONGCHAO, J., YU, Z., JINGQUAN, Z., WEI, L., LIANGHUAN, F., Preparation and Properties of SnO_2 Film Deposited by Magnetron Sputtering, *International Journal of Photoenergy*, 2012; 1:17-23.
- [35] SPENCE, W., The uv absorption edge of tin oxide thin films, *Journal of Applied Physics*, 1967; 38:3767-3770.
- [36] JAIN, P., SINGH, S., SIDDQUI, A.M., SRIVASTAVA, A. K., Tin Oxide Thin Films Prepared by Thermal Evaporation Technique Under Different Vacuum Conditions. *Adv Sci Eng Med*, 2012; 4:230-236.

- [37] YAO F., FENG, L., Properties of SnO₂ polycrystalline thin films prepared by magnetic reactive sputtering, *Semiconductor Optoelectronics*, 2007;28:367–369.
- [38] SUNITA, M., GHANSHYAM, C., NATHAI, R., SATINDER, S., BAJPAI, R.P., BEDI, R.K., Alcohol sensing of tin oxide thin film prepared by sol–gel process, *Bull. Mater. Sci.*, 2002;25:231–234.
- [39] AMANULLAH, F.M., SALEH A.M., AL-DHAFIRI A.M., AL-SHIBANI, K.M., Development of spray technique for the preparation of thin films and characterization of tin oxide transparent conductors, *Materials Chemistry and Physics*, 1999;59:247–253.
- [40] YAMAZAKI, T., MIZUTANI, U., IWAMA, Y., Electrical properties of SnO₂ polycrystalline thin films and single crystals exposed to O₂ and H₂-Gases. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1983;22: 454–459.
- [41] R.A. HUGGINS, in: J.O. BESENHARD (Ed.), *Handbook of Battery Materials*, Part III, VCH, Weinheim, 1999 (Bölüm 4).
- [42] READ, J., FOSTER, D., WOLFENSTINE, J., BEHL, W., SnO₂-carbon composites for lithium-ion battery anodes. *J. Power Sources*, 2001;96:277-281.
- [43] COURTNEY, I.A., DAHN, J.R., Key Factors Controlling the Reversibility of the Reaction of Lithium with SnO₂ and Sn₂BPO₆ Glass, *J. Electrochem. Soc.*, 1997;144:2943-2948.
- [44] MAO, O., TURNER, R.L., COURTNEY, I.A., FREDERICKSEN, B.D., BUCKETT, M.I., KRAUSE, L. J., DAHN, J.R., Active/Inactive Nanocomposites as Anodes for Li - Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 1999;2:3-5.
- [45] COURTNEY, I.A., TSE, J.S., MAO, O., HAFNER, J., DAHN, J.R., Ab initio calculation of the lithium-tin voltage profile, *Physical Review B*, 1998;58:15583-15588.
- [46] LIA, N., MARTINA, C.R., SCROSATI, B., A High-Rate, High-Capacity, Nanostructured Tin Oxide Electrode, *J. Electrochem. Soc.*, 2000;3:316-318.
- [47] KEBAO, W., SAM F.Y.L., ZHIQIANG, G., KOK S.S., Tin-based oxide anode for lithium-ion batteries with low irreversible capacity, *Journal of Power Sources*, 1998;75:9-12.
- [48] MOHAMED, M., SEO-JAE L., 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*, 2001;46; 1161-1168.

[49] HAN, S., JANG, B., KIM, T., OH, S.M., HYEON, T., Simple Synthesis of Hollow Tin Dioxide Microspheres and Their Application to Lithium-Ion Battery Anodes, *Adv Func Mater*, 2005;15:1845-1850.

[50] WAKIHARA, M., Recent Developments in lithium ion batteries. *Mater. Sci. Eng.*, 2001; R33:109-134.

[51] COURTNEY, I.A., MCKINNON, W.R., DAHN, J.R., On the Aggregation of Tin in SnO Composite Glasses Caused by the Reversible Reaction with Lithium, *J. Electrochem. Soc.*, 1999;146:59-68.

[52] DEVIN, A. M., Plasma-enhanced atomic layer deposition zinc oxide for multifunctional thin film electronics, The Pennsylvania State University, August 2010; 29-35.

[53] WEI-LUN, T., B.S., Processing, structure, and tribological property interrelationships in sputtered nanocrystalline ZnO coatings, University Of North Texas, Master Of Science, 2009;10-13.

[54] TING-FANG, Y., ZnO thin film deposition, characterization, and its applications, State University of New York at Buffalo, Doctor of Philosophy, Department of Electrical Engineering, 2009;1-20.

[55] GUR, E., Çinko oksit yarı iletkeninin yapısal, optik ve elektriksel karakterizasyon teknikleriyle incelenmesi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, 2007, 4-50.

[56] HUANG, N., ZHU, M.W., GAO, L.J., GONG, J., SUN C., JIANG, X., A template-free sol-gel technique for controlled growth of ZnO nanorod arrays, *Applied Surface Science*, (2011); 257:6026–6033.

[57] PAIK-KYUN, S., YOICHIRO, A., TOMOAKI, I., KENJI, E., Application of pulsed laser deposited zinc oxide films to thin film transistor device, *Thin Solid Films*, (2008); 516:3767–3771.

[58] AURANGZEB, K., MARTIN, K.E., Large-scale fabrication of metallic Zn nanowires by thermal evaporation, *Physica*, (2006); E 33:88–91.

[59] NG, K.Y., AMOL, M., CHAN, Y.F., NG, A.C.M., DJURIŠIĆ, A.B., NGAN, A.H.W., Highly faceted metallic zinc nanocrystals fabricated by thermal evaporation, *Materials Letters*, (2006); 60:2423–2427.

- [60] GORDILLO G., CALDERON, C., Properties of ZnO thin films prepared by reactive evaporation, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2001;69:251-260.
- [61] WEIWEI, W., GENGMIN, Z., LIGANG, Y., XIN, B., ZHAOXIANG, Z., XINGYU, Z., Field emission properties of zinc oxide nanowires fabricated by thermal evaporation, *Physica*, 2007;E36:86–91.
- [62] CHEN, J.J., GAO, Y., ZENG, F., LI, D.M., PAN, F., Effect of sputtering oxygen partial pressures on structure and physical properties of high resistivity ZnO films, *Applied Surface Science*, 2004;223:318–329.
- [63] ABDULGAFOUR, H.I., HASSAN, Z., AL-HARDAN, N., YAM, F.K., Growth of zinc oxide nano flowers by thermal evaporation method, *Physica*, 2010;B405:2570–2572.
- [64] FEI, L., ZHEN, L., FUJIANG, J., Fabrication and characterization of ZnO micro and nanostructures prepared by thermal evaporation, *Physica B*, 2008;403:664–669.
- [65] YUVARAJ, D., NARASIMHA, R.K., KESHAB, B., Synthesis of platestacks and microtowers of zinc by thermal evaporation, *Solid State Communications*, 2009;149:349-351.
- [66] ARIËL DE, G., JOOP VAN, D., PAUL, P., TON VAN MOL, B., KAREL, S., FRANK, G., ANDO, K., Development of atmospheric pressure CVD processes for high quality transparent conductive oxides, *Energy Procedia*, 2010;2:41–48.
- [67] LIA, Z.W., GAOA, W., ROGER, J.R. Zinc oxide films by thermal oxidation of zinc thin films, *Surface & Coatings Technology*, 2005;198:319–323.
- [68] YOLANDA, Y.V., DA-REN, L., PEI, T.C., Pulsed laser deposition of zinc oxide, *Thin Solid Films*, 2006;51:366 – 369.
- [69] TRICOT, S., NISTOR, M., MILLON, E., BOULMER-LEBORGNE, C., MANDACHE, N.B., PERRIÈRE, J., SEILER, W., Epitaxial ZnO thin films grown by pulsed electron beam deposition, *Surface Science*, 2010;604:2024–2030.
- [70] XINZE, L., LIN, X., BINGBING, X., FENGYAN, L., Electrodeposition of zinc oxide/tetrasulfonated copper phthalocyanine hybrid thin film for dye-sensitized solar cell application, *Applied Surface Science*, 2011;257:6908–6911.

- [71] ILICAN, S., CAGLAR, Y., CAGLAR, M., Preparation and characterization of ZnO thin films deposited by sol-gel spin coating method. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2008;10:2578-2583.
- [72] BRECKENRIDGE, R.G., HOSLER, W.R., Electrical Properties of Titanium Dioxide Semiconductors, *Phys. Rev.* 1983;91:793–802.
- [73] GLASSFORD, K.M., CHELIKOWSKY, J.R., Structural and electronic properties of titanium dioxide, *Phys. Rev.* 1992;B46:1284–1298.
- [74] BENNETT, J.M., PELLETIER, E., ALBRAND, G., BORGOGNO, J.P., LAZARIDES, B., CARNIGLIA, C.K., SCHMELL, R.A., ALLEN, T.H., HART, T.T., GUENTHER, K.H., SAXER, A., Comparison of the properties of titanium dioxide films prepared by various techniques. *Applied Optics*, 1989;28:3303-3317.
- [75] KAO, C.C., TSAI, S.C., BAHL, M.K., CHUNG, Y.W., Electronic properties, structure and temperature-dependent composition of nickel deposited on rutile titanium dioxide (110) surfaces, *Surface Science*, 1980;95:1–14.
- [76] CARUSO1, R.A., SCHATTKA1, J.H., GREINER, A., Titanium Dioxide Tubes from Sol–Gel Coating of Electrospun Polymer Fibers, *Adv Mater*, 2001;13:1577–1579.
- [77] HOYER, P., Formation of a Titanium Dioxide Nanotube Array, *Langmuir*, 1996;12:1411-1413.
- [78] KUZNETSOV, V.N., SERPONE, N., Visible light absorption by various titanium dioxide specimens. *J Phys Chem B*, 2006; 110:25203-25209.
- [79] DIEBOLD, U., , M., The surface science of titanium dioxide, *Surf Sci Rep*, 2003;48:53-229.
- [80] CHEN, G.Z., FRAY, D.J., FARTHING, T.W., Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium in molten calcium chloride, *Nature*, 200;407:361-364.
- [81] TİKE, B., Titanyum dioksit süspansiyon ve ince filmler ile bakteriyel giderim. Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2007.
- [82] SAKTHIVEL, S., KISCH, H., Daylight Photocatalysis by Carbon-Modified Titanium Dioxide, *Ange Che Int*, 2003;42:4908-4911.

- [83] WARD, M.D, WHITE, J.R., BARD, A.J., Electrochemical investigation of the energetics of particulate titanium dioxide photocatalysts. The methyl viologen-acetate system, *J Am Chem Soc*, 1983;105:27–31.
- [84] NAZEERUDDIN, M.K., PECHY, P., GRATZEL, M., Efficient panchromatic sensitization of nanocrystalline TiO₂ films by a black dye based on a trithiocyanato–ruthenium complex, *Chem. Commun.*, 1997;1997):1705–1706
- [85] MILLS, A., LEHUNTE, S., An overview of semiconductor photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1997;108:1–35.
- [86] LINSEBIGLER, A.L., LU, G.Q., YATES, J.T., Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms and selected results, *Chem Rev*, 1995;95:735-739.
- [87] ZHANG, Y.X., LI, G.H., JIN, Y.X., ZHANG, J., ZHANG, D.L., Hydrothermal synthesis and photoluminescence of TiO₂ nanowires, *Chem. Phys. Lett.*, 2002; 365:300-304.
- [88] Stewart, G., Fox, M.A., The effect of dark recovery time on the photoefficiency of heterogeneous photocatalysis by TiO₂ suspended in non-aqueous media, *Res. Chem. Intermediates*, 1995;21:933-939.
- [89] ZHANG, Q.H., GAO, L.A., SUN, J., ZHENG, S., Preparation of long TiO₂ nanotubes from ultrafine rutile nanocrystals. *Chem. Lett.*, 2002; 31:226-231.
- [90] SOPYAN, I., WATANABE, M., MARASAWA, S., HASHIMOTO, K., FUJISHIMA, A., An efficient TiO₂ thin-film photocatalyst: photocatalytic properties in gas-phase acetaldehyde degradation, *J Photochem Photobiol A: Chem.*, 1996;98:79–86.
- [91] YANG, J., JIN, Z., WANG, X., LI, W., ZHANG, J., ZHANG, S., GUO, X., ZHANG, Z., Study on composition, structure and formation process of nanotube Na₂Ti₂O₄(OH)₂. *J. Chem. Soc. Dalton*, 2003; 38:3898-3902.
- [92] ARMSTRONG, A.R., ARMSTRONG, G., CANALES, J., BRUCE, P.G., TiO₂-B, nanowires. *Ange. Chem. Int. Edit.*, 2004; 43:2286-2288.
- [93] MARCHAND, R., BROHAN, L. TOURNOUX, M., TiO₂(B) A new form of titanium dioxide and the potassium octatitanate K₂Ti₈O₁₇. *Mater. Res. Bull.*, 1980; 15:1129-1133.
- [94] MARCHAND, R., BROHAN, L. TOURNOUX, M., Layered K₂Ti₄O₉ and the open metastable TiO₂(B) structure. *Prog. Solid State Ch.*, 1986; 17:33-52.

- [95] FEIST, T. P., DAVIES, P. K., The soft chemical synthesis of TiO₂ (B) from layered titanates, *J. Solid State Ch.*, 1992; 101:275-295.
- [96] CHANGKEUN, B., Carbon-Based Materials for Energy Storage, Doctor of Philosophy, Illinois Institute of Technology, Chicago, 2006.
- [97] CHARAN, M., Carbon Nanotubes: Synthesis, Properties and Applications In Modern Electronic Devices, Doctor of Philosophy, University of Delaware, 2008.
- [98] SUMIO, L., Helical Microtubules of Graphitic Carbon, *Nature*, 1991;354:56-58.
- [99] XIUYING, W., BAIYING, X., XINGFU, Z., JIESHENG, C., SHILUN, QI., JIXUE, L., Controlled modification of multiwalled carbon nanotubes with ZnO nanostructures. *Journal of Solid State Chemistry*, 2008;181:822–827.
- [100] O'CONNELL M.J., Carbon Nanotubes: Properties and Applications, Taylor & Francis Group, 2006.
- [101] GULDI, D. M., MARTIN, N., Carbon Nanotubes and Related Structures, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010
- [102] SPITALSKY, Z., AGGELOPOULOS, C., TSOUKLER, G., TSAKIROGLOU, C., PARTHENIOS, J., GEORGA, S., KRONTRIRAS, C., TASIS, D., PAPAGELIS, K., GALIOTIS, C., The effect of oxidation treatment on the properties of multi-walled carbon nanotube thin films; *Materials Science and Engineering B*, 2009;165:135–138.
- [103] ANNE, C. D., THOMAS, G., KIM, M. J., JEFFREY, L. A., PHILIP, A.P., MICHAEL J. H., A Simple and Complete Purification of Single-Walled Carbon Nanotube Materials, *Advanced Materials*, 1999; 11: 16-25.
- [104] CHEN, X.H., CHEN, C.S., CHEN, Q., CHENG, F.Q., ZHANG, G., CHEN, Z.Z., Non-destructive purification of multi-walled carbon nanotubes produced by catalyzed CVD, *Materials Letters*, 2002; 57:734-738.
- [105] DATSYUK, V., KALYVA, M., PAPAGELIS, K., PARTHENIOS, J., TASIS, D., SIOKOU, A., KALLITSIS, I., GALIOTIS, C., Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes, *Carbon*, 2008; 46:833-840.
- [106] LIU, L., QIN, Y., GUO, Z-X., ZHU D., Reduction of solubilized multi-walled carbon nanotubes, *Carbon*, 2003; 41:331-335.
- [107] GOYANES, S., RUBIOLO, G.R., SALAZAR, A., JIMENO, A., CORCUERA, M.A., MONDRAGON, I., Carboxylation treatment of multiwalled

carbon nanotubes monitored by infrared and ultraviolet spectroscopies and scanning probe microscopy, *Diamond & Related Materials*, 2007; 16:412-417.

[108] STOBINSKI, L., LESIAK, B., KOVER, L., TOTH, J., BINIAK, S., TRYKOWSKI, G., JUDEK, J., Multiwall carbon nanotubes purification and oxidation by nitric acid studied by the FTIR and electron spectroscopy methods, *Journal of Alloys and Compounds*, 2010; 50:177-184.

[109] DRESSELHAUS, M.S., DRESSELHAUS, G., SAITO, R., JORIO, A., Raman spectroscopy of carbon nanotubes, *Physics Reports*, 2005; 409:47-99.

[110] JORIO, A., SAITO, R., HERTEL, T., WEISMAN, R.B., DRESSELHAUS, G. AND DRESSELHAUS, M.S., Carbon Nanotube Photophysics, *MRS Bulletin*, 2004; 29:276-280.

[111] REICH, S., THOMSEN, C., MAULTZSCH, J., Carbon Nanotubes Basic Concepts and Physical Properties, *Chem Phys Chem*, 2004; 5:1913-1915.

[112] DRESSELHAUS, M.S., DRESSELHAUS, G., JORIO, A., SOUZA FILHO, A.G., SAITO, R., Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes, *Carbon*, 2002; 40:2043-2061.

[113] CHIPARA, D.M., CHIPARA A.C., AND CHIPARA, M., Raman spectroscopy of carbonaceous materials: a concise review, *Spectroscopy*, 2011; 26:2-7.

[114] OSORIO, A.G., SILVEIRA, I.C.L., BUENO, V.L., BERGMANN, C.P., H₂SO₄/HNO₃/HCl Functionalization and its effect on dispersion of carbon nanotubes in aqueous media, *Applied Surface Science*, 2008; 255:2485-2489.

[115] MATTOX, D.M., Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing, Noyes Publication, United States, 1998.

[116] JAIN, P., SINGH, S., SIDDIQUI, A. Z., SRIVASTAVA, A. K., Tin Oxide Thin Films Prepared by Thermal Evaporation Technique Under Different Vacuum Conditions, *Advanced Science, Engineering and Medicine* 2012; 4:230-236.

[117] PARK, S., HONG, C., KANG, J., CHO, N, LEE, C., Growth of SnO₂ nanowires by thermal evaporation on Au-coated Si substrates, *Current Applied Physics* 2009; 9:230-233.

[118] KIM, H. W., SHIM, S. H., Synthesis and characteristics of SnO₂ needle-shaped nanostructures, *Journal of Alloys and Compounds* 2006; 426:286-289.

- [119] KUMAR, R., KHANNA, A., SASTRY, V.S., Interaction of reducing gases with tin oxide films prepared by reactive evaporation techniques, *Vacuum* 2012; 86:1380-1386.
- [120] LI, Y., PENG, R., XIU, X., ZHENG, X., ZHANG, X., ZHAI, G., Growth of SnO₂ nanoparticles via thermal evaporation method, *Superlattices and Microstructures* 2011; 50:511-516.
- [121] KIM, K., LEE, D., MAENG, S., Synthesis of novel pure SnO nanostructures by thermal evaporation, *Materials Letters* 2012; 86:119-121.
- [122] KIM, Y., YOON, Y., SHIN, D., Fabrication of Sn/SnO₂ composite powder for anode of lithium ion battery by aerosol flame deposition, *J. Analytical & Applied Pyrol.* 2009; 85:557-560.
- [123] COURTEL, F. M., BARANOVA, E. A., ABU-LEBDEH, Y., DAVIDSON, I. J., In situ polyol-assisted synthesis of nano-SnO₂/carbon composite materials as anodes for lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources* 2010; 95:2355-2361.
- [124] FU, Y., MA, R., SHU, Y., CAO, Z., MA, X., Preparation and characterization of SnO₂/carbon nanotube composite for lithium ion battery applications, *Mater. Let.* 2009; 63:1946-1948.
- [125] YIM, C., BARANOVA, E.A., COURTEL, F.M., ABU-LEBDEH, Y., DAVIDSON, I.J., Synthesis and characterization of macroporous tin oxide composite as an anode material for Li-ion batteries, *Journal of Power Sources* 2011; 196:9731-9736.
- [126] BELLIARD, F., CONNOR, P.A., IRVINE, J.T.S., Novel Tin Oxide based anodes for Li-Ion Batteries, *Solid State Ionics* 2000; 135:163-167.
- [127] LEE, J.H., KONG, B., YANG, S.B, JUNG H., 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* 2009; 194:520-525.
- [128] AHN, D., XIAO, X., LI, Y., SACHDEV, A.K., PARK ,H.W., YU, A., CHEN, Z., Applying functionalized carbon nanotubes to enhance electrochemical performances of tin oxide composite electrodes for Li-ion battery, *Journal of Power Sources* 2012; 212:66-72.
- [129] SIVASHANMUGAM, A., KUMAR, T.P., RENGANATHAN, N.G., GOPUKUMAR, S., WOHLFAHRT-MEHRENS, M., GARCHE, J.,

Electrochemical behavior of Sn/SnO₂ mixtures for use as anode in lithium rechargeable batteries, *J. Power Sources* 2005; 144:197-203.

[130] FU, Y., MA, R., SHU, Y., CAO, Z., MA, X., Preparation and characterization of SnO₂/carbon nanotube composite for lithium ion battery applications, *Mater. Let.* 2009; 63:1946-1948.

[131] SHAFIEI, M., ALPAS, A.T., Electrochemical performance of a tin-coated carbon fibre electrode for rechargeable lithium-ion batteries, *J. Power Sources* 2011; 196:7771-7778.

[132] TILBROOK, M.T., MOON, R.J., HOFFMAN, M., Crack propagation in graded composites, *Composites Science and Technology* 2005; 65:201-220.

[133] HAN, W., ZETTL, A., Coating single-walled carbon nanotubes with tin oxide, *Nano Letters* 2003; 3:681-683.

[134] ANDERS, H., MICHAEL, G., Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems, *Chem. Rev.*, 1995; 95:49-68.

[135] TIAN, Z. R., TONG, W., WANG, J., Y., DUAN, N. G., KRISHNAN, V. V., SUIB, S. L., Manganese oxide mesoporous structures: mixed-valent semiconducting catalysts. *Science*, 1997; 276:926-931.

[136] ZHANG, Y. X., LI, G. H., JIN, Y. X., ZHANG, J., ZHANG, D. L., Hydrothermal synthesis and photoluminescence of TiO₂ nanowires, *Chem. Phys. Lett.*, 2002; 365:300-304.

[137] FENG, L., MING, Z., JING, F., GANG, C., ZHIJUN, W., YUGUANG, M., SHIYONG, L., JIACONG, S., Red electrophosphorescence devices based on rhenium complexes. *Appl. Phys. Lett.*, 2003; 83:365-368.

[138] SREEKUMAR, T.V., LIU, T., KUMAR, S., ERICSON, L.M., HAUGE, R.H., SMALLEY, R.E., Single-wall carbon nanotube films. *Chem. Mater.*, 2003;15(1):175-178.

[139] BERHAN, L., YI, Y.B., SASTRY, A.M., MUNOZ, E., SELVIDGE, M., BAUGHMAN, R., Mechanical properties of nanotube sheets: Alterations in joint morphology and achievable moduli in manufacturable materials. *J. Appl. Phys.*, 2004;95(8):4335-4345.

[140] SKAKALOVA, V, KAISER, A.B., DETTLAFF-WEGLIKOWSKA, U., HRNCARIKOVA, K., ROTH, S., Effect of chemical treatment on electrical conductivity, infrared absorption, and Raman spectra of single-walled carbon nanotubes. *J. Phys. Chem., B* 2005;109(15):7174-7181.

- [141] DETTLAFF-WEGLIKOWSKA, U., SKAKALOVA, V., GRAUPNER, R., JHANG, S.H., KIM, B.H., LEE, H.J., Effect of SOCl_2 treatment on electrical and mechanical properties of single-wall carbon nanotube networks. *J. Am. Chem. Soc.* 2005;127(14):5125–5131.
- [142] TEAGUE, L.C., BANERJEE, S., WONG, S.S., RICHTER, C.A., VARUGHESE, B., BATTEAS, J.D., Effects of ozonolysis and subsequent growth of quantum dots on the electrical properties of freestanding single-walled carbon nanotube films. *Chem. Phys. Lett.*, 2007;442(4–6):354–359.
- [143] GONG, T., ZHANG, Y., LIU, W.J., WEI, J.Q., LI, C.G., WANG, K.L., Connection of macro-sized double-walled carbon nanotube strands by bandaging with double-walled carbon nanotube films. *Carbon*, 45(11), 2235–2240, 2007.
- [144] WEI, J.Q., ZHU, H.W., LI, Y.H., CHEN, B., JIA, Y., WANG, K.L., Ultrathin single-layered membranes from double-walled carbon nanotubes. *Adv. Mater.*, 18 (13), 1695–1700 2006.
- [145] ZHANG, N., XIE, J., VARADAN, V.K., Functionalization of carbon nanotubes by potassium permanganate assisted with phase transfer catalyst. *Smart Mater. Struct.*, 2002;11(6):962–965.
- [146] ALAF, M., GULER, M.O., GULTEKIN, D., UYSAL, M., ALP, A., AKBULUT, H., Effect of oxygen partial pressure on the microstructural and physical properties on nanocrystalline tin oxide films grown by plasma oxidation after thermal deposition from pure Sn targets. *Vacuum*, 2008;83 (2):292-301.
- [147] GILBERT, B., ZHANG, H.Z., HUANG, F., FINNEGAN, M.P., WAYCHUNAS, G.A., BANFIELD, J.F., Special phase transformation and crystal growth pathways observed in nanoparticles. *Geochem. Trans.*, 2003;4:20-24.
- [148] ZHANG, H., BANFIELD, J.F., New kinetic model for the nanocrystalline anatase-to-rutile transformation revealing rate dependence on number of particles. *Am. Miner.*, 1999;84:528-535.
- [149] ZHANG, H., BANFIELD, J.F., Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO_2 . *J. Phys. Chem. B*, 2000;104(15):3481-3487.
- [150] PATEL, K. J., DESAI, M. S., PANCHAL, C. J., Properties of RF magnetron sputtered indium tin oxide thin films on externally unheated glass substrate, *J Mater Sci: Mater Electron*, 2011; 22:959–965.

- [151] DE, A., AND RAY, S., A study of the structural and electronic properties of magnetron sputtered tin oxide films, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1991; 24:719-726.
- [152] HUH, M.S., YANG, B.S., LEE, J., HEO, J., HAN, S.JIN., YOON, K., YANG S.H., HWANG, C.S., KIM, H.J., Improved electrical properties of tin-oxide films by using ultralow-pressure sputtering process, *Thin Solid Films*, 2009;518:1170-1173.
- [153] SUZUKI, K., MIZUHASHI, M., Structural, electrical and optical properties of r.f. magnetron-sputtered SnO₂:Sb film, *Thin Solid Films*, 1982;97(2):119-127.
- [154] KILIC, C., ZUNGER, A., Origins of coexistence of conductivity and transparency in SnO₂, *Physical Review Letters*, 2002; 88(9):095501-1 - 095501-4.
- [155] TANG, I.T., WANG, Y.C., HWANG, W.C., Investigation of piezoelectric ZnO film deposited on diamond like carbon coated onto Si substrate under different sputtering conditions, *Journal of Crystal Growth*, 2003;252(1-3):190-198.
- [156] LEE, S.U., 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*, 2011;50:01AB10-1 - 01AB10-5.
- [157] LEE S.U., HONG, B., CHOI, W.S., 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*, 2009;27(4):996-1000.
- [158] 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*, 2007; 48(10): 2743-2746.
- [159] SYARIF, D.G., 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*, 2002; 193:287-292.
- [160] 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*, 2010; 94:612-616.

- [161] YUAN, L., GUO, Z.P., KONSTANTINOV, K., LIU, H.K., DOU, S.X., Nano-structured spherical porous SnO₂ anodes for lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 2006; 159:345-348.
- [162] SONG-LIN, S., YONG-GANG, LIU., JING-YUAN, Z., TAI-HONG, W., Electrochemical properties of SnO₂ nanorods as anode materials in lithium-ion battery, *Chinese Physics B*, 2009; 18(10): 4564-4570.
- [163] LI, N., MARTIN, C.R., SCROSATI, B., Nanomaterial-based Li-ion battery electrodes, *Journal of Power Sources*, 2001; 97-98:240-243.
- [164] 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*, 2011; 56:4532-4539.
- [165] LIU, B., GUO, Z.P., DU, G., NULI, Y, HASSAN, M.F., 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*, 2010; 195:5382-5386.
- [166] WINTER, M., BESENHARD, J.O., Electrochemical lithiation of tin and tin-based intermetallics and composites, *Electrochimica Acta*, 1999; 45:31-50.
- [167] XIE J., VARADAN, V.K., Synthesis and characterization of high surface area tin oxide/functionalized carbon nanotubes composite as anode materials, *Materials Chemistry and Physics*, 2005; 9:1274–1280.
- [168] SATISHKUMAR, B.C., VOGL, E.M., GOVINDARAJ, A., RAO, C.N.R., The decoration of carbon nanotubes by metal nanoparticles, *Journal of Physics D: Applied physics*, 1996; 29:3173-3176.
- [169] MAO-SHUI, L., ZHI-YONG, P., XIAN-WU, X., YING, D., SHENG-HAO, H., Effect of RF power on the properties of transparent conducting zirconium-doped zinc oxide, *Chinese Physics*, 2007;16:548-552.
- [170] 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*, 2011; 196:8701–8705.
- [171] LEE, J., Effects of oxygen concentration on the properties of sputtered SnO₂:Sb films deposited at low temperature, *Thin Solid Films*, 2008; 516:1386-1390.

- [172] WANG, Y., DJERDJ, I., SMARSLY, B., ANTONIETTI, M., Antimony-Doped SnO₂ Nanopowders with High Crystallinity for Lithium-Ion Battery Electrode, *Chem. Mater.*, 2009; 21:3202-3209.
- [173] SONG, W.T., XIE, J., LIU, S.Y., ZHENG, Y.X., CAO, G.S., ZHU, T.J., ZHAO, X.B., Graphene Decorated with ZnO Nanocrystals with Improved Electrochemical Properties Prepared by a Facile In Situ Hydrothermal Route, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2012;7:2164 – 2174.
- [174] HUANG, X.H., XIA, X.H., YUAN, Y.F., ZHOU, F., Porous ZnO nanosheets grown on copper substrates as anodes for lithium ion batteries, *Electrochimica Acta*, 2011;56:4960-4965.
- [175] UMAR, A., KARUNAGARAN, M., SUH, E-K., HAHN, Y.B., Structural and optical properties of single-crystalline ZnO nanorods grown on silicon by thermal evaporation, *Nanotechnology*, 2006;17:4072–4077.
- [176] WEIPAN, Z.W., DAI, Z.R., WANG, Z.L., Nanobelts of Semiconducting Oxides, *Science*, 2001;291:1947-1949.
- [177] SHEN, G.Z., BANDO, Y., LIU, B.D., GOLBERG, D., LEE, D., Characterization and Field-Emission Properties of Vertically Aligned ZnO Nanonails and Nanopencils Fabricated by a Modified Thermal-Evaporation Process, *Adv Func Mater*, 2005;16:410-416.
- [178] PAIK-KYUN, S., YOICHIRO, A., TOMOAKI, I., KENJI, E., Application of pulsed laser deposited zinc oxide films to thin film transistor device, *Thin Solid Films* 2008;516:3767–3771.
- [179] YAO, B.D., Formation of ZnO nanostructures by a simple way of thermal evaporation, *Applied Physics Letters*, 2002;81:757-759.
- [180] LEE, J.S., PARK, K., KANG, M.L., PARK, I.W., KIM, S.W., CHO, W.K., HAN, H.S., KIM, S., ZnO nanomaterials synthesized from thermal evaporation of ball-milled ZnO powders, *Journal of Crystal Growth*, 2003;254:423-431.
- [181] HAM, H., SHEN, G., CHO, J.H., LEE, T.J., SEO, S.H., LEE, C.J., Vertically aligned ZnO nanowires produced by a catalyst-free thermal evaporation method and their field emission properties, *Chemical Physics Letters*, 2005;404:69-73.
- [182] UMAR, A., Aligned hexagonal coaxial-shaped ZnO nanocolumns on steel alloy by thermal evaporation, *Applied Physics Letters*, 2006;17: 173120-1 - 173120-3.

- [183] LEE, W., JEONG, M.C., MYOUNG, J.M., Catalyst-free growth of ZnO nanowires by metal-organic chemical vapour deposition (MOCVD) and thermal evaporation, *Acta Materilia*, 2004;52:3949-3957.
- [184] SHEN, G., BANDO, Y., LEE, C.J., Synthesis and evolution of novel hollow zno urchins by a simple thermal evaporation process, *J Phys Chem*, 2005;109:10578-10583.
- [185] BOUHSSIRA, N., ABED, S., TOMASELLA, E., CELLIER, J., MOSBAH, A., AIDA, M.S., JACQUET, M., Influence of annealing temperature on the properties of ZnO thin films deposited by thermal evaporation, *App Surf Sci*, 2006;252:5594-5597.
- [186] DAI, Z.R., PAN, Z.W., WANG, Z.L., Novel Nanostructures of Functional Oxides Synthesized by Thermal Evaporation, *Adv Func Mater*, 2003;13:9-24.
- [187] LI, X., Chemical vapor deposition-formed p-type ZnO thin films, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2003;21: 1342-1346.
- [188] FAY, S., KROLL, U., BUCHER, C., VALLAT-SAUVAIN, E., SHAH, A., Low pressure chemical vapour deposition of ZnO layers for thin-film solar cells: temperature-induced morphological changes, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2005;86:385–397.
- [189] PURICA, M., BUDIANU, E., RUSU, E., DANILA, M., GAVRILA, R., Optical and structural investigation of ZnO thin films prepared by chemical vapor deposition (CVD), *Thin Solid Films*, 2002;403–404:485–488.
- [190] NATSUME, Y., Low-temperature conductivity of ZnO films prepared by chemical vapor deposition, *J Appl Phys*, 1992;72: 4203-4207.
- [191] LI, B.S., High quality ZnO thin films grown by plasma enhanced chemical vapor deposition, *J Appl Phys*, 2002;91:501-505.
- [192] HAGA, K., KATAHIRA, F., WATANABE, H., Preparation of ZnO films by atmospheric pressure chemical-vapor deposition using zinc acetylacetonate and ozone, *Thin Solid Films*, 1999; 343–344:145–147.
- [193] GORLA, C.R., Structural, optical, and surface acoustic wave properties of epitaxial ZnO films grown on (0112) sapphire by metalorganic chemical vapor deposition, *J Appl Phys*, 2002;85: 2595-2602.

- [194] WU, X., CAO, H., CHANG, R.P.H., Growth mechanism and properties of ZnO nanorods synthesized by plasma-enhanced chemical vapor deposition, *J Appl Phys*, 2004;95: 3141-3147.
- [195] ZHANG, B.P., Optical properties of ZnO rods formed by metalorganic chemical vapor deposition, *Appl Phys Lett*, 2003;83, 1635-1637.
- [196] Liu, H., Feng, L., Zhai, J., Jiang, L., Zhu, D., Reversible wettability of a chemical vapor deposition prepared zno film between superhydrophobicity and superhydrophilicity, *Langmuir*, 2004;20:5659–5661.
- [197] LALAUZE, R., BREUIL, P., PIJOLAT, C., Thin films for gas sensors. *Sensor Actuators B-Chemical*. 1991; B3:175-181.
- [198] SHANTHI, E., BANERJEE, A., CHOPRA, K.L., Dopant effects in sprayed tin oxide films. *Thin Solid Films*. 1982; 88:93-96.
- [199] DENG, H., RUSSELL, J.J., LAMB, R.N., JIANG, B., LI, Y., ZHOU, X.Y., Microstructure control of ZnO thin films prepared by single source chemical vapor deposition, *Thin Solid Films*, 2004;458:43–46.
- [200] KIM, K.S., KIM, H.W., Synthesis of ZnO nanorod on bare Si substrate using metal organic chemical vapor deposition, *Physica B: Condensed Matter*, 2003;328:368–371.
- [201] XIANG, B., WANG, P., ZHANG, X., DAYEH, S.A., APLIN, D.P.R., SOCI, C., YU, D., WANG, D., Rational Synthesis of p-Type Zinc Oxide Nanowire Arrays Using Simple Chemical Vapor Deposition, *Nano Lett.*, 2007;7:323–328.
- [202] TOMPA, G. S., LIANG, S., GORLA, C., LU, Y., DOYLE, J., Transparent and conductive Ga-doped ZnO films grown by low pressure metal organic chemical vapor deposition, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 1997;15: 1063-1068.
- [203] CHOUVIN, J., OLIVER, F. J., JUMAS, J. C., SIMON, B., BIENSAN, P., FERNANDEZ MARDIGAL, F. J., TIRADO, J. L., PEREZ VINCENTE, C., SnO reduction in lithium cells: study by x-ray absorption, ^{119}Sn Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction, *J. Electroanal. Chem.* 2000; 494:136-146.
- [204] ZHANG, B.P., BINH, N.T., WAKATSUKI, K., SEGAWA, Y., YAMADA, Y., USAMI, N., KAWASAKI, M., KOINUMA, H., Pressure-dependent ZnO nanocrystal growth in a chemical vapor deposition process, *J. Phys. Chem. B*, 2004;108:10899–10902.

- [205] DATSYUK, V., KALYVA, M., PAPAGELIS, K., PARTHENIOS, J., TASIS, D., SIOKOU, A., KALLITSIS, I., GALIOTIS, C., Chemical Oxidation of Multiwalled Carbon Nanotubes, *Carbon*, 2008;46:833-840.
- [206] EOM, J.Y., KWON, H.S., LIU, J., ZHOU, O., Lithium Insertion into Purified and Etched Multi-Walled Carbon Nanotubes Synthesized on Supported Catalysts by Thermal CVD, *Carbon*, 2004;42:2589–2596.
- [207] SIMON, G.K., GOSWAMI, T., Improving Anodes for Lithium Ion Batteries, *Metall. and Mater. Trans. A*, 2011;42A:231-238.
- [208] ZHAO L., GAO L., Coating of Multi-Walled Carbon Nanotubes with Thick Layers of Tin(IV) Oxide, *Carbon*, 2004;42:1858-1861.
- [209] UCHIYAMA, H., SHIRAI, Y., KOZUKA, H., Formation of Spherical SnO₂ Particles Consisting of Nanocrystals From Aqueous Solution of SnCl₄ Containing Citric Acid via Hydrothermal Process, *J. Cryst. Growth*, 2011;319:70–78.
- [210] ZHANG, H., SONG, H., CHEN, X., ZHOU, J., ZHANG, H., Preparation and Electrochemical Performance of SnO₂@Carbon Nanotube Core–Shell Structure Composites as Anode Material for Lithium-Ion Batteries, *Electrochim. Acta*, 2012;59:160– 167.
- [211] LIAN, P., ZHU, X., LIANG, S., LI, Z., YANG, W., WANG, H., High Reversible Capacity of SnO₂/Graphene Nanocomposite As an Anode Material for Lithium-Ion Batteries, *Electrochim. Acta*, 2011;56:4532-4539.
- [212] AHN, D., XIAO, X., LI, Y., SACHDEV, A.K., PARK, H.W., YU, A., CHEN, Z., Applying Functionalized Carbon Nanotubes to Enhance Electrochemical Performances of Tin Oxide Composite Electrodes for Li-Ion Battery, *J. Power Sources*, 2012;212:66-72.
- [213] KIM, T., MO, Y.H., NAHM, K.S., OH, S.M., Carbon Nanotubes (CNTs) as a Buffer Layer in Silicon/CNTs Composite Electrodes for Lithium Secondary Batteries, *J. Power Sources*, 2006;162:1275-1281.
- [214] WHITBY, R.L.D., FUKUDA, T., MAEKAWA, T., JAMES, S.L., MIKHALOVSKY, S.V., Geometric Control and Tuneable Pore Size Distribution of Bucky paper and Buckydiscs, *Carbon*, 2008;46:949-956.
- [215] MUKHERJEE, R., KRISHNAN, R., LU, T.M., KORATKAR, N., Nanostructured Electrodes for High-Power Lithium Ion Batteries, *Nano Energy*, 2012;1;518-533.

- [216] SONG, K., PARK, S., ALAMGIR, F.M., CHO, J., LIU, M., Nanostructured Electrodes for Lithium-Ion and Lithium-Air Batteries: The Latest Developments, Challenges, and Perspectives, *Mater. Sci. Engin. R.*, 2011;72:203-252.
- [217] JOUHANNAUD, J., ROSSIGNOL, J., STUERGA, D., Rapid Synthesis of Tin (IV) Oxide Nanoparticles by Microwave Induced Thermohydrolysis, *J. of Solid State Chem.*, 2008;181:1439-1444.
- [218] NOEROCHIM, L., WANG, J.Z., CHOU, S.L., LI, H.J., LIU, H.K., SnO₂-Coated Multiwall Carbon Nanotube Composite Anode Materials for Rechargeable Lithium-Ion Batteries, *Electrochim. Acta*, 2010;56:314-320.
- [219] FU, Y., MA, R., SHU, Y., CAO, Z., MA, X., Preparation and Characterization of SnO₂/Carbon Nanotube Composite for Lithium Ion Battery Applications, *Mater. Lett.*, 2009;63:1946-1948.
- [220] LIU, X.M., HUANG, D.Z., OH, W.S., ZHANG, B., MA, P.C., YUEN, M.M.F., KIM, J.K., Carbon Nanotube (CNT)-Based Composites as Electrode Material for Rechargeable Li-Ion Batteries: A Review, *Compos. Sci. Technol.*, 2012;72:121-144.
- [221] CHANDRASEKAR M.S., MALATHY P., Pulse and pulse reverse plating—Conceptual, advantages and applications *Electrochimica Acta*, 2008;53:3310-3313.
- [222] LANDOLT D., MARLOT A., Microstructure and composition of pulse-plated metals and alloys *Surface and Coatings Technology* 2003;8-6:169 –170.
- [223] MANDICH N.V., Pulse and Pulse reverse Plating, *Metal Finishing*, 2000;98:375-376.
- [224] GHAEMI M., BINDER L., Effects of direct and pulse current on electrodeposition of manganese dioxide *Journal of Power Sources* 2002;111:248–257.
- [225] ZHANG S., XING Y., JIANG T., DU Z., LI F., HE L., LIU W. , A three-dimensional tin-coated nanoporous copper for lithium-ion battery anodes *J.Power Sources* 2011;196:6915–6925.
- [226] KOICHI U., SHINEI K., YOSHIHIRO K., NAOAKI K., Shigeru Ito Electrochemical characteristics of Sn film prepared by pulse electrodeposition method as negative electrode for lithium secondary batteries *Journal of Power Sources* 2009;189:224–236.

- [227] GUO Z.P., ZHAO Z.W., LIU H.K., DOU S.X. Electrochemical lithiation and de-lithiation of MWNT–Sn/SnNi Nanocomposites *Carbon* 2005;43:1392–1398.
- [228] HUANG L., CAI J.-S., HE Y., KE F.-S., SUN S.-G, Structure and electrochemical performance of nanostructured Sn–Co alloy/carbon nanotube composites as anodes for lithium ion batteries, *Electrochem. Commun.* 2009;11:950–954.
- [229] ZHONG W. , WENHUAĪ T. , XĪNGGUO L., Synthesis and electrochemistry properties of Sn–Sb ultrafine particles as anode of lithium-ion batteries, *Journal of Alloys and Compounds*, 2007;439:350–355.
- [230] ZHAO H., JIANG C., HE X., REN J., WAN C., Advanced structures in electrodeposited tin base anodes for lithium ion batteries *Electrochim. Acta* 2007;52:7820–7827.
- [231] JUNGWON P., JIYONG E., HYUKSANG K., Fabrication of Sn–C composite electrodes by electrodeposition and their cycle performance for Li-ion batteries *Electrochemistry Communications* 2009;11:596–604.
- [232] WANG G.W., AHN J.H., LINDSAY M.J.,SUN L., Graphite-Sn composite as anode materials for Li ion batteries *J.Power Sources* 2001;97-98:211-215.
- [233] ZHAO X., XIA Z., XIA D., Electrochemical performance of Sn film reinforced by Cu nanowire *Electrochim. Acta* 2010;55:6004–6006.
- [234] CARPENTER C.R., SHIPWAY P.H., ZHU Y., The influence of CNT co-deposition on electrodeposit grain size and hardness *Surface & Coatings Technology* 2011:205:5059–5065.
- [235] CHEN X.H., CHEN C.S., XIAO H.N., CHENG F.Q., ZHANG G., YI G.J. Corrosion behavior of carbon nanotubes–Ni composite coating *Surface & Coatings Technology* 2005;191:351–356.
- [236] CHEN X.H., CHENG F.Q., LI S.L., ZHOU L.P., LI D.Y., Electrodeposited nickel composites containing carbon nanotubes *Surface and Coatings Technology* 2002:155:274–285.
- [237] HYUN LEE J., BYUNG-SEON SEUNG K., YANG B., JUNG H.-T., Fabrication of single-walled carbon nanotube/tin nanoparticle composites by electrochemical reduction combined with vacuum filtration and hybrid co-filtration for high-performance lithium battery electrodes *J.Power Sources* 2009:194:520–526.

[238] AHN D. , XIAO X., LI Y., SACHDEV A. K., WOONG PARK H., YU A. , CHEN Z., Applying functionalized carbon nanotubes to enhance electrochemical performances of tin oxide composite electrodes for Li-ion battery J. Power Sources 2012;212;66-77.

[239] JHAN Y.-R., DUH J.-G., TSAI S.-Y., Synthesis of confinement structure of Sn/C-C (MWCNTs) composite anode materials for lithium ion battery by carbothermal reduction Diam. Relat. Mater. 2011;20:413–415.

[240] PARK J., EOM J.Y., KWON H.S. Fabrication of Sn–C composite electrodes by electrodeposition and their cycle performance for Li-ion batteries Electrochem. Commun. 2009;11:596–603.

**TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU**

Proje No: 1090M464
Proje Başlığı: Yeni Nano Yapılı Metal Oksit Esaslı Yarı İletken Anotlar Kullanılarak Li İyon Pillerin Kapasitelerinin Geliştirilmesi.
Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar: Prof. Dr. Hatem AKBULUT, Prof. Dr. Ali Osman AYDIN, Prof. Dr: Ahmet ALP, Prof. Dr. Mahmut ÖZACAR, Yrd. Doç. Dr. Mehmet Oğuz GÜLER, Met. Malz. Yük. Müh. Miraç ALAF, Met. Malz. Yük. Müh. Yasemin AYDIN, Met. Malz. Yük. Müh. Safa PARLAK, Yük. Kimyager Hilal KÖSE, Yük. Kimyager Fatih DOĞAN
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Esentepe Kampüsü, 54187, Serdivan/Sakarya
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi:
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 05/01/2010 – 11/01/2012
Öz (en çok 70 kelime) Bu projede, eş eksenli nano taneli ve çubuksal nano kristal morfolojisine sahip anotlar, SnO ₂ , SnO ₂ :Sb (%90:10), ZnO, TiO ₂ ince filmleri RF/DC manyetik sıçratma, termal buharlaştırma ve takiben plazma oksidasyon, saf metalik filmlerin elektrolitik kaplanması ve sonrasında D.C. plazma oksidasyon, atmosferik basınç kimyasal buhar depozisyonu ve sol-jel kaplama teknikleri kullanılarak paslanmaz çelik altlıklar ve çok duvarlı karbon nanotüplerden imal edilmiş serbest elektrotlar üzerine kaplanmıştır. Değişen üretim parametrelerinin pil performansına etkileri araştırılmıştır.
Anahtar Kelimeler: Li-iyon Piller, SnO ₂ , SnO ₂ :Sb (%90:10), ZnO, TiO ₂ , RF/DC Manyetik Sıçratma, Termal Buharlaştırma, Plazma Oksidasyon, Atmosferik basınçta kimyasal buhar biriktirme, Sol-jel kaplamalar, Karbon Nanotüpler.
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu mu? Evet <input type="checkbox"/> Gerekli Değil <input checked="" type="checkbox"/> <small>Fikri Ürün Bildirim Formu'nun tesliminden sonra 3 ay içerisinde patent başvurusu yapılmalıdır.</small>
Projeden Yapılan Yayınlar: <u>Uluslararası Hakemli Dergilerde Yayınlanan Makaleler:</u> A1. M.O. GULER, O. CEVHER, T. CETINKAYA, U. TOCOGLU, H. AKBULUT, S. C. OKUMUS,

Li-Ion Battery Anode Properties of ZnO-MWCNT Based Nanocomposites Produced via Reactive Magnetron Sputtering, International Journal of Energy Research, Hakem değerlendirmesinde.

A2. M.O. GULER, O. CEVHER, T. CETINKAYA, U. TOCOGLU, H. AKBULUT, SnO₂:MWCNT Based Nanocomposites for Lithium Ion Batteries, International Journal of Energy Research, Hakem değerlendirmesinde.

A3. M.O. GULER, O. CEVHER, T. CETINKAYA, U. TOCOGLU, H. AKBULUT, Electrochemical Activity of Nanocomposite ZnO:MWCNTs for Li-Ion Batteries, Micro Electronic Engineering: Micro and Nano Fabrication, Hakem değerlendirmesinde.

A4. M.O. GULER, O. CEVHER, T. CETINKAYA, U. TOCOGLU, H. AKBULUT, S. C. OKUMUS, Electrochemical Evaluation of TiO₂ Based Nanocomposites as Anode Electrodes for Lithium Ion Batteries, Micro Electronic Engineering: Micro and Nano Fabrication, Hakem değerlendirmesinde.

A5. H. KÖSE, A.O. AYDIN, H. AKBULUT, Sol-Gel Preparation and Electrochemical Characterization of SnO₂/MWCNTs Anode Materials for Li-ion Batteries, Applied Surface Science, Kabul Edildi.

A6. M. ALAF, D. GULTEKIN, H. AKBULUT, Electrochemical Properties of Free-Standing Sn/SnO₂/Multi-Walled Carbon Nano Tube Anode Papers for Li-ion Batteries, Applied Surface Science, Kabul Edildi.

A7. O. CEVHER, U. TOCOGLU, T. CETINKAYA, M.O. GULER, H. AKBULUT, Preparation and Electrochemical Performance of ZnO Films as Anode Materials for Li-Ion Batteries, Acta Physica Polonica A, 2013, Basımda.

A8. O. CEVHER, U. TOCOGLU, T. CETINKAYA, M.O. GULER, H. AKBULUT, Investigation of Tin Oxide Based Nanocomposites for Li-Ion Batteries, Acta Physica Polonica A, 2013, Basımda.

A9. M.O. GULER, O. CEVHER, U. TOCOGLU, T. CETINKAYA, H. AKBULUT, Novel Titanium Dioxide Based Nanocomposite Anodes For Li-Ion Batteries, Acta Physica Polonica A, 2013, Basımda.

A10. M.O. GULER, O. CEVHER, U. TOCOGLU, T. CETINKAYA, H. AKBULUT, Synthesis and Characterization of Antimony doped Tin Oxide Nanocomposites for Li-Ion Batteries, Acta Physica Polonica A, 2013, Basımda.

A11. D. GULTEKIN, M. ALAF, H. AKBULUT, Synthesis and Characterization of ZnO Nanopowders and ZnO-CNT Nanocomposites Prepared by Chemical Precipitation Route, Acta Physica Polonica A, 2013, Basımda.

A12. D. GULTEKIN, M. ALAF, H. AKBULUT, Effects of pH Value on the Growth and Structural Properties of Sol-Gel Synthesized Nanostructured ZnO, Acta Physica Polonica A, 2013, Basımda.

A13. M. ALAF, D. GULTEKIN, H. AKBULUT, Tin/Tin oxide (Sn/SnO₂) Nanocomposites Thin

Films as Negative-Electrode Materials for Li-ion Batteries, *Acta Physica Polonica A*, 2013, Basımda.

A14. M. ALAF, M. O. GULER, D. GULTEKIN, H. AKBULUT, Effects of Substrate Temperature on Structural Properties of Tin Oxide Films Produced by Plasma Oxidation after Thermal Evaporation, *Acta Physica Polonica A*, 2013, Basımda.

A15. D. GULTEKIN, M. ALAF, M. O. GULER, H. AKBULUT, Synthesis of ZnO, SnO₂ Nanoparticles and Preparation of ZnO-SnO₂ Nanocomposites, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2012, Vol. 12, No. xx, doi:10.1166/jnn.2012.6752.

A16. S. ASLAN, M.O. GULER, O. CEVHER, H. AKBULUT, Nano Crystalline TiO₂ Thin Films as Negative Electrodes for Lithium Ion Batteries, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2012, Vol. 12, No. xx, doi:10.1166/jnn.2012.6749.

A17. M.O. GULER, O. CEVHER, H.AKBULUT, Porous ZnO Thin Films as Anode Electrodes for Lithium Ion Batteries, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2012, Vol. 12, No. xx, doi:10.1166/jnn.2012.6750.

A18. H. AKBULUT, O. CEVHER, M.O. GULER, Zinc Oxide Based Nano composite Thin film Electrodes and the effect of DC Plasma Oxidation Power on the Discharge Capacity for Lithium Ion Batteries, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2012, Vol. 12, No. xx, doi:10.1166/jnn.2012.6747.

A19. U. TOCOGLU, M. ALAF, O. CEVHER, M.O. GULER, H. AKBULUT, The Effect of Oxidants on the Formation of MWCNT Buckypaper, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2012, Vol. 12, No. xx, doi:10.1166/jnn.2012.6751.

A20. M. ALAF, D. GULTEKIN, H.AKBULUT, Production of Sn/SnO₂/MWCNT Composites by Plasma Oxidation after Thermal Evaporation from Pure Sn Targets onto Buckypapers, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2012, Vol. 12, No. xx, doi: 10.1166/jnn.2012.6753.

A21. M.O. GULER, O. CEVHER, H. AKBULUT, High Capacity TiO₂ Anode Materials for Li-Ion Batteries, *Energy Conversion & Management*, 2013, Basımda.

A22. Y. AYDIN, M. O. GULER, O. CEVHER, D. GULTEKIN, H. AKBULUT, The Effect of Oxygen Partial Pressure on the Formation of Nano Crystalline Zinc Oxide Films, *Adv. Sci. Eng. Med.* 3, 77-81 (2011).

A23. F. DOGAN, M. OZACAR, H. AKBULUT, M. O. GULER, Effect of Temperature on SnO₂ Thin Films Deposited by Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition, *Adv. Sci. Eng. Med.* 3, 52-57 (2011).

A24. H. KÖSE, A.O. AYDIN, H. AKBULUT, Sol–Gel Synthesis of Nanostructured SnO₂ Thin Film Anodes for Li-Ion Batteries, *Acta Phys. Polon. A*, 121(1), 227-229, 2012.

Uluslararası Kongrelerde Sunulan Bildiriler

B1. M. UYSAL, T. ÇETİNKAYA R. KARSLIOĞLU, A. ALP, H. AKBULUT “ Electro Co-Deposited Sn/MWCNT Nanocomposite Anodes For Li-ion Batteries” 7th International

Conference on Surfaces, Coatings and Nano Structured Materials Conference and Exhibition, 18-21 September 2012 Prague/Czech Republic.

B2. O. CEVHER, M.O. GULER, H. AKBULUT, Electrochemical Performance of Zinc Oxide Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering for Li-Ion Batteries, 5th International Conference on Advanced Lithium Batteries For Automobile Applications, 17-20 September 2012, Istanbul/Turkey.

B3. M. O. GULER, T. CETINKAYA, O. CEVHER, H. AKBULUT, ZnO:CNT Nanocomposites As a High Rate Anode Material for Li-ion Batteries, 5th International Conference on Advanced Lithium Batteries For Automobile Applications, 17-20 September 2012, Istanbul/Turkey.

B4. H. AKBULUT, M. O. GULER, T. CETINKAYA, O. CEVHER, Development of TiO₂:CNT based Nanocomposites for Lithium Ion Batteries, 5th International Conference on Advanced Lithium Batteries For Automobile Applications, 17-20 September 2012, Istanbul/Turkey.

B5. H. KÖSE, A.O. AYDIN, H. AKBULUT, Synthesis of Nanostructured SnO₂ Anodes for Li-Ion Batteries by Sol-Gel Method, III. International Conference on Nuclear & Renewable Energy Resource, 20 - 23 May 2012, İstanbul/Turkey.

B6. H. KÖSE, A.O. AYDIN, H. AKBULUT, Sol-Gel Synthesis of Sn-SnO₂-CNT Nanocomposite Anodes for Li-Ion Batteries, III. International Conference on Nuclear & Renewable Energy Resource, 20 - 23 May 2012, İstanbul/Turkey.

B7. M.O. GULER, O. CEVHER, H. AKBULUT, Preparation and Electrochemical Characterization of ZnO as Anode Materials for Li-Ion Batteries, III. International Conference on Nuclear & Renewable Energy Resource, 20 - 23 May 2012, İstanbul/Turkey.

B8. M.O. GULER, O. CEVHER, H. AKBULUT, High Capacity TiO₂ Anode Materials for Li-Ion Batteries, III. International Conference on Nuclear & Renewable Energy Resource, 20 - 23 May 2012, İstanbul/Turkey.

B9. M.O. GULER, O. CEVHER, H. AKBULUT, Electrochemical Performance of ZnO Thin Films for Li-Ion Batteries, III. International Conference on Nuclear & Renewable Energy Resource, 20 - 23 May 2012, İstanbul/Turkey.

B10. D. GULTEKIN, F. KAYIŞ, M. ALAF, H. AKBULUT, Elaboration of Characterization of Al, Ni, and Sn doped ZnO Thin Film Coatings, 6th International Conference on Surfaces, Coatings and Nano-Structured Materials, 17-20 October 2011, Krakow, Poland.

B11. M.O. GULER, O. CEVHER, H.AKBULUT, The Effect of Gas Flow on the Battery Performance of ZnO Thin Films, 6th International Conference on Surfaces, , Coatings and Nano Structured Materials Conference and Exhibition, 17-20 October 2011, Krakow/Poland.

B12. H. AKBULUT, O. CEVHER, M.O. GULER, Electrochemical Performances of Zn-ZnO double Phase Anodes Produced with Different Oxygen Plasma Pressure Oxidation Conditions, 6th International Conference on Surfaces, Coatings and Nano Structured Materials Conference and Exhibition, 17-20 October 2011, Krakow/Poland.

- B13. S.C. OKUMUS, O. CEVHER, M.O. GULER, H.AKBULUT, "Electrochemical Properties of Sb:SnO₂ Electrode Materials for Li-Ion Batteries via RF Sputtering", 6th International Conference on Surfaces, Coatings and Nano Structured Materials Conference and Exhibition, 17-20 October 2011, Krakow/Poland.**
- B14. S.C. OKUMUS, O. CEVHER, M.O. GULER, H.AKBULUT, Preparation of Sb:SnO₂ Anodes for Li-Ion Batteries, 6th International Conference on Surfaces, Coatings and Nano Structured Materials Confernece and Exhibition, 17-20 October 2011, Krakow/Poland.**
- B15. M.O. GULER, O. CEVHER, U. TOCOGLU, H. AKBULUT, Nano Crystalline ZnO Thin Films Reinforced with MWCNT Based Buckypapers as Negative Electrodes for Lithium ion Batteries, ECCM15-15th European Conference on Composite Materials, 24-28 June 2012 Venice, Italy.**
- B16. H. AKBULUT, M. ALAF, Electrochemical Energy Storage Behavior of Sn/SnO₂ And Sn/SnO₂/MWCNT Nanocomposite Anodes for Li-ion Batteries, ECCM15-15th European Conference on Composite Materials, 24-28 June 2012 Venice, Italy.**
- B17. O. CEVHER, M.O. GULER, D. GULTEKIN, H. AKBULUT, Effect of Process Parameter on the Growth of SnO₂:Sb Thin Films Prepared by R.F. Magnetron Sputtering, Nano Ostrava 2011, 2nd Nanomaterials and Nanotecnology Meeting, April 27-29, 2011, Ostrava-Czech Republic.**
- B18. D.GULTEKİN, U. TOCOGLU, M. O.GULER, O.CEVHER, H. AKBULUT, Characterization of SnO₂ nanostructured thin film coatings prepared by precipitation method, Nano Ostrava 2011, 2nd Nanomaterials and Nanotecnology Meeting, 27-29 April 2011, Ostrava-Czech Republic.**
- B19. D. GULTEKIN, U. TOCOGLU, M. O. GULER, O. CEVHER, H. AKBULUT, Investigation of Al Doping Effects on the ZnO Thin Films Produced by Sol Gel Spin Coating, Nano Ostrava 2011, 2nd Nanomaterials and Nanotecnology Meeting, 27-29 April 2011, Ostrava-Czech Republic.**
- B20. H. KÖSE, A.O. AYDIN, H. AKBULUT, Synthesis and Characterization of SnO₂ Nano-Sized Anode Materials Stabilized by Tartaric Acid, Nano Ostrava 2011, 2nd Nanomaterials and Nanotecnology Meeting, 27-29 April 2011, Ostrava-Czech Republic.**
- B21. H. KÖSE, A.O. AYDIN, H. AKBULUT, Fabrication of Nano-sized SnO₂ Powder for Anode of Li-Ion Battery by Sol-Gel Method, Nano Ostrava 2011, 2nd Nanomaterials and Nanotecnology Meeting, 27-29 April 2011, Ostrava-Czech Republic.**

Ulusal Kongrelerde Sunulan Bildiriler

- C1. O. CEVHER, D. GULTEKIN, M.O. GULER, H. AKBULUT, Structural and Electrical Properties of SnO₂ Thin Films Prepared via R.F. Magnetron Sputtering" NanoTR VII 2011 - Nanoscience and Nanotechnology Conference, June 27 - July 1, 2011, Sabancı University, İstanbul – Turkey.**

C2. M.O. GULER, Y. AYDIN, O. CEVHER, D. GULTEKIN, H. AKBULUT, The Effect of Oxidation Time on The Formation Of Zinc Oxide Thin Films, NanoTR VII 2011 - Nanoscience and Nanotechnology Conference, June 27 - July 1, 2011, Sabancı University, İstanbul – Turkey.

C3. D. GULTEKIN, O. CEVHER, M.O. GULER, H. AKBULUT, “Effect of Aging Time and Molar Ratio Of Solution On ZnO Thin Film Coatings Prepared By Sol-gel Dipcoating Method”, NanoTR VII 2011 - Nanoscience and Nanotechnology Conference, June 27 - July 1, 2011, Sabancı University, İstanbul – Turkey.

C4. H. KÖSE, Ş. DOMBAYCIOĞLU, A.O. AYDIN, H. AKBULUT, Synthesis of SnO₂ Nanofilms with TEA as Chelating Agent, 7. Nanobilim ve Nanoteknoloji Konferansı, P2.A.58, İstanbul, 2011.

Ekte Bulunan “ARDEB Başarı Öyküsü Formu”, “Kazanımlar” Bölümünde Belirtilen Kriterlere Göre Proje Çıktılarınızın Başarı Öyküsü Niteliği Taşındığını Düşünüyorsanız “ARDEB Başarı Öyküsü Formu”nu doldurunuz.

Yeni Nano Yapılı Metal Oksit Esaslı Yarı İletken Anotlar Kullanılarak Li İyon Pillerin Kapasitelerinin Geliştirilmesi	Prof. Dr. Hatem AKBULUT
---	-------------------------