

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

**LİTYUM İYON PİLLER İÇİN Sn/SnO<sub>2</sub>/KNT KOMPOZİT  
ANOTLARININ GELİŞTİRİLMESİ**

**DOKTORA TEZİ**

**Miraç ALAF**

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

**Mart 2014**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

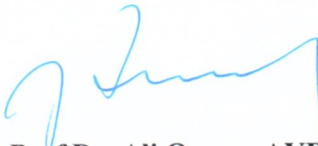
LİTYUM İYON PİLLER İÇİN Sn/SnO<sub>2</sub>/KNT KOMPOZİT  
ANOTLARININ GELİŞTİRİLMESİ

DOKTORA TEZİ

Miraç ALAF

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME  
MÜHENDİSLİĞİ

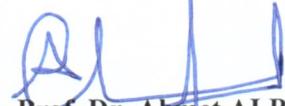
Bu tez 07/03/2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.



Prof.Dr. Ali Osman AYDIN  
Jüri Başkanı



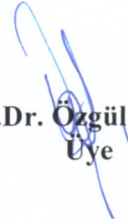
Prof.Dr. Hatem AKBULUT  
Üye



Prof. Dr. Ahmet ALP  
Üye



Prof.Dr. Ayhan MERGEN  
Üye



Doç. Dr. Özgül KELEŞ  
Üye

## TEŞEKKÜR

Tezimin hazırlanması sırasında ilminden faydalandığım, yanında çalışmaktan onur duyduğum ve ayrıca tecrübelerinden yararlanırken göstermiş olduğu hoşgörü ve sabırdan dolayı değerli hocam Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm Başkanı Prof. Dr. Hatem AKBULUT'a teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Bilgisini ve deneyimlerini her zaman çok cömertçe bizlerle paylaşan Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Öğretim Üyesi Prof. Dr. Ahmet ALP'e, Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Ali Osman AYDIN'a ve Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Öğretim Üyesi Yrd. Doç. Dr. Mehmet Oğuz GÜLER'e ve Düzce Üniversitesi Öğretim Üyesi Yrd. Doç. Dr. Hüsnü GERENGİ'ye tezime olan katkılarından dolayı şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarımnda manevi katkısı olan arkadaşlarım Araş. Gör. Deniz GÜLTEKİN'e, Uzman Fuat KAYIŞ'a, Araş. Gör. Özgür CEVHER'e, Araş. Gör. Ubeyd TOÇOĞLU'na, Araş. Gör. Mehmet UYSAL'a ve Uzman Tuğrul ÇETİNKAYA'a teşekkür ederim.

Bu tez çalışmalarını 109M464 numaralı proje kapsamında destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumuna (TÜBİTAK), 2010-50-02-017 numaralı doktora tez projesi ile destek sağlayan Sakarya Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonuna (BAPK) teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemi sağlayan annem Fikriye KUMAŞ'a ve babam Fikri KUMAŞ'a sonsuz saygı ve hürmetlerini sunarım. Hiçbir desteğini esirgemeyen eşim Hasan Tolga ALAF'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. En değerli varlığım oğlum Hira Tuğrul ALAF'a teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
TABLolar LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xiv
SUMMARY.....	xv
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
ELEKTROKİMYA VE NANO TEKNOLOJİ.....	5
2.1. Elektrokimya ve Nano Ölçekli Malzemeler .....	5
2.1.1. Elektrokimya ve boyutun etkisi.....	5
2.1.2. Elektroaktif elektrotlar olarak nano malzemeler ve nano yapıli filmler.....	10
2.1.3. Elektrokimyada enerji depolama ve dönüşümü.....	13
2.2. Enerji Dönüşümü ve Enerji Depolama Sistemlerinin Çalışma Prensipleri.....	14
2.2.1. Li-iyon piller.....	15
2.2.2. Yakıt hücreleri.....	18
2.2.3. Fotoelektrokimyasal güneş hücreleri.....	20
2.3. Elektrokimya Kavramı.....	21
2.3.1. Ara yüzeydeki elektron transferinin kinetiği.....	22
2.3.2. Kütle taşınımı olayı.....	25

2.3.3. Ara yüzeylerde elektriksel çift tabaka.....	26
2.4. Elektrot Reaksiyonlarının Araştırılmasında Kullanılan Teknikler...	27
2.4.1. Çevrimsel voltametre.....	30
2.4.2. Kronoamperometri.....	33
2.4.3. Elektrokimyasal empedans.....	35
<b>BÖLÜM 3.</b>	
<b>LİTYUM İYON PİLLERDE ELEKTROTLAR .....</b>	<b>44</b>
3.1. Anot Malzemeleri.....	45
3.1.1. Karbon.....	46
3.1.2. Alaşım ve intermetalik anotlar.....	50
3.2. Katot Malzemeleri.....	52
3.3. Elektrolitler	54
<b>BÖLÜM 4.</b>	
<b>KOMPOZİT ANOTLAR.....</b>	<b>55</b>
4.1. Kalay Esaslı Kompozit Anotlar.....	56
4.1.1. Termal buharlaştırma.....	60
4.1.2. Plazma oksidasyon.....	63
4.2. Silisyum Esaslı Kompozit Anotlar .....	64
4.3. Serbest Elektrotlar.....	66
<b>BÖLÜM 5.</b>	
<b>DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>68</b>
5.1. Çok Duvarlı Karbon Nanotüp Kağıtların Üretimi.....	68
5.2. Sn/SnO <sub>2</sub> Nanokompozit İnce Film Elektrotların Üretimi.....	69
5.3. Sn/SnO <sub>2</sub> /KNT Nanokompozit Elektrotların Üretimi.....	70
5.4. Karakterizasyon.....	71
5.4.1. Zeta potansiyeli ölçümü.....	71
5.4.2. Termogravimetrik analiz .....	72
5.4.3. Infrared spektroskopisi .....	73

5.4.4. Raman spektroskopisi.....	74
5.4.5. X-ışınları difraksiyonu.....	76
5.4.6. Geçirimli (transmisyon) elektron mikroskobu ve taramalı elektron mikroskobu analizleri.....	79
5.4.7. Elektrokimyasal testler.....	80
<b>BÖLÜM 6.</b>	
<b>DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....</b>	<b>82</b>
6.1. Karbon Nano Tüp Kağıt Üretimine Ait Deneysel Sonuçlar.....	82
6.2. Sn/SnO <sub>2</sub> Nanokompozit İnce Filmlerin Üretimine Ait Deneysel Sonuçlar.....	89
6.3. Sn/SnO <sub>2</sub> /KNT Nanokompozit Üretimine Ait Deneysel Sonuçlar...	94
6.4. Elektrokimyasal Sonuçlar.....	110
<b>BÖLÜM 7.</b>	
<b>ÖNERİLER.....</b>	<b>126</b>
7.1. Genel Sonuçlar.....	126
7.2. Öneriler.....	127
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>129</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>140</b>

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

KNT	: Karbon nano tüp
I	: Akım
$q$	: Yük
F	: Faraday sabiti
$j$	: Akım yoğunluğu
E	: Potansiyel
R	: Direnç
$k$	: Reaksiyon hız sabiti
CV	: Çevrimsel voltametre
$R_t$	: Şarj transfer direnci
W	: Warburg empedansı
SEI	: Katı elektrolit ara yüzeyi
ÇDKNT	: Çok duvarlı karbon nano tüp
TDKNT	: Tek duvarlı karbon nano tüp
TPa	: Tera paskal
3D	: � boyutlu
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TEM	: Geçirimli elektron mikroskobu
EIS	: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1	Üre konsantrasyonunu arttırarak $\text{TiO}_2$ 'nin brukit fazdan anataz faza dönüşümü ile artan yüzey alanının elektrokimyasal performansa etkisi.....	11
Şekil 2.2.	Sıfır boyutlu (0-D) nano yapılardan iki boyutlu (2-D) ve üç boyutlu (3-D) nano yapıların tasarımı. 2-D ve 3-D nano yapılar elektroaktif malzemeler olarak nano yapılı poroz elektrotların üretiminde yaygın kullanılır.....	12
Şekil 2.3.	Bir Li-iyon pilindeki elektrot ve hücre reaksiyonları.....	17
Şekil 2.4.	Bir Li-iyon pilindeki elektrokimyasal prosesin şeması.....	17
Şekil 2.5.	Bir yakıt hücresinin şematik gösterimi.....	19
Şekil 2.6.	Bir yakıt hücresinin tipik i-v eğrisi.....	19
Şekil 2.7.	Işığı elektrik enerjisine döndüren boya duyarlı güneş hücresinin şematik gösterimi.....	21
Şekil 2.8.	Akım-voltaj eğrisi $j=f(\eta)$ . Kütle taşınımı sınırlı (düz çizgi) ve kısmi akım yoğunlukları $j_a=f(\eta)$ ve $j_k=f(\eta)$ (kesikli çizgi).....	24
Şekil 2.9.	Lineer tarama potansiyelinin voltamperogramı .....	32
Şekil 2.10.	a) Geri dönüşümlü difüzyon kontrollü bir prosesin b) çözünmez bir filmin yeniden oksidasyonu ve elektroredüksiyonunun b) yarı geri dönüşümlü bir prosesin d) geri dönüşümsüz bir prosesin çevrimsel voltamogramları.....	33
Şekil 2.11.	Sonsuz kalınlıkların difüzyon tabakası için elektrokimyasal empedans. a) Randless eşdeğer devresi b) kompleks düzlemde empedans grafiği.....	38
Şekil 2.12.	Difüzyon tabakasının (Nernst hipotezi) sonlu bir kalınlığı için çizilen Faradik empedans $Z_f(\omega)$ (frekans birimi Hz). (Difüzyon	



	tabakasının sonsuz kalınlığı içim empedans kesikli çizgi ile gösterilmiştir).....	40
Şekil 2.13.	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) elektrot malzemesi için a) ilk deşarj da 1.0 V değerinde empedans spektrası ve b) lityum içeri giriş prosesinin şematik modeli.....	42
Şekil 3.1.	Li-iyon pilinin şarj ve deşarj prosesi.....	46
Şekil 3.2.	Karbon tabakalarının farklı istiflenmesini gösteren karbon tipleri	47
Şekil 3.3.	Lityumun $\text{LiC}_6$ içindeki interkalasyonunun tabakalar arası düzeni (a) ve $\text{LiC}_6$ 'nın düzlem içi yapısı.....	48
Şekil 3.4.	Farklı karbon malzemelerinin yapıları.....	49
Şekil 3.5.	Spinelin $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ kristal yapısının şematik gösterimi.....	53
Şekil 3.6.	(a) $\alpha\text{-NaFeO}_2$ tipi tabakalı, (b) spinel ve (c) olivinin kristal yapıları.....	53
Şekil 4.1.	$\text{SnO}_2$ -KNT kompozitinin üretim şeması ve kapasite grafiği.....	59
Şekil 4.2.	a) ve b) $\text{SnO}_2$ /KNT çekirdek-kabuk yapısındaki kompozite ait TEM görüntüleri c) farklı oranlarda $\text{SnO}_2$ içeren kompozitlerin, KNT'nin ve $\text{SnO}_2$ nin kapasite grafiği.....	59
Şekil 4.3.	Amorf karbon nano tüplü nano kalay alaşımlı kompozitlerin a) SEM görüntüsü ve b) ve c) HAADF-STEM görüntüsü.....	60
Şekil 4.4.	Termal buharlaştırma sisteminin kesitten görünümü.....	61
Şekil 4.5.	Plazma oksidasyon sistemi.....	64
Şekil 4.6.	Mekanik alaşımlama yöntemi ile üretilmiş %10KNT-%90Si (SC1), %30KNT-% 70 Si (SC2) ve %50KNT-%50Si (SC3) kompozitlerinin şematik üretim resimleri, SEM görüntüleri ve kapasite-çevrim sayısı grafiği.....	65
Şekil 4.7.	KNT-Si çekirdek-kabuk yapısında nano tel elektrotların üretim şeması, SEM ve TEM resimleri ve çevrim özellikleri grafikleri...	66
Şekil 4.8.	Çok ince ve esnek pillerin kullanımı için gerekli uygulamalara örnekler a) yuvarlanabilir ekran b) giyilebilir devre (ayakkabı astarı) c) implante edilebilir medikal devreler d) RF-ID etiketi e)	

	entegre devreli akıllı kart.....	67
Şekil 5.1.	KNT kağıt üretiminin şematik gösterimi.....	69
Şekil 5.2.	Sn/SnO <sub>2</sub> nanokompozit ince film elektrot üretiminin şematik gösterimi.....	70
Şekil 5.3..	Sn/SnO <sub>2</sub> /KNT nanokompozitlerin üretiminin şematik gösterimi..	71
Şekil 5.4.	Raman olayında enerji alış verişi, S <sub>0</sub> maddenin temel enerji seviyesi, S <sub>1</sub> birinci uyarılma enerji seviyesi, Y ve X yalancı elektronik seviyeleri.....	75
Şekil 5.5.	X-ışınlarının bir kristal tarafından kırılması.....	77
Şekil 5.6..	CR2016 düğme tipi hücrenin bileşenleri.....	81
Şekil 6.1.	Nano tüp yüzeyine absorbe olan yüzey aktif madde molekülünün şematik resmi.....	82
Şekil 6.2.	Karbon nano tüp çözeltine ilave edilen SDS molaritesine göre zeta (ζ) potansiyeli.....	83
Şekil 6.3.	Üç farklı kimyasalla oksidasyon yapılmış karbon nano tüpler için FTIR spektrumu.....	84
Şekil 6.4.	Farklı kimyasal çözeltiler ile oksidasyonu yapılmış karbon nano tüplerin Raman spektrumları.....	85
Şekil 6.5.	Farklı kimyasal çözeltiler ile oksidasyonu yapılmış karbon nano tüplerin termogravimetrik analiz sonuçları.....	86
Şekil 6.6.	Farklı kimyasal çözeltiler ile oksidasyonu yapılmış karbon nano tüplerden üretilmiş kağıtların SEM görüntüleri (a) ve (b) NH <sub>4</sub> OH/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (c) ve (d) HNO <sub>3</sub> (e) ve (f) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /HNO <sub>3</sub> .....	87
Şekil 6.7.	Karbon nano tüp kağıtlar.....	89
Şekil 6.8.	1 Pa Ar atmosferinde termal buharlaştırılmış kalay filminin XRD paterni.....	89
Şekil 6.9.	1 Pa Ar atmosferinde termal buharlaştırılmış kalay filminin (a) yüzey ve (b) kesit SEM görüntüsü.....	90
Şekil 6.10.	Sn/SnO <sub>2</sub> nanokompozit ince filmlerin plazma oksidasyon süresine bağlı XRD paternleri.....	91
Şekil 6.11.	Sn/SnO <sub>2</sub> nano kompozitlerinin % Sn ve %SnO <sub>2</sub> miktarları.....	91

Şekil 6.12.	Sn/SnO <sub>2</sub> nano kompozit ince filmlerin plazma oksidasyon süresine bağlı her bir yöne ait deformasyon değerleri.....	92
Şekil 6.13.	a) 30 dakika b) 45 dakika c) 60 dakika plazma oksidasyon yapılmış Sn/SnO <sub>2</sub> nanokompozit ince filmlerin SEM fotoğrafları	93
Şekil 6.14.	Termal buharlaştırma sürelerine bağlı olarak Sn/CNT kompozitlerinin XRD paternleri.....	95
Şekil 6.15.	Sn/KNT kompozitlerinin termal buharlaşma süresine göre hesaplanan latis genlemeleri.....	96
Şekil 6.16.	a) 1 dakika b) 2 dakika c) 4 dakika termal buharlaştırma süresinde üretilmiş Sn/KNT kompozitlerinin SEM yüzey fotoğrafları.....	97
Şekil 6.17.	a) ve b) 1 dakika c) ve d) 2 dakika e) ve f) 4 dakika süre termal buharlaştırma yapılmış Sn/KNT kağıtların kesit SEM-EDS haritalama analizleri.....	99
Şekil 6.18.	1 dakika termal buharlaştırma ve üç farklı plazma oksidasyon süresinde üretilmiş Sn/SnO <sub>2</sub> /KNT nano kompozitlerinin XRD paternleri.....	100
Şekil 6.19.	1 dakika termal buharlaştırma ve üç farklı plazma oksidasyon süresinde üretilmiş Sn/SnO <sub>2</sub> /KNT nano kompozitlerinin 2θ=20–60° aralığında ki XRD paternleri.....	100
Şekil 6.20.	1 dakika termal buharlaştırma ve üç farklı plazma oksidasyon süresinde üretilmiş Sn/SnO <sub>2</sub> /KNT nano kompozitlerinin 2θ=26° de ki piklerinin FWHM değerleri.....	101
Şekil 6.21.	1 dakika termal buharlaştırma ve a) 30 dakika (1-60) b) 45 dakika (1-45) c) 60 dakika (1-60) plazma oksidasyon süresinde üretilmiş Sn/SnO <sub>2</sub> /KNT nano kompozitlerinin SEM yüzey görüntüleri.....	102
Şekil 6.22.	1 dakika termal buharlaştırma ve a) 30 dakika (1-60) b) 45 dakika (1-45) c) 60 dakika (1-60) plazma oksidasyon süresinde üretilmiş Sn/SnO <sub>2</sub> /KNT nano kompozitlerinin kesitten alınmış SEM-EDS haritalama analizleri.....	103
Şekil 6.23.	1 dakika, 2 dakika ve 4 dakika termal buharlaştırma ve ardından	

	60 dakika plazma oksidasyon yapılmış Sn/SnO <sub>2</sub> /KNT kompozitlerinin XRD paternleri.....	104
Şekil 6.24.	(a) 1 dakika, (b) 2 dakika ve (c) 4 dakika termal buharlaştırma ve ardından 60 dakika plazma oksidasyon yapılmış Sn/SnO <sub>2</sub> /KNT kompozitlerinin SEM görüntüleri.....	105
Şekil 6.25.	(a) 1 dakika, (b) 2 dakika ve (c) 4 dakika termal buharlaştırma ve ardından 60 dakika plazma oksidasyon yapılmış Sn/SnO <sub>2</sub> /KNT nano kompozitlerinin kesitten alınmış SEM-EDS haritalama analizleri.....	106
Şekil 6.26.	a) 1 dakika termal buharlaştırılma ve farklı sürelerde plazma oksidasyon yapılmış b) farklı sürelerde termal buharlaştırma yapıldıktan sonra 60 dakika plazma oksidasyon yapılmış Sn/SnO <sub>2</sub> /KNT nanokompozitlerinin % faz oranları.....	107
Şekil 6.27.	Sn/SnO <sub>2</sub> ile kaplanmış karbon nano tüplerin a) ve b) TEM fotoğrafları ve c) EDS spektrasi.....	108
Şekil 6.28.	Sn/SnO <sub>2</sub> ile tamamen kaplanmış bir karbon nano tüpün (a) düşük ve (b) büyük büyütmede TEM fotoğrafı .....	109
Şekil 6.29.	Sn/SnO <sub>2</sub> nano kompozit elektrotların ilk 10 çevrim için voltaj-zaman eğrisi.....	110
Şekil 6.30.	Sn/SnO <sub>2</sub> nano kompozit ince film elektrotların plazma oksidasyon süresine bağlı olarak çevrimsel voltametri eğrileri a) 30 dakika b) 45 dakika c) 60 dakika.....	112
Şekil 6.31.	a) 30 dakika b) 45 dakika c) 60 dakika plazma oksidasyon ile üretilmiş Sn/SnO <sub>2</sub> elektrotların voltaj-spesifik kapasite eğrileri...	113
Şekil 6.32	Sn/SnO <sub>2</sub> nano kompozit elektrotların çevrim sayısına bağlı spesifik deşarj kapasiteleri.....	114
Şekil 6.33	a) Sn/SnO <sub>2</sub> ince film nano kompozit elektrotların elektrokimyasal test öncesi Nyquist eğrisi b) Sn/ SnO <sub>2</sub> -60 elektrotunun çevrim öncesi ve 5. çevrim sonrası Nyquist eğrisi...	115

Şekil 6.34	Sn/SnO <sub>2</sub> /KNT nano kompozit elektrotların ilk 10 çevrim için voltaj-zaman eğrisi.....	116
Şekil 6.35.	Sn/SnO <sub>2</sub> /KNT serbest nano kompozit elektrotların çevrimsel voltametri eğrileri. 4 dakika termal buharlaştırmanın ardından a) 30 dakika b) 45 dakika ve c) 60 dakika plazma oksidasyon yapılmıştır. ....	117
Şekil 6.36.	1 dakika termal buharlaştırmanın ardından a) 30 dakika b) 45 dakika c) 60 dakika plazma oksidasyon ile üretilmiş Sn/SnO <sub>2</sub> /KNT elektrotların voltaj-spesifik kapasite eğrileri.....	118
Şekil 6.37.	Sn/SnO <sub>2</sub> /KNT nano kompozit elektrotların spesifik deşarj kapasiteleri.....	119
Şekil 6.38.	Sn/SnO <sub>2</sub> ince film nano kompozit elektrot, Sn/SnO <sub>2</sub> /KNT serbest nano kompozit elektrot ve KNT kağıda ait deşarj kapasiteleri.....	121
Şekil 6.39.	Sn/SnO <sub>2</sub> ve Sn/SnO <sub>2</sub> /KNT elektrotlarının elektrokimyasal döngüden sonra yapılarındaki değişim.....	122
Şekil 6.40	Sn/SnO <sub>2</sub> elektrotunun çevrim sonrası yüzey görüntüsü.....	122
Şekil 6.41.	Sn/SnO <sub>2</sub> /KNT elektrotunun şarj/deşarj hız kabiliyetleri.....	123
Şekil 6.42.	Sn/SnO <sub>2</sub> /KNT serbest nano kompozit elektrotların elektrokimyasal test öncesi Nyquist eğrisi.....	124

## TABLULAR LİSTESİ

Tablo 6.1.	Sn/SnO <sub>2</sub> elektrotlar için R(CR)(QR)(CR)] devresinin Nyquist eğrilerine uygulanmasından sonra hesaplanan parametreler.....	115
Tablo 6.2.	Sn/SnO <sub>2</sub> /KNT nano kompozit elektrotların spesifik deşarj kapasiteleri ve kapasite korunum değerleri.....	120
Tablo 6.3.	Sn/SnO <sub>2</sub> /KNT elektrotlar için [R(Q(RW))] devresinin Nyquist eğrilerine uygulanmasından sonra hesaplanan parametreler.....	124

## ÖZET

Anahtar kelimeler: Li-iyon piller, anot malzemeleri, kalay oksit, karbon nano tüpler

Gelişen teknoloji ile taşınabilir elektronik devreler, hibrit araçlar ve medikal devreler gibi alanlarda kullanılmak üzere enerji depolama sistemleri ve Li-iyon piller ile ilgili birçok çalışma yapılmaktadır. Li-iyon pillerde ticari olarak grafit elektrot kullanılmaktadır. Ancak grafitin kapasite değerleri ve hız kabiliyeti günümüz enerji ve güç yoğunluğu taleplerini karşılayamamaktadır. Grafite alternatif olarak kalay ve kalay oksit esaslı elektrot malzemeleri yüksek kapasite değerlerinden dolayı ilgi çekicidir. Ancak şarj/deşarj esnasında kalay esaslı elektrot malzemesinin karşılaştığı en büyük problem hacim genişmesidir. Bu problemi aşmaya yönelik olarak malzemenin morfoloji ve yapısı nano yapıyla üretilerek ve diğer bir aktif veya inaktif malzeme ile birleştirilerek değiştirilebilir. Hibrit yapı oluşturmak için karbon nano tüpler, şarj/deşarj esnasındaki hacimsel değişimleri karşılayabilecek üstün mekanik özellikleri ve kısa difüzyon mesafesi sağlayabilecek nano tüp yapısından kaynaklı çok geniş yüzey alanı özelliklerine sahiptir. İlerleyen teknoloji çok ince, hafif, esneyebilen elektrotlara ihtiyaç duyduğundan serbest karbon nano tüp kağıtlar Li-iyon pillerde kullanılmaya başlamıştır.

Bu doktora tez çalışmasında Sn/SnO<sub>2</sub> çift fazlı nano kompozit ince filmi paslanmaz çelik altlıklar üzerine termal buharlaştırma ve plazma oksidasyon olmak üzere iki adımda biriktirilmiştir. Ayrıca kontrollü poroziteye sahip karbon nano tüp kağıtlar üzerine aynı yöntem ile Sn/SnO<sub>2</sub> biriktirilerek gradyan bileşim dağılımına sahip Sn/SnO<sub>2</sub>/KNT serbest nano kompozit elektrotları üretilmiştir. Üretilen malzemelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri çeşitli analiz yöntemleri ile incelenmiştir. Ayrıca CR2016 düğme tipi Li-iyon hücresinin içine negatif elektrot olarak yerleştirilen malzemelerin elektrokimyasal performansları test edilmiştir. Serbest halde, esnek, nano taneli, çift fazlı ve gradyan kompozit yapısında üretilen karbon nano tüp takviyeli kalay esaslı negatif elektrotlar grafite göre üstün elektrokimyasal performans sergilemiştir.

# **DEVELOPMENT OF Sn/SnO<sub>2</sub>/CNT COMPOSITE ANODES FOR Li-ION BATTERIES**

## **SUMMARY**

Keywords: Lithium-ion batteries, anode materials, tin oxide, carbon nano tubes

With developing technology, many studies have been performed on energy storage systems and Li-ion batteries to use in portable electronic devices, hybrid vehicles and medical devices etc. Graphite is commercially used in Li-ion batteries as anode material. However, capacity and rate capability of graphite cannot meet with the demands of today's energy and power density. Tin and tin oxide based electrode materials are attractive because of their higher capacity values as alternative to graphite. But volume expansion is one of the big challenges encountered by tin based electrode materials during charge/discharge process. To overcome this problem, the morphology and structure of the material can be modified with producing nano structure and/or incorporating SnO<sub>2</sub> into other active or inactive materials to form composites. To form hybrid structure, carbon nano tubes with high mechanical properties can accommodate volume changes during charge/discharge process and provide short diffusion distance by a very large surface area. Free-standing carbon nano tubes papers (buckypapers) started to be used in Li-ion batteries, because advanced technology needs to have very thin, lightweight and flexible electrodes.

In this Ph.D. study, Sn/SnO<sub>2</sub> double phase nanocomposite thin films onto stainless steel substrates were produced by a two steps method: thermal evaporation and subsequent plasma oxidation. Additionally, Sn/SnO<sub>2</sub> was deposited onto carbon nano tube papers to produce Sn/SnO<sub>2</sub>/CNT nanocomposite electrodes with functionally gradient composite structure by the same method. Physical and chemical properties of produced materials were investigated with various analysis methods. The materials were assembled as CR2016 button type Li-ion cell as negative electrode and electrochemical tests were performed. Free-standing, flexible, double phase, nano structure reinforced with carbon nano tubes tin based electrodes with functionally gradient composite structure showed superior electrochemical performances compared to graphite.



## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Enerji, çevre ve bilgi teknolojisi 21. yüzyılda günlük yaşantımızı da doğrudan etkilediği için stratejik teknolojilerdendir. Günümüzde enerji gereksiniminin % 80'i fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Ancak doğalgaz, petrol, kömür gibi fosil yakıtların küresel ısınmayla ilgili büyük endişe ile çevreye verdiği zarardan dolayı ve özellikle petrol ve doğalgazın dünyadaki bilinen rezervlerinin giderek azalması yeni ve temiz enerji kaynaklarına yönelmeyi gerektirmektedir. Güneş ve rüzgâr enerjileri, biyokütle ve jeotermal enerji bol ve temiz olmalarına karşılık her alanda son kullanım için uygun değildirler. Yenilenebilir enerji kaynaklarının yanında diğer bir önemli konu enerji depolama sistemleridir. Taşınabilir elektronik devreler (dizüstü bilgisayar, cep telefonu v.b.), medikal alanlar (vücuda implant edilen küçük devreler) ve elektrikli ya da hibrit araçlarda kullanım için enerji depolama sistemleri çalışılması gereken diğer bir önemli konu olarak karşımıza çıkmaktadır. Bundan dolayı piller gibi enerji depolayan devreler son yıllarda gelişmeye başlamıştır. Şarj olabilen piller arasında en yüksek enerji yoğunluğuna (özgül enerji) sahip Li-iyon piller ve bu pillerin özelliklerinin daha da iyileştirilmesi, güvenilirliklerinin artırılması ve maliyetlerinin düşürülmesi üzerine birçok çalışma yapılmaktadır [1].

İlk olarak 1912 yılında Pioneer firması tarafından çalışılmaya başlanılan birincil (şarj olamayan) lityum pilleri 1970'li yılların başında ticari olarak üretilebilmiştir. İkincil (şarj olabilen) lityum pilleri ile ilgili çalışmalar 1980 yılından sonra artmış olmasına rağmen ilk ticari ikincil Li-iyon pil ancak 1991 yılında Sony firması tarafından piyasaya sürülmüştür [2].

Li-iyon piller birbirinden bir seperatör ile ayrılmış negatif bir elektrot (anot) ile pozitif bir elektrottan (katot) ve bu iki elektrotun içinde bulunduğu iyonik iletkenlik sağlayan çözünmüş tuzlar içeren bir elektrolitten oluşmaktadır. Katotlar genellikle lityum esaslı metal oksitler ( $\text{LiCoO}_2$  gibi), geçiş metal fosfatları ( $(\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  gibi)

ve spineller ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  gibi) olmak üzere üç şekilde sınıflandırılabilir. Ticari olarak kullanılan anot malzemesi ise grafitir. Bir lityum iyon pil hücresinde şarj esnasında lityum iyonları katottan ayrılarak elektrolit yoluyla seperatörden geçerek anot malzemesine gelirler. Deşarj esnasında ise anottan ayrılan lityum iyonları katota geri dönerler [1].

Çok yüksek enerji yoğunluğuna sahip metalik lityumun ( $3860 \text{ mAhg}^{-1}$ ) Li-iyon pillerde anot malzemesi olarak kullanımı mümkün değildir. Çalışma esnasında hücrenin sıcaklığının artabilecek olması düşük ergime sıcaklığına sahip ( $\sim 180^\circ\text{C}$ ) lityum metalinin kullanılmasına engel bir durumdur. Ayrıca elektrolitlere karşı çok aktif bir metal olması da metalik lityumun elektrot olarak kullanılmasını kısıtlar. Şarj ve deşarj esnasında lityum elektrotun yüzeyinde dendritik büyümeler meydana gelir. Bu büyüyen dendritler seperatörü aşarak karşı elektrota temas etmesi durumunda kısa devre mümkündür. Bu kısa devrelerden dolayı hücrede patlamalar veya yanmalar da meydana gelebilir. Bu sebeplerden dolayıdır ki metalik lityum elektrot malzemesi olarak kullanılamaz [3].

Günümüzdeki ticari Li-iyon pillerin çoğunda negatif elektrot malzemesi olarak grafit kullanılmaktadır. Grafit şarj ve deşarj esnasında lityum ile interkalasyona izin veren bir malzemedir. Şarj esnasında katottan gelen bir Li iyonu altı tane karbon atomunun arasına yerleşir. Bu tabakalar arası mesafeyi  $0,335 \text{ nm}$ 'den  $0,372 \text{ nm}$ 'ye çıkartır. Ancak deşarj esnasında lityum iyonunun de-interkalasyonu esnasında bu genişleme tamamen geri döner. Elektrotta şarj/deşarj esnasında yapısal bir değişiklik olmadığından grafit uzun çevrim ömrü sergiler ve bu yüzden tercih edilmiştir [1].

Ancak grafitin düşük depolama kapasitesi ( $\text{LiC}_6$ ,  $372 \text{ mAhg}^{-1}$ ) ve sınırlı hız performanslarından dolayı günümüz uygulamaları için gerekli enerji ve güç yoğunluğu taleplerini karşılayamamaktadır. Al, Sn, Sb ve Si gibi malzemelerin kapasiteleri grafitte göre kat kat daha fazladır ve lityum ile yer değiştirme reaksiyonları yapabilme yeteneğine sahiptirler. Bu malzemeler lityumu grafitin yaptığı gibi interkalasyon mekanizması ile değil alaşım oluşturma mekanizması ile depolarlar. Grafitte altı karbon atomu bir lityum atomunu içine alırken bir alüminyum veya kalay atomu 2-4 lityum atomu ile alaşım oluşturur. Bu durum da,

daha yüksek depolama kapasitesi sağlar. Ancak şarj esnasında anotta Li ile meydana gelen alaşımlama hadisesi, elektrotta hacim genişmesine ve deşarj esnasında vuku bulan de-alaşımlama ise elektrotta hacim büzülmesine sebep olur. Bu da elektrotun pulverizasyonu veya parçalanması ile sonuçlanır. Bundan dolayı alaşımlar ve metaller saf halleri yerine çoğunlukla bir karbon esaslı malzeme ile hibrit malzeme yapısı oluşturularak kullanılır ve çalışmalar bu yöndedir [2].

Lityum iyonları ile interkalasyon yeteneği olan alaşım ve metaller ile hibrit yapı oluşturmak için grafitte alternatif olarak karbonun bir allotropu olan karbon nano tüpler (KNT) son yılların ilgi çeken malzemesidir. Karbon nano tüplerin, şarj/deşarj esnasındaki hacimsel değişimler sırasındaki basınç etkilerini karşılayabilecek üstün mekanik özellikleri, kısa difüzyon mesafesi sağlayabilecek nano tüp yapısından dolayı çok geniş yüzey alanına sahip olmalarından dolayı takviye malzemesi olarak kullanımı üzerine birçok çalışma yapılmaktadır [2].

Kalay (Sn) ve kalay oksit ( $\text{SnO}_2$ ) sırasıyla  $994 \text{ mAhg}^{-1}$  ve  $1491 \text{ mAhg}^{-1}$  olmak üzere yüksek kapasite değerleri ile grafitte alternatif en yaygın elektrot malzemeleridir. Ancak hacimsel genişleme bu elektrotların da saf halleri ile kullanımına izin vermez. Bu problemi aşmaya yönelik olarak ortaya konan seçenekler kalay içerikli elektrotların kalay esaslı alaşımlar ve kalay esaslı kompozitler şeklinde üretimidir [1].

Hacimsel değişim etkisini azaltmak için  $\text{SnO}_2$ 'nin nano yapıli üretimi veya diğeri bir aktif veya inaktif malzeme ile birleşimi gibi yöntemlerle morfoloji ve yapısında değişiklikler yapılabilir. En etkili yöntem bu yaklaşımların birleştirilmesidir. Nano yapıli  $\text{SnO}_2$  yüksek kapasite ve büyük ölçüde azaltılmış difüzyon mesafesi sağlarken karbon nano tüpler de elektriksel temas, şarj transferi ve hacimsel genişmeyi karşılayacak bir tampon görevi sunar. Sn/ $\text{SnO}_2$  çift fazlı kompozitlerinin kullanımı ise azalan geri dönüşümsüz kapasite ve azalan çevrim esnasındaki kapasite kayıpları kadar artan geri dönüşümlü kapasite de sağlar [2].

Karbon nano tüplerin elektrotlarda takviye malzemesi olarak kullanımı genellikle kimyasal yöntemlerle gerçekleştirilir. Üretilen karbon nano tüp takviyeli malzeme

(genellikle toz halinde) elektriksel iletken, bağlayıcı ve çözelti kullanılarak metal bir altlık üzerine kaplanır. Ancak son yıllarda ilerleyen teknoloji çok ince, hafif, esneyebilen elektrotlara ihtiyaç duymaktadır. Bu amaçla karbon nano tüp takviyesi için son birkaç yıldır serbest karbon nano tüp kağıtlara (free-standing buckypaper) yönelik çalışmalar ortaya çıkmıştır. Karbon nano tüp kağıtlar tüp-tüp kesişme noktalarında Van der Waals etkileşimi ile bir arada duran ve rastgele dağılmış karbon nano tüplerin dolaşmış bir şekilde olduğu kendi kendini destekleyen ağlardır. Bu serbest ve esnek karbon esaslı elektrotlar üzerine aktif bir malzeme biriktirilerek mükemmel çevrim özelliklerine sahip elektrotlar elde edilebilir [1].

Mevcut tez çalışmasında, Sn/SnO<sub>2</sub> çift fazlı nano kompozit filmi paslanmaz çelik altlıklar üzerine iki adımlı olarak biriktirilmiştir. Metalik kalayın termal buharlaştırılması ve ardından Ar:O<sub>2</sub> (1:1) atmosferinde yapılan plazma oksidasyonu kullanılan üretim yöntemidir. Ayrıca vakum filtrasyon yöntemi ile kontrollü poroziteye sahip karbon nano tüp kağıtlar üzerine aynı yöntem ile Sn/SnO<sub>2</sub> biriktirilerek gradyan bileşim dağılımına sahip Sn/SnO<sub>2</sub>/KNT serbest nanokompozit elektrotları üretilmiştir. Üretilen elektrotların termal buharlaştırma ve plazma oksidasyon süreleri değiştirilerek bileşimlerinde ve yapılarındaki değişiklikler incelenmiştir. CR2016 düğme tipi Li-iyon hücresinin içine yerleştirilen elektrotlar, elektrokimyasal testlerden geçirilmiştir. Hacimsel genleşme probleminden dolayı kullanımı kısıtlı olan kalay esaslı elektrot malzemelerin yerine daha üstün özellikli elektrot geliştirmek hedefine, karbon nano tüp takviyeli ve çift fazlı Sn/SnO<sub>2</sub>/KNT kompozit elektrotları üstün performans sergilemesiyle ulaşılmıştır. Ayrıca bu elektrotların herhangi bir akım toplayıcı ile birlikte kullanımına ve altlık üzerine biriktirilmesine gerek olmadığı için esnek, çok hafif elektrot gerektiren uygulamalarda kullanıma son derece uygun olduğu tespit edilmiştir.

## **BÖLÜM 2. ELEKTROKİMYA VE NANO TEKNOLOJİ**

Enerji termodinamiğin en önemli bileşenidir. Termodinamik prensipleri; enerjinin farklı şekilleri ve sıcaklık, basınç, hacim ve kimyasal/elektriksel potansiyelleri gibi makroskobik termodinamik değişkenleri ile olan ilgileri ile ilişkilidir. Bu prensipler ayrıca ısı ve mekanik, elektrik, kimyasal, magnetik, elektrostatik ve termal enerji gibi farklı formlar arasında enerji dönüşümü ile de oldukça ilgilidir [1].

Enerji dönüşüm ve depolama teknolojilerinin karşılaştığı en büyük problem devrenin/cihazın verimliliğidir. Nano malzeme esaslı projeler, elektrokimyasal reaksiyonlar ve heterojen katalizlerin olduğu yakıt hücreleri, güneş pilleri ve bataryalar gibi devrelerde geliştirilmiş performans sağlayabilir. Nano ölçekli yapılar enerjinin depolanması, dönüşümü ve üretim performansının oldukça artmasını sağlayan yüzey reaksiyon hızlarını ve malzemenin içine elektriksel geçişi önemli ölçüde değiştirebilir. Ayrıca, alternatif enerji cihazlarında uygulanacak nano ölçekli malzemelerin tasarımı yeni teknolojilerin geniş bir yelpazede geliştirmesinde daha sürdürülebilir bir gelecek için öngörülebilir bir yoldur [2].

### **2.1. Elektrokimya ve Nano Ölçekli Malzemeler**

#### **2.1.1. Elektrokimya ve boyutun etkisi**

Enerji dönüşümü ve depolanması sistemleri için daha verimli elektrokimyasal hücrelerin tasarımındaki yeni metotların gelişiminde elektrokimyasal hücrenin çalışma sürecini derinlemesine anlamak önemlidir. Bu bilginin vazgeçilmez bir yönü, bugün hücrelerin fonksiyonel parçalarının nano yapı olmasının etkisinin sağladığı sıra dışı ve değerli özelliklere sahip fonksiyonel elektrotların üretim ve tasarımını tam olarak kapsamaktır. Nitekim bu alanda gelecekteki gelişmeler mutlaka nanobilim ve nano teknolojiye bağlı olacaktır.

Elektrokimya ve nano teknolojik enerji devreleri (dönüşüm veya depolama) yüksek performansın geliştirilmesinde gittikçe artan büyük öneme sahip disiplinler arası alanlardır. Elektrokimya, sadece elektrik alanların fiziği veya kimyasal sistem teorik bilgilerinden daha fazlasını kapsamına rağmen basit olarak kimya ve elektrik arasındaki etkileşim olarak anlaşılabilir. İsminden de anlaşılacağı gibi, elektrokimya elektrik akım veya potansiyel ile kimyasal sistemler arasındaki ilişki ile ilgilenen bir bilim dalıdır. Daha spesifik bakış açısı ile değerlendirdiğinde, elektrokimya, kimyasal enerji dönüşüm ve depolamanın temelinde yatan fiziksel ve kimyasal dönüşümleri ve bu dönüşümlerin elektrokimyasal sistem performansındaki sınırlamaların ilişkisini ele alır. Modern elektrokimya, elektrik kuvvetin sonucu olan bir kimyasal değişikliği veya tersi olarak bir kimyasal proses tarafından üretilmiş bir elektrik kuvvetin olduğu tüm olayları kapsar. Sıvı veya katı formda elektrolitik iletkenlerin davranışı ve özelliklerini de içerir. Ayrıca, modern elektrokimya ara yüzey elektrokimyası (heterojen sistemlerin elektrokimyası) ve bulk elektrokimya (homojen sistemlerin elektrokimyası) olarak ayrılabilir. Bu bakış açısıyla, elektrot–elektrolit ara yüzeyinin yapısı, ara fazlarda meydana gelen reaksiyonların kinetik ve termodinamikleri ve kütle transferi etkisi gibi ilgilendikleri konular açısından farklılık gösterirler [2].

Elektrokimya açısından nanoteknoloji terimi birçok farklı şekilde tanımlanabilir; ancak burada nano yapıların ve nano malzemelerin uygulama, üretim ve tasarımının elektrokimya teknolojisi olarak tanımlamak uygundur. Nanometrik seviyede malzemelerin boyutları ile kimyasal ve fiziksel olaylar arasındaki temel ilişki çalışmaları nano bilim olarak isimlendirilir. Nano teknoloji malzemelerin 1–100 nm aralığında ki bir değerde üretim, karakterizasyon ve manipülasyonunu kapsar. Çok küçük boyutu sayesinde, nano ölçekli nesnelere çığır açan keşiflere yol açacaktır ve önümüzdeki on yıllarda teknolojik yeniliklerin ön planda olması beklenir. Ara yüzey elektrokimyası ile nano teknoloji arasındaki ilişki şarj transfer mesafeleri ve metal veya yarı iletken yüzeylerinin yenilenmesini sağlayan yüzey yapılarını moleküler seviyede kontrol ederek kimyasal yüzeyler tasarımı için yeni olasılıklar ortaya çıkarır. Nano yapıları elektroaktif malzeme esaslı gelişmiş nano ölçekli devreler farklı yollarla tasarlanabilir. Örneğin, belirli malzemelerin ara yüzey elektrokimyasal

özellikleri yüksek verimli çift tabaka kapasitörleri sağlayan ara yüzeyde şarj birikmesinin performansını kontrol edebilir [3].

Mikron ölçekli malzemeler genellikle bulk formdaki halleri ile aynı fiziksel özellikleri gösterir. Fakat nano ölçekli malzemeler bulk hallerinin aksine farklı fiziksel özellikler gösterebilir. Bu boyut aralığındaki malzemeler atom veya moleküllerden bulk forma geçişten kaynaklanan dikkat çekici spesifik özelliklere sahiptirler. Bir yandan, çok kristalli mikro yapılı malzemelerdeki ara yüzeyler makroskobik özellikleri etkileyen hatalar olarak davranırlar. Diğer yandan da çok kristalli nano yapılı malzemelerde ara yüzey daha etkilidir ve bulk tamamen farklı bir rol oynar. Çok sayıda deneysel çalışma eğer bir malzemenin partikül boyutu 10 nm kritik boyuttan küçükse onun bulk özelliklerinin belirgin bir biçimde değiştiğini göstermiştir. 10 nm büyüklüğünde ki bir partikül  $10^4-10^5$  tane atom içerir. Bunun %1-5'i partikülün yüzeyindedir ve malzemenin fizikokimyasal özelliklerine büyük ölçüde katkıda bulunur [3]. Diğer bir örnek de nanometrik boyut etkisinin nano kristalin sistemlerde azalan Debye sıcaklığı üzerine tesiri olabilir. Bu sıcaklık aynı sistemin mikron ölçekli olanında daha düşüktür. Bu yüzden nanometrik ölçek düşük sıcaklık ısı kapasitesine ilave katkılarda bulunur ve bu katkı ölçek azaldıkça artar. Bu etki boyut azaldıkça nano kristallerin titreşim durumundaki değişiklik (yüksek frekans modlarının sayısındaki artışa karşılık olarak düşük frekans modlarının sayısındaki artış) ile açıklanabilir. Bu yüzden nano ölçekli kristaller düşük ergime noktasına (bazen 900 °C'nin altında) ve küçülmüş latis sabitlerine sahiptir. Düşük latis sabiti yüzeydeki atom veya iyonlarının sayısının toplam atom veya iyonların sayısının önemli bir miktarını oluşturmasından kaynaklanmaktadır. Bu durumda yüzey enerjisi termal kararlılıkta önemli bir rol oynar. Bu açıdan nanoteknoloji yeni bir teknoloji olarak kabul edilebilir fakat nanometre ölçekli çalışma hiç de yeni değildir. Birçok malzemenin kolloidal dağılım, metalik kuantum noktaları ve katalizörler gibi nanometrik ölçekli mühendisliği on yıllardır mevcuttur. Nanoteknoloji bu nedenle bir yenilik değildir, nereye bakılacağı biliniyorsa her yerde görülebilir. Aslında nanoteknoloji var olan teknolojilerin bir kombinasyonudur ve bizim yeni bulunmuş atomik seviyede inceleme ve işleme yeteneğimiz nano teknolojiyi bilimsel, iş ve politik açıdan çok dikkat çekici kılar. Bu bakış açısı 1959 yılında Nobel Barış Ödüllü Richard Feynmann tarafından öngörülmüştür [2].

Nano ölçekli malzemelerin fizikokimyasal özellikleri nano bilimin etkili bir kısmıdır. Fakat özel durumlarda nano malzemeler elektrokimya ile bir noktada birleşir. Kolloidal sistemler oluşturmak için nano partiküllerin kullanılmasının uzun bir geçmişi vardır. Örneğin kolloidal altının özellikleri ve hazırlanması hakkındaki kapsamlı bir çalışma ilk olarak 19. yüzyılın ortalarında yayınlanmıştır. 1857’de Micheal Faraday tarafından hazırlanan altının kolloidal dağılımı 2. Dünya Savaşındaki hava saldırı ile yıkılmadan önce herhangi bir spontane kimyasal bozulma işareti göstermeyerek nerdeyse yüz yıl sabit kalmıştır. Çift tabaka yapısı, elektrik yüklenmiş yüzey ve nano malzeme/çözeltinin özelliklerinin kombinasyonu sonucu oluşan kolloidal özellikler böylece en önemli faktör olmuştur [2].

Nano teknolojinin geliştirmekte olan ve elektrot tasarımına uygulanan alanında amaç bulk veya tek partiküllü nano ölçekli elementlerin aksine özel özelliklere sahip nano yapılar veya nano dizilişler elde etmektir. Nano partiküller herhangi bir yolla bir iletken altlık ile birleştirilip bir elektrolit içine konulduğunda ortaya çıkan özellikler aynı şartlarda üretilmiş fakat nano partikül veya nano ölçekli malzeme içermeyene göre farklı olacaktır. Nano partiküller veya bunlardan üretilmiş elektrotlar sınırlı boyutları ve yüksek yoğunluktaki kenar ve köşe yüzeylerinden dolayı eşsiz kimyasal özellikler gösterir fakat elektrot oluşturan bileşenler için en önemli özellikler şarj transfer hızı, elektronik ve iyonik geçiş gibi özelliklerdir. Malzeme ve yüzey bilimi bakış açısından sistemlerin özelliklerinin birçoğu ara yüzey ve diğer malzemeler ile aralarında ki temas kontrollü olduğu bilinen bir gerçektir. Fakat nano boyutta yeni temas (elektronik) özelliklerinin kontrolü ve tasarımı yenidir ve çok hızlı zemin kazanmaktadır [2].

Birincil öneme sahip olan durum elektrokimyasal tepki ile nano yapı malzemenin fonksiyonelleştirilmiş yüzey özellikleri ile ilgili olan şarj transfer mesafesindeki değişimden kaynaklı olaylar arasındaki farkın nasıl bileneceğidir. Nano yapı elektrotlarda meydana gelen kimyasal reaksiyonları (elektrot reaksiyonları) ve elektrolitlerdeki kütle ve elektriksel iletimi göstermek kolaydır. Elektrokimya kavramları esas alınarak alternatif enerji devrelerinin geliştirilmesindeki asıl katkı sağlayacak ana odak noktası tasarlanmış nano yapı elektrotların kullanımından kaynaklanan nano ölçeğin etkisinin nasıl gösterileceğidir. Bu yüzden elektronik nano



yapıdan elektronların sürekli akıştan ve nano ölçekli iyonik iletkendeki (elektrolit) iyonik örneklerin avantajlarından nasıl yararlanacağına bilinmesi gerekir. Ayrıca nano ölçekte şarj transfer mesafesinin nasıl etkilendiği ve elektrokimyasal özelliklere ne kadar etki ettiğini bilmek de önemlidir. Bundan dolayı nano yapıları kimyasal fazlar arasındaki ara yüzeylerde şarj geçişinin etkisi ve süreci incelenmelidir. Ayrıca oksidasyon-redüksiyon (redoks) reaksiyonları olarak isimlendirilen, elektronların elektronik fazdan iyonik iletken faza geçişlerinin olduğu elektrokimyasal reaksiyonlar da önemlidir [4].

Oksidasyon-redüksiyon reaksiyonlarının her zaman şarj (yük) transferi içerdiği mutlaka vurgulanmalıdır. Elektron transferi ise günlük yaşam için çok önemlidir. Gerçekten de biz varlığımızı fotosentez ve biyokimyasal elektron transferine borçluyuz ve fonksiyonlarımızı akımı yükselten ve kontrol eden çok sayıdaki transistor esaslı devreler olmadan yerine getiremeyiz. Elektron transferi ve şarj depolama vücudumuzdaki bir seri olayla ilişkilidir. Elektron transfer olaylarının önemine bir diğer örnek enerji dönüşümü için tasarlanmış fotoelektrokimyasal sistemlerin taklit girişimi olan fotosentezdir. Fotosentezde, bir foton elektrik akımını tetikler ve yaprağın elektronları aktive olarak H<sub>2</sub> üretirken delikler (holes) O<sub>2</sub> üretir [2].

Birçok verimli biyolojik sistemin taklidi temelli yeni nesil elektrokimyasal enerji dönüşüm ve depolama sistemlerinin anlaşılması ve geliştirilmesi için elektron transfer olayları temeldir. Nanoteknoloji gibi elektrokimyasal enerji dönüşüm ve depolama devreleri de 21. yüzyılda ortaya çıkan alternatif enerjinin önemli bir koludur ve kritik bilimsel, teknolojik ve siyasi etkilere sahiptir. Bu noktada şarj transfer olayının tamamen kavranmasının önemine rağmen moleküler ve bulk seviyede şarj transfer süreci hala tamamen anlaşılammıştır. Nano ölçekte (1–100 nm) sürecin karakterizasyonu henüz başlangıç aşamasındadır. Nano ölçekte şarj transferi, elektrokatalizörler ve solar foto dönüştürücülerdeki problemler dahil moleküler elektronik uygulamaları ve temel bilimin sınırlamaları için önemlidir. Nano ölçekli şarj transferi alanında ilerleme malzeme sentezi ve elektrokimyasal karakterizasyonun kombinasyonu, sürecin araştırılmasındaki deneysel tekniklerin

zorlukları ve yorumlamak için teorik bilgi gereksiniminden dolayı disiplinler arası işbirliği gerektirir [2,4].

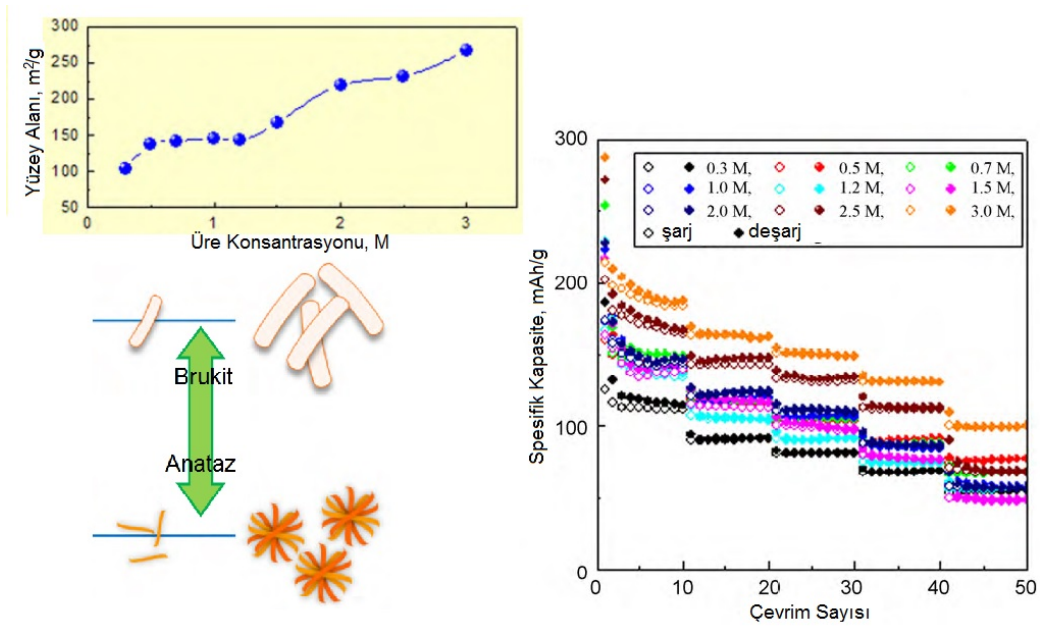
### **2.1.2. Elektroaktif elektrotlar olarak nano malzemeler ve nano yapılı filmler**

Elektrolitler veya çözelti/solvent içindeki nano partiküllerin ara yüzey fiziksel özellikleri sadece kolloidal davranışlara değil aynı zamanda partikül–partikül etkileşimi ve partikül–solvent etkileşimine de etki eder. Kendi kendini destekleyen kolloid ağ yapıları kolloid jellerin elektrolit olarak kullanılmasına da imkan veren yüksek iletkenlik ve mekanik kararlılık özelliklerinin bir arada bulunmasına izin verir.

Enerji dönüşümü mutlaka bazı enerji transfer adımları çeşitleri içerir ve bu sayede enerji elektronlar boyunca geçer ki bu da elektrik akımı üretir. Bu transfer sonlu bir hızda meydana gelir ve mutlaka bir ara yüzeyde veya yüzeyde reaksiyon gerçekleşir. Bu yüzden üretilen elektrik miktarı enerji transferi için gerekli reaksiyon yüzey alanı veya ara yüzey alanının miktarı ile ölçülendirilir. Diğer bir deyişle, reaksiyonun verimi ve reaksiyonun miktarı sırasıyla yüzeyin özelliklerine ve yüzey alanına bağlıdır[2]. Jin ve çalışma arkadaşları yüzey alanının Li-iyon pillerde elektrokimyasal performansı nasıl etkilediğini göstermek için  $TiO_2$  elektrotları hidroliz/çöktürme yöntemi ile brukit ve anataz olmak üzere iki farklı morfolojide üretmiş ve test etmişlerdir. Çalışmalarının özeti Şekil 2.1’de görülmektedir. Üretim esnasında üre konsantrasyonunu değiştirerek brukit fazdan anataz fazı dönüşümü sağlamışlardır ve yüzey alanını da ölçerek bunu kanıtlamışlardır. Artan yüzey alanı ile  $TiO_2$  elektrotların performansındaki artış da açıkça görülmektedir [5].

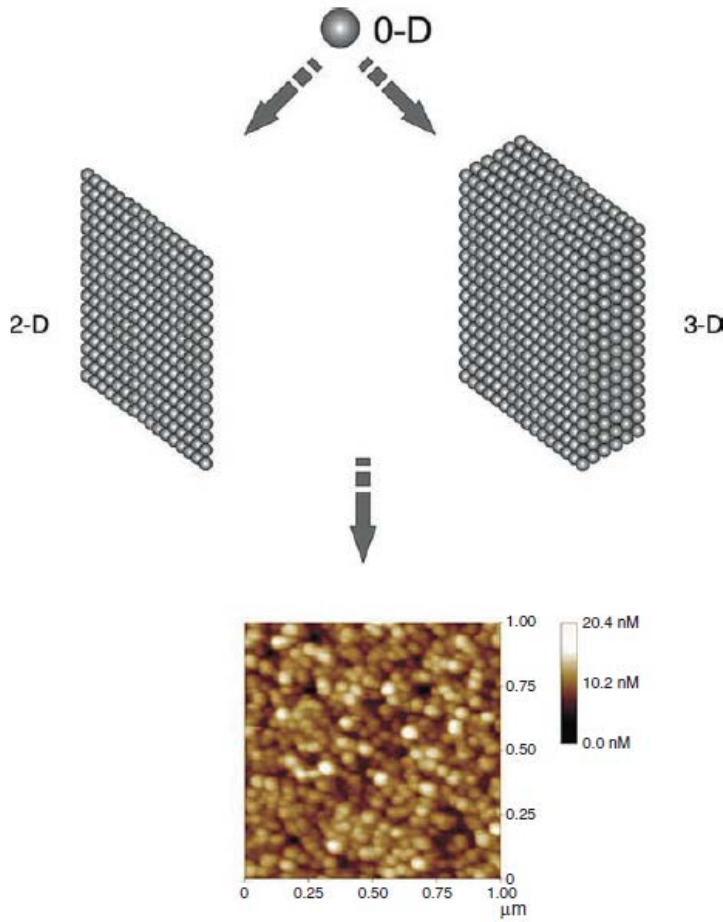
Elektroaktif malzemeler deyimi elektrokimya literatüründe son zamanlarda çokça kullanılmaya başlanmıştır. Elektroaktif malzemeler redoks özelliklerine sahip malzemelerdir ve nanoteknoloji ve elektrokimyada artan öneme sahip bir rol oynarlar. Şu anda bu malzemelerin geniş uygulama alanları, elektrokimyasal enerji dönüşüm ve depolama için elektrot ve membranlar, elektroseramik devreler ve sensörler, organik diotlar, magnetik ve optik devrelerdir. Elektrokimyasal hücre, bir iyonik iletken (elektrolit) ile ayrılmış bir elektrot kaynağı ve çukurundan oluşurken

bir elektrotun ise iyonik iletken ile temasında bir etkileşim olması için bir elektron kaynağı ve çukurundan oluştuğu düşünülebilir. Bundan dolayı tüm elektroaktif malzemeler potansiyel elektrotlardır. Nano teknoloji açısından bu malzeme (a) sıfır boyutlu, (b) tek boyutlu ve (c) üç boyutlu nano yapılar olmak üzere üç farklı şekilde nano ölçekli (yüzey alanını arttırmak için) hazırlanabilir (Şekil 2.2). Büyük yüzey alanı isteği gerekliliğinden dolayı elektrot uygulamalarında nano yapılar için elektrokimya ve nano teknoloji araştırmalarına önem verilmesi şaşırtıcı değildir. Nano malzemeler yarıiletken ve metalik nano partiküller, nano teller, nano tüpler, elektrotlar ve daha büyük yapılar oluşturmak için bunları birbirine bağlayan bağlayıcıları içerir. Dolgulu zeolitler, aerogeller, dendritler ve tabakalı polimerler gibi diğer ürünler de elektrokimyasal fonksiyonlar için büyük bir potansiyel oluşturur [2].



Şekil 2.1. Üre konsantrasyonunu arttırarak TiO<sub>2</sub>'nin brukite fazdan anataz faza dönüşümü ile artan yüzey alanının elektrokimyasal performansa etkisi [5]

Sıfır boyutlu (0-D) nano yapılar önemli üretim kontrolü gerektiren nano partiküllerdir. Elektrotlardaki elektroaktif bileşenler gibi herhangi bir pratik uygulama için üretim şartları, nano partikülün bazı karakteristik özelliklere sahip olacak şekilde kontrol edilmelidir. Bu özellikler, tüm partiküllerin aynı boyutlarda olması (mono boyutlu veya yarı-mono boyutlu olarak ifade edilir), aynı şekil/morfolojide olmaları ve aynı /çok benzer kimyasal bileşimde ve kristal yapıda



Şekil 2.2. Sıfır boyutlu (0-D) nano yapılardan iki boyutlu (2-D) ve üç boyutlu (3-D) nano yapıların tasarımı. 2-D ve 3-D nano yapılar elektroaktif malzemeler olarak nano yapılı poroz elektrotların üretiminde yaygın kullanılır.

bulunmalarıdır. Tek kristalin nano partiküller literatürde nano kristaller olarak ifade edilir. Nano partiküllerin boyutları yeterince küçük olduğunda ve kuantum etkisi gözlemlendiğinde bu nano partiküller genellikle kuantum noktaları (quantum dots) olarak ifade edilir. Elektrokimyasal açıdan ise genellikle metalik, inorganik veya bileşik olan bu partiküllerin redoks reaksiyonları önemlidir. Son yıllarda sıfır boyutlu nano yapılar özellikle de kuantum noktalarının elektronik ve optoelektronik devrelerde kullanımı ile çalışmalar artmaktadır [6].

Tek boyutlu (1-D) nano yapılar nano teller, nano çubuklar ve nano şeritler, nano çubuklar, nano tüplerden oluşur. 1-D nano yapıları malzemeler potansiyel uygulama alanlarından dolayı son yıllarda ki araştırma konularında büyük öneme sahiptir. 1-D malzemeler nano ölçekte çok miktarda yeni durumların ve boyutun fonksiyonel özelliklere etkisinin araştırılması için ideal sistemlerdir [7]. İki boyutlu (2-D) nano

yapılar hemen hemen bir yüzyıl boyunca yoğun çalışmaların merkezinde olan, birçok metodu geliştirilen ince filmlerdir. Alternatif enerji devrelerinde birçok elektrot, yarıiletken nano yapıların iletken bir altlık ile bir ara yüzey oluşturması ile üretilir. Bulk olanlarına göre geniş yüzey alanı ve diğer üstün özelliklerinden dolayı üç boyutlu (3-D) nano yapılar araştırmalarda ilgi çekicidir ve son on yılda üretilmeye başlanmıştır. Nano yapıları malzemelerin davranışlarının önemli ölçüde büyüklük, şekil, boyut ve morfolojiye bağlı olduğu bilinmektedir. Bu yüzden kontrollü morfoloji ve yapıya sahip 3-D nano yapıları malzemelerin üretimine büyük ilgi vardır. Bu malzemeler katalizler, magnetik malzemeler ve piller için elektrotlar olmak üzere geniş kullanım alanına sahiptir. Ayrıca üç boyutta sahip oldukları poroziteler ile moleküllerin geçişini sağladığı için de ilgi çekici olmuşlardır. 3-D nano yapıları nano topraklar, nano çiçekler, nano rulolar, nano koniler dahildir [8].

### **2.1.3. Elektrokimya da enerji depolama ve dönüşümü**

Günlük yaşantımızın her alanını etkileyen enerji üretimini temsil ettiği için, enerjinin elektrokimyasal devreler ile dönüşümü ve depolanması son derece önemli bir teknolojidir. Verimliliği, en temel kaynak olan serbest enerji kavramına (formal fiziksel açıklamada iş yapma kapasitesi) bağlıdır. Tükenmeyen bir serbest enerji kaynağı ile her şey yapılabilir. Termodinamiğin birinci yasasına göre, enerji yok edilemez veya yokken var edilemez fakat kritik kısıtlama termodinamiğin ikinci yasasında yer alır. Termodinamiğin ikinci yasasında ise düzensizliğin ölçüsü olan entropi, kapalı bir sistemde sürekli olarak artmaktadır. Artan entropiden dolayı serbest enerjinin tamamıyla geri dönüşümü imkansızdır. Toplam enerji değişmeden kalmasına rağmen, daha az miktarda enerji iş yapmak için kullanılabilir. Bir miktarı da geri dönüşümsüz olarak kaybolur ve bu dünyadan uzaya yayılan düşük dereceli artık ısıdır. Bu nedenle serbest enerjinin (ya da sadece enerjinin) sürekli kaynağı tüm biyolojik ve teknolojik faaliyetler için gereklidir. Güneş ışığı biyosfer için bir kaynaktır. Geleneksel teknoloji de tüm kaynak türleri kullanılır fakat son zamanlarda fosil yakıtlar baskın kullanılan kaynaklardır. Bunlar güneş ışığından daha yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir. Ancak, fosil yakıtların nadir bulunması, pahalı olması ve çevreye etkilerinden dolayı enerji tasarrufuna bağlılığın artması ve özellikle güneşten elde edilen enerji gibi alternatif enerji kaynakları en belirgin çözümlerdir. Güneş tam

tepede ve gökyüzü açık olduğunda yatay bir yüzeyde ışıınım yaklaşık  $1000 \text{ W/m}^2$ 'dir. Örneğin, fotovoltaikler ve güneş hücreleri aslında yıllardır uzay alanında emniyetli elektrik gücü sağlamaktadır. Güneş ışığı ısınma, aydınlatma ve elektrik üretimi için kullanılabilir ve türbinleri çalıştırmak için buhar sağlamada değerlendirilebilir. Güneş enerjisinin dezavantajı şu anda bile hala güneş ışığından elektrik enerjisine dönüşüm verimliliğinin yüksek olmaması ve güneş ışığının günün belli saatlerinde ve mevsim şartlarına göre değişiklik göstermesidir [2, 9, 10].

Güneş hücreleri ile yakından ilgili yakıt hücreleri, yakıt enerjisini veya kimyasal enerjiyi direkt olarak elektrik enerjisine dönüştürür. Esas kimyasal reaksiyonlar CO ve H<sub>2</sub>'nin kimyasal oksidasyonudur. Yakıt hücrelerinin kırk yılı aşkın süredir uzay alanında verimli ve güvenilir olarak kullanılmasına rağmen Dünya'da yüksek maliyetinden dolayı geniş kullanım alanı yoktur. Bu teknolojiyi ticari hale getirmek için daha iyi anot, katot ve elektrolit malzemelerine ihtiyaç vardır. Özellikle geleneksel enerji tedarik teknolojisi artan bir hızla tükendiğinden ve küresel iletişim devriminden dolayı az gelişmiş dünyadaki artan beklentilerden dolayı da bu tükenmişlik şiddetlendiğinden dolayı alternatif enerji devrelerinin gelişmesi ve uygulamaları hızlı bir biçimde büyümektedir. Elektrokimyasal enerji üretimi ve dönüşümü esaslı devrelerdeki bu hızlı gelişmenin nedeni dünyanın enerjisinin çoğunun karşılandığı nükleer ve fosil yakıtların sürekli ve artan bir şekilde kaynakların tükenmesi ve çevre kirliliği ile karşı karşıya olmalarıdır. Gelecek yıllarda enerji için artan küresel talebi karşılamak ve fosil yakıt kaynaklarının tükenmesini dengelemek için fosil yakıtlara bağlı olmayan alternatif yenilenebilir enerji kaynakları mutlaka düşük maliyetli, güvenli ve yüksek verimlilikte geliştirilmelidir. Kimyasal enerjinin depolanması gibi enerji depolama esaslı devrelere büyük bir talep vardır. Bu devreler modern yaşam tarzının önemli ölçüde bağlı olduğu taşınabilir elektronik devrelerde mobil enerji kaynağı için çok gereklidir [2, 11].

## **2.2. Enerji Dönüşümü ve Enerji Depolama Sistemlerinin Çalışma Prensipleri**

Elektrokimyasal hücre bir kimyasal reaksiyonun üretildiği veya elektrik akımının neden olduğu bir kimyasal reaksiyonun olduğu devredir. Galvanik hücre kendiliğinden bir kimyasal reaksiyonun elektrik akımı ürettiği elektrokimyasal bir

devredir. Elektrolitik hücre dışarıdan uygulanan elektrik akımı ile kendiliğinden olmayan yönde gerçekleşen reaksiyonun olduğu elektrokimyasal bir hücredir. Birincil, ikincil ve yakıt hücresi olmak üzere üç çeşit galvanik hücre vardır. İkincil hücrelerde reaktif malzemelerin tersinir reaksiyonlar için şarj edilmeleri gerekirken birincil hücrelerde üretim sürecinde yapılandırılır. Yakıt hücrelerinde ise reaktifler akım üretmek için sürekli sağlanmalıdır.

Elektrokimyasal bir hücre iyonik bir iletken olan bir elektrolit ile temas eden iki elektrottan oluşmaktadır. Bu elektrotlara anot ve katot denir. Elektrokimyasal hücrede redüksiyon reaksiyonlarının olduğu elektrot katot iken, oksidasyon reaksiyonlarının olduğu elektrot anottur. Çıkan elektronlar anotta aşağıda gösterildiği şekilde oluşur.



$A_{red}$  maddenin redüklenmesi ve  $A_{oks}$  maddenin oksitlenmesini gösterir. Katotta aşağıdaki reaksiyon meydana gelir.



$C_{oks}$  katotta maddenin oksitlenmesini gösterirken  $C_{red}$  redüklenmesini göstermektedir. Bir çok oksidasyon ve/veya redüksiyon reaksiyonu atom veya moleküllerin transferi sayesinde gerçekleşir [2].

### 2.2.1. Li-iyon piller

Li-iyon şarj edilebilir piller, alternatif hız kabiliyetlerinde büyük fark sağlayan nano yapıları anot ve katot içeren enerji devreleri arasında en üst sıralarda yer alır. Düşük yoğunluğu, düşük elektronegatifliği ve yüksek elektron/atom kütle oranından dolayı lityum anodun aktif elementi olarak tercih edilir.

Li-iyon hücrelerdeki aktif malzemeler bir interkalasyon sürecinde lityum ile geri dönüşümlü birleşme şeklinde çalışır. Bu yer değiştirme (topotaktik) reaksiyonda

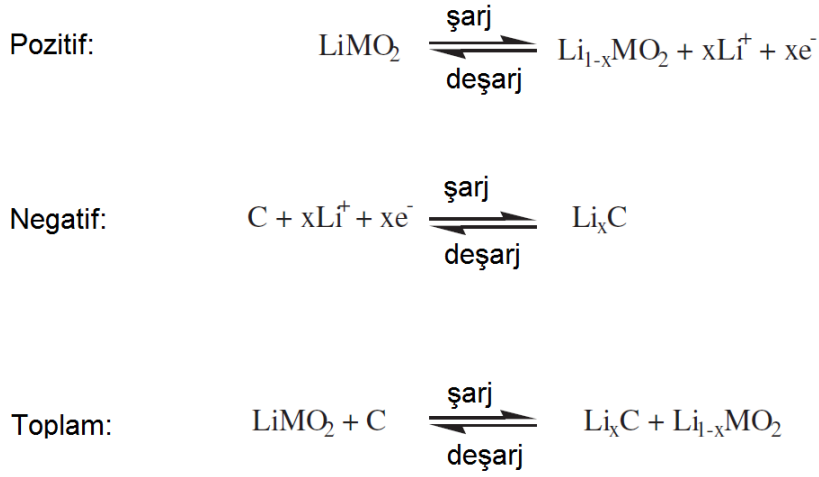
lityum iyonları konak (host) malzemede herhangi bir yapısal değişiklik olmadan içine geri dönüşümlü şekilde girer veya çıkar. 2700 yıl önce Çinliler tarafından keşfedilen interkalasyon malzemeler sadece son yarım yüzyıldır güncel bir kimyasal araştırma konusu olmuştur. Bugün interkalasyon bileşikleri süper iletkenlikten katalizlere kadar geniş bir aralığa sahip konak malzeme teknolojisinin temelini oluşturur.

Geleneksel bir Li-iyon hücredeki pozitif malzeme tabakalı ve tünel yapılı bir metal oksittir. Grafitik negatif malzeme de grafitte benzer olarak tabakalı yapıdadır. En klasik örnek lityumlu karbondur ( $Li_xC_6$ ). Karbon, doğal ve sentetik grafit, karbon fiberler ve mezokarbonlar da dahil hakkında çalışmalar yapılmıştır. Bunların hepsi kristalizasyon dereceleri ve istiflenme düzenleri açısından farklılık gösterir ve grafitin karakteristik yapısal özelliğine sahiptir. Diğer bir deyişle karbon atomlarının düzlemsel tabakaları altı halkalı yapıdan oluşmuştur ve interkalat (intercalete) tabakalar ile ayrılmıştır ve bu tabakalar metalik lityum elektrotlarına yakın bir elektrokimyasal potansiyel sağlar. Nano yapılı grafitlerin kullanılması ile çok miktarda sınır sağladığı için lityumun araya girme kapasitesini de geliştirir. Nitekim ara yüzey sınır alanı lityuma  $Li_xC$  ( $x > 1$ ) oluşturmak için imkan sağlar ve bu nedenle geri dönüşümlü kapasite artar. Bir Li-iyon hücresi şarj olduğunda pozitif elektrot oksitlenir ve negatif elektrot redüklenir. Şekil 2.3'te gösterildiği gibi bu süreçte lityum iyonları pozitif elektrottan de-interkale olup negatif elektrota interkale olur. Bu şekilde  $LiMO_2$  metal oksit bir pozitif elektrotu ve C ise karbonlu bir negatif elektrotu temsil etmektedir. Deşarj esnasında da tam tersi gerçekleşir. Metalik lityum hücrede kullanmak için uygun değildir. Negatif elektrot olarak lityum metali içeren ikincil lityum pillerine göre Li-iyon piller kimyasal olarak daha az reaktif, güvenli ve daha uzun ömürlüdürler. Li-iyon hücrede şarj-deşarj süreci Şekil 2.4'de gösterilmiştir [3].

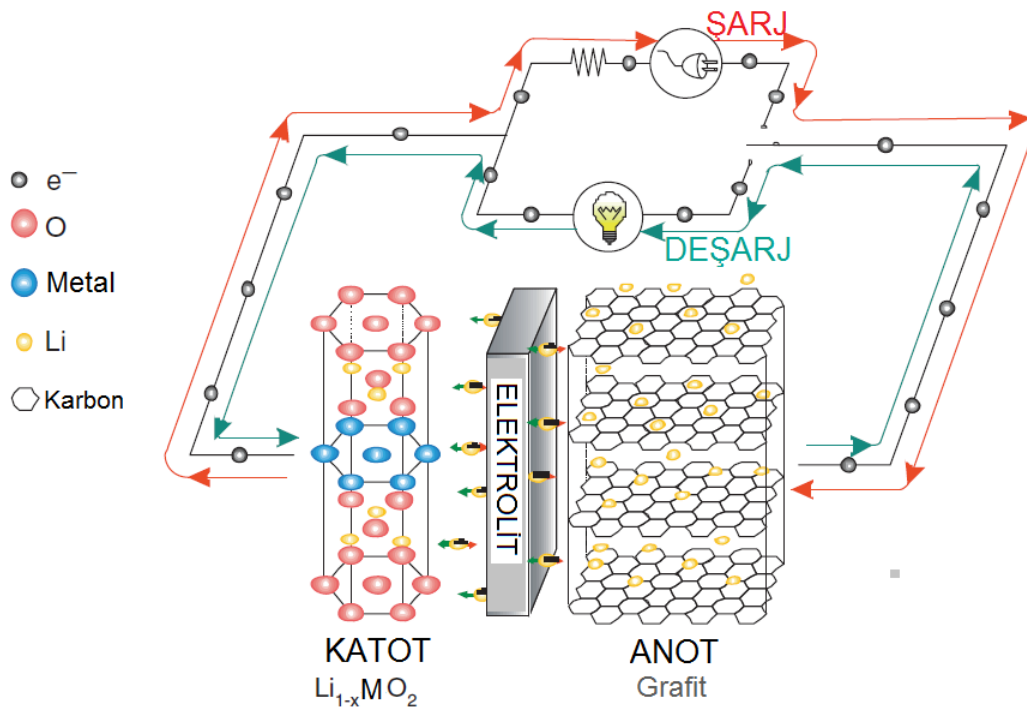
Elektrotların nano ölçekli elektroaktif malzemelerden üretildiği düşünülürse, aynı zamanda yüksek enerji yoğunluğu ve yüksek hız kabiliyeti (rate capability) elde edilebilir. Bu durum elektrotlar arası kısa difüzyon mesafesi ve geniş bir elektrot-elektrolit ara yüzey alanını birlikte gerektirir. Li-iyon enerji depolama sistemlerinde nano ölçekli malzemeler hız kabiliyetini arttırmada başarılı bir çözüm olarak ortaya



çıkılmaktadır. Bir pilin hız kabiliyeti onun yüksek bir C hızında deşarj olduğunda yüksek bir kapasite iletebilme yeteneğidir (C/1 hızı elektrotun tam olarak 1 saatte deşarj olması için gerekli akıma karşılık gelir) [3].



Şekil 2.3. Bir Li-iyon pilindeki elektrot ve hücre reaksiyonları

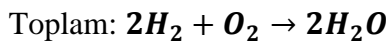
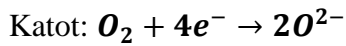
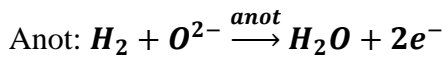


Şekil 2.4. Bir Li-iyon pilindeki elektrokimyasal prosesin şeması

### 2.2.2. Yakıt hücreleri

Bir yakıt hücresi belirgin fiziksel farklılıklar olmasına rağmen geleneksel bir pile çalışma prensibi olarak benzerdir. Bir yakıt hücresi bir yakıtın kimyasal enerjisinin direkt olarak elektrik enerjisine çeviren elektrokimyasal bir devredir. Geleneksel bir pil ile bir yakıt hücresinin arasındaki ana fark bir pilin aksine yakıt hücresi harici reaktantlar ile beslenir. Sonuç olarak bir pil deşarj olabilir ancak bir yakıt hücresi yakıt sağlandığı sürece bu problem ile karşılaşmaz. Şekil 2.5’de gösterildiği gibi elektrotlar ve elektrolit bir yakıt hücresinin ana bileşenleridir. En popüler tip yakıt hücresi hidrojen-oksijen yakıt hücresidir.

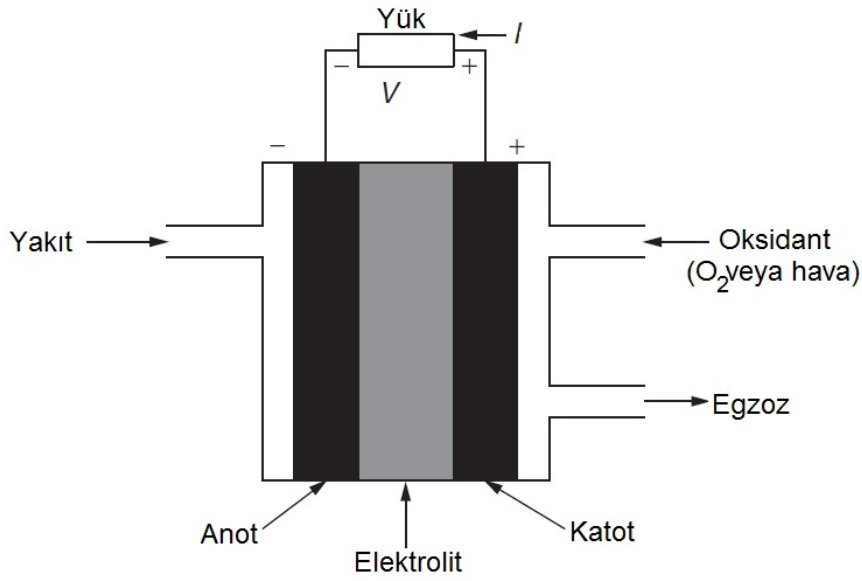
Şekil2.5’de gösterildiği gibi hidrojen hidrojen anotunu beslemek için kullanılan yakıttır. Katot aksine havadan sağlanan oksijen ile beslenir. Hidrojen atomları farklı yörüngeleri izleyen proton ve elektronlara ayrılır fakat sonunda katotla buluşur. Ayrışma prosesi için uygun bir katalizöre ihtiyaç vardır. Elektronlar kendilerinininkinden farklı bir dış yörünge izlerken protonlar elektrolit yoluyla yörüngede kalır. Bu sırayla bir akım akışı sağlar ve bu da dış bir elektrik yükü temin etmek için kullanılır. Elektrot reaksiyonları aşağıda verildiği gibidir:



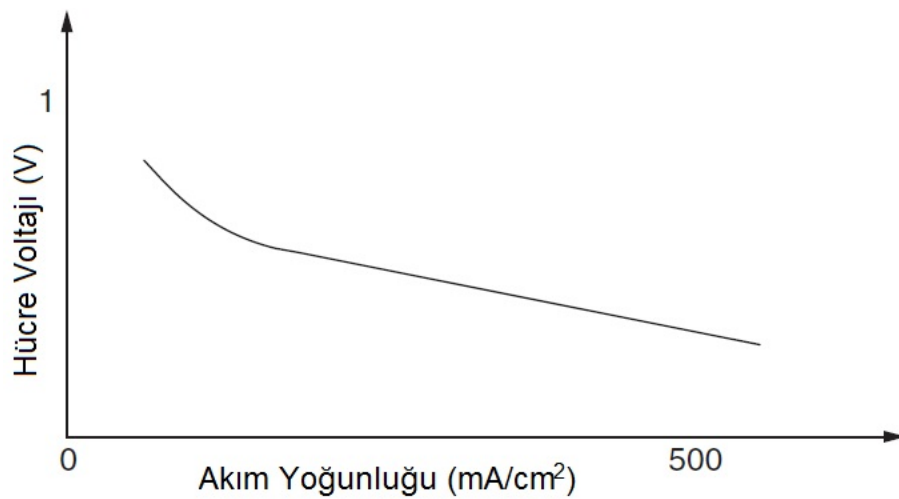
Bu basit ve temel ifadeler tipik bir yakıt hücresinin çalışmasını açıklar ve herhangi bir kirlilik veya emisyon ürünü yoktur. Bu da yakıt hücrelerini çevreye uyumlu yapar.

Şekil2.6, yakıt hücrelerinin tipik bir  $i - v$  eğrisini göstermektedir. Akım arttıkça çıkan voltaj azalmaktadır. Ayrıca yakıt hücresinin verimi giren hidrojen enerjisinin üretilen elektrik enerjisine oranı ile belirlenir. Genellikle hücrenin verimi daha yüksek çalışma sıcaklığı ve basıncı ile artar. Tipik verim değerleri %40-85 aralığındadır. Yakıt hücrelerinin çevreye uyumlu olmasının yanında diğer bir avantajı da modülerlikleridir. Yakıt hücreleri yapıları gereği modülerdir yani doğal

gaz yakıt hücreleri 0–50MW değerinde ve kömür gazı yakıt hücreleri 0–100 MW gibi geniş aralık için çalışmaya ayarlanabilirler. Diğer bir eşsiz avantajı temel yakıt olarak doğal gaz, kömür gazı, metanol veya hidrokarbon içeren benzer yakıtlardan üretilebilir hidrojeni kullanmasıdır. Ayrıca atık ısı/egzoz kojenerasyon için ve ısıtma/soğutma amaçlı kullanılabilir. Bu egzoz meskenlerde, ticari uygulamalarda ve endüstriyel kojenerasyon uygulamalarında kullanılabilir [12].



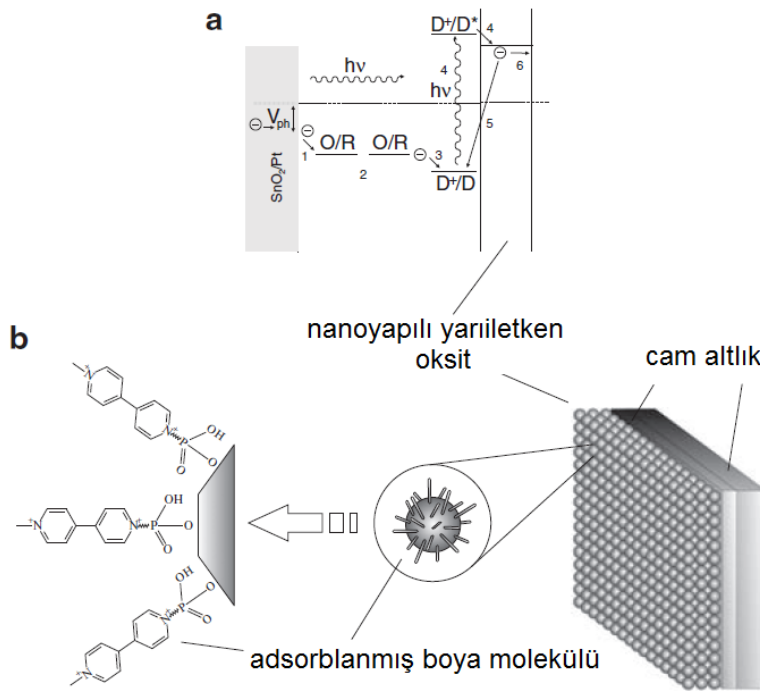
Şekil 2.5. Bir yakıt hücresinin şematik gösterimi



Şekil 2.6. Bir yakıt hücresinin tipik i-v eğrisi

### 2.2.3. Fotoelektrokimyasal güneş hücreleri

Solar enerji dönüşüm devreleri fosil yakıtlara bağımlılığı olmaksızın güneş enerjisini kimyasal veya elektrik enerjisine dönüştürme yolunu bularak çevrimi tamamlayan devrelerdir. Fotoelektrokimyasal güneş pili imalatında uygun geri dönüşümlü bir redoks çiftin varlığında n-tipi bir yarı iletken ile elektrolit arasında temas sağlamak önemlidir. Bu bağlantının ışığa maruz kalması alan ile ayrılmış elektronlar ve boşluklar üretir ve bu da bir elektrik akımı sağlar. Diğer bir deyişle ışığın içerdiği enerji, akımın devre boyunca yarı iletken metal karşı elektrota akışına izin verir ve elektrik akımı üretilir. Bu tip fotoelektrokimyasal hücre ile nispeten verimli devreler yapmak mümkün olmasına rağmen, bu devreler kararlılık ile ilgili problemler ile karşılaşır. Çünkü yarı iletken arayüzeyde meydana gelen oksidasyon veya redüksiyon şartlarındaki elektrolit tarafından kolaylıkla korozyona uğrayabilir. Başka bir alternatif fotogalvanik hücrelerdir. Duyarlı olarak isimlendirilen (örneğin boyaya duyarlı) malzemelerden yapılabilen boya duyarlı güneş hücresi (dye-sensitized solar cell-DSSC) ismini alan fotoelektrokimyasal hücreler üretilebilir. Şekil 2.7 bir boya duyarlı güneş hücresinin çalışmasını göstermektedir. Boya (D) bir fotonu absorblar ve beraberinde de bir elektron en yüksek dolu moleküler orbitalinden (the highest occupied molecular orbital-HOMO) en düşük boş moleküler orbitaline (the lowest unoccupied molecular orbital-LUMO) uyarılır. Sağlanan en düşük boş moleküler orbitali enerjide (LUMO) iletim bandının hemen üstündedir. Elektronlar yüzeyde boyanın oksitlenmiş formuna ayrılarak yarıiletkenin iletim bandına geçer. Kinetik olarak basit redoks çifti çözeltide varsa boyanın bu oksitlenmiş formu çevrimin tekrar yeniden başlamasına izin vererek redüklenebilir. Şekil 2.5.a enerji dönüşümünün farklı adımlarını göstermektedir. Yatay çizgi elektronun Fermi seviyesi/redoks potansiyelini gösterir. Birinci adımda karşı elektrotta tri-iodidin redüksiyonu ile iodyd oluşur. İkinci adımda I<sup>-</sup>'nin boya duyarlı elektrota difüzyonu gerçekleşir. Üçüncü adımda elektrolit tarafından elektronun verilmesi yoluyla boyanın orijinal haline dönmesi ve dördüncü adımda da yarıiletkenin iletim bandında elektron verme ile sonuçlanan boyanın foto-uyarımı olur. Son adımda da bu tekrarlanır. Şekil 2.5.b'de nanoyapılı elektrotun nano partiküllerinin boya moleküllerini absorblaması gösterilmiştir. Devrenin boyayı absorblaması için elektrotun nanoyapılı ve mesoporlu yapıda olması önemlidir [2].



Şekil 2.7. Işığın elektrik enerjisine dönüştürülen boyaya duyarlı güneş hücresinin şematik gösterimi

### 2.3. Elektrokimya Kavramı

Elektrokimyasal reaksiyon elektronların bir metal veya yarı iletken olan elektrot ve iyonik bir iletken olan elektrolit arasında transfer olduğu heterojen bir kimyasal süreçtir. Elektrot reaksiyonu; elektrotun elektron alması (veya vermesi) ile madde oksitlendiğinde (veya redüklendiğinde) anodik (veya katodik) bir proses olabilir. Elektroliz meydana geldiğinde, elektrottaki elektron transferine ek olarak iyonlar da çözelti yoluyla geçmelidir. Akım  $I$ , toplam reaksiyonun hızının yaklaşık hesabıdır ve  $q$  yükü  $t$  zamanda meydana gelen reaksiyonun miktarını göstermektedir. Molekül başına  $n$  tane elektronun transfer olduğu bir elektrot reaksiyonunda yükün malzemenin molüne  $m$  dönüştürülmesi gerekir. Bu Faraday kanunu ile yapılır ve  $F$ , Faraday sabitidir ( $96500 \text{ Cmol}^{-1}$ ).

$$q = \int_0^t I dt = mnF \quad (2.7)$$

Elektrokimyasal bir hücre akımın akışı için biri anot ve diğeri katot olmak üzere en az iki elektrot içermelidir. Elektrolizin hızı elektrot reaksiyonlarının kinetiğine bağlı

olacaktır. Elektrot reaksiyonlarının meydana geldiği hızı arttırmak için bir aşırı potansiyel  $\eta$  genellikle gereklidir. Elektroliz ile kimyasal değişiklik meydana getirmek için gerekli hücre voltajı şu şekildedir.

$$V = E_0^K - E_0^A - |\eta_A| - |\eta_K| - IR_{hücre} \quad (2.8)$$

$E_0^K - E_0^A$  hücrede ki anot ve katot dönüşümlü potansiyelleri arasındaki fark ve  $R_{hücre}$  elektrolit çözeltisinin direncidir. Pratikte çalışılan elektrotun potansiyeli hücre içine yerleştirilen bir referans elektrot sayesinde hesaplanır [2].

### 2.3.1. Arayüzeydeki elektron transferinin kinetiği

Faradik akım aşağıdaki elektron transfer hızı ile ilgilidir.



Reaksiyon aşağıdaki gibi yazılabilir;

$$\frac{I}{nFA} = \frac{j}{nF} = k_2 c_R(0) = k_1 c_O(0) \quad (2.10)$$

$j$  akım yoğunluğudur,

$$j = j_a + j_k \quad (2.11)$$

ve  $j_a = nFk_2 c_R(0, t)$  ile  $j_k = nFk_1 c_O(0, t)$  toplam faradik akımın anodik ve katodik bileşenleridir.

Hız ifadesi ile ilgili olan konsantrasyon onların reaksiyon bölgelerindedir (örneğin elektrot yüzeyinde).  $k_a$  ve  $k_k$  oksidasyon (anodik yön  $\rightarrow k_a$ ) ve redüksiyon (katodik yön  $\rightarrow k_k$ ) sürecinin hız sabitleri iken  $x = 0$  'dır.  $\alpha$  ise yük transfer katsayısıdır.

$$k_a = k^o \exp \left[ -\frac{(1-\alpha)nF}{RT} (E - E^o) \right] \quad (2.12)$$

$$k_k = k^o \exp \left[ \frac{\alpha nF}{RT} (E - E^o) \right] \quad (2.13)$$

Bu kanunlara göre,  $E$  arttığında oksidasyon hızı sabiti üssel olarak artarken redüksiyon hızı sabiti de sifıra gitmeye eğilimlidir.  $E$  azaldığında da tam tersi olur. Bu davranış aşağıdaki gibi,  $E$  potansiyeli ile ilgili akım yoğunluğunun değişimine karşılık gelir.

$$j = nFk^o \left\{ c_{Red}(0,t) \exp \left[ \frac{\alpha nF}{RT} (E - E^o) \right] - c_{Oks}(0,t) \exp \left[ -\frac{(1-\alpha)nF}{RT} (E - E^o) \right] \right\} \quad (2.14)$$

Denge potansiyelinde  $E_{denge}$ ,  $I=0$

$$c_{Red}(0,t) \exp \left[ \frac{\alpha nF}{RT} (E_{denge} - E^o) \right] = c_{Oks}(0,t) \exp \left[ -\frac{(1-\alpha)nF}{RT} (E - E^o) \right] \quad (2.15)$$

İlave olarak, akım olmadığında, R ve O (redüksiyon/oksidasyon) elektrotlarındaki konsantrasyon onların çözeltideki değerine eşittir.

$$E_{denge} = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_O^*}{c_R^*} \quad (2.16)$$

Bu potansiyelde,  $|j_1| = |j_2| = j_{denge}$ , denge potansiyelindeki ( $E=E_{denge}$ ) akım yer değişimidir.

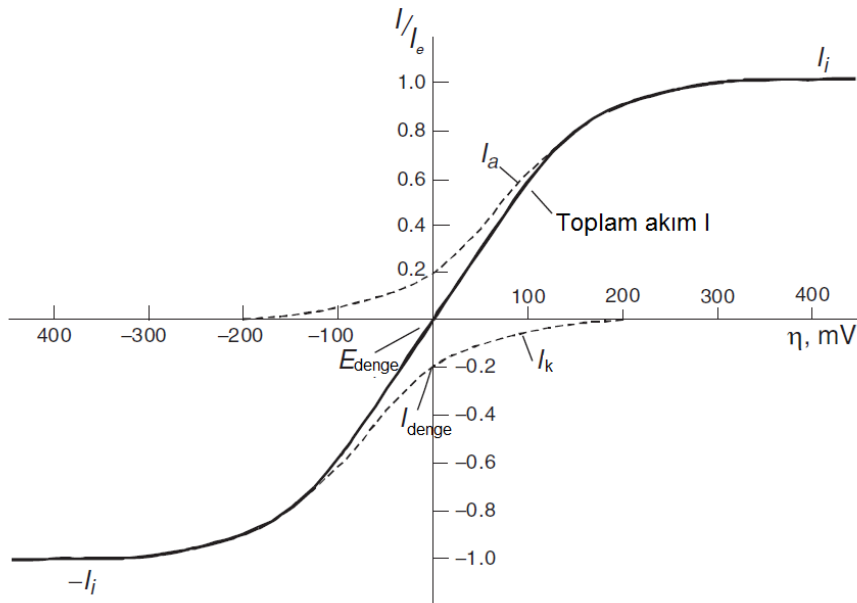
Akım yoğunluğu  $j$ , aşırı voltaj  $\eta = E - E_{denge}$  ile Butler-Volmer formunda tekrar yazılırsa,

$$j = j_{denge} \left\{ \frac{c_{Red}(0, t)}{c_{Red}^*} \exp \left[ \frac{\alpha n F}{RT} \eta \right] - \frac{c_{Oks}(0, t)}{c_{Red}^*} \exp \left[ - \frac{(1 - \alpha) n F}{RT} \eta \right] \right\} \quad (2.17)$$

elde edilir. Şekil 2.8 akım-voltaj eğrisini  $j=f(\eta)$  ve kısmi akım yoğunluklarını  $j_a=f(\eta)$  ve  $j_k=f(\eta)$  göstermektedir.  $|j_a| > |j_k|$  olduğunda  $j > 0$  ve  $|j_a| < |j_k|$  ( $\eta < 0$  için)  $j < 0$  olur. Denge de  $j=0$  iken  $|j_a| = |j_k| = j_{denge}$  olur.

Düşük aşırı voltajda ise aşağıdaki gibi olur.

$$j \approx j_{denge} \frac{nF}{RT} \eta \quad (2.18)$$



Şekil 2.8. Akım-voltaj eğrisi  $j=f(\eta)$ . Kütle taşınımı sınırlı (düz çizgi) ve kısmi akım yoğunlukları  $j_a=f(\eta)$  ve  $j_k=f(\eta)$  (kesikli çizgi).

Akım-potansiyel ilişkisinin lineer aralığında, şarj (yük) transferi denge potansiyelinde şarj transfer direnci denilen bir dirence,  $(R_t)_{denge}$  eşitlenir.

$$(R_t)_{denge} = \frac{RT}{nF} \frac{1}{j_{denge}} \quad (2.19)$$



Aksine, denge potansiyelinden uzaklaştıkça (yüksek aşırı voltaj), iki üssel fonksiyondan biri baskındır. Bu yüzden;

- $\eta \gg 0$  için, redüksiyon sürecinin (katodik) hızı sıfırdır ve oksidasyon süreci (anodik) baskındır.

$$j \approx j_a = j_{denge} \frac{c_{Red}(0, t)}{c_{Red}^*} \exp \left[ \frac{\alpha n F}{RT} \eta \right] \quad (2.20)$$

Tafel eşitliği olarak bilinen bu eşitlik 1905 yılında deneysel olarak bulunmuştur.

- $\eta \ll 0$  için, tam tersidir, redüksiyon süreci (katodik) baskındır.

$$j \approx j_k = j_{denge} \frac{c_{Oks}(0, t)}{c_{Oks}^*} \exp \left[ - \frac{(1 - \alpha) n F}{RT} \eta \right] \quad (2.21)$$

$j_{denge}$  büyükse, yani  $k^o$  in değeri değeri ve şarj transfer direncinin değeri küçük olduğunda sistem hızlı olarak düşünülebilir. Ters olarak  $k^o$  küçük ve şarj transfer direnci de büyük iken  $j_{denge}$  küçükse sistem yavaş olarak değerlendirilir [2].

### 2.3.2. Kütle taşınımı olayı

Elektrokimyasal reaksiyonlar elektrolit ve elektrot arasında ki temas bölgesinde sınırlandırıldığı için, bir elektrokimyasal reaksiyon sadece yüzeyde elektroaktif madde var olduğunda gelişebilir. Bunun anlamı çözülmüş maddeler elektrot yüzeyine başlangıçta homojen olarak çözülmüş elektrolitin içinden geçerek ulaşmasıdır. Çeşitli geçiş şekilleri vardır.

- İyonik maddeler için, çözeltide bir elektrik alanı iyonik elektro göç ile geçiş sağlar.
- Elektrot yüzeyinde bir maddenin tükenmesi veya üretilmesi bu maddenin elektrot civarında konsantrasyonun azalması veya artmasına neden olur. Bu konsantrasyon gradyanı difüzyon ile geçişe izin verir.

- Sıvı elektrolitlerde, elektrolitin bir kısmındaki hareket taşınım sayesinde geçiş sağlar. (elektrolitin karıştırılması veya dalgalanması veya elektrotun hareketi gibi)

Elektrokimyasal prosesin hızı sadece elektrotta meydana gelen reaksiyonların kinetiğine değil aynı zamanda kütle taşınım kinetiğine de bağlıdır. Bu yüzden toplam prosesin hızını belirleme adımları reaksiyonların kinetiği veya kütle taşınımı ile kontrol edilebilir [2, 13].

### 2.3.3. Ara yüzeylerde elektriksel çift tabaka

Ara yüzeyin her bir parçasında elektrik yüklerinin birikmesi birbiriyle temasta olan iki fazda mobil yük taşıyıcıların varlığına ve bir ara yüzey potansiyel farkının ( $\Delta\phi^{El/\zeta\ddot{z}} = \phi^{El} - \phi^{\zeta\ddot{z}}$ ) oluşmasına neden olur. Ara yüzeyin bir kenarında birikmiş yük diğer tarafında birikmiş yük ile dengededir.

$$q^{\zeta\ddot{z}} = -q^{El} \quad (2.22)$$

Burada  $q$  birim yüzeyde ki yükü göstermektedir ( $C\ cm^{-2}$ ). Elektrotun kendi yükü ( $q^{El}$ ),  $\Delta\phi$ 'nin işaretine bağlı olarak elektron fazlalığından (negatif yük) veya elektron azlığından (pozitif yük) meydana gelir. Elektrolitik çözelti tarafındaki dengeleme yükü anyonlara göre katyonların fazlalığından ( $\Delta\phi < 0$ , elektrot negatif yüklü olduğunda) veya katyonlara göre anyonların fazlalığından ( $\Delta\phi > 0$ , elektrot pozitif yüklü olduğunda) kaynaklanır. Elektrot yüzeyindeki yüklü tabaka ince ise ( $< 0.1\ \text{\AA}$ ) iyonik dağılımın nötr olmadığı çözeltideki tabaka kalınlığı çözülmüş iyonların boyutlarından dolayı daha büyüktür.

Çift tabaka yapısı basitçe şu şekilde tanımlanabilir. İyonlar elektrotta sadece birkaç angström mesafede yaklaşabilir. Onların merkezi bir düzlem boyunca (Helmholtz düzlemi) yerleşmiştir. Helmholtz tabakası (veya kompakt tabaka) sadece elektrik alan ile yönlendirilmiş solvent molekülleri içerebilir. Aslında bu çok daha kompleks bir durumdur. Adsorblanmamış iyonlar (genellikle katyonlar) çözünüm kabukları ve elektrotta adsorblanmış solvent moleküllerin bir tabakası tarafından elektrottan belirli

bir mesafede uzakta tutulurlar. Ters olarak, özellikle adsorblanmış olanlar (anyonlar) elektrot yüzeyi ile direkt temas halindedir. Bu yüzden iki tane Helmholtz düzlemi vardır. Diğer bir yandan elektrota yakın birikmiş iyonlar termal hareketin etkisi altındadır ve difüzyon tabakası oluştururlar (Gouy-Chapman tabakası).

Helmholtz tabakası/Gouy-Chapman tabakası grubu kalınlığı 10-20 angström olan elektrokimyasal çift tabakayı oluşturur. Bu tabaka, difüzyon ve kompakt tabakaları ile ilgili olan iki kapasitansın ( $C_{dif}$  ve  $C_{komp}$ ) kombinasyon serisi ile ifade edilir. Çift tabakanın kapasitesi  $C_{çt}$ 'dir [2].

$$\frac{1}{C_{çt}} = \frac{1}{C_{dif}} + \frac{1}{C_{komp}} \quad (2.23)$$

#### 2.4. Elektrot Reaksiyonlarının Araştırılmasında Kullanılan Teknikler

Elektrot/elektrolit ara yüzeyinde meydana gelen bir reaksiyon mekanizmasını (kütle transferi, kimyasal ve/veya elektrokimyasal reaksiyonlar) belirlemek için elektrotun durumunu ve ara yüzeyin davranışını analiz eden teknikleri kullanmak gerekir. Kararlı durum çalışmaları ile basit prosesler çalışılabilir. Ancak prosesin karmaşıklığı arttığında kararlı durum teknikleri kullanılmalıdır.

Elektrokimyada, elektriksel niceliklerin ara yüzeydeki davranışlar ile direkt ilgili bilgi sağlanması kolay olduğundan bu teknikler ara yüzey proseslerini tanımlamak için kullanışlıdır. Vakum (düşük enerjili elektron difraksiyonu-LEED, Auger elektron spektroskopisi gibi) veya elektromanyetik radyasyon (elipsometri, x-ışınları gibi) gerektiren diğer tekniklere göre elektriksel teknikler elektrot yüzeyinde bir değişikliğe ihtiyaç duymadan elektrotun herhangi bir yüzey durumunda *in-situ* kullanılabilir [2].

Kararlı durum tekniklerinin (relaksasyon teknikleri) prensibi kararlı durumun bazı niceliklere (potansiyel, basınç, sıcaklık) bağlı olması temeline dayanır. Bu niceliklerdeki bir düzensizlik sistemin durumunu değiştirir. Kararlı durum akım-voltaj eğrisi tüm reaksiyonlarda ki sadece en yavaş adımdan elde edilen sayısal veriyi

güvenilir şekilde verir. Bu birçok basit sistem için ( kütle taşınımı sınırlaması olmadan olan oksidasyon-redüksiyon reaksiyonları gibi) yeterli olabilir fakat kütle taşınımı sınırlaması olduğunda veya olmadığına çok adımlı mekanizmalar için yetersizdir. Potansiyel adım deneylerinde, çalışan elektrotun potansiyeli anlık değişir ve akım-zaman tepkisi kaydedilir. Bu teknikler *kronoamperometri* veya bir akım adımına karşılık potansiyel ölçüldüğünde ise *kronopotansiyometri* olarak adlandırılır. Bazen de zaman ile toplam yükün (şarjın) eğrisi olan *kronokulonmetri* kullanmak uygundur. Çok adımlı elektrokimyasal reaksiyonların meydana geldiği daha karmaşık sistemler için küçük sinyal tekniklerinin ve özellikle empedans spektroskopisinin kullanılması tavsiye edilmektedir.

Bazı uygun durumlarda birçok teknik karşılaştırılabilir etkinlikte olabilir. Fakat karmaşık heterojen reaksiyonlar kütle taşınımına etki ettiğinde ve bir reaksiyon mekanizması çözülmesi gerekiyorsa akım veya potansiyel zaman analizleri kötü sonuçlar verebilir. Bir frekans analizi daha etkilidir. Bu yüzden empedans hesaplamaları geniş bir frekans aralığında düşük genlikli bir pertürbasyon sinüs dalgası vasıtasıyla yaygın olarak geliştirilmiştir.

Empedans ara yüzeyde meydana gelen reaksiyonlar (elektrokimyasal/kimyasal reaksiyonlar ve difüzyon) ve ara yüzeyin yapısı hakkında bilgi verir. Kompleks düzlemde çizilen ( $Re[Z(f)]$ ,  $-Im[Z(f)]$ ) yüksek frekans limiti genellikle elektrolit direncini ve düşük frekans limiti polarizasyon direncini (akım-voltaj eğrisinin eğimine ters olarak) verir. Yüksek frekans aralığında bir kapasitif döngü şarj (yük) transfer direnci ve çift tabaka kapasitesinin paralel dizilimi ile ilgilidir. Düşük frekans aralığında, kapasitif veya indüktif yarı daireler elde edilebilir. Bu yarı daireler, reaksiyon ara ürünlerinin relaksasyonu, reel eksene göre  $45^\circ$  bir kısım tarafından karakterize edilen difüzyon ile ilgili kapasitif döngü ve pasivasyon için negatif direnci ifade eder [2].

Empedans lineer bir sistem için tanımlanmış bir ölçüdür. Elektrokimyada potansiyele bağlı reaksiyon hız sabitlerinden dolayı meydana gelen lineer olmayan davranışların olduğu durumlarda düşük genlikli sinyallerin kullanımı sistemi lineer hale getirmeye izin verir. Bu yüzden elektrokimyasal lineer olmayan sistem polarizasyon noktası

etrafında lineer bir sisteme yaklaşır. Deneysel sonuçlar iki şekilde yorumlanabilir. Aynı empedansa sahip bir eşdeğer devre aranabilir. Başka bir açıdan ise reaksiyonlar, kütle taşınımı ve lineerleştirmeden sonra hesaplanan teorik bir empedansı açıklayan kinetik bir eşitliği içeren bir model aranabilir.

Çeşitli teknikleri göstermek için kütle taşınımı ile sınırlanmış aynı redoks prosesleri lineer voltametri, kronoamperometri ve empedans spektroskopisi şeklinde isimlendirilen üç farklı metot ile analiz edilebilir [2].

Eğer bir oksido-redüksiyon reaksiyonu konsantrasyonları  $c_o$  ve  $c_R$  olan O ve R maddeleri arasında gerçekleşiyorsa,



Burada reaksiyon sabitleri;

$$k_1 = k_{10} \exp \left[ -(1 - \alpha) \frac{nF}{RT} E \right] \text{ ve } k_2 = k_{20} \exp \left[ \alpha \frac{nF}{RT} E \right] \quad (2.25)$$

O ve C maddelerinin konsantrasyonları  $D_o$  ve  $D_R$  katsayıları ile elektrot yüzeyine  $x$  dikey yönünde difüze olmalıdır ve konsantrasyonları şu şekilde olmalıdır;

$$\frac{\partial c_O(x, t)}{\partial t} = D_o \frac{\partial^2 c_O(x, t)}{\partial x^2} \quad (2.26)$$

$$\frac{\partial c_R(x, t)}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 c_R(x, t)}{\partial x^2} \quad (2.27)$$

Başlangıç ve sınır durumları deney şartlarını açıklar.

- $t=0$ 'da başlangıç durumunda, akımı vermeden önce elektrokimyasal çözeltinin homojenliği açıklar ve O ve R maddelerinin konsantrasyonu  $c_o^*$  ve  $c_R^*$ 'ye eşit olur:  $t=0$  için

$c_O(x, 0) = c_O^*$  ve  $c_R(x, 0) = c_R^*$ 'dir.

- Elektrot yüzeyinden belirli bir mesafede sınır şartları maddelerin konsantrasyonu bulk elektrolittekine eşittir ve  $c_O^*$  ve  $c_R^*$ ;

$t \geq 0$  ve  $x \rightarrow \infty$  için  $c_O(x, t) \rightarrow c_O^*$  ve  $c_R(x, t) \rightarrow c_R^*$ 'dir.

- Elektrot yüzeyindeki sınır şartları yük (şarj) ve kütle balansından tarafından olur. O ve R maddelerinin akışı aynıdır ve faradik akıma (1. Fick kanunu) eşittir:

$t \geq 0$  ve  $x = 0$  için

$$D_O \frac{\partial c_O}{\partial x}(0, t) = -D_R \frac{\partial c_R}{\partial x}(0, t) = \frac{I_F(t)}{nFA} \quad (2.28)$$

faradik akım heterojen kinetikler kanunu tarafından verilmiştir:

$$I_F(t) = nFA[k_2 c_R(0, t) - k_1 c_O(0, t)]. \quad (2.29)$$

Ardından elektrot yüzeyinde ( $x = 0$ ) [2]:

$$D_O \left( \frac{\partial c_O(x, t)}{\partial x} \right)_{x=0} + D_R \left( \frac{\partial c_R(x, t)}{\partial x} \right)_{x=0} = 0 \quad (2.30)$$

#### 2.4.1. Çevrimsel Voltametre

Çevrimsel voltametre (Cyclic Voltametry-CV) kimyanın birçok alanında elektroanalitik tekniklerde yaygın kullanılan önemli bir tekniktir. Nadiren kantitatif belirlemelerde kullanılsa da yaygın olarak redoks prosesleri çalışmalarında, reaksiyon ara ürünlerinin anlaşılmasında ve reaksiyon ürünlerinin kararlılığını öğrenmek için kullanılır. Bu teknikte çalışma elektrotunda hem ileri hem de geri yönlerde (aynı tarama hızında) akım değişimi gözlenirken uygulanan voltajın değişimi esastır. Başlangıç taraması potansiyeli başlatmak için negatif yönde

olmalıdır. Bu noktada tarama pozitif yönde geri dönebilir ve başlayabilir. Analize bağlı olarak tam bir çevrim, kısmi çevrim veya çevrimler serisi olarak ölçümler alınabilir [14].

Elektroanalitik tekniklerden çevrimsel voltametre (veya bazen lineer tarama voltametresi olarak da bilinir) çok yönlü kullanılabilen tekniklerin başında gelir. Esasen teknik elektrotta lineer değişen voltaj (rampa voltajı) uygular. Voltaj taraması uygun bir dinlenme potansiyeli ile birlikte elektrot reaksiyonlarının en çok olduğu  $\pm 2$  V değerlerinde olabilir. Ticari cihazlar  $\pm 5$  V kadar geniş bir aralıkta tarama yapabilir [15].

Lineer tarama potansiyel voltametresi için reaksiyon hız sabitleri  $k_1$  ve  $k_2$ 'nin çok büyük kabul edildiği bir redoks prosesi gibi bir geri dönüşümlü elektrokimyasal bir reaksiyon düşünülebilir. Bu yüzden potansiyel aşağıdaki gibi tekrar yazılabilir.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{oks}(0,t)}{c_{red}(0,t)} \quad (2.31)$$

veya

$$\frac{c_{oks}(0,t)}{c_{red}(0,t)} = f(t) = \exp \left[ \frac{nF}{RT} (E - E^0) \right] \quad (2.32)$$

Lineer tarama voltametresi için potansiyel değişimi aşağıdaki gibi açıklanır;

$$E(t) = E_i - vt \quad (2.33)$$

$v$  potansiyel taramanın hızıdır. Elektrottaki akış akım yoğunluğu ile orantılıdır;

$$-J_{oks}(0,t) = \frac{I(t)}{nFA} = D_{oks} \left[ \frac{\partial c_{oks}(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} \quad (2.34)$$

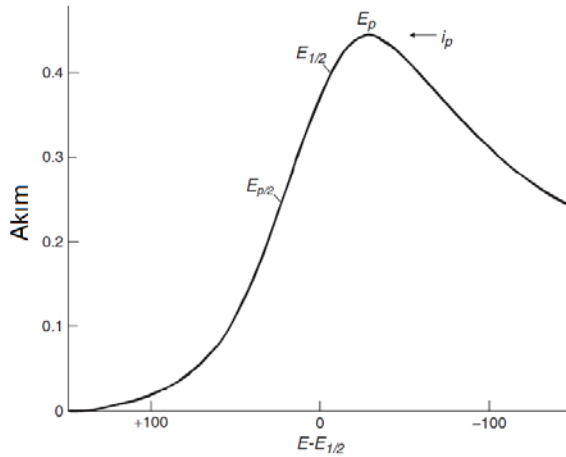
Bunun sonucu olarak da;

$$c_{oks}(0, t) = c_{oks}^* - [nFA(\pi D_{oks})^{1/2}]^{-1} \int_0^1 i(\tau)(t - \tau) d\tau \quad (2.35)$$

Potansiyel ile ilgili olarak akımdaki değişim sayısal integral ile elde edilebilir;

$$\int_0^{\sigma t} \frac{i(\zeta) d\zeta}{(\sigma t - \zeta)^{1/2}} = \frac{nFAc_0^*(\pi D_0 \sigma)^{1/2}}{1 + \left(\frac{D_{oks}}{D_{red}}\right)^{1/2} \exp[\sigma(E_i - vt - E^0)]} \quad (2.36)$$

$\sigma = (nF/RT)$  dir. Bu integrasyonun sonucu Şekil 2.9'da gösterilmiştir [2].



Şekil 2.9. Lineer tarama potansiyelinin voltamperogramı [2]

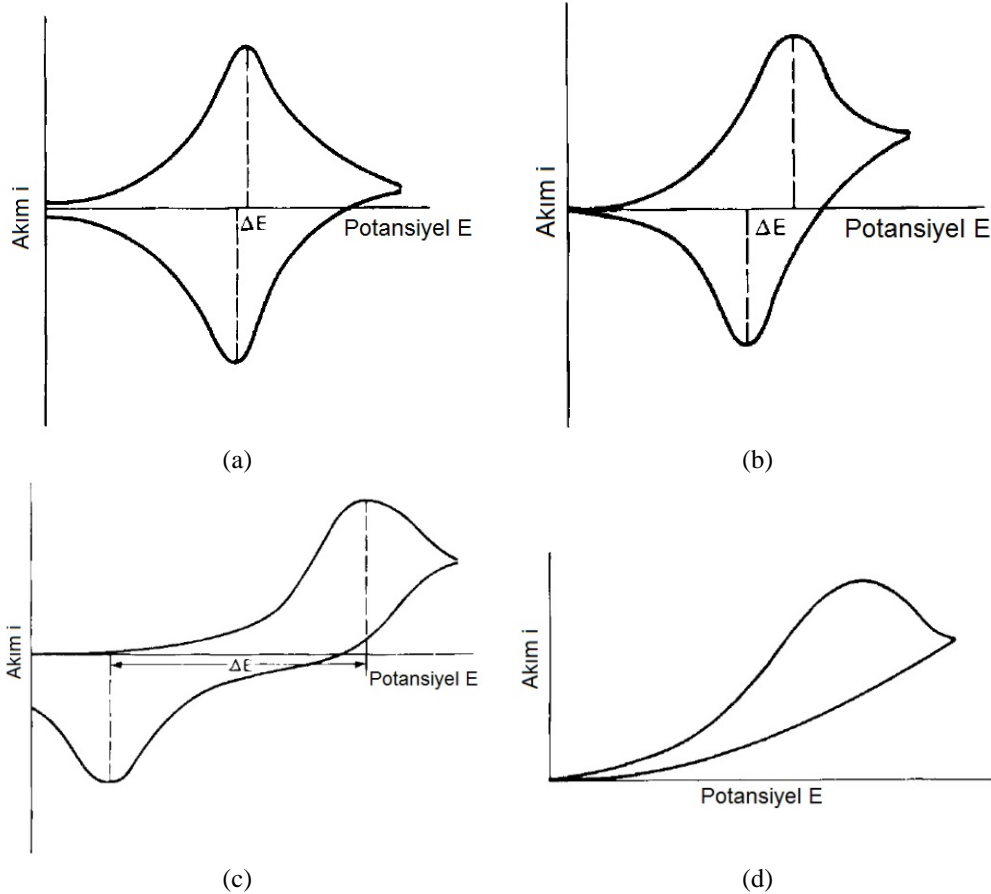
Çevrimsel voltametre elektrot proseslerinde hem nitel hem de nicel bilgiler verir. Bir geri dönüşümlü difüzyon kontrollü reaksiyon nerdeyse simetrik bir akım pik çifti verir (Şekil 2.10a). Bu piklerin voltaj farkı  $\Delta E$ ,

$$\Delta E = \frac{2,3RT}{nF} \quad (2.36)$$

'dir ve değer tarama hızından bağımsızdır. Difüzyon tarafından kontrol edilmeyen, geri dönüşümlü olarak yeniden oksidasyonu olmuş çözünmez bir filmin elektrodpozisyonu durumunda  $\Delta E$  değeri Eşitlik 2.36'da verildiğinde önemli ölçüde küçüktür (Şekil 2.10b). İdeal durumda  $\Delta E$  değeri sıfıra yakındır. Yarı dönüşümlü



proses için akım pikleri birbirinden daha ayırılır ve pik köşeleri daha az keskindir ve yuvarlatılmıştır (Şekil 2.10c). Akım pikinin voltajı voltaj tarama hızından bağımsızdır ve voltaj farkı Eşitlik 2.36'dan daha büyüktür. Tamamen geri dönüşümsüz bir elektrot prosesi ise tek bir pik üretir (Şekil 2.10d) [15].



Şekil 2.10. a) Geri dönüşümlü difüzyon kontrollü bir prosesin b) çözünmez bir filmin yeniden oksidasyonu ve elektoredüksiyonunun c) yarı geri dönüşümlü bir prosesin d) geri dönüşümsüz bir prosesin çevrimsel voltamogramları [15]

Elektrokimyasal sistemlerin çevrimsel voltamogramları Şekil 2.10'da gösterildiğinden çok daha karmaşıktır. Piklerin hangi maddelere veya proseslere ait olduğunu belirlemek zaman zaman zor olabilir. Buna rağmen çevrimsel voltametre tekniği pil geliştirme sistemleri analizleri için uygun bir elektroanalitik bir yöntem olarak çok yönlü ve nispeten hassastır [15].

#### 2.4.2. Kronoamperometri

Kronoamperometride  $E(t)$  bir potansiyel adımdır.  $E(t)$ , daha fazla negatif bir potansiyel için akımın olmadığı durumda bir potansiyelden meydana gelen geri

dönüşümlü bir redoks tepkimesinin elektrokimyasal bir ara yüzeyinden etkilenmişse akım tepkisi  $I(t)$  Laplace dönüşümü ile elde edilebilir;

$$I(t) = \frac{nFAD_0^{1/2}c_0^*}{\sqrt{\pi t}} \frac{1}{1 + v\xi} \quad (2.37)$$

$$v = \exp\left[\frac{nF(E - E^0)}{RT}\right] \text{ ve } \xi = \sqrt{\frac{D_{oks}}{D_{red}}} \quad (2.38)$$

$E \rightarrow -\infty$  için elde edilmiş difüzyon akımı  $I_l$  aşağıdaki gibidir;

$$I_l = \frac{nFAD_0^{1/2}c_0^*}{\sqrt{\pi t}} \quad (2.39)$$

$I = I_l/(1 + v\xi)$  ve  $E = E_{1/2} + \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln(I_l - I)/I$  için yarı dalga potansiyeli aşağıdaki gibidir;

$$E_{1/2} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \sqrt{\frac{D_{oks}}{D_{red}}} \quad (2.40)$$

$x$  mesafesi için konsantrasyon dağılımı ise;

$$c_{oks}(x, t) = c_0^* \left[ 1 - \frac{1}{1 + v\xi} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{oks}t}}\right) \right] \quad (2.41)$$

$$c_{red}(x, t) = c_0^* \frac{\xi}{1 + v\xi} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{red}t}}\right) \quad (2.42)$$

$\operatorname{erfc}(z)$  fonksiyonu da şu şekilde tanımlanır;

$$\operatorname{erfc}(z) = 1 - \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^z \exp(-y^2) dy. \quad (2.43)$$

Elektrot yüzeyindeki konsantrasyon da;

$$c_{oks}(0, t) = c_o^* \left(1 - \frac{1}{1 + v\xi}\right) \text{ ve } c_{red}(x, t) = c_o^* \left(1 - \frac{\xi}{1 + v\xi}\right). \quad (2.44)$$

Lineer olmayan dağılım eşitliğinin çözümü sadece redoks tepkimesi gibi basit durumlarda analitik olarak bilinir. Lineer olmayan elektrokimyasal sistemler için, dengesiz durum teknikleri işlemi genellikle kısmen sayısal hesaplama gerektirir [2]. Ejigu ve çalışma arkadaşları imidazolyum esaslı iyonik sıvıların içinde iyodid/triiyodid ( $\Gamma/I_3^-$ ) difüzyon katsayısını kronoamperometre yoluyla ölçmüşlerdir [16].

### 2.4.3. Elektrokimyasal Empedans

Burada redoks prosesi geri dönüşümlü değildir yani proses hızlı olarak düşünülemez ( $k_1$  ve  $k_2$  sonsuz değildir). Bu prosesle ilgili faradik akım;

$$I_F(t) = nFA(k_2 c_{Red}(0, t) - k_1 c_{oks}(0, t)) \quad (2.45)$$

Polarizasyon potansiyeli civarında düşük genlikli bir pertürbasyon  $\Delta E \exp(j\omega t)$  ara yüzeye uygulandığında, karşılık gelen akım tepkisi  $\Delta I_F \exp(j\omega t)$  faradik akım ve kütle taşınımı değerlerinin ifade eden değişik eşitlikler tarafından elde edilir. Aşağıdaki eşitlikte her iki taraftaki  $\exp(j\omega t)$  terimini elimine ederek difüzyon ile sınırlanmış bir taşınımın olduğu şu eşitlik elde edilir;

$$\frac{\Delta I_F}{nFA} = \frac{(1 - \alpha)nF}{RT} k_1 \bar{c}_{oks}(0) \Delta E - k_1 c_{oks}(0) + \frac{\alpha nF}{RT} k_2 \bar{c}_{red}(0) \Delta E - k_2 c_{red}(0), \quad (2.46)$$

$$j\omega \Delta c_i(x) = D_i \frac{\partial^2 \Delta c_i(x)}{\partial x^2}, \quad (2.47)$$

$\Delta c_i$   $c_i$ 'deki küçük değişimleri ve  $i$  oksidasyon ve redüksiyonun indislerini gösterir.  $\Delta c_i(x)$  ise kararlı hal polarizasyonunda maddenin elektrotta  $x$  mesafedeki konsantrasyonu ifade eder.

$$\Delta c_i(x, t) = \bar{c}_i(x) + \Delta c_i(x) \exp(j\omega t). \quad (2.48)$$

Bu eşitlikler şarj transfer direnci ve Warburg empedansı olmak üzere iki önemli kavrama yönlendirir.

*Şarj transfer direnci,  $R_t$ .* Şu şekilde tanımlanır;

$$\frac{1}{R_t} = \left( \frac{\partial I_F}{\partial E} \right)_{c_i} \quad (2.49)$$

Faradik akımın lineerize edilmiş hali de aşağıdaki gibidir ve  $\bar{c}_i = c_i(0, t \rightarrow \infty)$ .

$$\frac{1}{R_t} = A \frac{n^2 F^2}{RT} [(1 - \alpha)k_1 \bar{c}_{oks} + \alpha k_2 \bar{c}_{red}] \quad (2.50)$$

*Warburg empedansı.* Konsantrasyonun  $\Delta c_i(0, t)$  sonuçlanan pertürbasyonu eşitliğin genel çözümünden çıkar:

$$j\omega \phi \Delta c_i(x) = D_i \frac{\partial^2 \Delta c_i(x)}{\partial x^2} \quad (2.51)$$

$\exp(j\omega t)$ 'da ki terimler iptal edildikten sonra bu denklem elde edilir:

$$\Delta c_i(x) = M_i \exp\left(x \sqrt{\frac{j\omega}{D_i}}\right) + N_i \exp\left(-x \sqrt{\frac{j\omega}{D_i}}\right) \quad (2.52)$$

İntegrasyon sabitleri  $M_i$  ve  $N_i$  sınır şartların sonucudur ve difüzyon tabakası kalınlığı hipotezine bağlıdır.

Sonsuz kalınlığın difüzyon tabakası (hareketsiz çözelti gibi). Bu durumda  $M_i=0$  dir ve  $x \rightarrow \infty$  iken  $\Delta c_i \rightarrow \infty$ 'dir.

$$\Delta c_i(x) = N_i \exp\left(-x \sqrt{\frac{j\omega}{D_i}}\right) \quad (2.53)$$

Bu değeri elektrot yüzeyinde ki sınır şartlara koyulması ile;

$$\Delta I_F(t) = -N_{oks} n F A D_{oks} \sqrt{\frac{j\omega}{D_{oks}}} \exp(j\omega t) = N_{red} n F A D_{red} \sqrt{\frac{j\omega}{D_{red}}} \exp(j\omega t). \quad (2.49)$$

Son iki eşitlik arasında  $N_i$  integrasyon sabitinin eliminasyonundan sonra:

$$\frac{\Delta c_{oks}(x=0)}{\Delta I_F} = -\frac{1}{n F A \sqrt{j\omega D_{oks}}} \quad (2.55)$$

$$\frac{\Delta c_{red}(x=0)}{\Delta I_F} = -\frac{1}{n F A \sqrt{j\omega D_{red}}} \quad (2.56)$$

Bu yüzden, potansiyel ile ilgili olarak faradik akımda değişim elde edilir:

$$\Delta I_F = \frac{1}{R_t} \Delta E - \left( \frac{k_1}{\sqrt{D_{oks}}} + \frac{k_2}{\sqrt{D_{red}}} \right) \frac{\Delta I_F}{\sqrt{j\omega}} \quad (2.57)$$

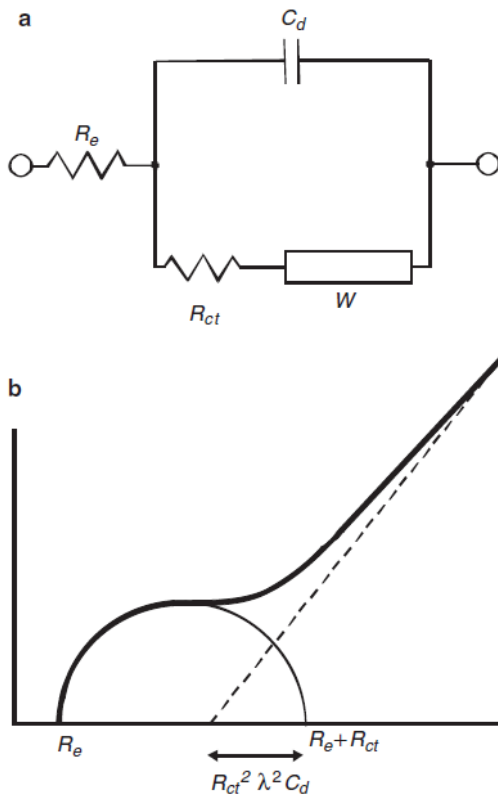
ve bu yüzden empedans;

$$Z_F(\omega) = \frac{\Delta E}{\Delta I_F} = R_t \left( 1 + \frac{\lambda}{\sqrt{j\omega}} \right), \quad (2.58)$$

burada  $\lambda = (k_d/\sqrt{D_{oks}}) + (k_i/\sqrt{D_{red}})$ 'dir.

Faradik empedans ifadesinde,  $R_t \lambda / \sqrt{j\omega}$  terimi genellikle Warburg empedansı olarak tanımlanır. Frekans sonsuza gitmeye eğilimli iken empedansın sınırlanmış değeri  $R_t$ 'ye eşittir.

Çift tabaka kapasitesi  $C_d$  ve elektrolit direnci  $R_e$  göz önünde bulundurulduğunda Randles eşdeğer devresi elde edilir (Şekil 2.11). Burada faradik empedans  $Z_F$ , Warburg empedansı  $W$  ve transfer direnci  $R_t$  tarafından temsil edilir. Kompleks düzlemde (Nyquist düzlemi) çizilen empedansın yüksek frekans bölgesi  $C_d$  ile paralel  $R_t$  iyi ifade eden bir yarım dairedir ve düşük frekanslı bölge bir Warburg empedansıdır.



Şekil 2.11. Sonsuz kalınlıkların difüzyon tabakası için elektrokimyasal empedans. a) Randles eşdeğer devresi b) kompleks düzlemde empedans grafiği

Şekil 2.11'de gösterildiği gibi,  $45^\circ$ lik açı ile düz bir hat çizilmesi Warburg empedansını gösterir ve

$$R_0 = R_e + R_t - R_t^2 \lambda^2 C_d \quad (2.59)$$

değerinde reel eksenini keser. Empedans diyagramları şarj transferi ve maddelerin difüzyonu şeklinde tanımlanan parametrelerin nispi değerlerine bağlı olarak farklı şekillerde olabilir. Bu yüzden  $45^\circ$  lik açı ile düz bir hat çizilerek kinetik değerlerin elde edilmesi zor olabilir. Fakat  $\lambda \ll 1$  ise farklıdır ve bu durumda şarj transferi ve difüzyon olayı birbirinden ayrılmıştır.

*Sonlu kalınlıkların difüzyon tabakası (difüzyon+taşınım)*. Burada  $\delta_N$  kalınlığındaki bir tabakada difüzyon lineer olarak değiştiğini ve sonra sabit olduğunu varsayan Nernst hipotezi kullanılmıştır.

$$x < \delta_N \text{ için } c_i(x, t) = c_i(0, t) + [c_i^* - c_i(0, t)] \frac{x}{\delta_N}$$

$$x \geq \delta_N \text{ için } c_i(x, t) = c_i^*$$

burada  $\delta_N$ , Nernst difüzyon tabakasının kalınlığıdır. Bu yüzden difüzyon eşitliğinin genel çözümü sınır şartları için  $x = \delta_N$  için aşağıdaki denklemi verir:

$$x \geq \delta_N \text{ için } \Delta c_i(x = \delta_N) = M_i \exp\left(\delta_N \sqrt{\frac{j\omega}{D_i}}\right) + N_i \exp\left(-\delta_N \sqrt{\frac{j\omega}{D_i}}\right) = 0 \text{ 'dır. Bu}$$

$$\text{yüzden } M_i = -N_i \exp\left(-2\delta_N \sqrt{\frac{j\omega}{D_i}}\right) \text{ 'dir.}$$

$$x \leq \delta_N \text{ için } \Delta c_i(x) = -2N_i \exp\left(-\delta_N \sqrt{\frac{j\omega}{D_i}}\right) \sinh\left[(x - \delta_N) \sqrt{\frac{j\omega}{D_i}}\right] \text{ ve}$$

$$\Delta I_F = 2nFAN_i D_i \sqrt{\frac{j\omega}{D_i}} \exp\left(-\delta_N \sqrt{\frac{j\omega}{D_i}}\right) \cosh\left(\delta_N \sqrt{\frac{j\omega}{D_i}}\right), \text{ öyleyse}$$

$$\frac{\Delta c_R(0)}{\Delta I_F} = \frac{1}{nFA} W_{\delta_N}(\omega) = \frac{1}{nFA} \frac{k_i \tanh \delta_N \sqrt{\frac{j\omega}{D_R}}}{\sqrt{j\omega D_R}} \quad (2.60)$$

ve faradik empedans;

$$Z_F(\omega) = R_t \left( 1 + k_1 \frac{\tanh \delta_N \sqrt{\frac{j\omega}{D_{oks}}}}{\sqrt{j\omega D_{oks}}} + k_2 \frac{\tanh \delta_N \sqrt{\frac{j\omega}{D_{red}}}}{\sqrt{j\omega D_{red}}} \right) \quad (2.61)$$

Bu empedans Şekil 2.12'de sunulmuştur. Şunlar dikkat çekicidir;

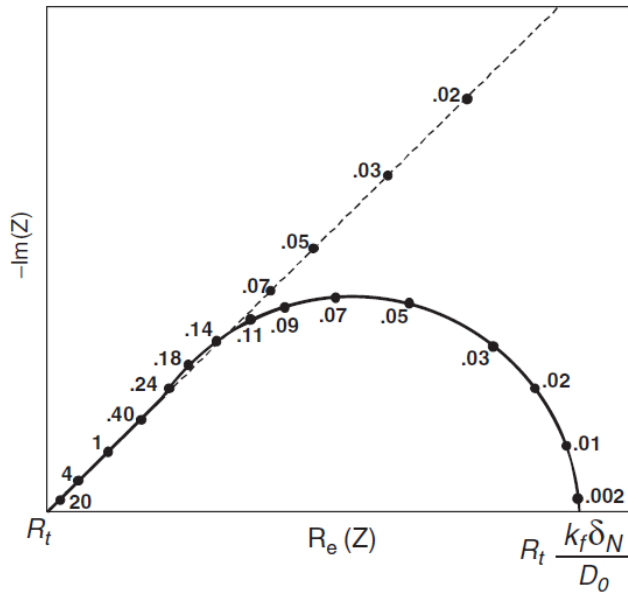
a)  $\omega \rightarrow \infty$  iken Warburg empedansı yüksek frekans aralığında bulunur;

$y \rightarrow \infty$  iken  $\tanh(y) \rightarrow 1$ 'dir bu yüzden  $\frac{\tanh \delta_N \sqrt{\frac{j\omega}{D_i}}}{\sqrt{j\omega D_i}} \approx \frac{1}{\sqrt{j\omega D_i}}$ , ve

b)  $\delta_N \rightarrow \infty$  iken Warburg empedansı tekrar açıkça bulunur.

c)  $D_{oks} = D_{red}$  ise;

$$Z_F(\omega) = R_t \left( 1 + (k_1 + k_2) + \frac{\tanh \delta_N \sqrt{\frac{j\omega}{D_{oks}}}}{\sqrt{j\omega D_{oks}}} \right). \quad (2.61)$$



Şekil 2.12. Difüzyon tabakasının (Nernst hipotezi) sonlu bir kalınlığı için çizilen Faradik empedans  $Z_f(\omega)$  (frekans birimi Hz). (Difüzyon tabakasının sonsuz kalınlığı için empedans kesikli çizgi ile gösterilmiştir.)

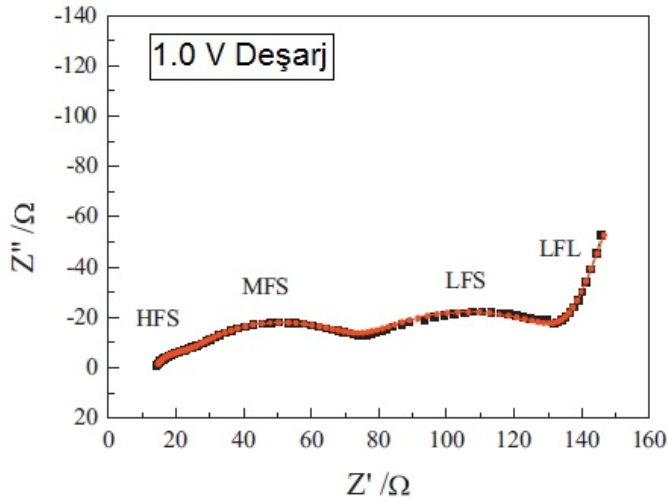


Çift tabaka kapasitesi de düşünüldüğünde, sonsuz kalınlığın difüzyon tabakası için, 45°'lik düz hat ile yüksek frekans çemberi birleşir ve düz hat reel eksen

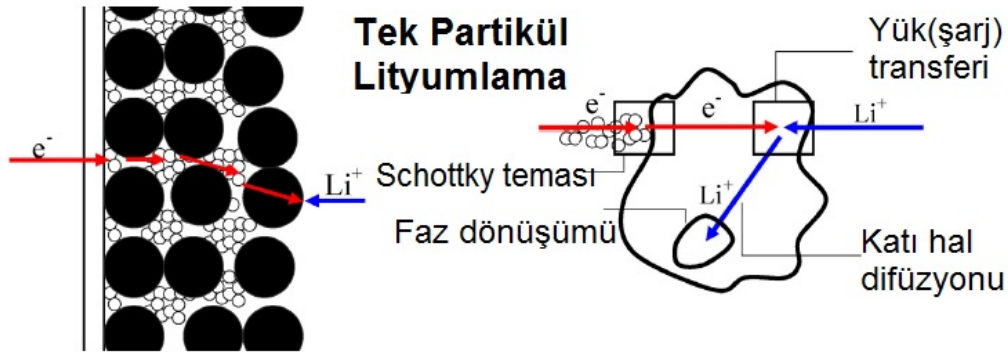
$$R_0 = R_e + R_t - R_t^2 \lambda^2 C_d \quad (2.62)$$

'da keser. Şekil 2.12'da Warburg düz çizgi hattındaki salınım (0,4-0,14 Hz aralığında) Nernst hipotezi ile ilgilidir. Taşınım eşitliğinde yayılım terimi sayısal olarak hesaplandığında empedans diyagramının Warburg düz çizgi hattının altında olduğu görülür. Hızının difüzyon kaynaklı taşınım tarafından sınırlandırıldığı bir redoks prosesinin bu klasik örneğinin elektrokimyasal bakış açısından geri dönüşümlü bir redoks prosesi için bile akımın zaman bölgesinde verdiği tepkinin türevi basitlikten çok uzaktır. Aksine empedans yaklaşımı geri dönüşümsüz bir redoks prosesinin (sonlu reaksiyon hız sabitlerinde) daha zor durumlarının türevine izin verir. Aynı yaklaşım kullanılarak çok adımlı reaksiyonlar incelenemez. Bunun için çevrimsel voltametre uygun bir tekniktir [2].

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi elektrot/elektrolit ara yüzeyinde meydana gelen elektrokimyasal proseslerin analizi için kullanılan en güçlü araçlardan biridir. Wu ve çalışma arkadaşları  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO) anot malzemesinin farklı potansiyellerde başlangıç lityum iyonu içeri girişi ve çıkışının elektrokimyasal kinetik karakteristiklerini empedans spektroskopisi ile incelemişlerdir. Lityum iyonunun içeri girişi prosesinin ara kademelerinde empedans spektrası azalan frekansla üç tane yarımdaire göstermiştir (Şekil 2.13a) ve bu Schottky teması, şarj transferi ve katı hal difüzyonu prosesini göstermiştir. Şekil 2.13b LTO elektrotunun empedans tepkisini şematik olarak açıklamaktadır. LTO elektrotu spinel LTO, iletken katkı malzemesi ve PVDF bağlayıcıdan oluşmaktadır. Elektronlar Schottky teması ile LTO partiküllerinin yüzeyine atarken elektronik iletkenlik katkı malzemesi boyunca olur. bundan dolayı empedans spektraları azalan frekans sırasıyla şu şekilde açıklanmıştır: ilk olarak iyonik yükler LTO yüzeyine elektrolit yoluyla iletilir. Partiküllerin elektriksel nötrlüğünü korumak için elektronlar dış devre ve iletken katkılar yoluyla geçer ve sonra LTO yüzeyine atarlar. Ardından katı hal difüzyonu ve faz dönüşümü birbiri ardına meydana gelir [17].



(a)



(b)

Şekil 2.13.  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO) elektrot malzemesi için a) ilk deşarj da 1.0 V değerinde empedans spektrası ve b) lityum içeri giriş prosesinin şematik modeli

Chen ve çalışma arkadaşları ise NaOH ile yüzey modifikasyonu yapılan doğal grafitin ara yüzey direnci ve kapasitansını empedans spektraları ile incelemiştir. Kimyasal oksidasyonun grafitin yüzeyinde asidik grupları oluşturduğunu ve bunun da kimyasal olarak bağlanmış bir katı elektrolit ara yüzeyininin (solid electrolyt interface-SEI) oluşumu sağladığını rapor etmişlerdir. SEI tabakası grafitin şarj/deşarj esnasında parçalanmamasını sağlarken çok kalın olduğunda da lityum iyonlarının geçişine ve anot ile elektrolit arasında ki sürekli reaksiyona engel olur. kimyasal işlem görmüş grafit elektrotun empedans spektralarından elde edilmiş  $R_{\text{SEI}}$  ve  $R_{\text{ct}}$  değerlerinde azalma görülmüştür ve bu da daha iyi elektrokimyasal performans göstermesi ile ilişkilendirilmiştir. Sabit faz elementi (constant phase element-CPE) genellikle elektrot yüzeyinde ki homojensizlik, pürüzlülük, yüzey reaktivitesi ve porozitesi ile ilişkilendirilir. Empedans sonuçlarından elde edilen sabit faz

elementinin ve SEI tabakasının kapasitans değerlerinde ki artış da NaOH alkali işleminin doğal grafitin yüzey pürüzlülüğünü arttırdığını göstermiştir [18].

### **BÖLÜM 3. LİTYUM İYON PİL BİLEŞENLERİ**

Pioneer firması G. N. Lewis'in çalışmaları ile ilk olarak 1912 yılında lityum piller ile ilgili çalışmaya başlamıştır. Ancak 1970'li yılların başına kadar ilk birincil (şarj olamayan) lityum piller ticari olarak üretilmemiştir. 1980'lerde ikincil (şarj olabilen) lityum pillerin geliştirilmesi için girişimler de güvenlik problemleri nedeniyle başarısız olmuştur.

Tüm metallerin içinde en hafif olan lityum metali çok iyi elektrokimyasal potansiyel gösterir ve ağırlık başına en büyük enerji yoğunluğuna sahiptir. Lityum metal anot (negatif elektrot) içeren şarj olabilen piller, yüksek voltaj, çok iyi kapasite ve yüksek enerji yoğunluğu özelliklerini sunarlar. 1980'lerde şarj olabilen lityum piller ile ilgili yapılan çalışmalar şarj-deşarj çevrimlerinin lityum elektrot üzerinde değişikliklerin meydana gelmesine yol açtıklarını göstermiştir. Normal aşınma ve parçalanmaların bir kısmı olan bu değişiklikler termal kararlılığı azaltmakta ve bu da potansiyel termal kaçaklara sebep olmaktadır. Bu durum söz konusu olduğunda hücre lityumun ergime sıcaklığına hızlı bir şekilde yaklaşmakta ve şiddetli bir şekilde patlama meydana gelmektedir. Lityum metalinin özellikle de şarj esansındaki kararsızlığı nedeniyle çalışmalar lityum iyonlarının kullanıldığı metalik olmayan lityum pillere doğru kaymıştır. 1991 yılında ilk ticari Li-iyon piller piyasaya sürülmüştür [19]. Bundan sonra Li-iyon piller alanında dünya çapında ilerlemeler olmaya başlamıştır. Birçok araştırmacı katot ve anot malzemesinin geliştirilmesi ve kararlı elektrolitlerin üretimi üzerine çalışmalarını yoğunlaştırmıştır.

Bir Li-iyon pili esasen katot, anot ve elektrolit olmak üzere üç bileşenden meydana gelmektedir. Katotlar genellikle lityum esaslı metal oksitler ( $\text{LiCoO}_2$  gibi), geçiş metal fosfatları ( $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  gibi) ve spineller ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  gibi) olmak üzere üç şekilde sınıflandırılabilir. Anotlar arasında karbon ise lityum pillerde kullanılan tipik bir malzemedir. Ancak son yıllarda ilgi silisyum, kalay, alüminyum ve germanyum

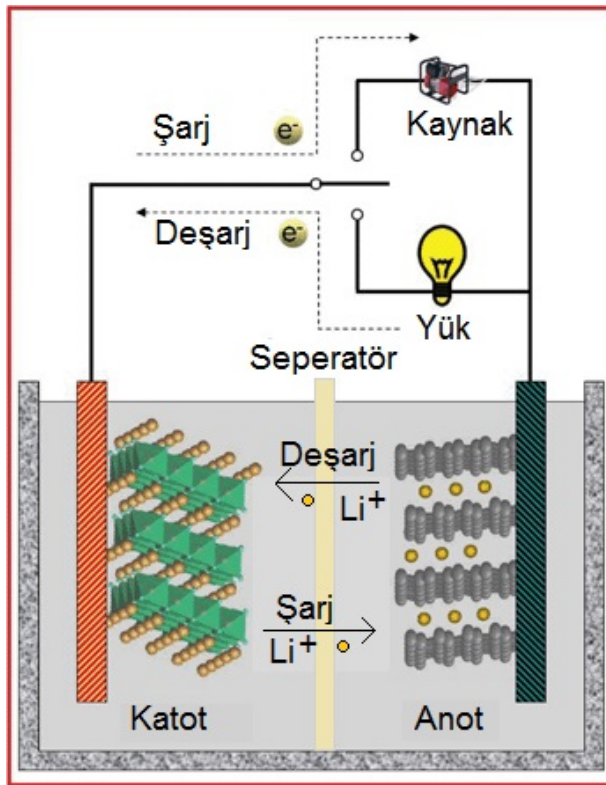
gibi lityum ile dönüşümlü reaksiyona girebilen konak malzemelerine kaymıştır. Elektrolit ise elektrotları içinde bulduran ve yüksek iyonik iletkenlik sağlayan lityum iyon pillerin diğer bileşenidir. En yaygın olarak kullanılan elektrolit etilen karbonat ve dietil karbonat (EC:DEC) içinde çözülmüş  $\text{LiPF}_6$  gibi aprotik çözelti içindeki lityum tuzlarıdır. Literatürde sulu elektrolitler ve katı veya jel şeklindeki polimer elektrolitlerin kullanımı yer almaktadır. Bunlara ilaveten lityum iyon piller anot ve katodu fiziksel olarak izole etmek için birbirinden ayıran bir separatör içerir. Bu separatör iyonik taşınımına izin verir ve elektronik akış sağlar [20].

Bir lityum iyon pilde, lityum iyonları şarj esnasında katottan ayrılarak elektrolit yoluyla anoda geçer. Deşarj esnasında ise lityum iyonları anottan ayrılarak elektrolitten geçerek katota geri dönerler. Yani şarj olabilen lityum-iyon piller  $\text{Li}^+$  iyonlarının anot ve katot arasında taşınımı ile şarj ve deşarj olurlar ve bu da içeri girme ve çıkmanın bir sonucu olarak elektronların değişimi ile olur. Şarj/deşarj reaksiyonlarına sadece  $\text{Li}^+$  iyonları katıldığı için pil reaksiyonları basit reaksiyonlardır. Şekil 3.1' de bir Li-iyon pilinin şarj ve deşarj prosesi şematik olarak gösterilmiştir. Diğer şarj olabilen piller ile karşılaştırıldığında Li-iyon pillerin özellikleri şu şekilde özetlenebilir; (i) şarj ve deşarj reaksiyonları  $\text{Li}^+$  iyonlarını anot ve katot arasında minimal yan reaksiyonlar ile taşır, (ii) elektrolit sadece  $\text{Li}^+$  iyonları için bir yol olarak çalışır ve (iii) anot ve katot arasındaki elektrolitin hacmi önemsizdir [21].

### 3.1. Anot Malzemeleri

İkincil bir pilin negatif elektrotunda ki yeniden şarj reaksiyonları metalik bir tuzun serbest metale redüklenmesi olayıdır. Tuz esas olarak çözünebilir değilse o zaman problemler ortaya çıkar. Eğer tuz çözünebilir ise redüksiyon prosesi negatif elektrot üzerinde çözümlüden bir metalin elektrolitik olarak kaplanması sorunu haline gelir ve zorluklar ortaya çıkar. Kaplanmış metal kendini elektrot boyunca üniform olmayan bir şekilde yeniden dağıtır ve aynı zamanda kısa devreye yol açan dendritler büyür. Lityum hücrelerde ki diğer bir komplikasyon ise metalin termodinamik olarak kararsız olması ve elektrolit ile reaksiyona girmesidir. Birincil lityum pillerin uzun raf ömürleri lityum folyonun yüzeyinde oluşan ince bir hidroksit nitrit pasivasyon

tabakasına dayandırılabilir. Bu film ikincil bir katı elektrolit olarak etki eder ve metalin organik elektrolitlerden etkilenmesini engeller. İkincil pillerde bu durum ilk deşarj sırasında geçerlidir fakat hemen yeniden şarj başlar ve çok ince parçacıklı lityum negatif elektrot üzerinde birikir. Bu durum en iyi bir sonraki şarj için hiç lityum iyonunun kalmaması sebebiyle kapasite kaybı ile sonuçlanır. En kötüsü ise elektrolit ile reaksiyon ısı açığa çıkmasına ve düşük ergime sıcaklığına sahip olan lityumun ergimesi ( $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) ve hücrenin yanması ile sonuçlanır. Çok yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmasına rağmen ( $3860\text{ mAhg}^{-1}$ ) dendritik büyümesi ve elektrolite karşı aktivitesinden dolayı lityum metali anot malzemesi olarak kullanılmamaktadır [23].



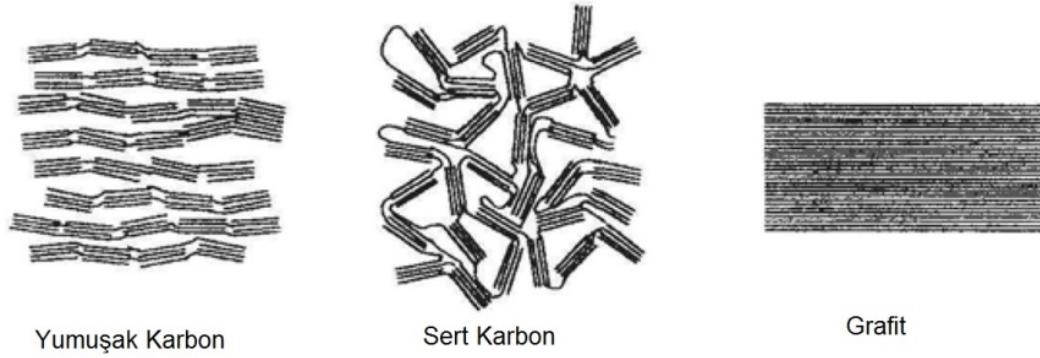
Şekil 3. 1. Li-iyon pilinin şarj ve deşarj prosesi [22]

### 3.1.1. Karbon

Lityum iyonu interkalasyonu yapabilme yeteneğine sahip karbonlar kabaca grafitik ve grafitik olmayan şeklinde sınıflandırılabilir. Saf grafit, grafen tabakalarının mükemmel istiflenmesinden oluşmuş tabakalı bir yapıya sahiptir. Bu düzlemler karbon atomlarının hegzagonal bağlanması ile oluşmuş bazal düzlemlerdir ve yüksek

kristalin yapıdadır. Grafitik karbonlar bazı yapısal kusurlar ile karakterize edilen tabakalı bir yapıya sahiptir. Bazı karbonlar ise nispeten daha yüksek kusur içerirler veya turbostratik düzensizliktedirler.

Grafitik olmayan karbonlar daha kristalin (grafitik) olanlar ile birlikteki amorf alanlar ile karakterize edilirler. Bu karbonlar yumuşak karbon ve sert karbon olmak üzere iki sınıfa ayrılır. Şekil 3.2’de yumuşak ve sert karbon ve grafitteki C tabakalarının şematik görünümü verilmektedir. Bu karbonların hepsi Li-iyon piller için dikkatleri üzerlerine çekerler. Sony ilk jenerasyon piller için önce yumuşak karbonu seçmiş ancak daha sonra grafit ile çalışmıştır.



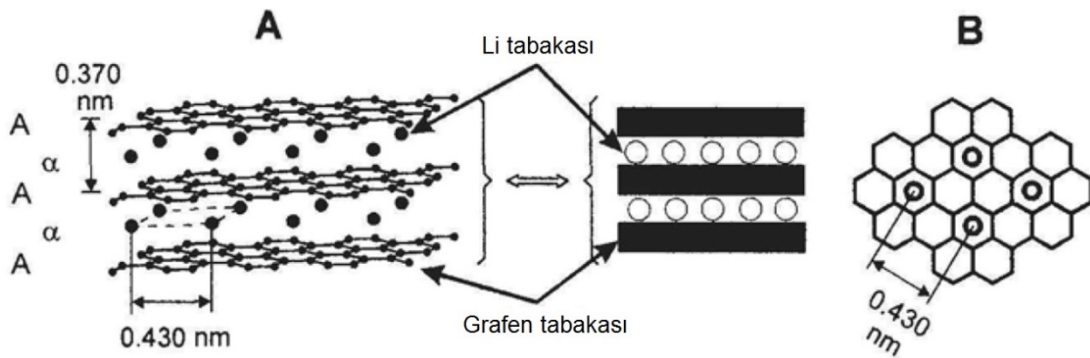
Şekil 3.2. Karbon tabakalarının farklı istiflenmesini gösteren karbon tipleri

Saf grafitte tabakalar istiflenmiştir ve kristalin yapıdaki grafit hegzagonal grafit şeklinde isimlendirilir. Bir lityum iyonu altı karbon atomunun arasına girer yani sınırlandırılmış bileşim  $LiC_6$ 'dır. Lityum iyonları tabakalar arasına girdiğinde düzlemlerin yeniden düzenlenmesi durumu ortaya çıkar. İki komşu düzlem direkt olarak birbirleri ile yüz yüze gelir (Şekil 3.3). Lityum iyonları yapı içine dağıldığında orijinal tabakalar arası mesafe artar ( $LiC_6$  için yaklaşık %10).

Negatif elektrotta Li iyonlarının interkalasyon/deinterkalasyon reaksiyonu aşağıdaki gibidir:



Li iyonlarının grafitik tabakalar arasında tamamen interkale olması (şarj) tabakalar arası mesafeyi 0,335 nm'den 0,372 nm'ye çıkartır ve bu genişleme deinterkalasyon ile (deşarj) tamamen geri döner. Uzun dönemde genişleme/daralma çevrimleri pilin çevrim yeteneği için zararlı olabilir. Fakat hücre yapısının optimizasyonu elektrot deformasyonunu dengelemeye izin verir ve grafit Li-iyon piller için geniş olarak kullanılan negatif elektrottur [24].

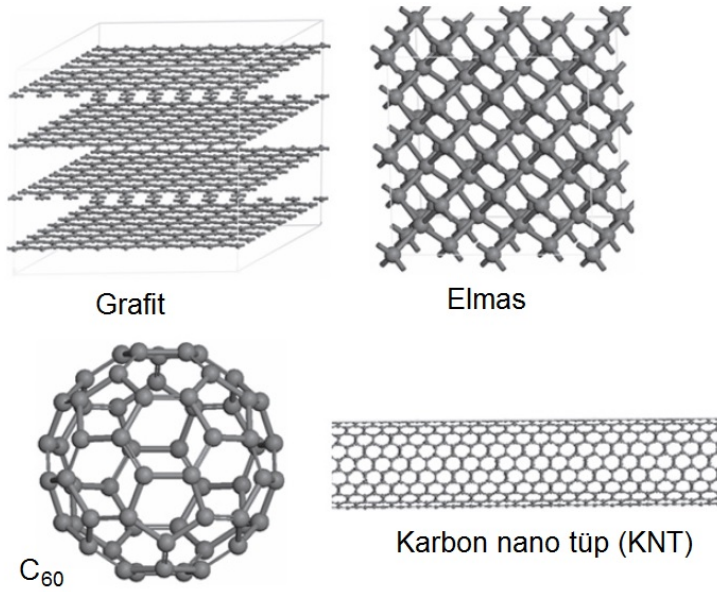


Şekil 3.3. Lityumun  $\text{LiC}_6$  içindeki interkalasyonunun tabakalar arası düzeni (a) ve  $\text{LiC}_6$ 'nın düzlem içi yapısı

Grafitin bir allotropu olan karbon nano tüpler de Li-iyon piller için alternatif bir elektrot malzemesidir. 1991 yılında fulleren sentezinin bir ara ürünü olarak keşfedilen karbon nano tüpler ile ilgili çalışmalar o günden sonra çok hızlı bir şekilde ilerlemiştir [25]. Karbonun grafit, elmas ve fulleren gibi diğer allotroplarından farklı olarak karbon nano tüp 1000'i aşan boy-çap oranı ile tek boyutlu (1D) bir malzemedir (Şekil 3.4). Bir grafit tabakasından yuvarlanarak elde edilmiş silindirlerdir.

İki tip karbon nano tüp vardır: Tek duvarlı karbon nano tüpler (TDKNT) ve çok duvarlı karbon nano tüpler (ÇDKNT). Tek duvarlı karbon nano tüpler tek bir grafit tabakasından oluşurken çok duvarlı karbon nano tüpler ise bitişik tabakalar arası Van der Waals kuvvetleri ile tutunan iki veya daha fazla grafit tabakasından oluşur. KNT sentezi için geliştirilmiş dört temel metot vardır; ark buharlaştırma, lazer buharlaştırma, hidrokarbonlardan kimyasal buhar biriktirme ve karbon monoksitten gaz-fazı katalitik büyütme. Ark buharlaştırma ve lazer buharlaştırma yöntemleri seri üretim için uygun yöntemler değilken kimyasal buhar biriktirme gibi gaz fazı teknikleri düşük maliyetli ve büyük miktarlarda üretim için uygundur.





Şekil 3.4. Farklı karbon malzemelerinin yapıları

Mükemmel yapıdaki karbon nano tüplerin kimyasal bağlanması  $sp^2$  karbon-karbon bağlarından oluşmaktadır. Bu bağlanma yapısı elmasta bulunan  $sp^3$  bağlarından daha kuvvetlidir ve KNT'lere mükemmel mekanik özellikler kazandırır. Teorik ve deneysel sonuçlar 1.2 TPa Young modülü ve 50-200 GPa çekme mukavemeti ile KNT'ler dünyadaki en güçlü ve rijit malzemedir. Bu mekanik özelliklerin yanında KNT karbonun diğer allotropları içinde elektriksel ve termal özellikleri açısından birçok avantaja sahiptir. Bu özellikler KNT'yi alan emisyonu, termal iletkenler, enerji depolama, iletken katkıları, termal malzemeler, yapısal malzemeler, fiberler, katalizör kaynakları, biyolojik uygulamalar, hava ve su filtrasyonu, seramikler ve diğer birçok uygulama için ideal bir malzeme yapar.

Li-iyon pillerdeki son gelişmeler yeni elektrot malzemesi olarak Li depolama bileşiklerinde KNT ile birleşerek hibrit nano yapıların tasarımını da içermektedir. Li-iyon piller için KNT'lerin kullanışlı özellikleri çok büyük spesifik yüzey alanı boyunca mekanik ve taşınım özellikleri ve Li ile etkileşim için daha erişilebilir yapısıdır [26].

Karbon nano tüpler çok iyi fiziksel, kimyasal, elektrik ve mekanik özelliklerinden dolayı tek başlarına kullanımlarının yanında diğer malzemeler ile kompozit

oluşturarak da üstün özellikli malzeme üretimine katkıda bulunmaktadır. KNT takviyeli kompozit üretiminde homojen dağılım sağlamak ve aglomere olmayı engellemek karşılaşılan problemlerdendir [27]. Kompozit üretiminde bu problemi aşmak ve Li-iyon pillerde herhangi bir takviye içermeyen KNT serbest elektrotlar için KNT kağıtlar (buckypaper) üretilmektedir. 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 yayıcılar, sensörler ve kapasitörler gibi alanlarda ve kompozit üretiminde kullanılır [28].

### 3.1.2. Alaşım ve intermetalik anotlar

Karbonun geleneksel anot malzemesi olarak kullanılmasına rağmen yüksek enerji yoğunluklu yeni elektrot malzemelerine de ihtiyaç duyulmuştur. 1970'lerden beri lityum ile alaşım yapabilen elementlerden alternatif anot malzemeleri geliştirilmiştir. 4. grup elementleri ve bu gruba komşu olan 3. ve 5. grup elementleri lityum ile alaşım yapabilen elementlerdir. Al, Si, Ge, Sn, Pb, Sb ve Bi lityum ile  $\text{LiAl}$ ,  $\text{Li}_{4,4}\text{Si}$ ,  $\text{Li}_{4,4}\text{Ge}$ ,  $\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$  ve  $\text{Li}_3\text{Sb}$  gibi alaşımlar oluşturarak çok miktarda lityum iyonunu depolayabilen elementlerdendir. Lityum alaşımlarındaki en büyük problem şarj ve deşarj süreci sırasında meydana gelen hacimsel genleşme ve büzülme olmasıdır. Bu durumda elektrot malzemesinin pulverizasyonuna ve kötü çevrim özelliklerine sebep olmaktadır [29]. Bu problemden üstesinden gelmek için bir strateji nano teller, nano tüpler, ve 3D poroz partiküller gibi nano yapıları malzemelerin kullanılmasıdır. Bu şarj/deşarj sırasında pulverizasyon olmaksızın iyi elektriksel iletkenlik ile yüksek gerilmeleri karşılayabilir.

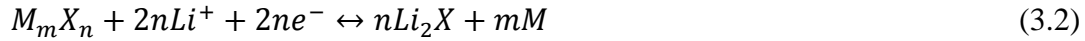
Lityum ile intermetalik malzemelerin yer değişimi reaksiyonları diğer bir yaklaşımdır. Saf metalin şarj/deşarj sırasında fazla hacim genleşmesini karşılamak için elektrokimyasal olarak aktif bir metalin (Sn veya Sb gibi) inaktif bir matriks

içine sokulması ile üretilen intermetalik malzemeler geliştirilmiştir. Üçlü sistemlerin intermetalik elektrotları iyi çevrim özellikleri ve ana ikili intermetalik elektrot AB ile lityum ile alaşım oluşturduktan sonraki  $Li_xAB$  ürünü arasında var olan güçlü bir yapısal ilişki gösterir. Örneğin  $Cu_6Sn_5$ ,  $InSb$  ve  $Cu_2Sb$  elektrot malzemeleri potansiyel elektrot malzemesi olarak rapor edilmiştir. Bu malzemeler yüksek hacimsel enerji yoğunluğuna sahip olsalar da gravimetrik enerji yoğunlukları nispeten düşüktür [30].

Silisyum yüksek teorik kapasiteye sahip olduğundan grafitte alternatif olarak geniş olarak araştırılmaktadır. Cho ve çalışma arkadaşları [31], 3D poroz Si partikülleri termal tavlama ve yaş dağlama prosesi ile sentezlemiştir. Onlar ~40 nm boşluk duvarı kalınlığındaki poroz silisyum partiküllerinin pulverizasyon olmadan yüksek gerilmeleri karşıladığını bulmuşlar ve çok iyi elektrokimyasal performans (100 çevrimden sonra 0,2 C ve 1 C hızında sırasıyla % 99 ve % 90 kapasite korunumu) sergilediğini rapor etmiştir. Si partikülleri içindeki boşluklar lityumun içeri girme ve çıkması sırasında oluşan hacim genişlemesini engellemek için ‘tampon tabakası’ olarak etki etmiştir.

Cui ve grubu altın katalizeli buhar-sıvı-katı (VLS) prosesi ile paslanmaz çelik bir akım toplayıcı üzerinde büyütülmüş silisyum nano tellerin gelişmiş performanslarını rapor etmiştir. Bu konsept bir çok avantaja sahiptir. İlk olarak küçük nano teller hacim genişlemesini en iyi şekilde karşılamaya izin verir. İkincisi her Si nano tel direkt olarak akım toplayıcı üzerinde biriktirilir ve bu Si nano teller kapasiteye katkıda bulunur ve bağlayıcı ve iletken bir ilaveye ihtiyaç duyulmaz. Üçüncü olarak tek boyutlu Si nano teller verimli yük geçişi sağlar. Bu eşsiz özelliklerden dolayı akım toplayıcı üzerine biriktirilen Si nano teller üstün elektrokimyasal özellikler sergiler [32].

Lityum alaşımlarına ek olarak dönüşüm reaksiyonları lityum depolama yeteneği olan nanokompozit elektrot üretimi için kullanılır. Bu proste bir MX (M: 3d geçiş metali ve X: O, F, N veya S) bileşiği Li tarafından M metaline indirgenir ve bileşik aşağıdaki gibidir.



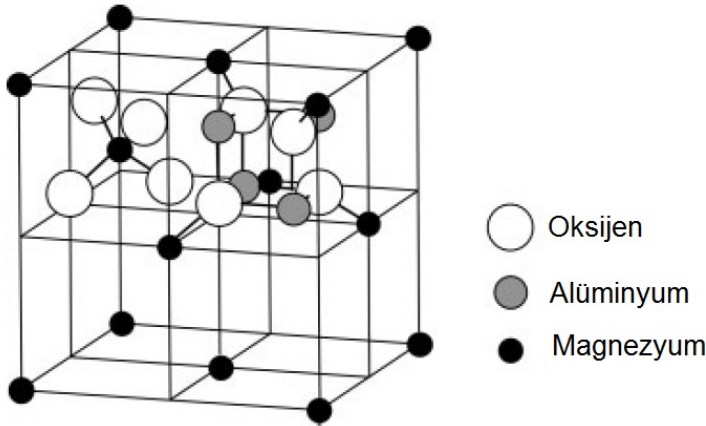
Bu dönüşüm reaksiyonu her bir molekülün iki lityum iyonundan daha fazlasını depolamasına izin verebilir bu da yüksek kapasite ve iyi tersinirlik sağlar [30]. Örneğin Poizot ve çalışma arkadaşları nano boyutlu ikili geçiş metal oksitlerinin (CoO, NiO, CuO ve FeO gibi) 700 mAhg<sup>-1</sup> elektrokimyasal kapasite değeri ve 100 çevrimde %100 kapasite korunumu sergilediklerini rapor etmiştir. LiO<sub>2</sub>'nin artmış elektrokimyasal reaktivitesi üniform olarak dağılmış nano boyutlu (~5 nm) geçiş metal fazı ve lityum oksitlerine atfedilebilir. Üstün geri dönüşümlü elektrokimyasal özellikler çok kısa difüzyon mesafesi ve büyük temas alanları ile açıklanabilir. Nano yapılı geçiş metal oksitleri mükemmel elektrokimyasal performans sergilerken Li-iyon pillerdeki pratik uygulamaları yüksek üretim maliyetleri, nispeten kötü hız kabiliyetleri (veya güç yoğunluğu) ve düşük hacimsel yoğunlukları tarafından engellenir [33].

### 3.2. Katot Malzemeleri

Günümüzde Li-iyon pillerde çoğunlukla tabakalı yapıya sahip LiCoO<sub>2</sub> ve grafit kullanılır. LiCoO<sub>2</sub> ve grafit muhtemel alternatif malzemeler son yirmi yıldır bir çok araştırma grubu tarafından çalışılmaktadır. Fakat LiCoO<sub>2</sub> ve grafit yüksek enerji yoğunluğundan dolayı lityum iyon pillerde kullanılmaya devam etmektedir. Şuan ki lityum iyon pilleri 550Whdm<sup>-3</sup> hacimsel enerji yoğunluğuna sahiptir. Grafit 350 mAhg<sup>-1</sup> kapasite değeri ile lityuma karşı en düşük çalışma voltajı değeri ve LiCoO<sub>2</sub> 140 mAhg<sup>-1</sup> kapasite değeri ve 4 V civarı çalışma voltajı gösterdiği için LiCoO<sub>2</sub> ve grafit yerine başka malzeme kullanımı enerji yoğunluğu açısından zordur. Son zamanlarda pillerin muhtemel uygulamaları yüksek enerji yoğunluğundan yüksek güç yoğunluğuna ve uzun ömür ve çevresel konulara doğru çeşitlenmiştir.

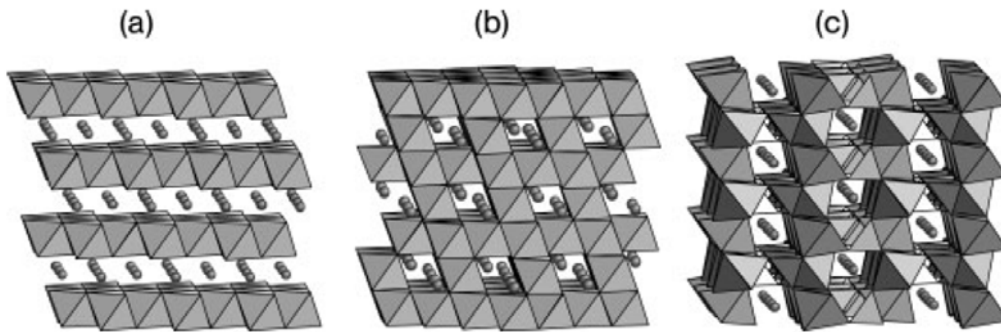
Lityum eklenme malzemelerinin yapısı spinel-iskelet yapısındadır. Değerli taş olarak bilinen mineral spinel MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>'ten oluşmaktadır. Spinelin kristal yapısı MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Şekil 3.5'te gösterilmiştir. Şekil Mg<sup>+2</sup> ve Al<sup>+3</sup> iyonlarının etrafındaki tetrahedral ve oktahedral koordinasyonlara dikkat çekmektedir. Spinel sıkı paket kübik oksijen yapıya sahiptir ve Mg<sup>+2</sup> iyonları tetrahedral boşlukların sekizde birini ve Al<sup>+3</sup>

iyonları oktahedral boşlukların yarımında birini doldurmaktadır. Spinel yapısını tanımlamak için genellikle  $AB_2O_4$  ifadesi kullanılır. A iyonu iki değerlikli (veya tek değerlikli) halinde bir birim tetrahedron oluşturmak için dört oksijen iyonu tarafından sarılmıştır. B iyonu ise üç değerlikli (ve/veya dört değerlikli) halinde bir birim oktahedran oluşturmak için altı oksijen iyonu tarafından sarılmıştır.



Şekil 3.5. Spinelin  $MgAl_2O_4$  kristal yapısının şematik gösterimi

Şekil 3.6 tabakalı (a), spinel (b) ve olivin (c) yapılarının polihedral gösterimini vermektedir. Geçiş metal iyonları hareketsiz veya oktahedral boşluklara sabitlenmiş iken lityum iyonları hareketli olarak kabul edilir ve bu yüzden lityum iyonları oktahedral bağlantıların iskeletinde küreler olarak gösterilmiştir.  $FeO_6$ -oktahedra ve  $PO_4$ -tetrahedra bağlantıları olivin yapısının ( $LiFePO_4$ ) çiziminde kullanılır.  $\alpha$ - $NaFeO_2$  tip tabakalı ve spinel yapılar sıkı paket kübik oksijen yapısına sahip iken olivin yapısı hegzagonal sıkı paket oksijen yapısındadır [21].



Şekil 3.6. (a)  $\alpha$ - $NaFeO_2$  tipi tabakalı, (b) spinel ve (c) olivinin kristal yapıları

### 3.3. Elektrolitler

Şarj olabilen lityum piller için kullanılan veya geliştirilmekte olan iki grup elektrolit vardır. İlk grup aprotik organik çözeltiler (genellikle solvent karışımlar) içinde çözülmüş lityum tuzlarının sıvı çözeltileridir. İkinci grup ise polimer elektrolit olarak bilinen yüksek molekül ağırlığındaki makro moleküllerde (polietilenoksit–PEO gibi) lityum tuzlarının çözünmesi ile veya jel bir sistemde birleşmesi ile oluşan elektrolitlerdir.

Lityum pillerde kullanılan en yaygın elektrolitler aprotik organik çözeltilerdeki lityum tuzlarıdır ve elektrolit seçiminde ki ana parametreler şu şekildedir;

- Çözücüler:
  - Negatif ve pozitif elektrota karşı kararlılık
  - Lityum tuzları için yüksek çözücülük
  - Güvenli ve zehirsiz olması
- Lityum tuz:
  - Lityum iyonları için yüksek iyonik mobilitesi
  - Termal, kimyasal ve elektrokimyasal kararlılık
  - Çevreye uyumluluk

Çözücülere klasik bir örnek propilen karbonattır (PC) ve esas olarak kendi tuz çözeltisinin iletkenliğine göre seçilmiştir. Ancak PC esaslı çözeltiler lityum elektrotunun kötü çevrim özellikleri sergilemesine ve kontrol edilemeyen bir pasivasyon olayına neden olmuştur. Bundan dolayı çözücü karışımları geliştirilmiştir. Yüksek dielektrik özellikteki çözücüler (etilen karbonat–EC gibi) lityum elektrot üzerindeki pasivasyon tabakasının korumak için alkali karbonat (dimetil karbonat–DMC gibi) ve/veya yeterli iletkenlik sağlamak için düşük viskoziteli çözücüler ile (1,2-dimetoksi etan–DME veya metil format–MF gibi) kombin edilmiştir. Lityum iyon pillerde kullanım için en popüler elektrolitler EC-PC veya EC-DMC çözücü karışımları içindeki  $\text{LiPF}_6$  ve  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  'dır. Tuzların da termal ve elektrokimyasal kararlılık, zehirlilik ve maliyet açısından seçimi önemlidir [34].

## BÖLÜM 4. KOMPOZİT ANOTLAR

Pb-asit pilleri, Ni-Cd pilleri, Ni-MH pilleri ve Li-iyon piller en yaygın kullanılan dört ana elektrokimyasal enerji depolama sistemleridir. Bu ikincil (şarj olabilen) piller arasında Li-iyon piller en yüksek gravimetrik ve hacimsel enerji yoğunluğuna sahip olanlarıdır. Gelecekte daha çok önem verileceği öngörülen olan Li-iyon pillerin enerji yoğunluğu  $180 \text{ Whkg}^{-1}$  ( $400 \text{ WhL}^{-1}$ ) kadar yüksek değerlerdedir. Ayrıca Li-iyon pillerin çevresel uyumluluk özelliği diğer bir önemli niteliğidir. İlk olarak 1991 yılında Sony firması tarafından ticarileştirilmiş Li-iyon pilleri birçok alanda kullanılmaktadır ve o yıllardan beri birçok araştırma grubu tarafından yoğun olarak çalışılmakta ve geliştirilmektedir [35].

Grafit, düşük çalışma potansiyeli, uzun çevrim ömrü ve düşük maliyetinden dolayı Li-iyon pillerde ticari olarak kullanılan en yaygın elektrot malzemesidir. Fakat şu anki grafit anotlar düşük depolama kapasiteleri ( $\text{LiC}_6$ ,  $372 \text{ mAhg}^{-1}$ ) ve sınırlı hız performanslarından dolayı günümüz uygulamaları için gerekli enerji ve güç yoğunluğu taleplerini karşılayamamaktadır. Ayrıca grafit anotların  $\text{Li}^+/\text{Li}$ 'a karşı çalışma potansiyeli lityum kaplanma voltajına yakındır ( $\sim 100 \text{ mV}$ ) bu yüzden istenmeyen metalik lityum kaplanması engellenemeyecek şekilde oluşur. Bu da grafit yüzeyindeki katı elektrolit ara yüzeyini (SEI) tahrip ederek çevrim verimliliğini düşürür ve güvenlik problemleri ortaya çıkartır. Bundan dolayı grafitte alternatif elektrot malzemesi ile ilgili çalışmalar yıllardır devam etmektedir [36].

Alüminyum ( $993 \text{ mAhg}^{-1} \text{ LiAl}$  ve  $2234 \text{ mAhg}^{-1} \text{ Al}_4\text{Li}_9$ ), kalay ( $994 \text{ mAhg}^{-1} \text{ Li}_{22}\text{Sn}_5$ ), antimon ( $536 \text{ mAhg}^{-1} \text{ Li}_3\text{Sb}$ ) ve silisyum ( $4200 \text{ mAhg}^{-1} \text{ Li}_{4.4}\text{Si}$ ) metalleri kapasiteleri grafitte göre kat kat daha fazla ve lityum ile yer değiştirme reaksiyonları yapabilen alternatif elektrot malzemeleridir. Bu malzemeler lityumu grafitin yaptığı gibi interkalasyon mekanizması ile depolamazlar. Bunun yerine, lityum ile alaşım oluşturabilme yeteneğine sahip oldukları için bu metaller lityum iyonu depolama

malzemeleridir. Bu malzemeler alaşım oluşturarak grafitin yapabildiğinden daha fazla lityum depolama kabiliyetine sahiptirler. Grafitteki altı karbon atomu bir lityum iyonunu içine alabilirken, bir alüminyum veya kalay atomu 2-4 lityum atomu ile alaşım oluşturabilir. Bu da daha yüksek depolama kapasitesine fakat aynı zamanda da anotta hacim genişmesine sebep olur. Pil deşarj olduğunda ve lityum katoda geri döndüğünde metal alaşımı orijinal metal haline geri döner ve bu süreçte malzeme orijinal boyutuna döner. Hacimdeki bu değişimler, şarj/deşarj sırasında olan genişleme ve büzölmeler elektrotun pulverizasyonuna neden olmaktadır. Bundan dolayıdır ki alaşımlar ve metaller sıklıkla bir karbon esaslı matriks içine disperse edilerek kullanılırlar [30]. Karbon sadece elektronik olarak iletken değildir, aynı zamanda kapasiteye de katkıda bulunur. Özellikle de karbon nano tüp içeren elektrotlar son yıllarda yoğun ilgi görmektedir. Karbon nano tüplerin hem mekanik hem de taşıma özelliklerinin yanı sıra geniş yüzey alanına sahip olması onu çekici kılar. Karbon nano tüpler üstün mekanik özelliklerinden dolayı takviye edildikleri malzemeye sarj/deşarj sırasında oluşan gerilmeyi karşılayacak özellik de katarlar.

#### 4.1. Kalay Esaslı Kompozit Anotlar

Kalay (Sn) lityum iyon pillerde anot malzemesi olarak grafitte göre birçok avantaja sahiptir. Kalay aşağıdaki (4.1) ve (4.2) reaksiyonlarında gösterildiği üzere  $Li_{4,4}Sn$  alaşımının oluşumu ile ilgili olarak  $994 \text{ mAhg}^{-1}$  teorik şarj kapasitesine sahiptir. Ayrıca grafitte göre daha yüksek çalışma voltajına sahiptir ve bu da hızlı çevrimler esnasında daha güvenli çalışma sunar.



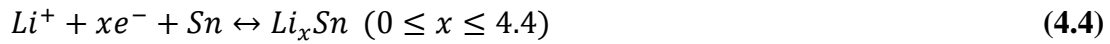
Lityum iyonlarının kalay içindeki difüzyon katsayısı  $5,9 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 'dir ve bu değer hızlı şarj/deşarj çevrimlerine izin verir [20].

Aslında Li-Sn ikili faz diyagramı oda sıcaklığında sekiz kristalin fazın olduğunu göstermektedir: Sn,  $Li_2Sn_5$ , LiSn,  $Li_7Sn_3$ ,  $Li_5Sn_2$ ,  $Li_{13}Sn_5$ ,  $Li_7Sn_2$  ve  $Li_{22}Sn_5$ .



$\text{Li}_y\text{Sn}$  fazları için lityum reaksiyon potansiyelleri kulombik titrasyon eğrileri ile belirlenir: 0,66 V ( $y=0,4-0,7$  Sn– $\text{Li}_2\text{Sn}_5$ ), 0,53 V ( $y=0,7-2,33$  LiSn– $\text{Li}_7\text{Sn}_3$ ), 0,485 V ( $y=2,33-2,6$   $\text{Li}_5\text{Sn}_2$ – $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ ), 0,42 V ( $y=2,6-3,5$   $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ – $\text{Li}_7\text{Sn}_2$ ) ve 0,38 V ( $y=3,5-4,4$   $\text{Li}_7\text{Sn}_2$ – $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ ). Lityum alaşımları rejimi esnasındaki baskın fazlar Sn (0,66 V),  $\text{Li}_2\text{Sn}_5$  (0,55 V) ve LiSn (0,41V) dir. Sn esaslı alaşımlarda final lityumlanmış ürün  $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$  alaşımıdır [37].

Kalay oksitler ( $\text{SnO}_2$ ) de  $1491 \text{ mAhg}^{-1}$  teorik kapasitesi, iyi çevrim yeteneği ve yüksek kulombik verimliliği ile anot malzemesi olarak ilgi çekicidir.  $\text{SnO}_2$  nin lityum ile reaksiyon mekanizması iki adımda gerçekleşir [38];



İlk çevrimde,  $\text{SnO}_2$  geri dönüşümsüz olarak Sn metal formuna ve lityum okside ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) indirgenir. Yeni oluşmuş metalik Sn ile lityum iyonunun daha sonraki reaksiyonu  $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$  bileşimindeki Li–Sn alaşımının oluşumuna yol açar. Lityumun depolanması alaşımlama ile olan malzemelerde şarj/deşarj sırasında meydana gelen hacimsel değişiklikler Sn ve  $\text{SnO}_2$  elektrotlarında da meydana gelir. Bu hacimsel genişleme ve büzülme elektrodun pulverizasyonuna sebep olarak pilin çevrim özelliklerini etkiler. Bu hacimsel değişikliği engellemenin Sn esaslı alaşımlar oluşturma ve Sn esaslı kompozitler üretme olmak üzere iki ana yolu vardır [39].

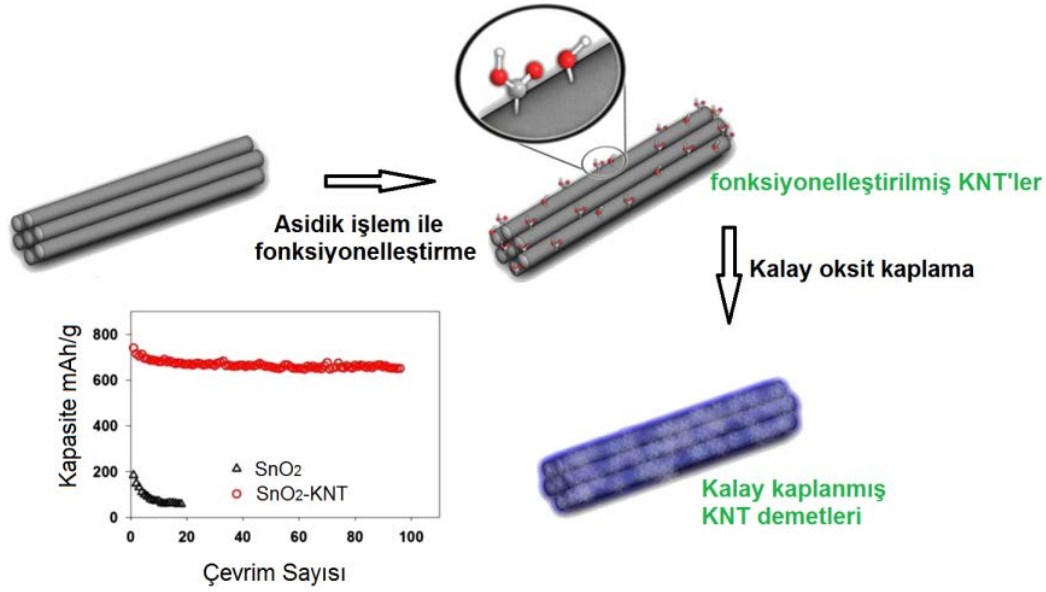
Kalay esaslı alaşımların kullanımı saf kalayda meydana gelen hacimsel değişimi azaltmak için önerilen çözümlerden biridir. Aktif veya inaktif metallerin nispeten yumuşak bir tampon aracı (buffer agent) olarak kullanılması kalaydaki hacim değişimini rahatlatır. Birçok inaktif metal kalay esaslı malzemelerin çevrim özelliklerini iyileştirmek için kullanılmaktadır. Literatürde Sn–Fe, Sn–Ni, Sn–Co ve Sn–Cu alaşımlarının pilin elektrokimyasal özelliklerini geliştirdiğine dair çalışmalar çokça yer almaktadır [40–44].

Kalay esaslı elektrot malzemelerdeki hacim genleşmesi problemine yönelik diğer bir çözüm ise karbon esaslı malzemeler ile kompozit üretimidir. Burada da karbon sadece elektronik olarak iletken değildir aynı zamanda da kapasiteye de katkıda bulunur. Nano yapıları ve karbon içeren kompozitler saf haldeki anotlara veya sadece karbon içeren anotlara göre daha iyi elektrokimyasal özellikler gösterir. Karbon takviyeli kalay esaslı anotların üretiminde karbonun farklı formları kullanılmaktadır. Grafit, karbon mikro tüp, karbon nano fiber, karbon nano partikül, karbon nano tüp ve grafen kalay esaslı anotların hacimsel genleşmesini önlemek için kullanılan karbon malzemeleridir [36, 45–49].

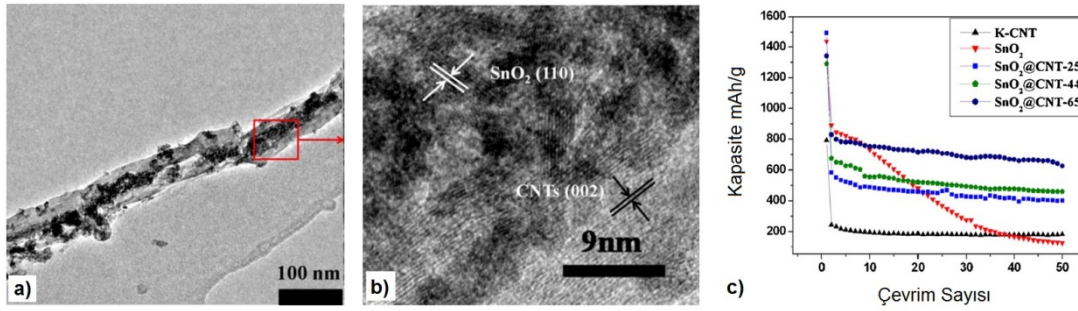
Karbon esaslı malzemeler arasında üstün mekanik ve iletkenlik özelliklerine sahip karbon nano tüpler büyük yüzey alanları ve lityum ile etkileşime uygun yapıları ile son yıllarda ilgi çekicidir. Literatürde karbon nano tüp içeren kalay esaslı elektrot malzemeleri kimyasal çözelti yöntemi, difüzyon metodu, kimyasal buhar biriktirme, hidrotermal/solvotermal metot, süper kritik akış yöntemi, elektrolitik kaplama ve fiziksel buhar biriktirme yöntemleri (termal buharlaştırma veya sıçratma teknikleri) ile üretilmiştir [50–55].

Ahn ve çalışma grubu SnO<sub>2</sub>-KNT kompoziti elektrotları ısı işlem gerektirmeyen basit bir metotla üretmiş ve Li-iyon pilinde anot olarak test etmiştir. Karboksilik asit grupları ile fonksiyonelleştirilmiş karbon nano tüpleri SnCl<sub>4</sub> çözeltisine katarak SnO<sub>2</sub>-KNT kompozit tozları elde etmişlerdir. Şekil 4.1.'de gösterildiği gibi 650mAhg<sup>-1</sup> kapasite değeri ve %85 kapasite korunumu gözlemlemişlerdir [56].

Zang ve çalışma arkadaşları da karbon nano tüpleri SnO<sub>2</sub> ile doldurarak çekirdek-kabuk (core-shell) yapısı oluşturmuşlardır. Öncelikle karbon nano tüpleri KOH ile aktive ederek uçların açılması ve duvarlarda hataların oluşturulması sağlanmıştır. Ardından ıslak kimyasal metot ile SnCl<sub>2</sub> çözeltisi ile farklı SnO<sub>2</sub> oranlarına sahip SnO<sub>2</sub>/KNT kompozit elektrotlar üretmişlerdir. Şekil 4.2a. ve Şekil 4.2b. kompozitlere ait TEM görüntülerini sunmaktadır. Özellikle % 65 SnO<sub>2</sub> içeren kompozit elektrot mükemmel çevrim özellikleri göstermiştir. Şekil. 4.2c'de 50 çevrimden sonra 627 mAhg<sup>-1</sup> değerinde kapasite göstermiştir [57].

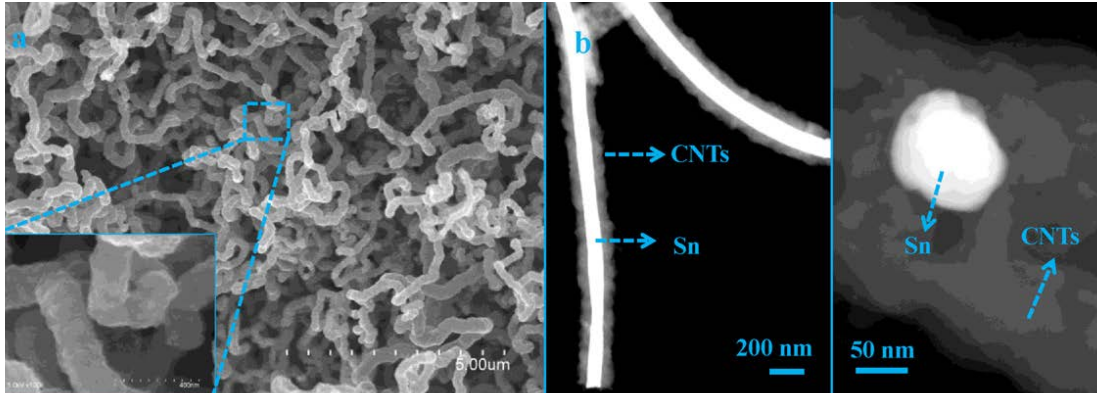


Şekil 4.1. SnO<sub>2</sub>-KNT kompozitinin üretim şeması ve kapasite grafiği [56]



Şekil 4.2. a) ve b) SnO<sub>2</sub>/KNT çekirdek-kabuk yapısındaki kompozite ait TEM görüntüleri c) farklı oranlarda SnO<sub>2</sub> içeren kompozitlerin, KNT'nin ve SnO<sub>2</sub> nin kapasite grafiği [57]

Li ve çalışma arkadaşları amorf karbon nano tüplü nano-kalay esaslı alaşım kompozitlerini kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile üretmiştir (Şekil 4.3). Çalışmalarında üç önemli stratejiyi bir araya getirerek pil performansını arttırmayı hedeflediklerini rapor etmişlerdir. Yani nano boyutlu kalay, kalay esaslı alaşım ( $M_xSn$  alaşımı  $M=Fe, Ni, Cr$ ) ve kalay matriksli kompozit özelliklerini birleştirmişlerdir. Amorf karbon nano tüplü nano boyutu kalay esaslı alaşım olan hibrit anot üstün elektrokimyasal performans sergilemiştir. 300'ü aşan çevrimlerde bile  $489 \text{ mAhg}^{-1}$  kadar kapasite değerleri elde etmişlerdir [58].



Şekil 4.3. Amorf karbon nano tüplü nano kalay alaşımlı kompozitlerin a) SEM görüntüsü ve b) ve c) HAADF-STEM görüntüsü [58]

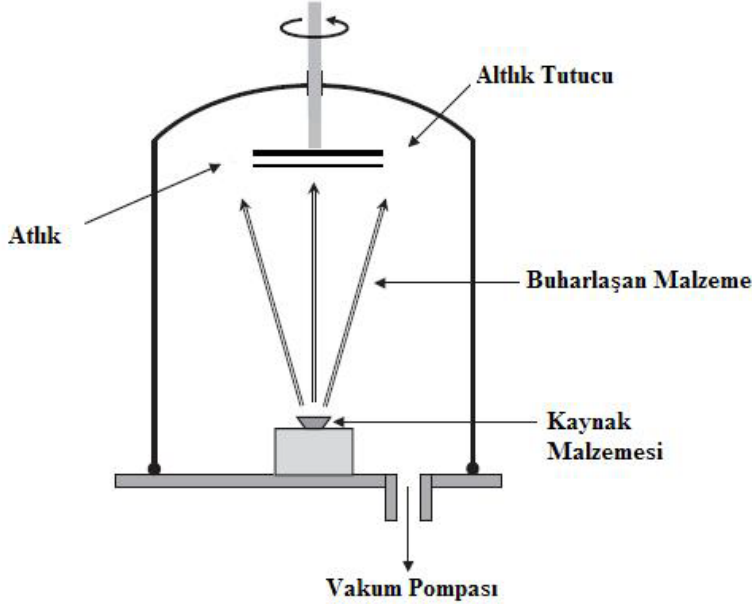
#### 4.1.1. Termal Buharlaştırma

Fiziksel buhar biriktirme buharlaştırma, sıçratma veya bunlar gibi kimyasal olmayan bir yöntemle kaynak gaz üreten vakum biriktirme metotlarını ifade eder. Bu metotlar kinetik enerjiyi bir katı veya sıvıdaki atomlara onların bağ enerjilerinin üstesinden gelebilecek seviyede transfer eder. Buharlaştırma kaynak atomların buharlaşana kadar ısıtılmasını ifade eder. Sıçratma fiziksel çarpışmaların bir hedef malzemedeki atomlara kinetik enerji aktarımı sağladığı bir prosestir. Lazer eritme (laser-ablation) gibi birçok ilgili yöntem vardır. Lazer eritme geleneksel buharlaştırma yöntemine benzerdir fakat enerji bir fırındaki bütün malzemenin ısıtılmasından ziyade bir lazer ışını ile yüzeye lokal olarak enerji sağlanır. Ayrıca katodik ark biriktirme de hedefin daha genel bombardımanını ifade eden sıçratmaya nazaran hedefin daha küçük bir bölgesini bombardımana tabi tutmak için daha sınırlı ve daha yüksek yoğunlukta akkor boşalım (glow discharge) kullanan sıçratma esaslı bir prosestir.

Buharlaştırma, orta seviyede bir vakumda bir telin basit bir dirençle ısıtılmasından çok yüksek vakum ortamında ( $10^{-9}$  Pa'dan daha düşük) üretilmiş moleküler ışınların kontrol ettiği molekül ışınli biriktirmeye (molecular beam epitaxy, MBE) kadar geniş bir çeşitlilikteki teknikleri içerir.

Tüm buharlaştırma sistemleri vakum haznesine bağlı pompalar, buharlaştırma kaynakları ve bunların elektronik kontrol ünitelerinden oluşmaktadır. Ayrıca bu sistemlerin birçoğu kaynaktan çıkan atomların akışını gösteren kontrol üniteleri ve

altlık ve/veya kaynağın buharlaştırılmasında ortam stabilizasyonunun sağlanması sırasında kapatan kapakları da içerir. Şekilde basit buharlaştırma sistemi ve moleküler ışın biriktirme sistemleri şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.4. Termal buharlaştırma sisteminin kesitten görünümü

Basit buharlaştırma sistemi ile moleküler ışın biriktirme sistemi arasındaki temel farklardan biri elde edilen yüksek vakumdur. Vakum seviyesi buharlaşma kaynağından çıkan atomların saçılmasını ve biriken filmin kirlilik oranını etkiler. Tipik olarak geleneksel bir buharlaştırma sistemi  $10^{-3}$  Pa ( $10^{-8}$  atm) ile  $10^{-6}$  Pa vakum seviyelerinde yüksek vakum sistemi adı altında çalışır. Bu basınç aralığı altlık ile kaynak arasında gaz saçılmasını engellemek için yeterlidir ve elde edilmesi nispeten kolay ve ekonomiktir. Ayrıca adsorblanmış suyun ve diğer kirliliklerin uzaklaştırılmasını sağlayan temel vakumdan sonra yoğun temizleme çabası da gerektirmez [59].

Termal buharlaştırma esnasında altlık ısıtılabilir ve/veya istenilen potansiyelde DC/RF kaynağı ile bias uygulanabilir. Buharlaştırma  $10^{-5}$ - $10^{-7}$  torr vakumda gerçekleştirilir. Bu basınç aralığında atomların ortalama serbest yolu (MFP) ( $5 \times 10^2$ – $10^7$  cm) kaynak-altlık mesafesi ile karşılaştırıldığında çok büyüktür. Bu nedenle buharlaşan atomlar düz bir hat boyunca çarpışma olmadan altlık üzerine yoğunlaşır. Bazı durumlarda argon gibi uygun bir gaz 5–200 mtorr basınçta ortama verilerek ortalama serbest yol azaltılabilir. Böylece kaynaktan altlığa geçişte çok yönlü

çarpışmalar meydana gelerek üniform kalınlığa sahip kaplamalar elde edilir. Bu teknik gaz sıçratma veya basınç kaplama olarak isimlendirilir [60, 61].

Literatürde çok fazla çalışmanın olmadığı termal buharlaştırma ile üretilen kalay esaslı oksit filmler birçok 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 SnO<sub>2</sub> 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, SnO<sub>2</sub> ve SnO<sub>2-χ</sub> formdaki oksitlerini üretmek mümkündür [62–67].

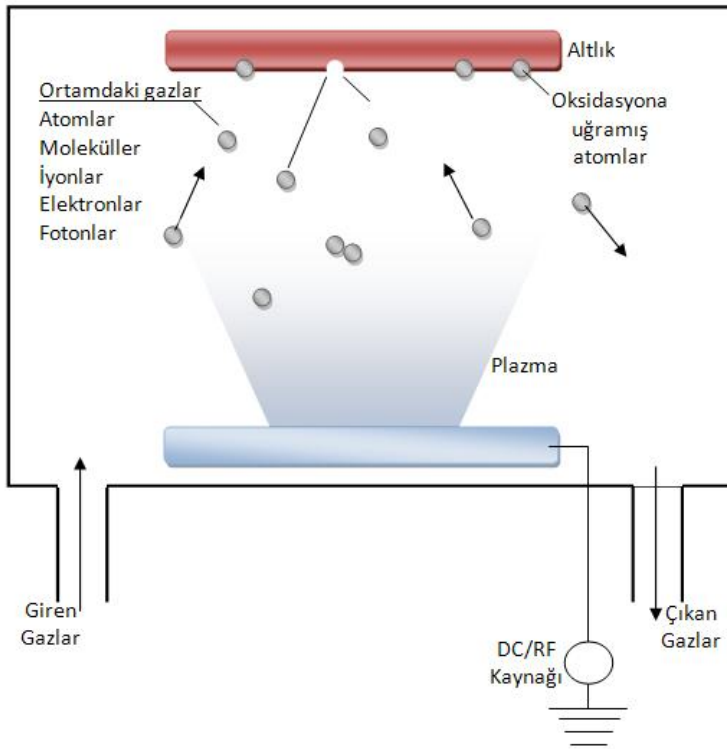
Hieu ve çalışma arkadaşlarının yaptığı çalışmada saf metalik kalay tozları, tüp fırında oksijen atmosferinde termal olarak buharlaştırılmış ve nano kristalin SnO<sub>2</sub> ince filmler elde edilmiştir [68]. Lee ve çalışma arkadaşları ile Im ve çalışma arkadaşlarının yaptığı SnO<sub>2</sub> ince filmlerinin üretiminde de benzer olarak saf metalik kalaydan oksijen ve azot atmosferinde yapılan termal buharlaştırma yöntemi kullanılmıştır [63, 69]. Termal buharlaştırma yöntemi ile öncelikle saf kalay filmi üretilerek ve ardından bu filmlerin termal olarak oksidasyonu ile de SnO<sub>2</sub> filmlerin üretimi de mümkündür. Literatürde tüp fırında metalik kalaydan buharlaştırılarak farklı altlık üzerine biriktirilen filmler daha sonra farklı sıcaklık ve sürelerde oksijen veya hava atmosferinde termal olarak oksitlenerek SnO<sub>2</sub> üretiminin yapıldığı çalışmalar mevcuttur [70, 71]. Termal buharlaştırma yöntemi ile dop edilmiş kalayoksit filmlerin üretimi de mümkündür. Örneğin Vaishnav ve arkadaşları indiyum dop edilmiş kalayoksit filmleri buharlaştırma yöntemi ile biriktirmiş ve kaynak malzemesi olarak In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+%17SnO<sub>2</sub> kullanmıştır [72]. Aynı şekilde Amaral ve çalışma arkadaşları da indiyum kalay oksit filmleri In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sn alaşımından termal buharlaştırma yöntemi ile indiyum kalay oksit filmler üretmiştir [73].

#### 4.1.2. Plazma Oksidasyon

Termal, anodik ve plazma oksidasyon olmak üzere malzemelere uygulanan üç temel oksidasyon metodu vardır. Malzemelerin oksidasyonunun korozyon, sürtünme, aşınma, kataliz ve elektronik özellikleri üzerine önemli etkileri vardır. Çok bileşenli oksit filmleri modern elektronikte önemli rol oynamaktadır ve bu filmlerin ilgili malzemelerin oksidasyonu ile üretilmesi süreci kolaylaştırmaktadır.

Alaşım ve metallerin oksidasyonunda intrinsik ve ekstrinsik elektrik alanının etkisi prosesi kontrol eden mekanizmanın veya prosesin kontrolünün keşfi endişe vericidir. Termal oksidasyon, sıcaklık, oksijen aktiviteleri ve malzemenin bileşimi tarafından kontrol edilen intrinsik elektrik alanı etkisinin bir örneğidir. Elektrokimyasal oksidasyon uygulanan gerilim ile ekstrinsik alan kontrolünün bir örneğidir. Aslında ekstrinsik alan uygulaması oksidasyondan korumak amaçlı korozyon kontrolünde yaygın olarak kullanılır. Ancak elektrokimyasal oksidasyon bir çözelti içinde elektrolit ile uygulanır. Plazma oksidasyon ise atomik örneklerin ve oksijen iyonlarının varlığında geliştirilmiş intrinsik alan ile veya iletken gaz plazması ile metal altlık arasındaki ekstrinsik alan ile kontrol edilir. Ancak, plazma ortamı elektrokimyasal oksidasyonda olduğu gibi elektrolit komplikasyonlarını önlemek, ve intrinsik ve ekstrinsik alanların etkisini keşfetmek için değerli bir araç sağlayabilir [74]. Şekil 4.5. Bir plazma oksidasyon sisteminin şematik resmini göstermektedir.

Plazma, yeterli miktardaki gücün oluşturduğu elektromanyetik alan ile iyonize edilmiş gazdan üretilir ve kontrol edilebilir. Gaz plazmasının kullanışlı bir formu, basıncı 0,1-10 torr arasında tutulan bir reaksiyon odasına gazın verilmesiyle ve ardında radyo frekansı (RF) enerjisi uygulanması ile üretilir. İyonize olmuş gaz parçacıkları malzemenin yüzeyine etki eder. Plazmanın fiziksel ve kimyasal özellikleri gazların kimyası, akış hızı, dağılımı, sıcaklığı ve basıncına bağlıdır [75].



Şekil 4.5. Plazma oksidasyon sistemi

## 4.2. Silisyum Esaslı Kompozit Anotlar

Silisyum (Si) Li-iyon pillerde anot malzemesi olarak en ilgi çeken malzemelerden biridir.  $Li_{22}Si_5$  oluşumundan dolayı  $4200 \text{ mAhg}^{-1}$  teorik kapasiteye sahiptir (Eşitlik 4.5)

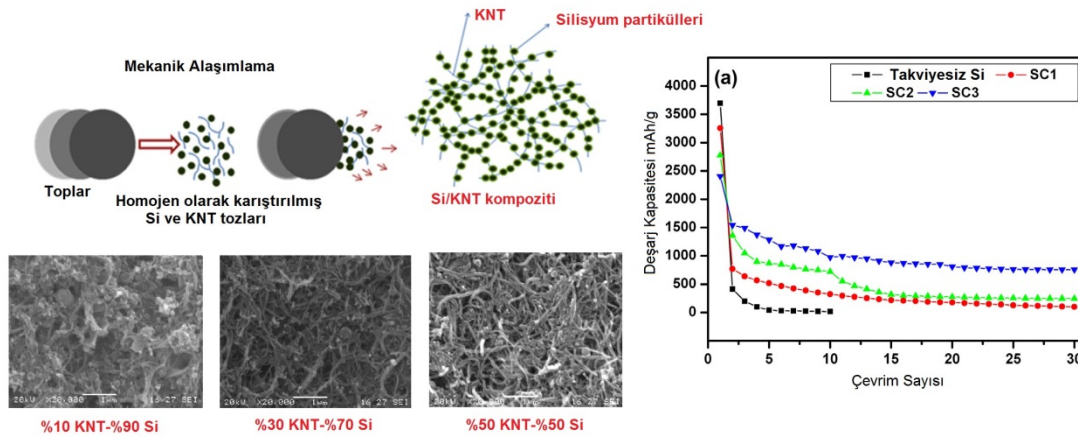


Ancak Si anotların ticarileştirilmesi için pek çok zorluk vardır. İlki, silisyumda lityum iyonlarının çok düşük difüzyon katsayısı bu anotların yüksek hızlardaki uygulamalarını kısıtlar. Diğer yandan, çok ince Si filmleri anotların kütle ölçeklenebilirliğini sınırlandırır. İkincisi, silisyumun lityum ile olan reaksiyonunda ki çok büyük hacim değişikliğidir. Bu hacim değişikliği anodun altlıktan ayrılmasına ve pulverizasyonuna neden olur. Üçüncüsü, Si anotlar düşük iletkenliklerinden dolayı kötü elektron transferi özelliklerine sahiptir. Son olarak da amorf silisyumun çevrim yeteneği çalışma voltajı ile sınırlanmıştır. 30 mV'un altında deşarj esnasında yeni bir  $Li_{15}Si_4$  kristal faz oluşur ve bu da 2,5  $\mu\text{m}$  kritik kalınlığın altındaki ince filmlerde kapasite korunumunu kötüleştirir. Bu kadar sınırlamaya rağmen çok yüksek



kapasiteli silisyum anotlar ile ilgili çalışmalar bu zorlukları aşmak için devam etmektedir [20].

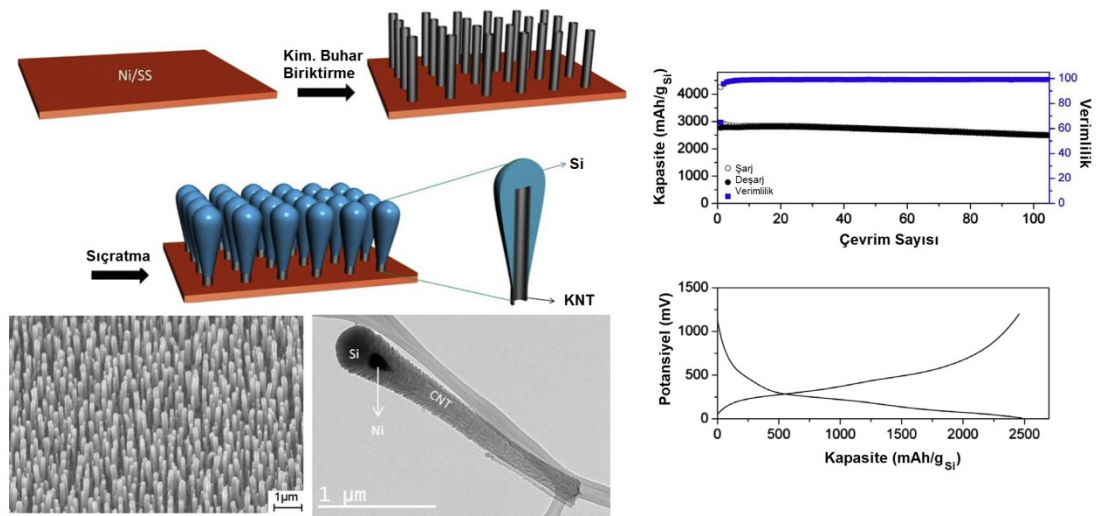
Silisyum anotların nano yapıları üretilmesi bu sorunların üstesinden gelmeye yardımcı olur. Nano yapıları malzemelerde kısa difüzyon mesafesi yüksek şarj/deşarj hızlarında bile lityum ile reaksiyonun neredeyse tamamlanmasına izin verir [20]. Silisyumun hacim genişlemesini önlemek için diğeri bir yöntem ise karbon esaslı malzemeler ile kompozit üretmektir. Çetinkaya ve çalışmaları arkadaşları Si tozları ile çok duvarlı karbon nano tüpleri mekanik alaşımlama ile Si-KNT kompoziti haline getirip anot malzemesi üretmiştir. Üç farklı oranda Si ve KNT'yi karıştırarak kompozitler üretmiş grup en iyi çevrim performansını %50 Si-%50 KNT kompozitinden elde etmiştir [76]. Şekil 4.6. çalışmaya ait SEM resimleri ve kapasite-çevrim sayısı grafiğini vermektedir.



Şekil 4.6. Mekanik alaşımlama yöntemi ile üretilmiş %10KNT-%90Si (SC1), %30KNT-% 70 Si (SC2) ve %50KNT-%50Si (SC3) kompozitlerinin şematik üretim resimleri, SEM görüntüleri ve kapasite-çevrim sayısı grafiği [76]

İlginç ve özgün bir çalışma da Fun ve çalışmaları grubu tarafından yapılmış ve KNT-Si çekirdek-kabuk yapısında nano teller üretilmiştir. Nikel kaplanmış paslanmaz çelik altlıklar üzerine dikey olarak yönlenmiş karbon nano tüpler plazma destekli kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile büyütülmüştür. Büyük çaplı ve büyük teller arası mesafeli karbon nano tüplerin gerilimi karşılayacağı ve elektrolit ile erişimi kolaylaştıracağı düşünülmüştür. Bu karbon nano tüplerin üzerine sıçratma yöntemi ile Si gradyan bir kalınlıkta biriktirilmiştir. Çekirdek KNT üzerine kabuk yapısında ki silisyumun uzunluğu boyunca gradyan kalınlığının gerilimi karşılayacağı ve Li

iyonları transferine katkıda bulunacağı rapor edilmiştir. Üretilen elektrottan hazırlanan Li-iyon pilleri 100. çevrimde  $2502 \text{ mAhg}^{-1}$  kapasite değeri ve % 90 kapasite korunumu sergilemiştir. Şekil 4.7.'de verilen potansiyel-kapasite grafiği 100. çevrime aittir ve elektrot hala eğimli şarj/deşarj davranışı göstermektedir. Şekil 4.7. ayrıca elektrotun üretiminin şemasını, SEM ve TEM resimlerini de vermektedir [77].



Şekil 4. 7. KNT-Si çekirdek-kabuk yapısında nano tel elektrotların üretim şeması, SEM ve TEM resimleri ve çevrim özellikleri grafikleri[77]

### 4.3. Serbest Elektrotlar

Son yıllarda ki yuvarlanabilir ekranlar, giyilebilir devreler ve implante edilebilir medikal devreler gibi yumuşak taşınabilir elektronik ekipmanlarda ki gelişmeler ile çok ince ve esnek piller ile ilgili çok güçlü bir pazar talebi oluşmuştur. Aktif radyo frekansı tanıma (RF-ID) etiketleri ve entegre devreli akıllı kartlar da günlük kullanım için esnek veya bükülebilir pillere ihtiyaç duyar. Şekil 4.8. çok ince ve esnek pillerin kullanımı için gerekli uygulamalara örnekleri sunmaktadır. Çok ince ve esnek pillerin üretimi için yumuşak ve dayanıklı ince film elektrotlarda kullanmak üzere aktif malzemelerin gelişimine ihtiyaç vardır [78].

Karbon esaslı malzemeler çok tatminkar esneklik özellikleri gösterir ve bundan dolayı da esnek ve bükülebilir serbest elektrotların üretimi için çok uygundur. Karbon esaslı kağıt şekilli esnek elektrotlar piller ve kapasitörlerde kullanımı için son

yıllarda çok fazla çalışılmaktadır[79, 80]. Serbest ve esnek elektrotlar karbon nano tüpler, karbon nano fiberler veya grafenden üretilmektedir [81, 82].



Şekil 4.8. Çok ince ve esnek pillerin kullanımı için gerekli uygulamalara örnekler a) yuvarlanabilir ekran b) giyilebilir devre (ayakkabı astarı) c) implante edilebilir medikal devreler d) RF-ID etiketi e) entegre devreli akıllı kart

Serbest elektrotlar çözelti, bağlayıcı, elektriksel iletken, ve aktif malzemenin karışımı ile metal bir altlık üzerine kaplanarak üretilen klasik elektrotlara göre çok daha basitleştirilmiştir. Bu serbest ve esnek kağıt şeklindeki elektrotlar karbon nano tüplerin uçlarında ki van der Waals bağları tarafından birbirine rastgele tutunmuş, kendi kendini destekleyen karbon ağlarıdır [83]. Bu serbest ve esnek karbon esaslı elektrotlar üzerine aktif bir malzeme kaplanarak mükemmel çevrim özelliklerine sahip elektrotlar elde edilebilir.

Literatürde Li-iyon piller için  $V_2O_5$  gibi katot malzemesi ve Si, Ge,  $TiO_2$ ,  $SnO_2$  gibi anot malzemeleri karbon nano tüp kağıtlar ile üretilerek esnek ve serbest elektrotlara örnek olarak sunulmuştur. Ayrıca literatürde serbest elektrot üretimine  $TiO_2$ /grafen, karbon nano fiber/karbon nano tüp ve grafen/karbon nano tüp kompozitleri gibi örnekler de bulunmaktadır [84–87].

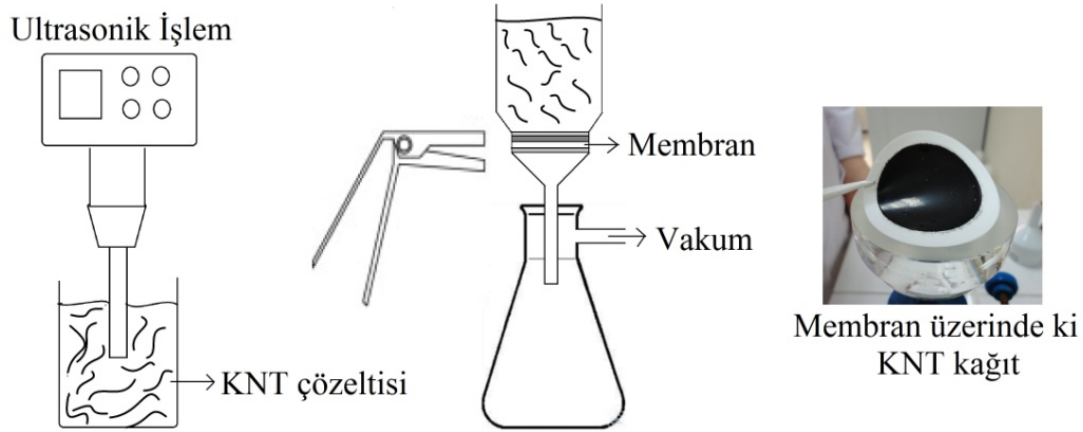
## BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 5.1. Çok Duvarlı Karbon Nanotüp Kağıtların Üretimi

Karbon nano tüp kağıt (KNT) üretiminde Arry Nano Materials and Nanotechnology firmasından temin edilmiş boyu 10  $\mu\text{m}$ 'den büyük, çapı 50 nm, % 95 saflıkta ve amorf karbon oranı % 3'den az olan çok duvarlı karbon nano tüpler (ÇDKNT) kullanılmıştır. KNT'ler, üretim yönteminden kaynaklı empürite, amorf karbon, grafit partikülleri ve katalist metaller (Fe, Co, Ni) içerebilir [88]. Bunu gidermek için saflaştırma işlemi iki adımlı olarak yapılmıştır. İlk adım olarak KNT'ler 350°C'de 1 saat bekletilmiştir. Ardından oda sıcaklığına soğutulan KNT'ler 1 saat süre ile HCl asit içinde ve magnetik karıştırıcıda tutulmuştur. Tozlar daha sonra çift destile edilmiş su ile yıkanmış ve 80 °C'de kurutulmuştur. Saflaştırma işlemi tamamlanan KNT'ler farklı çözeltilerin etkisini incelemek için HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/NH<sub>4</sub>OH (1:1) ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub> (3:1) karışımında 5 saat magnetik karıştırıcıda karıştırılarak kimyasal oksidasyona maruz bırakılmıştır. Ardından çift destile su ile pH değeri 7 olana kadar defalarca yıkanmış ve ardından 80°C'de kurutulmuştur. Asidik işlem ile KNT'lerde grafitik ağların kimyasal reaktivitesini artırmak hedeflenmiştir [89]. Böylelikle tüplerin uçları birbirine daha iyi tutunarak daha mukavemetli kağıtlar elde edilecektir.

KNT kağıtlar, iyi disperse edilmiş KNT çözeltisinin vakum filtrasyon yöntemi ile membran üzerinden süzdürülmesi ile üretilmiştir. İlk olarak, 0,02 M derişiminde CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>OSO<sub>3</sub>Na bileşimine sahip, anyonik bir yüzey aktif madde olan sodyum dodesil sülfat (NaDS veya SDS) çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözelti içine 1mg/ml oranında asidik işlem görmüş KNT ilave edilerek Hielscher marka ultrasonik parçalıyıcıda 1 saat tutulmuştur. Bu çözelti Millipore marka 0,22  $\mu\text{m}$  por büyüklüğüne sahip PVDF (polivinilden florür) membran kullanılarak vakum filtrasyon sisteminde süzdürülerek kağıt haline getirilmiştir. Yüzey aktif maddenin

uzaklaşması için de defalarca çift destile edilmiş su ile yıkanmıştır. 40 °C’de kurutulan KNT kağıt membrandan kolayca soyularak çıkartılmıştır. KNT kağıt üretiminin şematik gösterimi Şekil 5.1’de sunulmuştur.



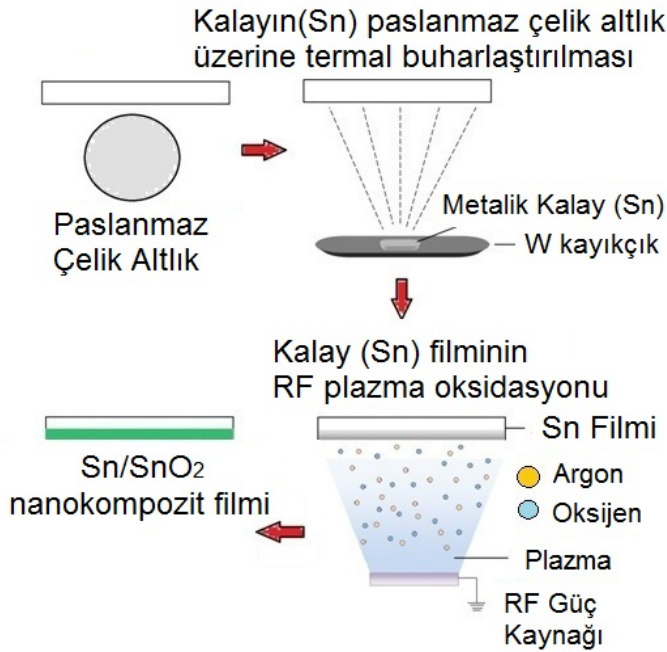
Şekil.5.1. KNT kağıt üretiminin şematik gösterimi

## 5.2. Sn/SnO<sub>2</sub> Nanokompozit İnce Film Elektrotların Üretimi

Sn/SnO<sub>2</sub> ince filmlerin termal buharlaştırma ve ardından plazma oksidasyon yöntemi ile biriktirilmesi 2×1 cm boyutlarında Si wafer ve 16 mm çapında 1 mm kalınlığında krom kaplı paslanmaz çelik altlıklar üzerine yapılmıştır. Tüm altlıklar metanol ve çift destile su karışımında ultrasonik banyoda 1 saat tutularak temizlenmiştir.

İnce filmler Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme laboratuvarında bulunan Genertec Technol Science Co. Ltd. şirketine ait ONC MT 200 model Çok Fonksiyonlu Kaplama Cihazı ile iki adımlı olarak üretilmiştir. İlk adım olarak termal buharlaştırma için, sistem öncelikle mekanik pompa ardından ise moleküler pompa ile 10<sup>-3</sup> Pa vakuma kadar indirilmiş ve takiben % 99,999 saflıkta Ar sisteme verilerek 1 Pa basınç elde edilmiştir. % 99,998 saflıkta metalik kalay (Sn), tungsten (W) kayıkçıkta 100 Amper akımda 1 Pa Ar atmosferinde termal olarak buharlaştırılmıştır. Bu şartlarda kalayın birikme hızı 120 nm/dakikadır ve kaplama kalınlığı 600 nm olacak şekilde buharlaştırma yapılmıştır. Üretilen metalik kalay ince filmler SnO<sub>2</sub> oluşumu için RF gücünde plazma oksidasyona maruz bırakılmıştır. Plazma oksidasyon işlemi için de 1:1 oranında % 99,999 saflıkta Ar ve % 99,998 saflıkta O<sub>2</sub> gaz karışımı sisteme verilerek 1,5 Pa basınç elde edilmiştir. RF gücü olarak 80 W

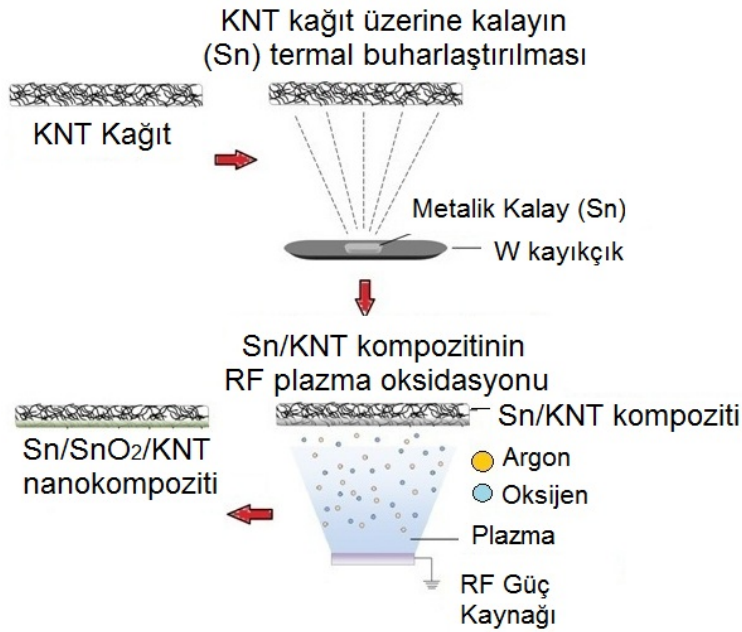
seçilmiş ve farklı Sn/SnO<sub>2</sub> oranları elde etmek için 30 dakika, 45 dakika ve 60 dakika olmak üzere üç farklı sürede plazma oksidasyon işlemi yapılmıştır. Şekil 5.2’de Sn/SnO<sub>2</sub> ince filmlerin üretimi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 5.2. Sn/SnO<sub>2</sub> nanokompozit ince film elektrot üretiminin şematik gösterimi

### 5.3. Sn/SnO<sub>2</sub>/KNT Nanokompozit Elektrotların Üretimi

Ortalama 80 mikrometre kalınlığında 16 mm çapında ve yaklaşık 10 mg ağırlığında esnek, çatlaksız homojen karbon nano tüp kağıtlar vakum filtrasyon yöntemi ile hazırlanmıştır. Kontrollü poroziteye sahip KNT kağıtlar birer altlık gibi fiziksel buhar deposizyonu (PVD) numune tutucu sistemine tutturulmuş ve üzerine termal buharlaştırma yöntemi ile metalik kalay biriktirilmiştir. Sn/SnO<sub>2</sub> kompozit anotların üretim adımları aynı şekilde bu KNT kağıtların kaplanmasına da uygulanmıştır. Karbon nano tüplerin üzerine biriken Sn/SnO<sub>2</sub> kompozitinin yoğunluğu ve derinliğinin etkisini incelemek için kalayın termal buharlaştırılması 1 dakika, 2 dakika ve 4 dakika olmak üzere üç farklı sürede gerçekleştirilmiştir. Plazma oksidasyon da yine aynı şekilde 1:1 oranında % 99,999 saflıkta Ar ve % 99,998 saflıkta O<sub>2</sub> gaz karışımında 30 dakika, 45 dakika ve 60 dakika olmak üzere üç farklı sürede gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.3’de Sn/SnO<sub>2</sub>/KNT kompozit anotların üretimi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 5.3. Sn/SnO<sub>2</sub>/KNT nanokompozitlerin üretiminin şematik gösterimi

## 5.4. Karakterizasyon

### 5.4.1. Zeta potansiyeli ölçümü

Her partikülün etrafında iki kısımdan oluşan elektriksel çift tabaka bulunmaktadır. Bu kısımlar; iyonların kuvvetli bir şekilde bağlandığı bir iç tabaka (Stern tabaka) ve iyonların daha gevşek olduğu bir dış (difüze) bölgedir. Bu difüze bölge içinde, her partikülün tek bir varlık gibi davrandığı kavramsal bir sınır bulunmaktadır. Bu sınırdaki potansiyel zeta ( $\zeta$ ) potansiyelidir. Zeta potansiyelinin büyüklüğü, koloidal sistemin potansiyel kararlılığı hakkında bir fikir verir. Eğer süspansiyon içerisindeki tüm partiküller büyük negatif ya da pozitif zeta potansiyeline sahipse bunlar birbirini itme eğilimi içerisinde olur ve partiküllerin bir araya gelmesini sağlayan bir eğilim bulunmaz yani dağılma kararlılığı vardır. Eğer partiküllerin düşük zeta potansiyeli değerleri varsa, partiküllerin bir araya gelmesi ve flokülasyon oluşumunu engelleyen bir kuvvet bulunmaz ve dağılma kararsızlığı oluşur.

Zeta potansiyeli aşağıdakiler tarafından etkilenir;

- pH değişiklikleri

- iletkenlik (tuzun tipi ve/veya konsantrasyonu)
- Katkı maddesinin konsantrasyonundaki değişiklikler (örneğin yüzey aktif maddeler, polimerler)

Bir partikül dağılımının zeta potansiyelinin yukarıdakilerden herhangi birinin bir fonksiyonu olarak ölçülmesi, ürünün formülasyonunda maksimum kararlılık veya sistemin flokülasyonu için uygun optimum koşulları belirlemede kullanılır [90].

Karbon nano tüp kağıtların üretimi için karbon nano tüplerin su içerisinde iyi disperse edilmesi gerekmektedir. Bu amaçla çözeltiye ilave edilen yüzey aktif madde miktarının zeta potansiyeline etkisi incelenmiştir. Farklı konsantrasyonlarda yüzey aktif madde ilave edilmiş karbon nano tüp çözeltilerinin 1 saat süre ile ultrasonik parçalayıcıda tutulduktan sonraki ölçümleri Malver marka cihazda yapılmıştır.

#### **5.4.2. Termogravimetrik analiz**

Bir malzemenin sabit bir hız ile ısıtılması oksidasyon, bozulma gibi kimyasal değişikliklere ve/veya camsı geçiş, dönüşüm veya faz değişimi gibi fiziksel değişikliklere yol açabilir. Termal analiz yeni bir malzeme geliştirme ve üretim kontrolü sırasında X-ışınları difraksiyonu, optik ve elektron mikroskobu analizlerinin tamamlayıcısı olarak kullanılabilir. Ayrıca yapısal değişiklik ile ilgili enerji ve sıcaklık değişimlerini belirlemede ve belirli bir malzemenin niteliksel olarak incelenmesi için kullanılabilir. Termal analizin farklı teknikleri sıcaklığa bağlı olarak bir numunenin bir veya daha fazla fiziksel özelliğini ölçebilir. Termal analizin kütledeki değişimi ölçen termogravimetrik analiz (TGA), enerji akışını ölçen diferansiyel termal analiz (DTA) ve diferansiyel taramalı kalorimetri olmak üzere üç temel metodu vardır. Programlı ısıtma ve soğutma uygulanır fakat genellikle yavaş artan sıcaklık ile çalışırlar. Numune hava, oksijen, azot, argon içeren veya vakuma alınmış ortamda bulunur. Miligram seviyesinde numune ağırlığı genellikle yeterlidir.

Termogravimetrik analizde numune yavaş olarak ısıtıldığında ağırlığındaki değişim sürekli olarak kaydedilir. Kauçuğun dekompozisyonunda, metalik oksidasyonun kinetik çalışmalarında, camsı geçiş ve polimerlerin yumuşama sıcaklıkları çalışmalarında kullanılabilir. Bu metot çok hassas katı hal değişimlerine karşı duyarlı



değildir. Değişiklikler çakıştığında ilk türev eğrisi,  $\delta m / \delta t$ , derivatif termogravimetrik analiz (DTGA) denilen yöntem kullanışlı olur [91].

Bu çalışmada farklı bileşimlerde ki çözeltiler ile saflaştırma ve oksidasyon işlemi yapılmış karbon nano tüplerin termal bozunmasını ve oksidatif işlemin derecesini incelemek için TA Instruments marka STDQ600 model termal analiz cihazı kullanılmıştır. Testler 5 °C/dk ısıtma hızında açık atmosferde yapılmıştır.

### 5.4.3. Infrared (kızıl ötesi) spektroskopisi

Kızıl ötesi spektroskopisi (FTIR), maddenin kızıl ötesi ışınlarını absorplaması üzerine kurulmuş olan bir spektroskopi dalıdır. Homonükleer (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> gibi) moleküller hariç bütün moleküller kızıl ötesi ışınlarını absorplar ve kızıl ötesi spektrumunu verirler. Kızıl ötesi ışınlarının dalga boyları 1000-300000 nm arasında olmasına rağmen kızıl ötesi spektroskopisinde genellikle dalga boyu 2500-25000 nm arasında olan ışınlardan yararlanılır.

İnfrared spektroskopisi daha çok yapı analizinde kullanılır ve çoğu kez elektronik ve NMR spektroskopileriyle birlikte uygulanır. Her maddenin kendine özgü bir infrared spektrumu vardır. Bir maddenin infrared spektrumu ultraviyole spektrumuna göre daha karmaşıktır. Bunun nedeni infrared ışınları enerjilerinin moleküllerin titreşim enerjileri seviyelerinde ve molekülde birçok titreşim merkezlerinin olmasıdır. Molekül içindeki atomların titreşimleri sırasında, atomlar arasındaki uzaklık devamlı büyüyüp küçüldüğünden iki atom arasında titreşim halinde bir elektriksel alan meydana gelir. Bu titreşim, infrared ışınının elektriksel alanının titreşimine uyunca ışın absorplanır ve ışını absorplayan molekülün elektriksel yük dağılımı daha da asimetrik olur ve dipol momenti büyür. Buna karşılık N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> gibi moleküllerde dipol momenti değişmesi olmadığından bunlar infrared ışınlarını absorplamazlar [92].

Mevcut çalışmada saflaştırma ve oksidasyon işlemi uygulanmış karbon nano tüplerde fonksiyonel grupların incelenmesi amacı ile FTIR spektroskopisi kullanılmıştır. Shimadzu IRPrestige-21 Fourier Transformation Infrared spektrometresi kullanılarak

potasyum bromür (KBr) ile hazırlanan pelet şeklinde ki numunelerden 4000-600  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında testler yapılmıştır.

#### 5.4.4. Raman spektroskopisi

Raman spektroskopisi, infrared spektroskopisine çok benzer ve çoğu kez onu tamamlar. Bir kap içinde bulunan madde (gaz veya çözelti) üzerine monokromatik bir ışın demeti gönderildiği zaman, kabın çevresinde gönderilen ışıdan başka oldukça sınırlı sayıda başka ışınlar da rastlanır. Bu olay ilk kez Smekal (1923) tarafından gözlemlenmiş ve daha sonra Hintli fizikçi Raman (1928) tarafından bundan yararlanma yolları araştırılmıştır.

Kabın çevresinde rastlanan gelen ışıdan başka ışınlar Raman ışınları, gelen ışının frekansıyla bu ışınların frekansları arasındaki  $\pm\Delta\nu$  frekans farklarına Raman kaymaları denir. Raman spektroskopisi bu kaymalara dayanır. Diğer bir deyimle Raman spektroskopisinde önemli olan kullanılan ışının frekansı değil, bu frekansla raman frekansları arasındaki farklardır. Bu farklar her madde için karakteristiktir veya parmak izi gibidir. Bu özellikten yararlanarak yapılan spektroskopiye Raman spektroskopisi denir. Raman spektroskopisi, kalitatif veya kantitatif analizden çok yapı aydınlatmasında kullanılır.

Madde üzerine ışın düştüğünde başlıca şu olaylar olur;

- Madde ışını absorblar (UV ve IR spektroskopileri), ışın enerjisi ısı enerjisine dönüşür ve madde ısınır.
- Madde, ışını önce absorblar ve ondan sonra absorplanan ışın daha uzun dalga boylu ışınlar halinde geri verilir (floresans ve fosforesans spektroskopileri).
- Madde üzerine düşen ışın tamamen yansır.
- Madde ile ışın üzerinde %99'u esnek, %1'i esnek olmayan bir çarpışma meydana gelir. Esnek çarpışmalar sonucu ışın demeti madde tarafından etrafa dağıtılır (Rayleigh çarpışması) ve enerji alış-verişi olmaz.

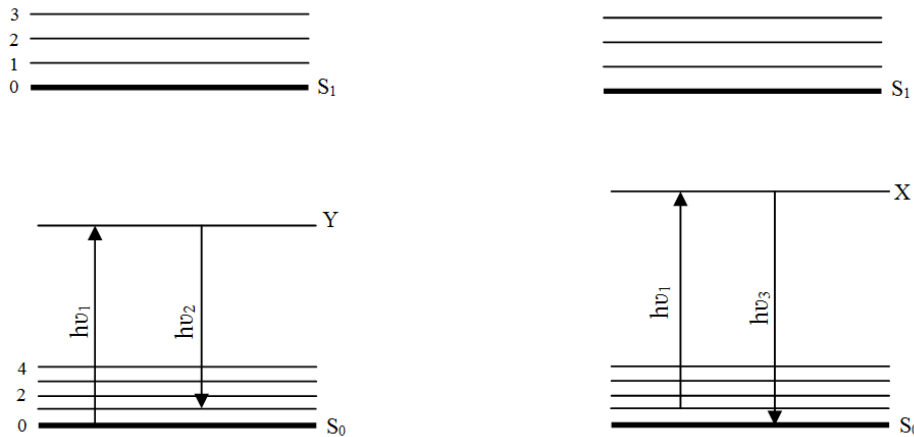
% 1'lik esnek olmayan çarpışma sonucu maddeyle ışın fotonu arasında enerji alış verişi olur. Enerji alış verişinde madde fotondan enerji alabildiği gibi foton da maddeden enerji alabilir. Bu,

$$E_1 + hv_1 = E_2 + hv_2 \quad (5.1)$$

şeklinde gösterilebilir.  $E_1$  ve  $hv_1$  madde ve ışının çarpışma olmadan önceki,  $E_2$  ve  $hv_2$  ise çarpışma olduktan sonraki enerjileridir. Bundan da

$$\Delta E = E_2 - E_1 = hv_1 - hv_2 = \pm h\Delta v \quad (5.2)$$

eşitliği yazılabilir. Eşitlikteki  $E_2$  enerji seviyesi gerçek değil, yalancı elektronik seviyesidir. Bu seviye birinci elektronik seviye ile temel halin en üst titreşim seviyesi arasında bir yerdedir (Şekil 5.4)



Şekil 5.4. Raman olayında enerji alış verişi,  $S_0$  maddenin temel enerji seviyesi,  $S_1$  birinci uyarılma enerji seviyesi, Y ve X yalancı elektronik seviyeleri

Temel halde bulunan molekül,  $hv_1$  fotonuyla çarpışınca maddenin elektronlarıyla ışının elektrik alanı etkileşir ve maddenin enerji seviyesi Y yalancı elektronik seviyesine çıkar. Molekül bu halde  $10^{-10}$ – $10^{-15}$  saniye kadar kalır ve tekrar temel hale döner. Ancak temel hale dönme farklı şekillerde olur. Örneğin, molekül temel halin sıfır seviyesine değil de bir seviyesine veya iki seviyesine döner. Bu dönüş esnasında madde  $hv_2$  ışınını (enerjisini) yayar. Şekilden de görüldüğü gibi bu ışının frekansı ( $v_2$ ) gelen ışının frekansından ( $v_1$ ) daha küçüktür. Boltzman'a göre moleküller temel

halin herhangi bir titreşim seviyesinde de bulunabilir. Buna göre, temel halin 1. seviyesinde bulunan bir molekül  $h\nu_1$  fotonuyla çarpılırsa, enerjisi bir başka yalancı elektronik seviye  $X'$ 'e çıkar. Bu seviyeden aşağıya iniş temel halin sıfıncı ( $S_0$ ) enerji seviyesi de olabilir ve  $h\nu_3$  ışını yayılır. Şekil' 5.4'den görüldüğü gibi bu enerji  $h\nu_1$  enerjisinden daha büyüktür. Başka bir deyimle yayılan ışının frekansı ( $\nu_3$ ) gelen ışının frekansından ( $\nu_1$ ) daha büyüktür. Bu şekilde, frekansı gelen ışının frekansından daha büyük olan ışınların yoğunlukları (sayıları) ötekilerine göre çok daha azdır.

Raman spektroskopisindeki  $h\Delta\nu$  enerji farkları, maddenin titreşim ve rotasyon enerjileri arasındaki farka eşit olduğundan, Raman spektroskopisi ile maddenin titreşim ve rotasyon seviyeleri arasındaki enerji farkları hesaplanabilir. Rotasyon enerjileri en çok  $75 \text{ cm}^{-1}$ , titreşim enerjileri ise  $3500 \text{ cm}^{-1}$  kadardır. Kullanılan ışın frekansından  $\Delta\nu$  kadar küçük olan frekanslara, Stokes frekansları,  $\Delta\nu$  kadar büyük olan frekanslara frekanstakilere de anti-Stokes frekansları denir [92].

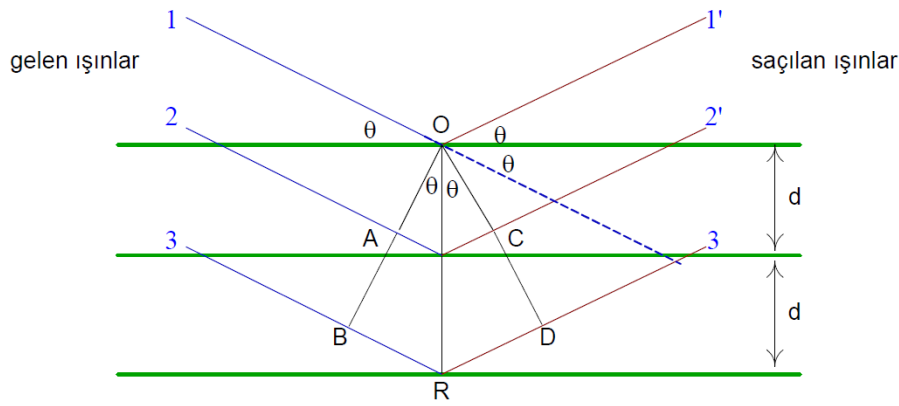
Farklı kimyasal çözeltiler ile oksidasyonu yapılan karbon nano tüplerin Raman spektrumları Kaiser Raman Rxn System markalı cihaz ile yapılmıştır.

#### 5.4.5. X-ışınları difraksiyonu

Difraksiyon metodunun kullanımı kristalin katıların analizinde büyük öneme sahiptir. Latis parametresi, malzeme yapısının tipi gibi sadece yapının temel özellikleri değil kristaldeki atomların farklı şekillerde düzenlenmeleri, kusurların varlığı, yönelme, alt-tane ve tane boyutları, çökeltilerin yoğunluğu ve boyutları gibi ayrıntıların da çalışılmasına imkan sağlar.

Her tip elektromagnetik ışının elektrik vektörü ile içinden geçtiği maddenin elektronları arasındaki etkileşim sonunda saçılma olur. Bir kristale gönderilen X-ışınları kristalin düzenli yapısı tarafından saçılır; saçılan ışınlar birbirine şiddeti artırıcı veya azaltıcı etkiler yaparlar; nedeni saçıcı merkezler arasındaki mesafenin, ışının dalga boyu ile aynı büyüklükte olmasıdır; bu durum ışının kırılmasıyla sonuçlanır. Saçılma olayını anlamak için Bragg Kanunu'nun izahı gereklidir.

Bir Kristal yüzeyine  $\theta$  açısı ile gelen bir X-ışını demetinin bir kısmı yüzeydeki atomlar tarafından saçılır. Demetin saçılmayan bölümü atomların ikinci tabakasına girer ve burada da bir kısmı saçılmaya uğrar. Kalan ışın üçüncü tabakaya geçer. Düzgün kristal merkezleri ışın demetinin kırılmasına neden olur. Bu durum, bir yansıtıcı görünür ışını kırması olayı ile aynıdır. Kırılmanın (difraksiyonun) gerçekleşebilmesi için, (1) atom tabakaları arasındaki mesafenin, ışının dalga boyuyla aynı büyüklükte olması, (2) ışını saçan merkezlerin çok düzgün yapıları olması gerekir.



Şekil 5.5. X-ışınlarının bir kristal tarafından kırılması

1912'de W. L. Bragg X-ışınlarını Şekil-6'daki gibi bir kristale göndererek incelemeler yapmıştır. Burada, dar bir ışın demeti kristal yüzeyine  $\theta$  açısı ile çarpılmaktadır; O, P ve R konumundaki atomlarla ışının etkileşimi saçılmaya yol açar. Mesafe,

$$AP + OC = n \lambda \quad (5.3)$$

denklemlerle verilir, n bir tam sayıdır. Saçılan ışın OCD deki faz içinde bulunur ve kristalin X-ışınını yansıtması beklenir. Burada,

$$AP = PC = d \sin \theta \quad (5.4)$$

eşitliği vardır. d, kristalin düzlemler arasındaki uzaklığı gösterir. Buna göre,  $\theta$  açısı ile gelen demetin yapıcı (ışın şiddetini artırıcı) etkisi olması için

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (5.5)$$

bağıntısının bulunması gerekir. Bu eşitliğe Bragg denklemi denir. Yani, bir kristale gönderilen X-ışınları kristalden sadece, gelen ışının aşağıdaki,

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad (5.6)$$

eşitliğini sağlamasıyla yansıyabilir. Diğer tüm açılarda ışını yok edici etkiler oluşur [93]. X-ışınları analizlerine göre Scherrer formülü ile kristal boyutu tayini yapılmıştır [94].

$$D = \frac{0,9.\lambda}{B.\cos \theta} \quad (5.7)$$

D; kristal boyutu

$\lambda$ ; x-ışını dalga boyu

B; pik genişliği

$\theta$ ; kırınım açısı

XRD sonuçlarına göre Stoke genlemesi aşağıdaki formülle hesaplanmıştır [95].

$$\varepsilon_{genleme} = \frac{\beta}{4\tan\theta} \quad (5.8)$$

$\varepsilon_{genleme}$ ; ortalama gerilme

$\beta$ ; pik genişliği

$\theta$ ; kırınım açısı

Tez çalışması kapsamında üretilen ince filmlerin ve kompozit malzemelerin X-ışınları difraksiyon testleri Rigaku D-Max 2000 markalı cihaz ile CuK $\alpha$  radyasyonu ile yapılmıştır. Taramalar  $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$  aralığında  $5^\circ$  geliş açısı ile ve  $2^\circ/\text{dakika}$  hızında yapılmıştır.

#### **5.4.6. Geçirimli (transmisyon) elektron mikroskobu ve taramalı elektron mikroskobu analizleri**

Bir optik mikroskop ile elde edilebilecek en büyük büyütme oranının üst sınır yaklaşık 2000 büyütmedir. Bunun yanında, bazı yapısal öğeler optik mikroskop ile inceleme yapılmasına olanak vermeyecek kadar ince ve küçüktür. Bu gibi durumlarda, çok daha büyük büyütmelerin mümkün olduğu elektron mikroskopları kullanılabilir.

Görünen ışık yerine elektron ışımalarının kullanılmasıyla incelenen yapının bir görüntüsü oluşturulur. Kuantum mekaniğine göre, yüksek hızlı bir elektron, dalga özelliği sergiler. Dalga boyunun büyüklüğü elektronun hızı ile ters orantılı olduğu için (elektronların) yüksek voltajlar altında hızlandırılması durumunda, 0,003nm (3 pm) mertebelerinde dalga boylarına sahip elektronlar elde edilebilir. Küçük dalga boylarına sahip elektron ışınlarının sayesinde bu tip mikroskoplarda yüksek çözünürlük ve yüksek büyütme oranlarının elde edilmesi mümkün olmaktadır. Elektron demetini (ışın demeti) odaklamak ve görüntü oluşturmak için manyetik lenslerin kullanılması dışında, mikroskobu oluşturan parçaların geometrisi temelde optik sistemler ile aynıdır. Elektron mikroskopları işlem sırasında elektron ışınlarının hem yansıdığı hem de malzemenin içinden geçtiği (transmisyon) modlarda çalışabilir.

Bir transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ile elde edilen görüntü, numune içinden geçen elektron ışınları tarafından oluşturulur ve bu yöntem ile numunenin iç kısımlarında bulunan mikroyapı ayrıntılarının gözlenmesi mümkündür. Görüntüdeki farklı kontrastlardaki bölgeler, çeşitli mikroyapı öğelerinde ya da kusurlarında farklı açılarda kırılan ya da saçılan elektron ışınları sayesinde meydana gelir. Katı malzemeler elektron ışınlarını yüksek orandan absorbe eder. Bu nedenle, incelenecek numunenin, üzerlerine gelen elektron ışınlarının kayda değer bir kısmının içlerinde geçmesini sağlayacak şekilde, çok ince bir folyo halinde hazırlanması gerekir. Görüntünün oluşturulması için, numune içinden geçen elektron ışınları bir floresan ekran veya fotoğraf filmi üzerine yansıtılır. Transmisyon elektron mikroskoplarında,

dislokasyonların incelenmesi için sıklıkla kullanılan  $\times 1.000.000$ 'a yakın büyütme oranlarının elde edilmesi mümkündür.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ise çok daha yeni ve son derece kullanışlı bir inceleme aracıdır. İncelenecek numunenin yüzeyi bir elektron demeti ile taranır ve yansıyan ( ya da geri saçılan) elektron ışınları toplanır ve tarama hızı ile aynı hızda (tüplü televizyon ekranlarında olduğu gibi) katot ışınım tüpü üzerinde gösterilir. İstenildiğinde fotoğraf olarak kaydedilebilen ekrandaki görüntü numunenin yüzey ayrıntılarını gösterir. SEM incelemesi öncesi yüzeye parlatma ve dağlama işlemlerinin uygulanmasına gerek yoktur ancak istenildiğinde yüzeye parlatma ve dağlama işlemi uygulanabilir. Bunun yanında yüzeyin mutlaka elektriksel açıdan iletken olması gerekir ve elektriği iletmeyen malzemelerin yüzeyine çok ince bir metalik kaplama uygulanmalıdır. Bu yöntemde  $\times 10$  kadar küçük ve  $\times 50000$ 'den fazla büyütme elde etmek mümkündür. Derinlik yönünde de yüksek çözünürlük sağlanabilir. Ayrıca, ilave aksamın kullanılması ile çok küçük yerel yüzey bölgelerinde niteliksel ya da yarı niceliksel element bileşim analizleri yapılabilir [96].

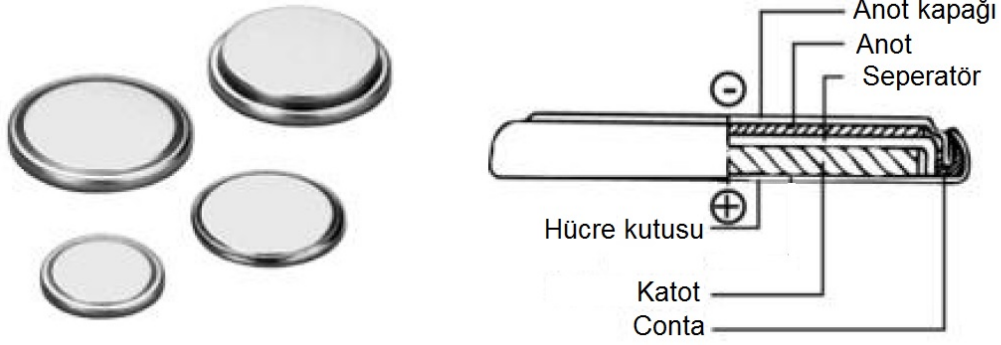
Mevcut tez çalışmasında Tecnai G<sup>2</sup> F20 S-Twin marka geçirimli electron mikroskobu kullanılmıştır. Karbon nano tüp kağıtlardan üretilen anotlardan bir parça kırılarak alınmış ve bakır numune tutucusuna yerleştirilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu olarak da Philips XL 30 SFEG ve JEOL 6335F marka cihazlar kullanılmıştır.

#### **5.4.7. Elektrokimyasal testler**

Üretilen elektrot malzemelerinin test edilebilmesi için CR2016 düğme tipi hücreler MBraun MB10 Compact marka argon gazı ile doldurulmuş eldivenli kutuda hazırlanmıştır. Anot olarak üretilen malzemeler ve katot olarak da lityum (Li) metali pozitif ve negatif başlıklar arasına yerleştirilmiştir. Anot ile katodun birbirine temasını önleyecek ancak iyonların geçişini de sağlayabilecek separator olarak da mikro porlu polipropilen (Celgard 2300) kullanılmıştır. Anot ve katot malzemesinin iyon iletkenliğini sağlayacak olan elektrolit ise 1M'lık LiPF<sub>6</sub> tuzu + Hacimce %50



dimetil karbonat ve %50 etilen karbonat çözeltisidir. Şekil 5.6 CR2016 düğme tipi hücrenin bileşenlerini göstermektedir. Hücre oluşturulduktan sonra bir zımba yardımıyla kapatılmıştır.



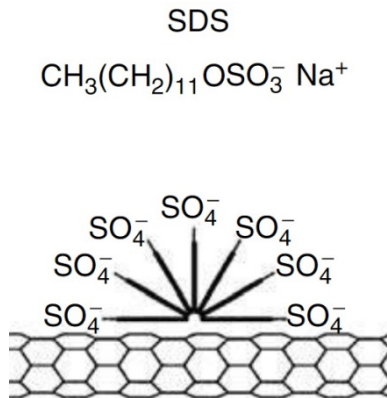
Şekil 5.6. CR2016 düğme tipi hücrenin bileşenleri

Elektrokimyasal performansı test etmek için şarj-deşarj işlemi 0,2–3 V aralığında sabit akım yoğunluğunda MTI BST8–MA Battery Analyzer cihazı ile Sakarya Üniversitesi Laboratuvarlarında yapılmıştır. Dönüşümlü voltametri (CV) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) çalışmaları Gamry Instrument Version 5.67 cihazı ile yapılmıştır. Çevrimsel voltametri eğrileri 0,01–3 V aralığında  $0,2 \text{ mVs}^{-1}$  tarama hızında elde edilmiştir. Empedans spektrumları 10 mV şiddetinde (genliğinde) bir sinüs dalgasının uygulanması ile 0,01–100 kHz frekans aralığında alınmıştır.

## BÖLÜM 6. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

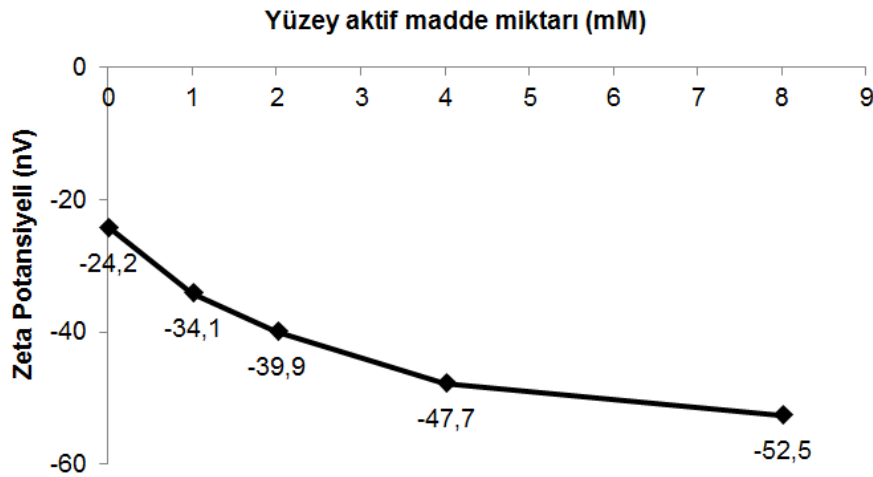
### 6.1. Karbon Nano Tüp Kağıt Üretimi

Karbon nano tüpler yüzey aktif maddelerin yardımı ile suda homojen olarak dağıtılabılırler. Yüzey aktif maddeler nano tüplerin yüzeyinde birikerek kararlı koloidal dağılım oluşmasına yardımcı olurlar. Bu kararlı dağılım karbon nano tüp yüzeylerinde elektriksel çift tabakanın meydana gelmesidir. Yüzey aktif maddeden gelen itici kuvvet karbon yüzeylerin arasındaki van der Waals etkileşiminin üstesinden gelir ve bu zayıf bağdan dolayı karbon nano tüplerin birleşerek aglomere olmalarını engeller. Moleküler formülü  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$  olan sodyum dodesil sülfat (NaDDS veya SDS) nano tüplerin çözeltilerde askıda durmasına yardım eden ve kullanılan ve en bilinen yüzey aktif maddelerden biridir. Düşük SDS konsantrasyonlarında sonikasyondan sonra bile büyük ve yoğun nano tüp kümelenmeleri görmek mümkündür. Yüksek konsantrasyonlarda siyah ve görünüşte homojen çözeltiler haftalarca kararlılığını korumaktadır [25]. Ancak yüzey aktif maddenin nano tüp yüzeyinden uzaklaştırılması karşılaşılan önemli bir problemdir. Şekil 6.1 nano tüp yüzeyine absorbe olan yüzey aktif madde molekülünün şematik resmini göstermektedir.



Şekil 6.1. Nano tüp yüzeyine absorbe olan yüzey aktif madde molekülünün şematik resmi[25]

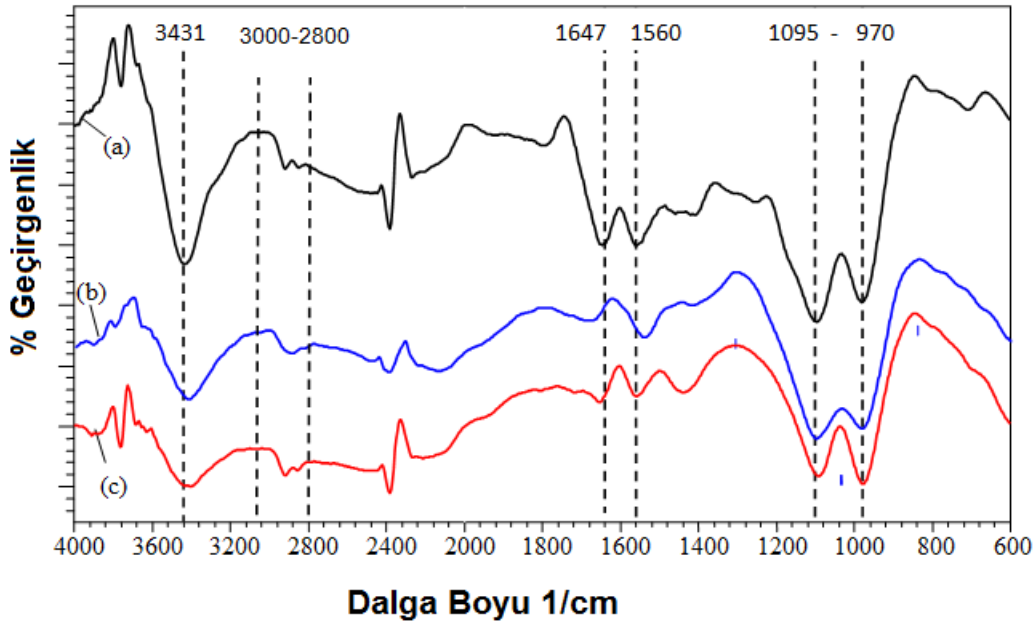
Vakum filtrasyon yöntemi ile karbon nano tüp kağıt üretimi için hazırlanan çözeltiye SDS nano tüplerin su içindeki askıda durma etkisini arttırmak için ilave edilmiştir ve bu da homojen ve dayanıklı kağıtların elde edilmesini sağlamaktadır. SDS miktarının zeta potansiyeline etkisi ile nano tüplerin dağılma kararlılığı incelenmiştir. Şekil 6.2 SDS molaritesine göre zeta ( $\zeta$ ) potansiyelindeki değişim grafiğini vermektedir. Ölçümler 1 saat ultrasonik sonikasyondan sonra alınmıştır ve her test 5 kez tekrarlanmış ortalama değerleri alınmıştır. Negatif değerde artan zeta potansiyeli artan yüzey aktif madde miktarı ile ilişkilidir. Artan (-) yük miktarı daha az aglomerasyon eğilimini gösterir. -30 mV'dan daha küçük (mutlak değerce büyük) sayılar dispers partiküllerin aglomere olmayacağını ifade etmektedir. Ancak yüzey aktif maddenin uzaklaştırılması zor olduğundan bu tez çalışmasındaki karbon nano tüp kağıtlar için optimum bir değer olarak 2 mM seçilmiştir. Karbon nano tüpler 2 mM'lık SDS çözeltisi içinde disperse edilmiştir.



Şekil 6.2. Karbon nano tüp çözeltisine ilave edilen SDS molaritesine göre zeta ( $\zeta$ ) potansiyeli

Karbon nano tüplerde hatalı yan duvarlar ve açık uçlar elde etmek için kimyasal yöntemler ile oksidasyon uygulanır. Karbon nano tüplerin oksidasyonu ile  $-COOH$ ,  $-OH$ ,  $-C=O$  gibi fonksiyonel grupların tüplerin uçlarına ve hatalı yan duvarlarına tutunması sağlanarak tüplerin birbiri ile etkileşimi artacak ve daha kuvvetli karbon nano tüp kağıtlar elde edilecektir. Karbon nano tüpler nitrik asit (N), sülfürik asit/nitrik asit (3:1) (NS) ve amonyum hidroksit/hidrojen peroksit (AH) (1:1) karışımları ile kimyasal oksidasyona maruz bırakılmıştır. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), kimyasal oksidasyona maruz bırakılmış karbon

nano tüpleri karakterize etmek için kullanılan tipik yöntemdir [97]. Karbon nano tüpler üzerinde meydana gelen fonksiyonel grupların varlığını tespit etmek için, farklı şekilde oksitlenen karbon nano tüpler FTIR yöntemi ile analiz edilmiştir ve sonuçlar Şekil 6.3'de sunulmuştur. (a) eğrisi amonyum hidroksit/hidrojen peroksit (AH) (1:1) (b) eğrisi sülfürik asit/nitrik asit (3:1) (NS) ve (c) eğrisi nitrik asit (N) ile okside edilmiş karbon nano tüplere ait eğrilerdir.

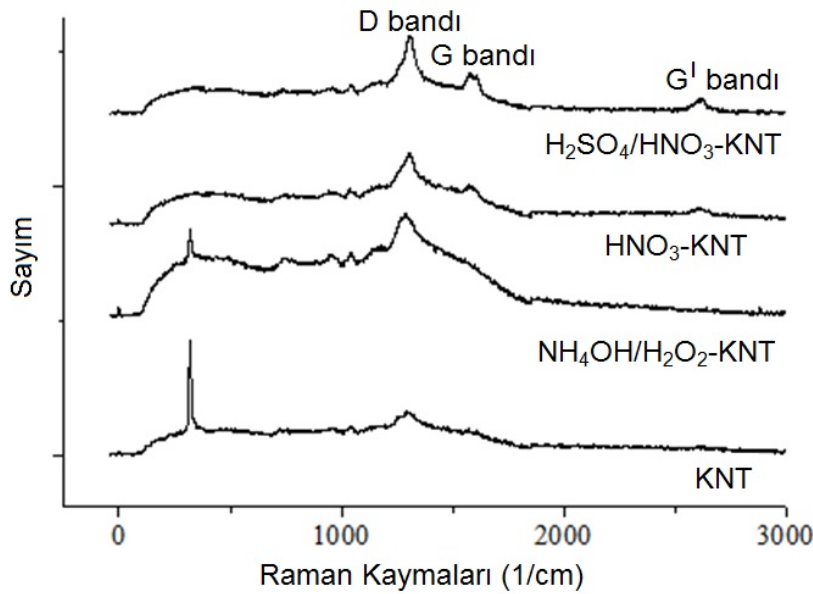


Şekil 6.3. Üç farklı kimyasalla oksidasyon yapılmış karbon nano tüpler için FTIR spektrumu.

1560  $cm^{-1}$  deki pik karbon nano tüp iskeletinin gerilmesi ile ilişkilendirilebilir. 3431  $cm^{-1}$  dalga sayısındaki spektrum, karboksil yapısındaki 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 bantları ise -C-O gruplarından kaynaklanmaktadır [98-100]. FTIR analizi sonuçları göstermiştir ki kimyasal oksidasyon işlemi sonrasında karbon nano tüp hatalı bölgelerinde çeşitli fonksiyonel gruplar meydana gelmiştir.

Şekil 6.4'te farklı kimyasal çözeltiler ile oksidasyonu yapılmış karbon nano tüplerin Raman spektrumları ve bu spektrumlardaki karakteristik pikler ve bölgeler gösterilmiştir. Bunlardan en baskın olanları radyal soluklanma modu (radial

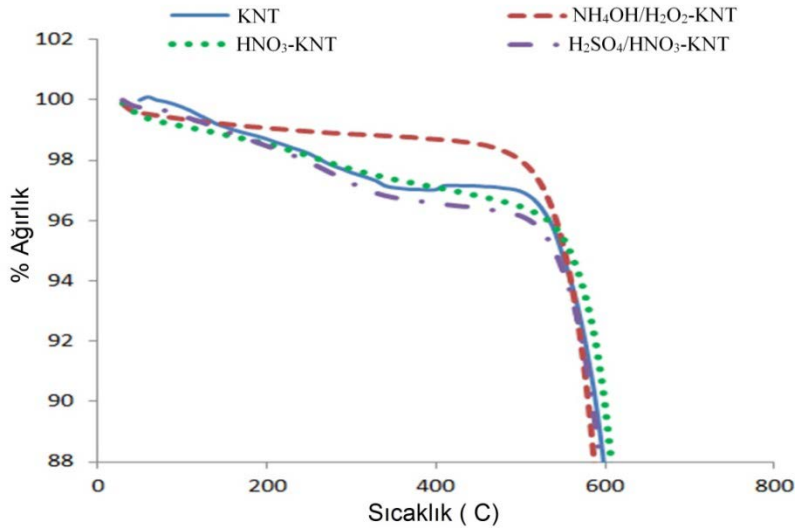
breathing mode - RBM), D bandı ve G bandıdır [101]. Bu sebeple karbon nano tüplerin Raman spektroskopisi konusunda çalışmalar çoğunlukla, radyal soluklanma modu, kusur kaynaklı mod (D bandı) ve teğetsel modun (G bandı) incelenmesi üzerine odaklanmıştır [102]. Bir karbon nano tüp spektrumunda elde edilen piklerin çoğu bir grafit spektrumundaki piklerle aynı yapıya ve frekansa sahiptir. Ancak düşük frekanslı RBM sadece karbon nano tüpe özgüdür [103,104]. Tek duvarlı karbon nano tüplerde RBM, spektrumda  $150\text{ cm}^{-1}$ – $350\text{ cm}^{-1}$  aralığında yer alır. Bazı çok duvarlı karbon nano tüpler ve karbon fiberler geniş bir alanda RBM bölgesinde görülebilir, fakat bu alan belirgin değildir ve karbon yapıların çap ve boyu ile ilişkilidir [104]. Yüksek frekanslı G bandı, Raman spektrumunda  $1500\text{ cm}^{-1}$  –  $1605\text{ cm}^{-1}$  aralığında yer alır ve tüm  $\text{sp}^2$  yapıları karbonlu yapılarda gözlenir [105]. Kusur kaynaklı mod olan D bandı, grafit için oldukça uzun bir süredir bilinmekle birlikte, KNT'deki D bandı da grafitten ileri gelmektedir [106]. D bandı, spektrumda  $1200\text{ cm}^{-1}$  –  $1400\text{ cm}^{-1}$  aralığında yer alır [107]. G bandı, D bandının harmonik frekans modu olup, oldukça saçılımlı özellik göstermektedir [106]. Spektrumda  $2700\text{ cm}^{-1}$  civarında gözlenmektedir.



Şekil 6.4. Farklı kimyasal çözeltiler ile oksidasyonu yapılmış karbon nano tüplerin Raman spektrumları

Karbonun farklı yapısal formları üzerindeki aktif bölgelere bağlı olarak farklı oksidasyon davranışı sergilerler. Örneğin düzensiz amorf karbon  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  civarında oksitlenme eğilimi gösterirken iyi grafitlenmiş yapılar  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  üzerinde oksitlenme

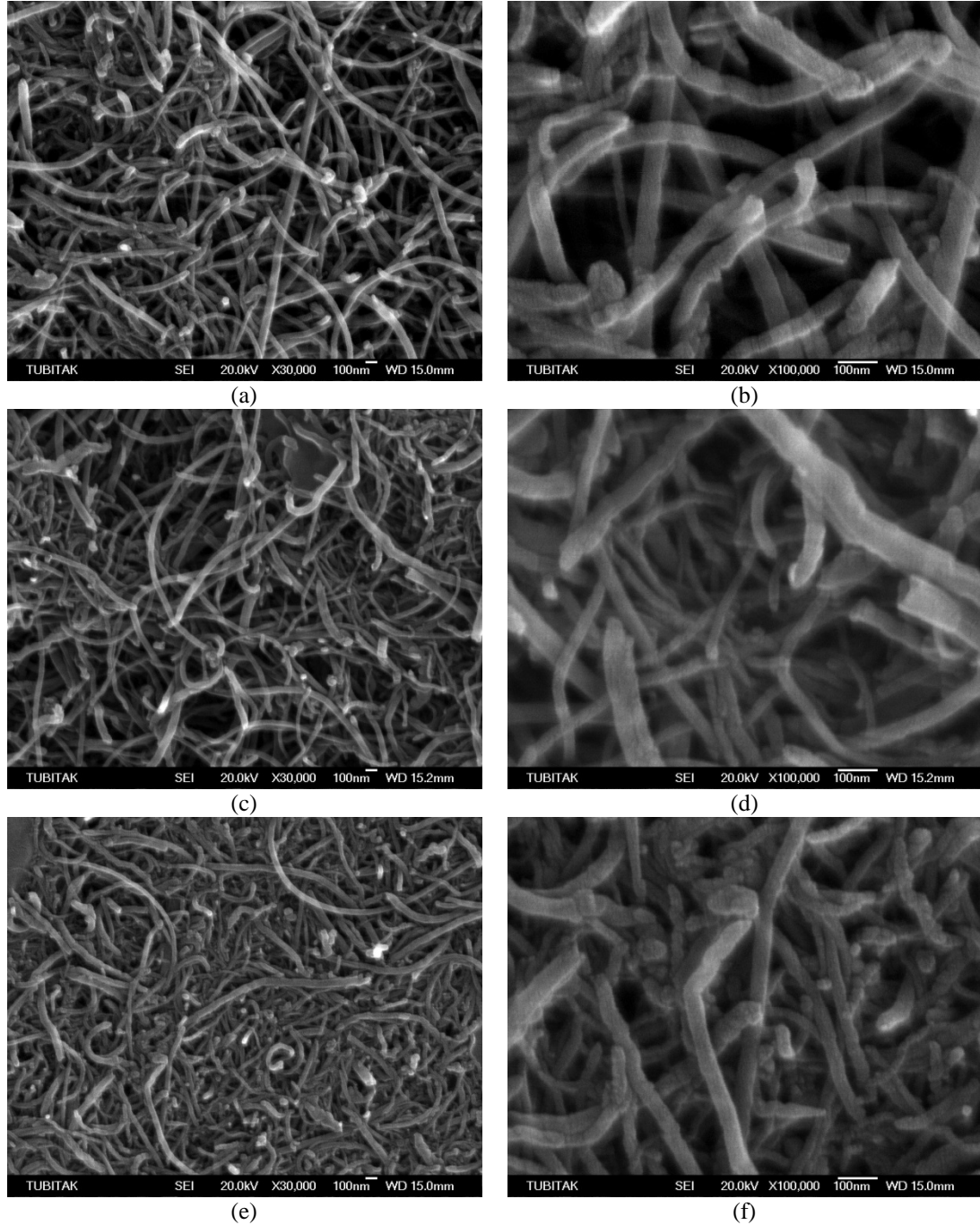
eğilimi gösterirler [107]. Termogravimetrik analiz, farklı oksitleyicilerin karbon nano tüpler üzerindeki etkisini kıyaslama amacı ile yapılmıştır. Oksidasyon sonrası karbon nano tüplerde oluşan fonksiyonel grupların miktarına göre, her numunenin farklı termal dayanım göstermesi beklenmiştir. Şekil 6.5'te tüm numuneler için yapılan termogravimetrik analizin sonuçları gösterilmiştir.



Şekil 6.5. Farklı kimyasal çözeltiler ile oksidasyonu yapılmış karbon nano tüplerin termogravimetrik analiz sonuçları

180 °C'ye kadar olan sıcaklıklarda tüm numuneler için yaklaşık % 1 lik ağırlık kaybı meydana gelmiş olup bunun sebebi karbon nano tüplerce absorbe edilen fiziksel suyun buharlaşmasıdır.  $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2$  ile oksidasyonu yapılmış numune hariç olmak üzere diğer numunelerin yaklaşık 220 – 400°C sıcaklıkları arasına denk gelen ikinci ağırlık kaybı basamağı, KNT'lerin hatalı bölgelerinde oksidasyon sonucu oluşan karboksil gruplarının dekarboksilasyonundan kaynaklanmaktadır [107].  $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2$  ile oksidasyonu yapılmış numunenin termal bozulma eksikliği, bu çözeltilerin 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 asitle oksidasyonu yapılmış 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 500–600°C arasında meydana gelmiş olup, hidroksil gruplarının dehidroksilasyon sonucu yapıdan uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır.

Üç farklı kimyasal çözelti ile oksidasyonu yapılmış karbon nano tüplerden vakum filtrasyon ile karbon nano tüp kağıtlar üretilmiş, taramalı elektron mikroskobu ile yapıları incelenmiş ve Şekil 6.6'da görüntüler sunulmuştur.

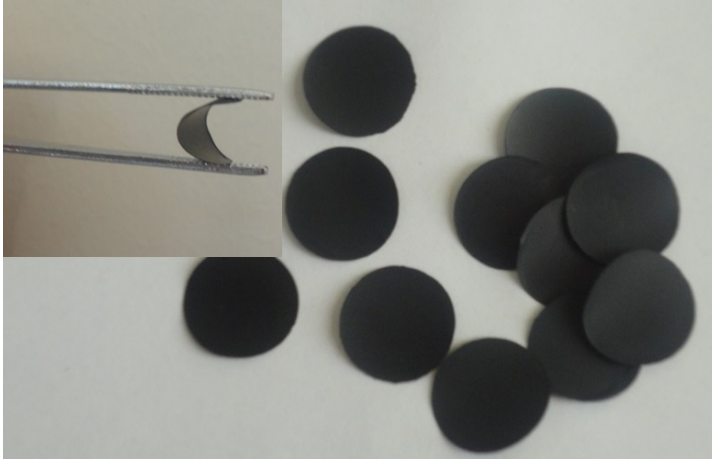


Şekil 6.6. Farklı kimyasal çözeltiler ile oksidasyonu yapılmış karbon nano tüplerden üretilmiş kağıtların SEM görüntüleri (a) ve (b)  $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2$ , (c) ve (d)  $\text{HNO}_3$ , (e) ve (f)  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$

SEM görüntüleri farklı kimyasal işlemlerden geçmiş KNT'ler ile üretilen kağıtların yapılarının birbirleri ile aynı olmadığını göstermektedir. Termogravimetrik analiz sonuçlarına paralel olarak SEM görüntüleri de en yüksek miktarda oksitlenmiş 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 kağıdı oluşturan KNT'lerin en fazla oksitlenen grup olduğunu ispatlamaktadır. Şekil 6.6'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 oksitlenmediği görülmektedir. Bunun sebebi önceki analiz sonuçları ile örtüşmekte ve bazik ortamda muamele sırasında sıvı fazdaki oksidasyonun diğer işlemlere göre az olmasından kaynaklanmaktadır.

Üretilen karbon nano tüp kağıtlara ait makro fotoğraflar ise Şekil 6.7'de verilmiştir. Bir cımbız yardımıyla tutulan karbon nano tüp kağıdın esnekliği açıkça görülmektedir. Son yıllarda esnek elektrotlarla üretilen pillerin uygulama alanlarının gittikçe artmaya başlaması ve bunun yanında esnek elektrotlarla üretilen mikro piller özellikle geleceğin mikro elektro-mekanik (MEMs) ve nano elektro-mekanik sistemlerinde (NEMs) enerji depolama cihazları olarak değer bulacak gibi görünmektedir [108]. Anot ve katot elektrotlarının her ikisini de esnek elektrotlarla dizayn edilmesi durumunda ise tam pil hücresinin esneyebilen formda kullanılabileceği de bilinmektedir [109]. Tüm bunlara ilave olarak esnek elektrotların Li esaslı pillerde mükemmel stres absorblama malzemesi olarak da davranacağı bilinmektedir. Hacim değişimlerinden dolayı ortaya çıkan gerilmenin sadece içi boş KNT'ler ile değil, mezo porlu yapıya sahip ve aynı zamanda akım toplayıcı olarak da kullanılabilen KNT kağıtlar ile de tolere edilerek elektrot ve dolayısıyla pil hasarına engel olacakları beklenmektedir.

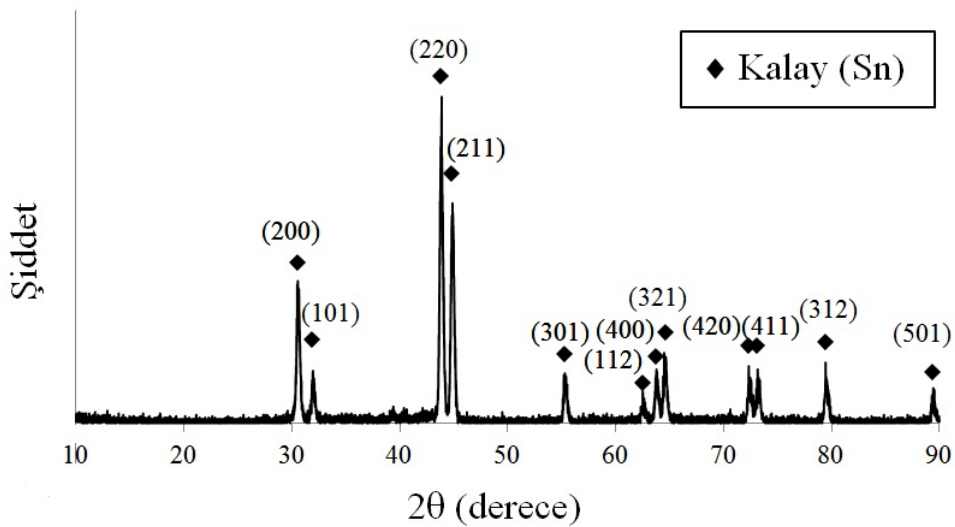




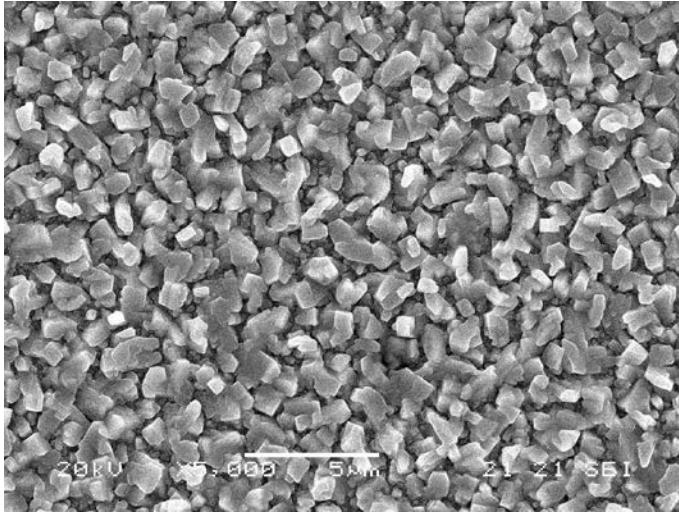
Şekil 6.7. Karbon nano tüp kağıtlar

## 6.2. Sn/SnO<sub>2</sub> Nano Kompozit İnce Filmlerin Üretimi

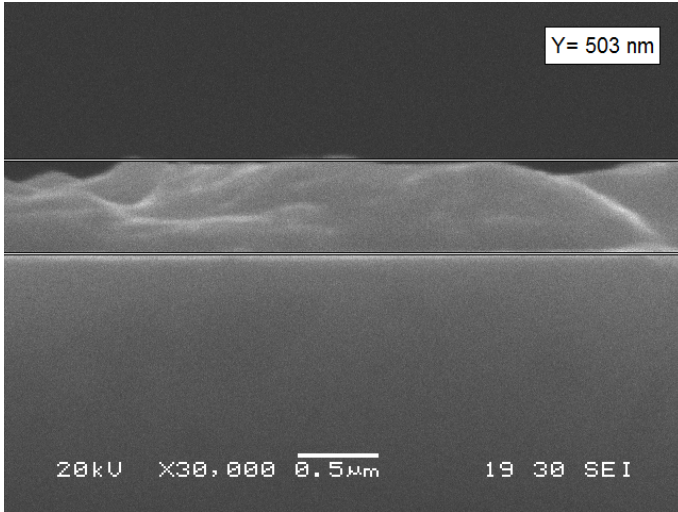
% 99,998 saflıktaki metalik kalayın 1 Pa argon atmosferinde termal buharlaştırılma yöntemi ile Si wafer üzerine biriktirilmesiyle üretilen ince filmin XRD paterni ve SEM fotoğrafı Şekil 6.8’de sunulmuştur. Kalayın JCPDS kart numarası 01-089-2958’dir ve başka herhangi bir pike rastlanmamıştır ve bu da filmin empürite içermediğini göstermektedir. (220), (211) ve (200) yönlerine ait pikler en şiddetli piklerdir. Termal buharlaştırma sonrası metalik kalayın SEM fotoğrafı Şekil 6.9’da gösterilmiştir. Homojen kalay filmi kristal yapıdadır. Scherer formülü ile hesaplanan kristal boyutu 34 nm’dir.



Şekil 6.8. 1 Pa Ar atmosferinde termal buharlaştırılmış kalay filminin XRD paterni



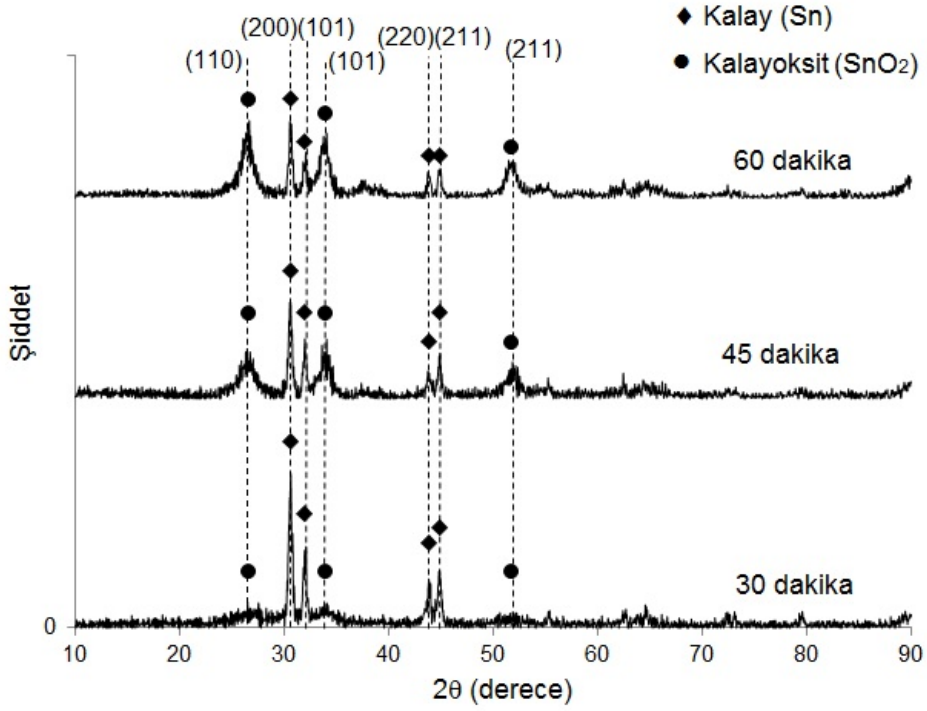
(a)



(b)

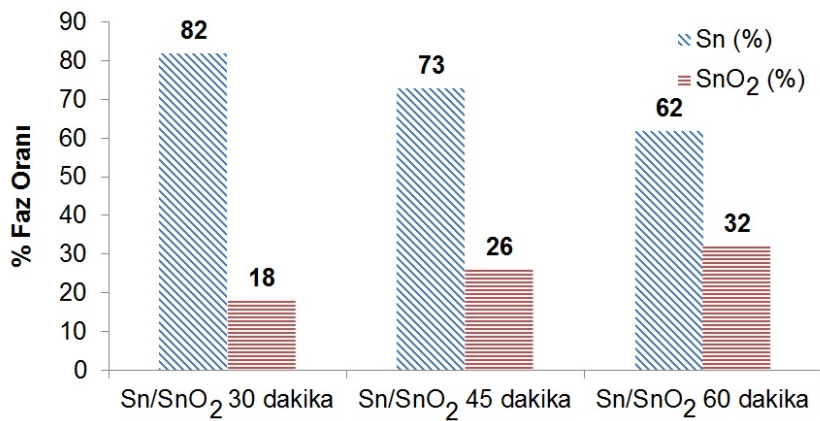
Şekil 6.9. 1 Pa Ar atmosferinde termal buharlaştırılmış kalay filminin (a) yüzey ve (b) kesit SEM görüntüsü

Termal buharlaştırılmış nanokristalin Sn filmi Ar:O<sub>2</sub> (1:1) plazmasında oksidasyona uğratarak Sn/SnO<sub>2</sub> nanokompozit ince filmler üretilmiştir. Farklı Sn:SnO<sub>2</sub> oranları elde etmek için 30 dakika, 45 dakika ve 60 dakika olmak üzere üç farklı süre için plazma oksidasyon yapılmıştır. Şekil 6.10 Sn/SnO<sub>2</sub> ince filmlerin plazma oksidasyon süresine bağlı olarak XRD paternini göstermektedir. 30 dakika plazma oksidasyon sonrası SnO<sub>2</sub> yapısının oluşmaya başladığı SnO<sub>2</sub> piklerinin varlığından açıktır. Plazma oksidasyon süresinin artması ile Sn piklerinin şiddetinde azalma ve SnO<sub>2</sub> piklerinin şiddetinde artma görülmektedir. Plazma oksidasyon sonrası Scherer formülü ile SnO<sub>2</sub> için hesaplanan tane boyutları 30 dk, 45 dk ve 60 dk için sırasıyla 34 nm, 36 nm ve 45 nm'dir.



Şekil 6.10. Sn/SnO<sub>2</sub> nanokompozit ince filmlerin plazma oksidasyon süresine bağlı XRD paternleri

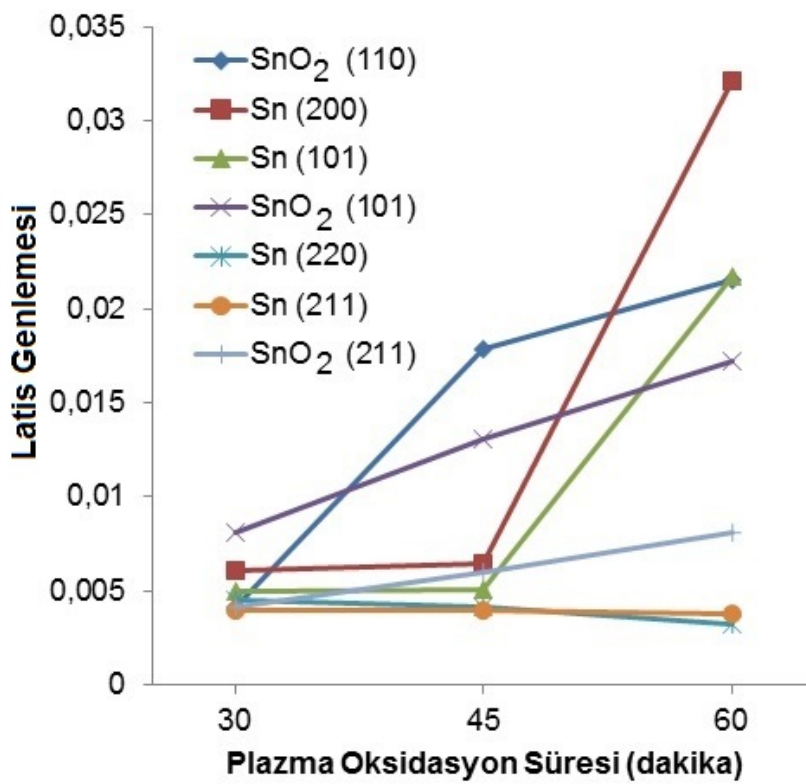
Farklı Sn:SnO<sub>2</sub> oranları elde etmek için farklı sürelerde yapılan plazma oksidasyonun ardından XRD sonuçlarından Rigaku Software kullanılarak Reitveld Refinement Method ile kantitatif faz analizi yapılmıştır. Şekil 6.11’de ki grafikte Sn/SnO<sub>2</sub> nano kompozitlerinin kantitatif faz analizi sonucu % Sn ve % SnO<sub>2</sub> oranları sunulmuştur.



Şekil 6.11. Sn/SnO<sub>2</sub> nano kompozitlerinin % Sn ve %SnO<sub>2</sub> miktarları

Metalik kalayın termal olarak buharlaştırılmasından sonra farklı sürelerde yapılan plazma oksidasyonun latiste meydana getirdiği deformasyonlar (genlemeler) Eşitlik

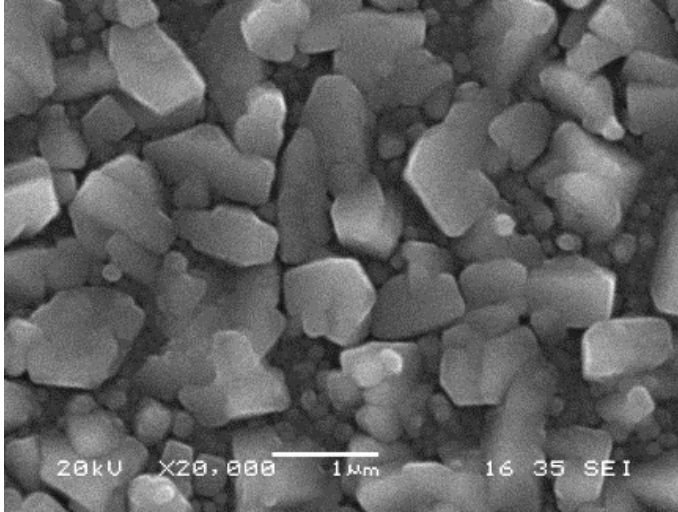
(5.8) ile hesaplanmıştır. Şekil 6.12 XRD paternlerinde çıkan her bir yön için hesaplanmış latis deformasyonlarını vermektedir. Artan plazma oksidasyon süresi ile deformasyonlarda genel bir artış olduğu görülmektedir. Literatürde Sn, SnO ve SnO<sub>2</sub>'nin dönüşümlerinde latis yapılarında meydana gelen değişimden kaynaklı latis deformasyonlarının da değiştiği rapor edilmiştir [110]. Ayrıca metalik kalayın kimyasal bir yöntemle nano yapıları SnO<sub>2</sub> tozlarına dönüşümünü sağlayan Ahmed ve ekibi dönüşüm sıcaklığının artması ile latis deformasyonlarında bir artış olduğunu aktarmıştır [111].



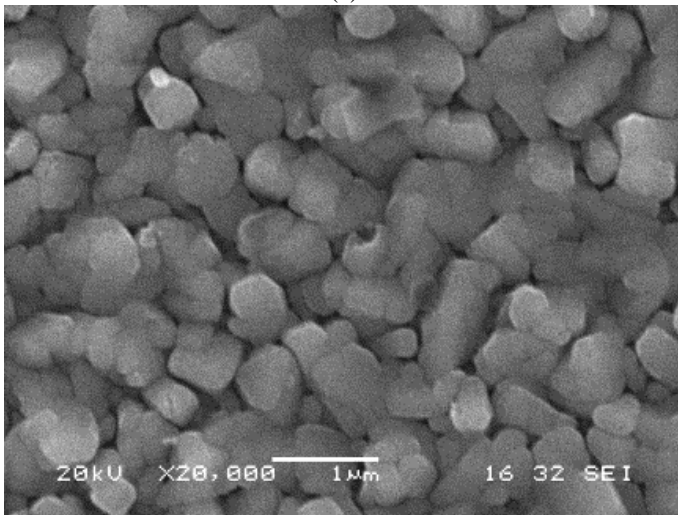
Şekil 6.12. Sn/SnO<sub>2</sub> nano kompozit ince filmlerin plazma oksidasyon süresine bağlı her bir yöne ait genleme değerleri

Sn filminden plazma oksidasyon ile üretilmiş Sn/SnO<sub>2</sub> nano kompozitlerinin yüzey SEM görüntüleri Şekil 6.13'de sunulmuştur. Plazma oksidasyon süresinin artması, yani SnO<sub>2</sub> oranının artmasıyla Sn kristallerinin keskin köşeli ve polihedron karakterli yüzey yapılarında bozulmalar olduğu ve ovalleşme eğilimi gösterdikleri anlaşılmaktadır. Tane yüzeylerinin değişimi ve ovalleşme, Sn kristal yüzeylerinden oksitlenme reaksiyonunun başladığına ve SnO<sub>2</sub> fazının oluşmaya başlamasına

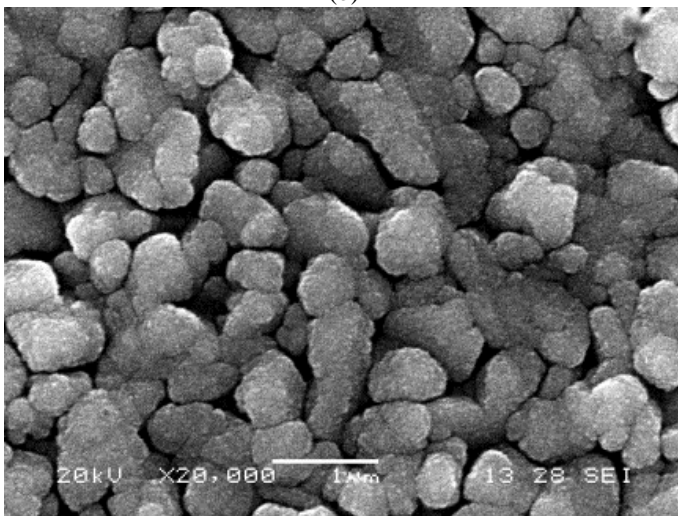
işaretir. Nitekim, 30 dakika oksitlenen Sn kristallerinin yzeyinde dejenerasyonu andırır değişimler gözlenirken (Şekil 6. 13a), artan oksitlenme süresi ile Sn



(a)



(b)



(c)

Şekil 6.13. a) 30 dakika b) 45 dakika c) 60 dakika plazma oksidasyon yapılmış Sn/SnO<sub>2</sub> nanokompozit ince filmlerin SEM fotoğrafları

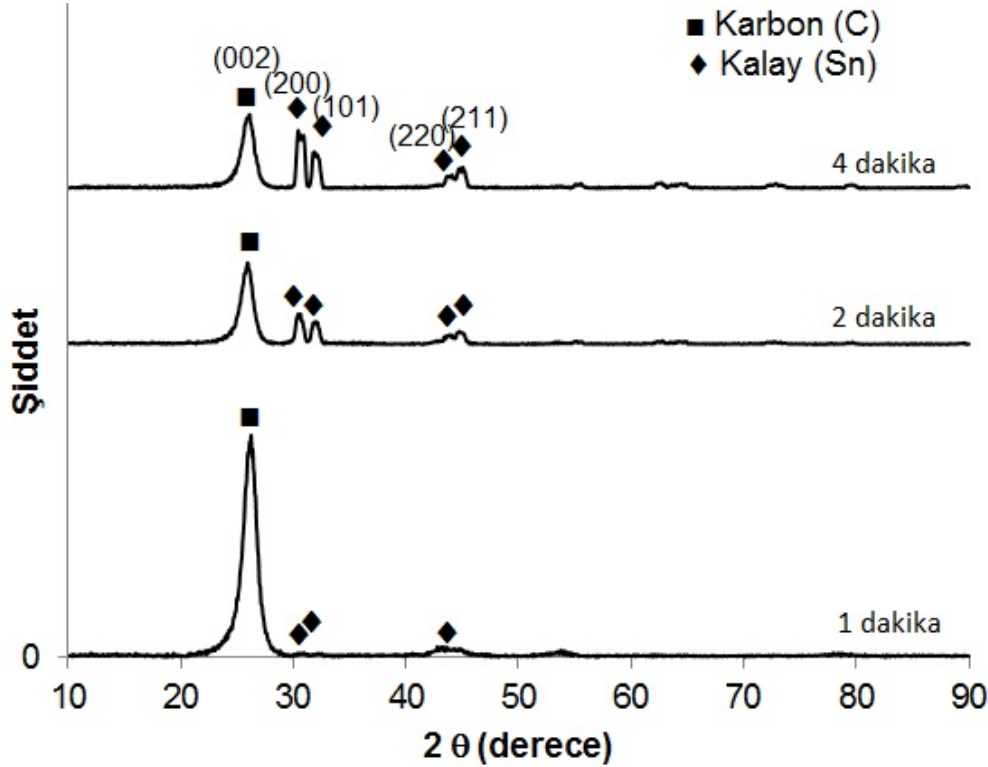
yüzeylerinde nano boyutta yeni eş eksenli kristallerin çekirdeklendiği (Şekil 6.13b) ve 60 dakika oksitlenme süresinde ise her bir Sn kristalinin yüzeyi üzüksü yapıyı andırır şekilde yeni çekirdeklenen ve büyüyen eş eksenli nano kristaller ile kaplandığı anlaşılmaktadır (Şekil 6.13c). XRD analizi sonuçlarında 60 dakika oksitlenme süresinde bile yapının Sn hakim çift fazlı bir Sn/SnO<sub>2</sub> yapısına sahip olduğu tespit edilmişti. Oksidasyon sonrasındaki SEM görüntüleri merkezde dönüşmemiş Sn yapısının, yüzeylerde ise SnO<sub>2</sub> fazının bulunduğu bir çekirdek-kabuk- (core-shell) yapısının elde edildiğini ortaya koymaktadır.

### 6.3. Sn/SnO<sub>2</sub>/KNT Nano Kompozitler

Bir ağ şeklinde birbirine dolanmış karbon nano tüplerden meydana gelen ve kontrollü poroziteli bir yapıya sahip KNT kağıtlar üzerinde fiziksel buhar biriktirme yöntemi ile biriktirilip oksitlenerek oluşturulan Sn/SnO<sub>2</sub> yapısı elde edilmiştir. Buharlaştırılan Sn elementi ve bu elementin oksitlenmiş yapısı KNT ağı içerisinde boşluklarda ve KNT üzerinde oluşturularak KNT takviyeli Li piller göz önüne alındığında çift fazlı negatif elektrotlar üretilmiştir. 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/SnO<sub>2</sub> miktarı ve derinliğinin değişimi farklı sürelerde buharlaştırma yapılarak incelenmiştir. Sn:SnO<sub>2</sub> oranının incelenmesi için ise plazma oksidasyon zamanı 30 dakika, 45 dakika ve 60 dakika olarak üç farklı şekilde seçilmiştir.

Sn/SnO<sub>2</sub>/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 6.14'de sunulmuştur. Pikler kalay (Sn) ve karbon (C) elementlerine aittir ve standart kristalografik datalar ile uyumludur (Sn:JCPDS No. 01-089-2958 C:JCPDS No. 00-026-1080). Herhangi bir empürite pikine rastlanmamıştır. Beklendiği gibi metalik kalayın termal buharlaştırılma süresi arttıkça

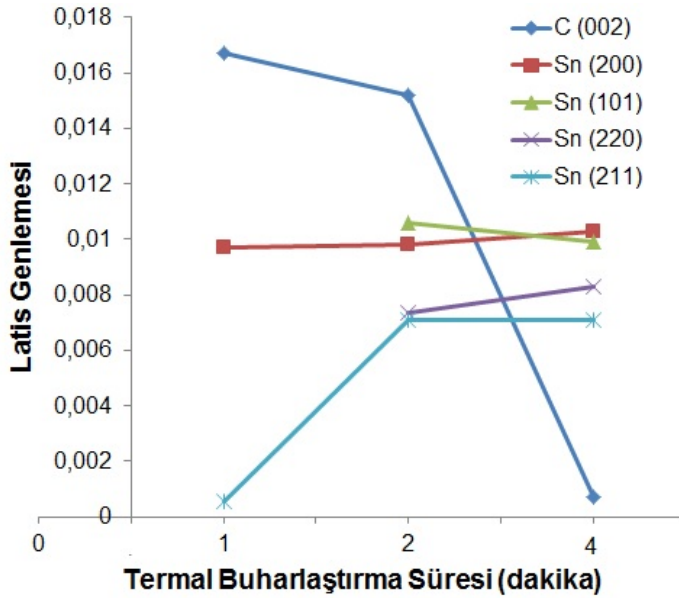
biriken kalay miktarı artmakta ve Sn piklerinin şiddetinde de artma görülmektedir. Sn/MWCNT kompozitlerindeki Sn'nin kristal boyutu Scherer formülü ile hesaplanmıştır. 1 dakika, 2 dakika ve 4 dakika termal buharlaştırma sürelerinde üretilen kompozitlerin kristal boyutu sırasıyla 22 nm, 24 nm ve 31 nm'dir.



Şekil 6.14. Termal buharlaştırma sürelerine bağlı olarak Sn/CNT kompozitlerinin XRD paternleri

Metalik kalayın termal olarak KNT kağıtlar üzerine buharlaştırılmasından sonra latiste meydana getirdiği deformasyonlar (genlemeler) Eşitlik (5.8) ile hesaplanmıştır. Şekil 6.15 XRD paternlerinde çıkan yönler için hesaplanmış latis deformasyonlarını vermektedir. Karbon nano tüplerin üzerine biriken kalay miktarının artması ile kalaya ait piklerin (211) yönü hariç genleme miktarlarında büyük değişiklik olmamıştır.

Şekil 6.16, 1 dakika, 2 dakika ve 4 dakika olmak üzere üç farklı termal buharlaştırma süresinde üretilmiş Sn/KNT kompozitlerinin yüzeyden alınmış SEM fotoğraflarını göstermektedir. Çekirdek-kabuk (core-shell) yapısı oluşturacak biçimde kalayın karbon nano tüplerin yüzeyine biriktiği, 1 dakika (Şekil 6.16a) ve 2 dakika (Şekil 6.16b) termal buharlaştırma sürelerinde üretilmiş Sn/KNT kompozitlerinin SEM

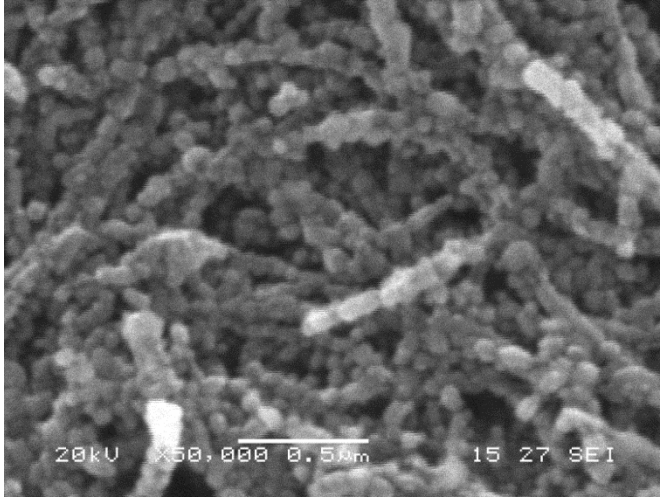


Şekil 6.15. Sn/KNT kompozitlerinin termal buharlaşma süresine göre hesaplanan latis genlemeleri

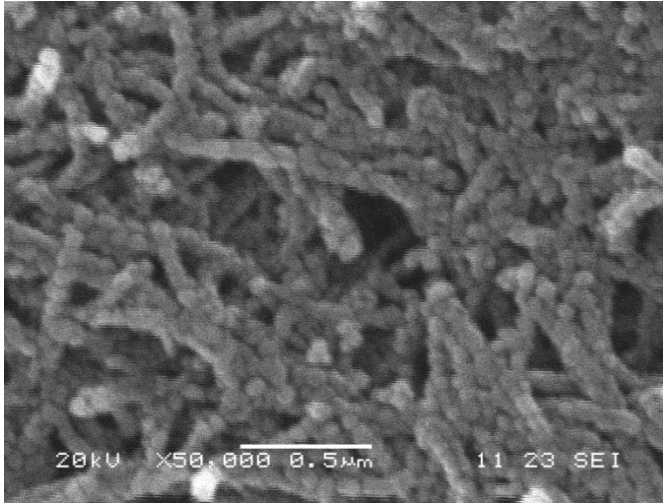
artması ve buharlaşan kalay miktarının da artması ile kalay KNT'lerin yüzeyinde birikmenin de ötesinde KNT kağıt yüzeyini kaplayacak şekilde birikmeye başlamıştır (Şekil 6.16c) Benzer morfoloji de karbon fiberler üzerine elektrolitik olarak kalay (Sn) biriktiren Shafiei ve çalışma arkadaşı tarafından elde edilmiştir. Shafie, karbon fiberler üzerine kapladığı kalay tanelerinin bakır folyo üzerine kapladığı kalay tanelerinden daha ince boyutlu olduklarını ve dolayısıyla çok daha fazla yüzey alanına sahip olduklarını rapor etmiştir [112].

1 Pa Ar atmosferinde termal olarak buharlaştırılan kalay metali sadece karbon nano tüp kağıtların yüzeyine değil sahip oldukları boşluklardan içeri doğru nüfuz ederek iç kısımlarında da birikmiştir. Sn metalinin KNT kağıt boşlukları içinde ne kadar derinliğe ve ne kadar yoğunlukta nüfuz ettiğini incelemek için Sn/KNT nano kompozit numunelerine kesitten SEM-EDS haritalama analizi yapılmıştır. Şekil 6.17a, c ve e termal buharlaştırma süresine bağlı olarak kesitten alınmış haritalama analiz sonucunu göstermektedir. Buharlaşan kalay miktarının artması ile kalay metalinin boşluklardaki yoğunluğunun arttığı açıkça görülmektedir. Ancak derinlikte belirgin bir değişiklik görülmemektedir ve kalayın nüfuz edebildiği ortalama derinlik yaklaşık 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 6.17b, d ve f'de verilmiştir. Kalay

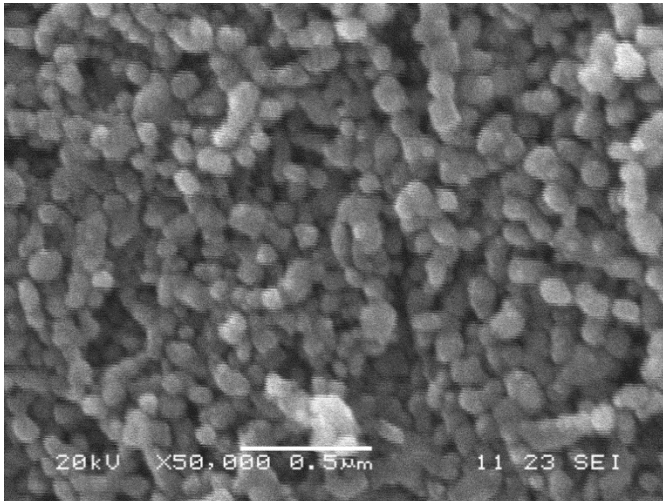




(a)



(b)



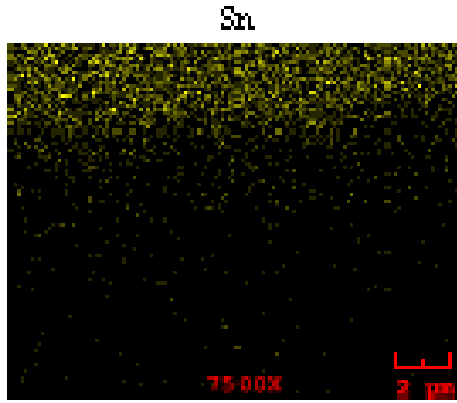
(c)

Şekil 6.16. a) 1 dakika b) 2 dakika c) 4 dakika termal buharlaştırma süresinde üretilmiş Sn/KNT kompozitlerinin SEM yüzey fotoğrafları

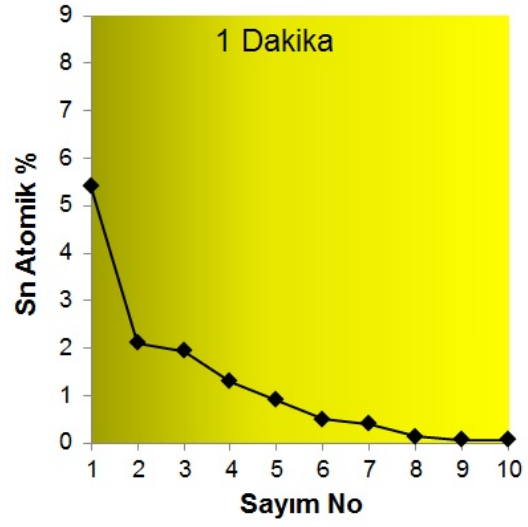
miktarı her nokta da aynı değildir ve yüzeyden merkeze doğru gradyan bir bileşim göstermektedir. Kompozitlerde gradyan faz dağılımının çatlak ilerlemesine ve bunun sonucu olan hasara karşı direncinin artmasını sağladığı açıkça bilinmektedir [113]. Gradyan yapı Sn/KNT kompozitlerinin önemli bir özelliğidir ve yüzeyden merkeze doğru bileşimin değişimi lityumun alaşımlama/dealaşımlaması esnasında meydana gelen hacimsel değişiminden kaynaklı gerilim için faydalıdır.

Sn/SnO<sub>2</sub>/KNT nano kompozitlerini elde etmek için Sn/KNT kompozitleri Ar:O<sub>2</sub> 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 üretimlerden önce termal buharlaştırma süresi 1 dakikada sabit tutulup plazma oksidasyon süresinin etkisi incelenecektir. Ardından plazma oksidasyon süresi 60 dakikada sabit tutulup termal buharlaştırma süresinin etkisi incelenecektir.

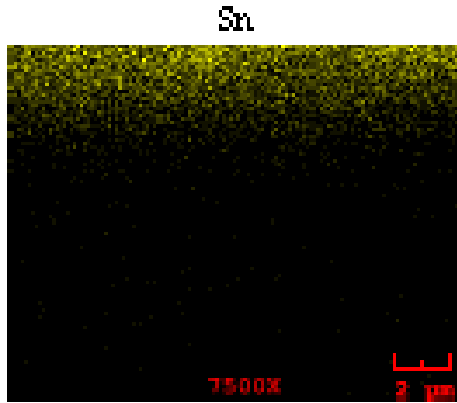
Şekil 6.18, 1 dakika süre ile metalik kalayın KNT kağıt üzerine biriktirilmesi ve ardından 30 dakika, 45 dakika ve 60 dakika plazma oksidasyon yapılarak üretilmiş Sn/SnO<sub>2</sub>/KNT nano kompozitlerinin XRD patern grafiğini sunmaktadır. Pikler kalay (Sn), kalayoksit (SnO<sub>2</sub>) ve karbon (C) fazlarına aittir ve standart kristalografik datalar ile uyumludur (Sn:JCPDS No. 01-089-2958, SnO<sub>2</sub>:JCPDS No. 00-041-1445 ve C:JCPDS No. 00-026-1080). Plazma oksidasyon süresinin artması ile Sn piklerinin şiddeti iyice azalmış ve SnO<sub>2</sub> piklerinin şiddeti artmıştır. Karbon piklerinin çok şiddetli olmasından dolayı kalay ve kalayoksit pikleri çok belirgin olmadığından her numune için 2θ=20–60° aralığında XRD paternleri ayrıntılı olarak Şekil 6.19’te sunulmuştur. Ayrıca (110) yönündeki SnO<sub>2</sub> (kasiterit) piki ile (002) yönündeki C (karbon) piklerinde çakışma söz konusudur [114]. SnO<sub>2</sub> pik şiddetinin yeterince artmış görünmemesinin sebebi budur. Bundan dolayı çakışan bu piklerin FWHM değerleri hesaplanmış ve Şekil 6.20’de her numuneye ait olarak grafik halinde gösterilmiştir. FWHM değeri pikin yükseklik olarak yarısına denk gelen kısmının genişliğidir. 1 dakika termal buharlaştırma ardından 30 dk, 45 dk ve 60 dk plazma oksidasyon yapılmış kompozitlerin Scherer formülü ile hesaplanan kristal boyutları sırasıyla 26 nm, 32 nm ve 36 nm’dir



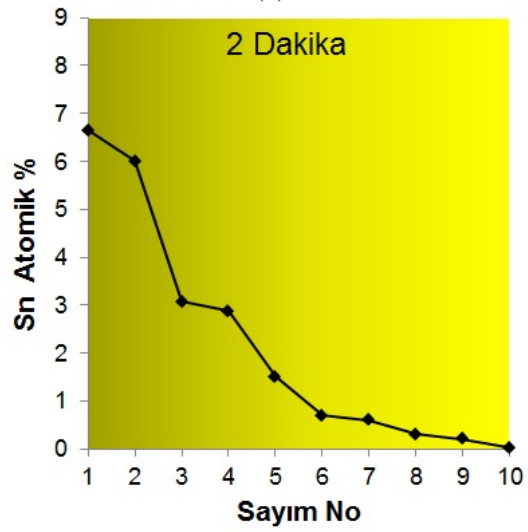
(a)



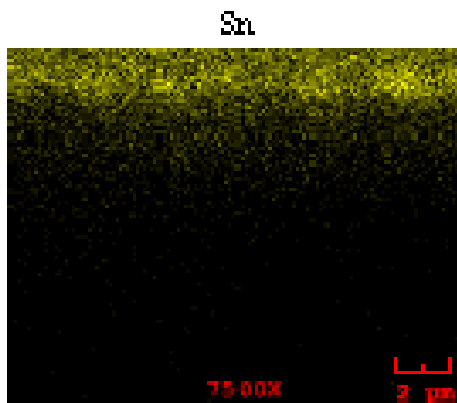
(b)



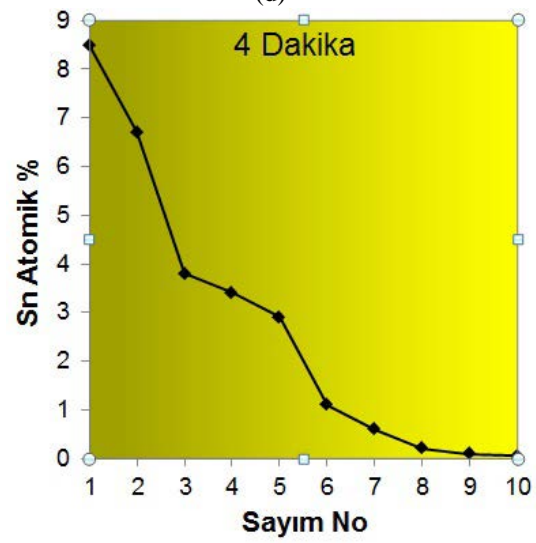
(c)



(d)

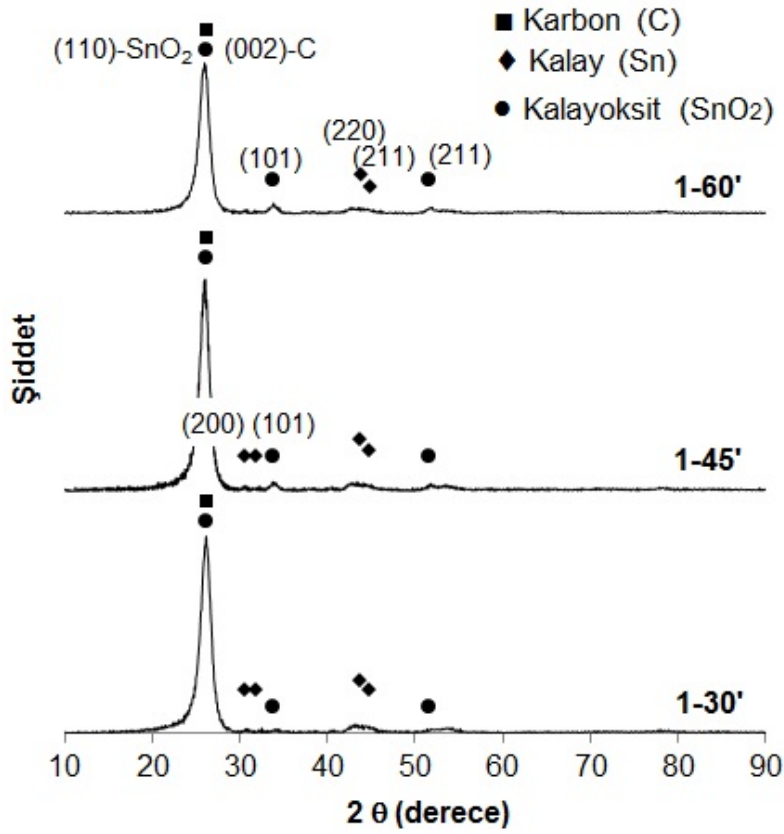


(e)

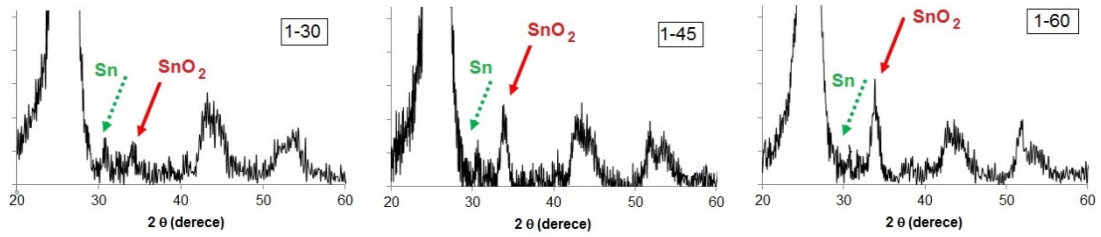


(f)

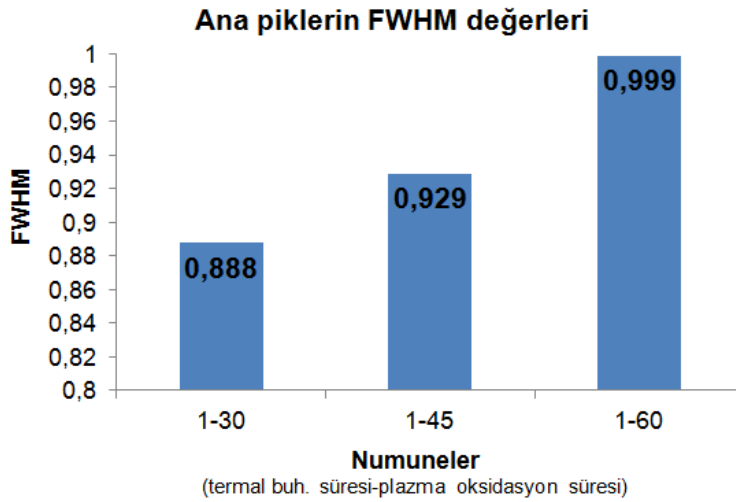
Şekil 6. 17. a) ve b) 1 dakika c) ve d) 2 dakika e) ve f) 4 dakika süre termal buharlaştırma yapılmış Sn/KNT kağıtların kesit SEM-EDS haritalama analizleri



Şekil 6.18. 1 dakika termal buharlaştırma ve üç farklı plazma oksidasyon süresinde üretilmiş Sn/SnO<sub>2</sub>/KNT nano kompozitlerinin XRD paternleri



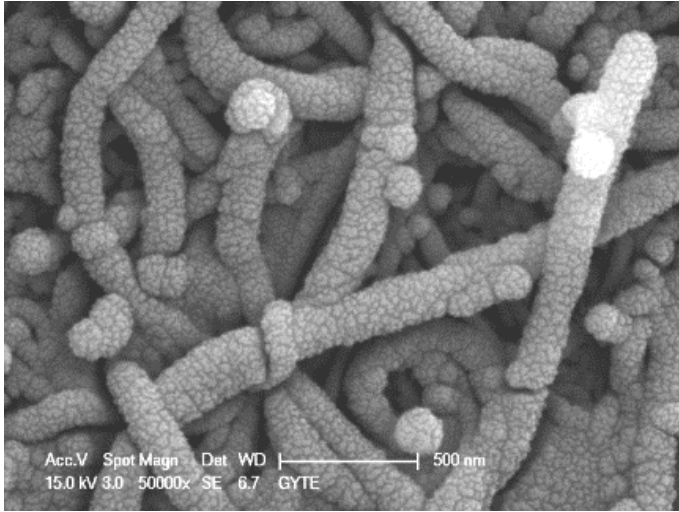
Şekil 6.19. 1 dakika termal buharlaştırma ve üç farklı plazma oksidasyon süresinde üretilmiş Sn/SnO<sub>2</sub>/KNT nano kompozitlerinin 2θ=20–60° aralığında ki XRD paternleri



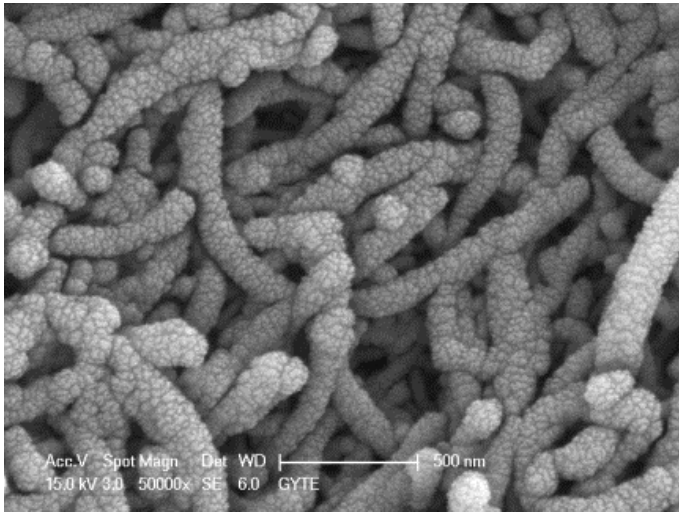
Şekil 6.20. 1 dakika termal buharlaştırma ve üç farklı plazma oksidasyon süresinde üretilmiş Sn/SnO<sub>2</sub>/KNT nano kompozitlerinin 2θ=26°'de ki piklerinin FWHM değerleri

Şekil 6.21. 1 dakika süre ile metalik kalayın KNT kağıt üzerine biriktirilmesi ve ardından 30 dakika, 45 dakika ve 60 dakika plazma oksidasyon yapılmış Sn/SnO<sub>2</sub>/KNT nano kompozitlerinin yüzey SEM fotoğraflarını göstermektedir. Çekirdek- kabuk (core-shell) yapısı oluşturacak şekilde karbon nano tüplerin üzerine biriken Sn/SnO<sub>2</sub> yapısı görölmektedir. Gao ve çalışma arkadaşları karbon nano tüplerin üzerinde kalın SnO<sub>2</sub> yapısı oluşturacak şekilde kompozitler ürettiği ve elektron mikroskobu sonuçlarının bu kompozit yapısına benzer şekilde olduğu görölmüştür [115]. Karbon nano tüp kağıtların üretilmesinden önce tüplerin kimyasal oksidasyonu sp<sup>2</sup> bağlarında hatalar oluşturmuştur [25]. Bu yüzden Sn'nin karbon nano tüp yüzeyinde çekirdeklenebilmesi ve büyüyebilmesi beklenen bir durumdur. Ayrıca plazma oksidasyon yapılmış saf Sn fazının dışında kabuk şeklinde de bir SnO<sub>2</sub> yapısı olmuştur. Şekil 6.21'den görölebileceği gibi SnO<sub>2</sub> yüzeylerin üzerinde mükemmel nano taneler halinde birikmiştir ve bu çok ince tanelerin Li iyonu difüzyonunu hızlandırması beklenmektedir. Aynı zamanda Sn elektrokimyasal reaksiyonlar esnasında meydana gelen gerilmelere tampon etkisi yapar ve iletkenliği arttırır [26]. Aslında bu yapıya KNT:Sn:SnO<sub>2</sub> şeklinde bir üç fazlı yapı da denebilir. Artan oksidasyon süresi ile SnO<sub>2</sub> kalınlığı artmıştır.

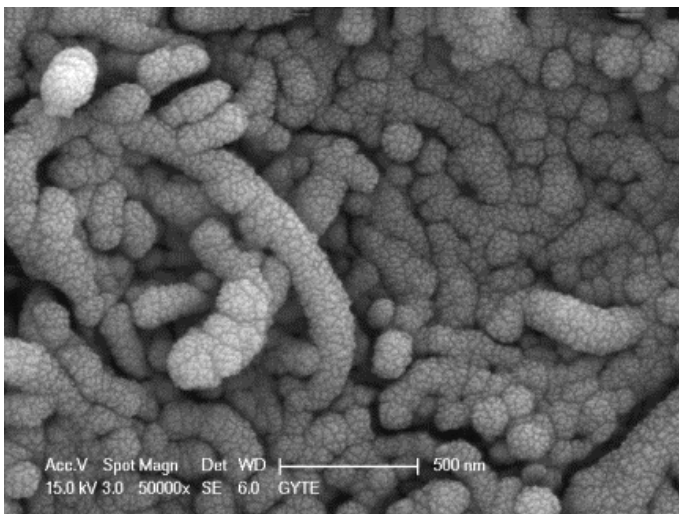
Şekil 6.22, bu numunelerin kesitlerinden alınmış haritalama analiz sonuçlarını vermektedir. Sn, C ve O için inceleme yapılmış ve oksidasyonun ardından değişimler incelenmiştir. Oksidasyon süresinin artması ile yüzeyden itibaren oksijen içeriği beklendiği üzere artmıştır.



(a)

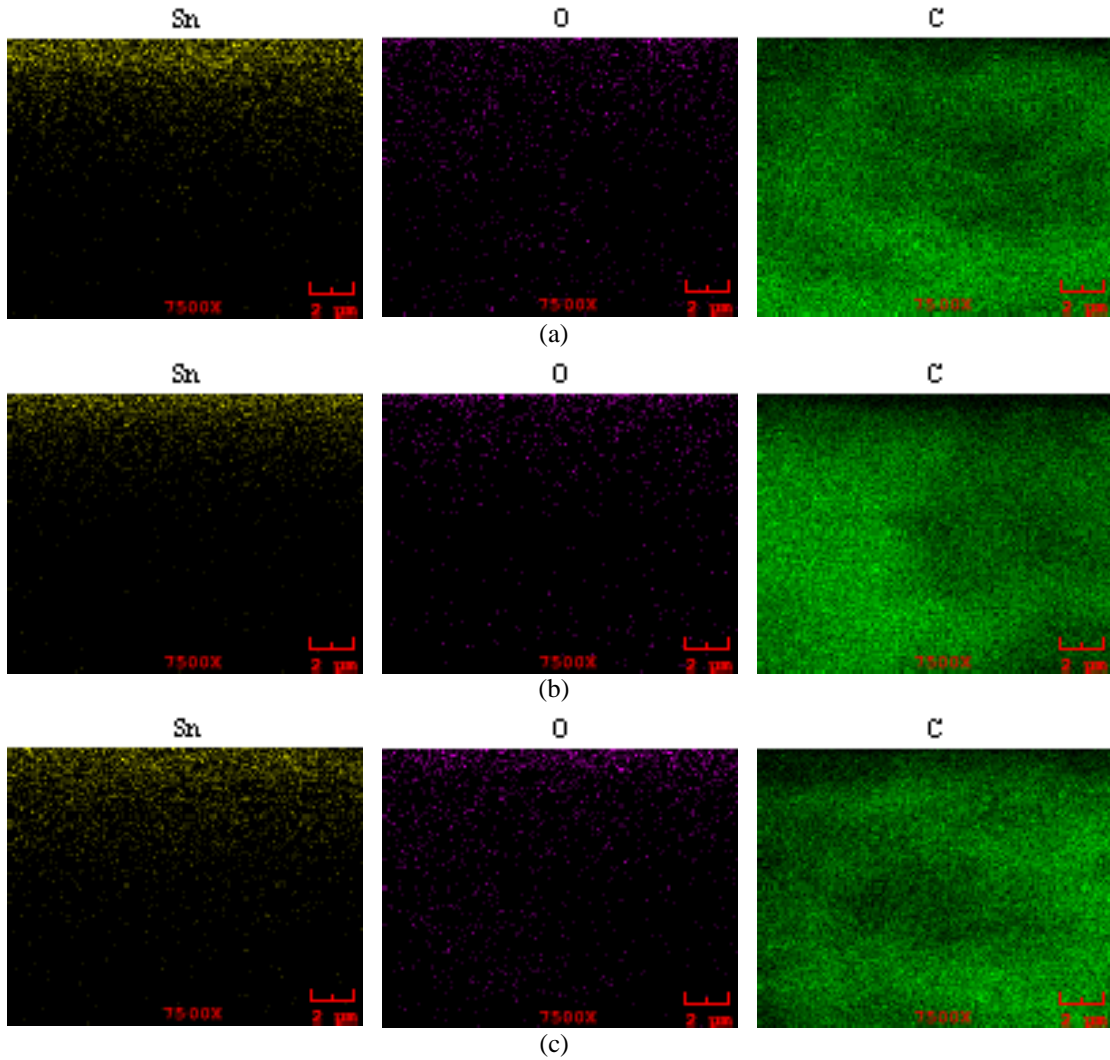


(b)



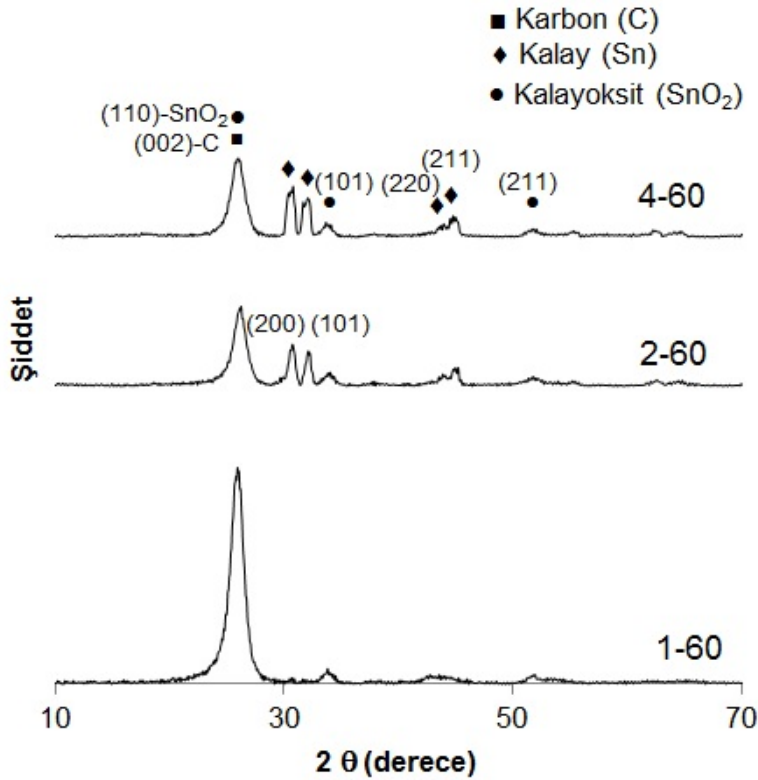
(c)

Şekil 6.21. 1 dakika termal buharlaştırma ve a) 30 dakika (1-60) b) 45 dakika (1-45) c) 60 dakika (1-60) plazma oksidasyon süresinde üretilmiş Sn/SnO<sub>2</sub>/KNT nano kompozitlerinin SEM yüzey görüntüleri



Şekil 6.22. 1 dakika termal buharlaştırma ve a) 30 dakika (1-60) b) 45 dakika (1-45) c) 60 dakika (1-60) plazma oksidasyon süresinde üretilmiş Sn/SnO<sub>2</sub>/KNT nano kompozitlerinin kesitten alınmış SEM-EDS haritalama analizleri

Şekil 6.23 1 dakika, 2 dakika ve 4 dakika süre ile metalik kalayın KNT kağıt üzerine biriktirilmesi ve ardından 60 dakika plazma oksidasyon yapılmış Sn/SnO<sub>2</sub>/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 hızı azalmıştır.

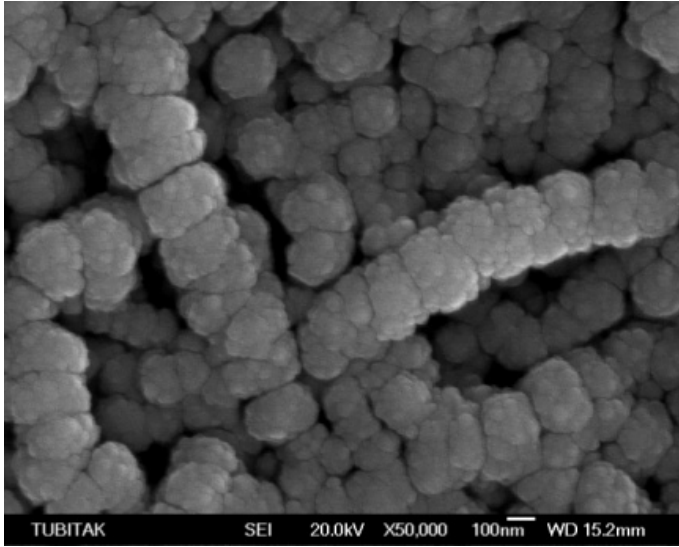


Şekil 6.23. 1 dakika, 2 dakika ve 4 dakika termal buharlaştırma ve ardından 60 dakika plazma oksidasyon yapılmış Sn/SnO<sub>2</sub>/KNT kompozitlerinin XRD paternleri

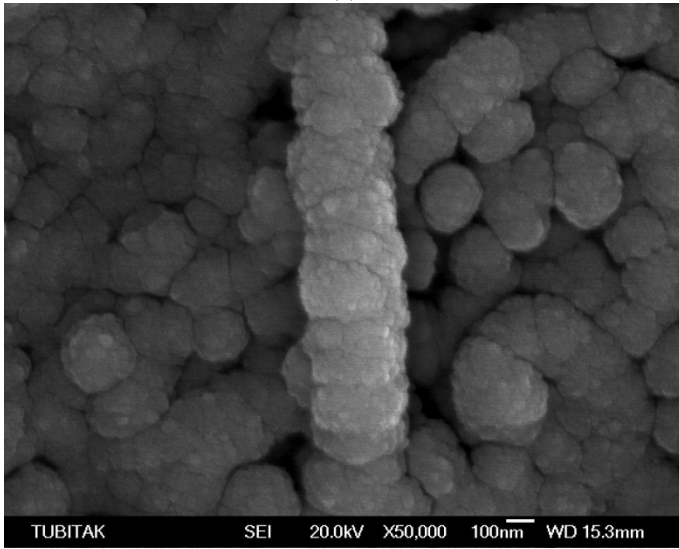
Şekil 6.24, 1 dakika, 2 dakika ve 4 dakika termal buharlaştırma ve ardından 60 dakika plazma oksidasyon yapılmış Sn/SnO<sub>2</sub>/KNT nanokompozitlerinin yüzey SEM görüntülerini sunmaktadır. Karbon nano tüplerin yüzeyini çekirdek-kabuk (core-shell) yapısı oluşturacak şekilde kaplayan Sn/SnO<sub>2</sub> yapısı termal buharlaştırma süresinin artması ile KNT kağıdı bir altlık gibi kullanarak yüzeye birikmiştir. SEM görüntülerinde termal buharlaştırma süresinin artması sonucu KNT kağıt bir altlık gibi davrandığından klasik Sn/SnO<sub>2</sub> morfolojisi görülmektedir.

Şekil 6.25 bu numunelerin kesitlerinden alınmış haritalama analiz sonuçlarını vermektedir. Sn, C ve O için inceleme yapılmış ve 60 dakika sabit oksidasyon süresine başlangıçtaki termal buharlaştırma sürelerindeki (1 dakika, 2 dakika ve 4 dakika) değişimin etkisi incelenmiştir. Plazma oksidasyon yüzeyden yapılan bir prosestir. Termal buharlaştırma süresinin artması yüzeyden itibaren merkeze doğru olan kalay miktarının artmasına sebep olduğundan oksidasyon yüzeyde oksijen miktarını arttırmış ve merkeze yakın yerlerde olan kalayların oksidasyonu çok mümkün olamamıştır.

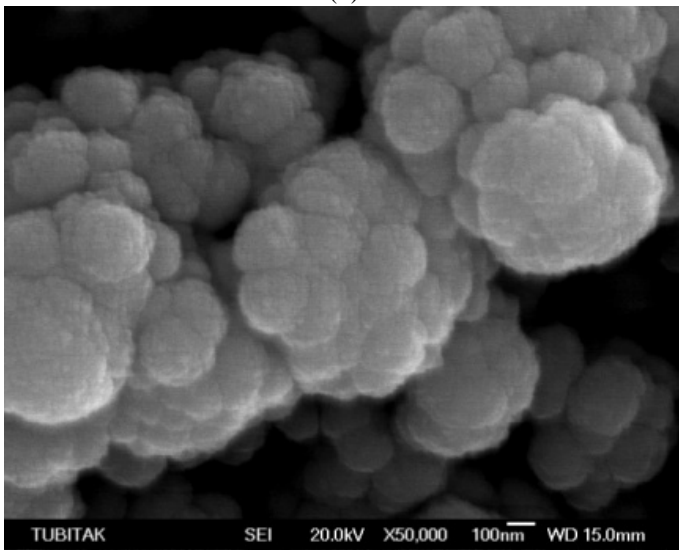




(a)

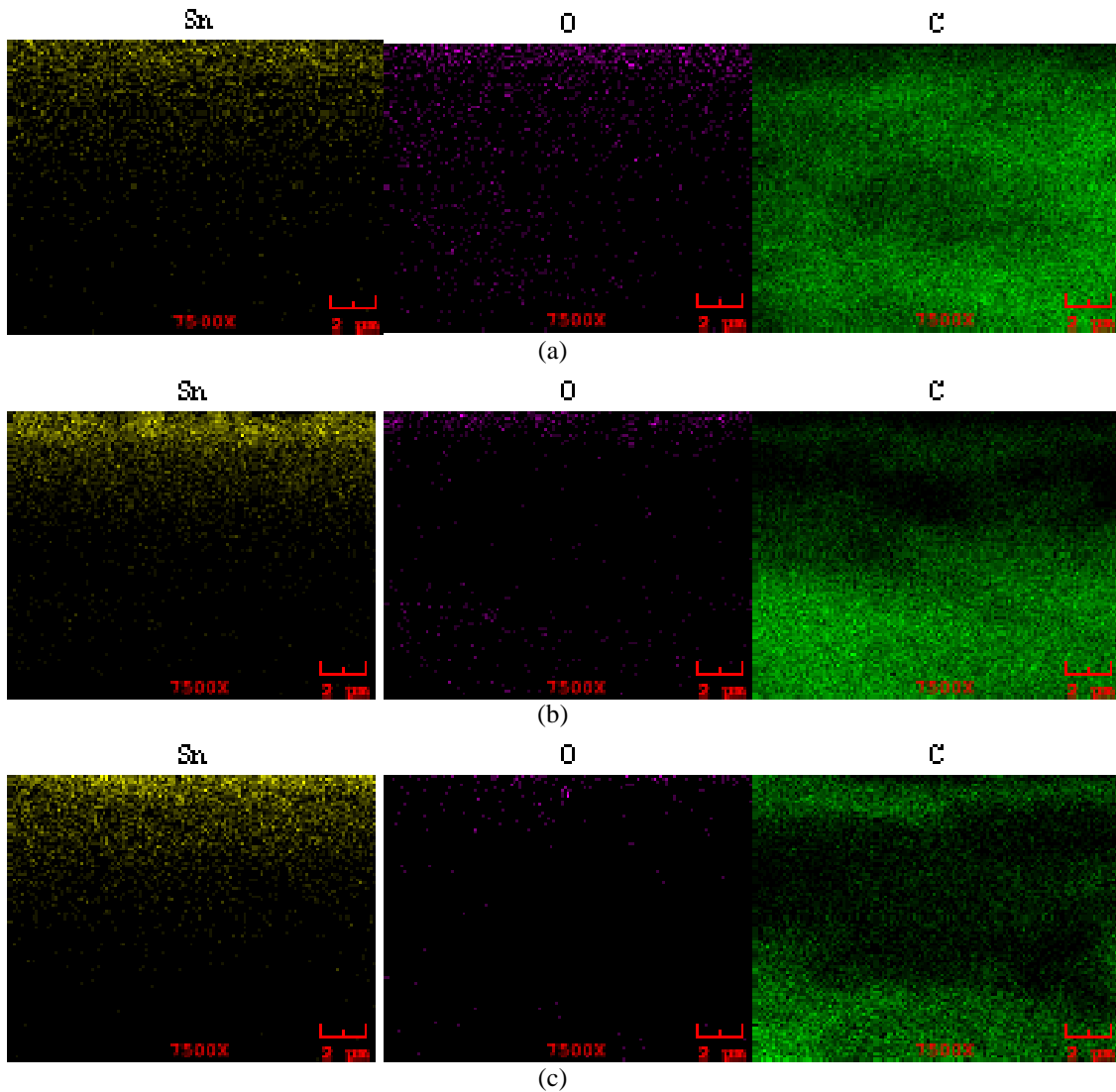


(b)



(c)

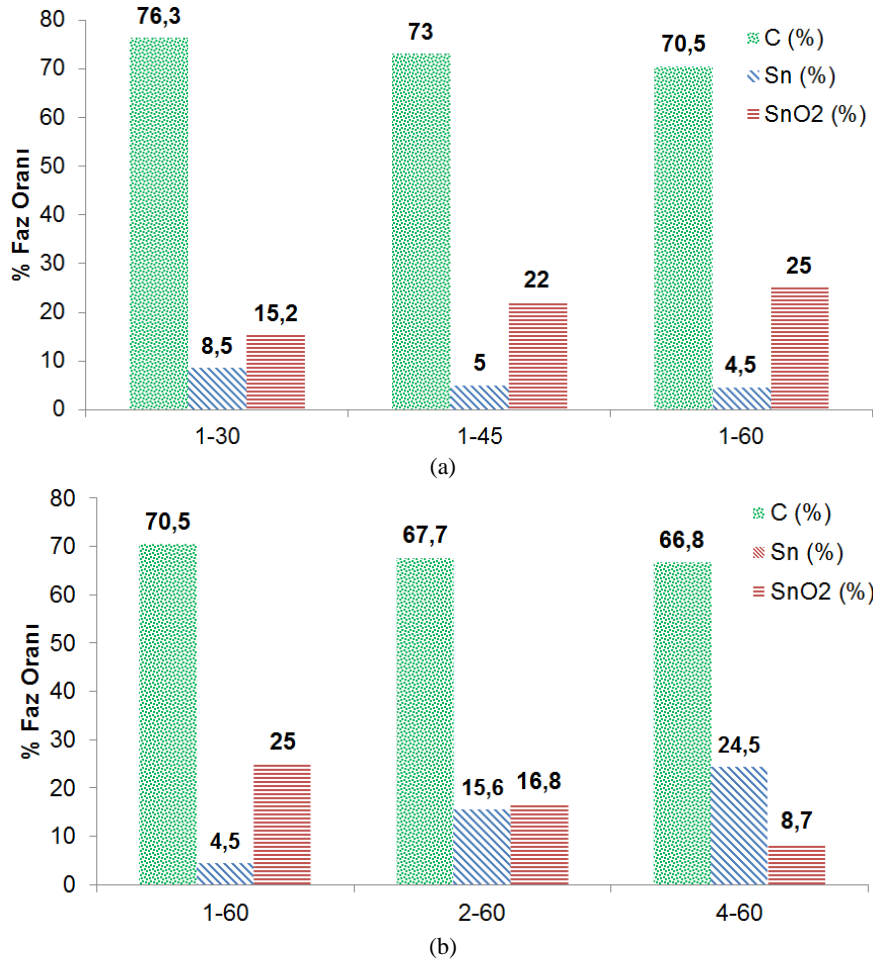
Şekil 6.24. (a) 1 dakika, (b) 2 dakika ve (c) 4 dakika termal buharlaştırma ve ardından 60 dakika plazma oksidasyon yapılmış Sn/SnO<sub>2</sub>/KNT kompozitlerinin SEM görüntüleri



Şekil 6.25. (a) 1 dakika, (b) 2 dakika ve (c) 4 dakika termal buharlaştırma ve ardından 60 dakika plazma oksidasyon yapılmış Sn/SnO<sub>2</sub>/KNT nano kompozitlerinin kesitten alınmış SEM-EDS haritalama analizleri

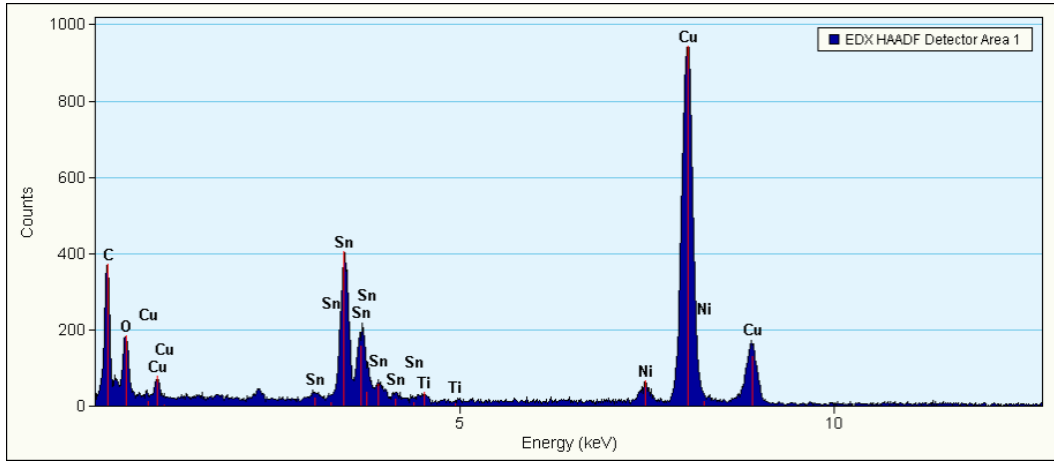
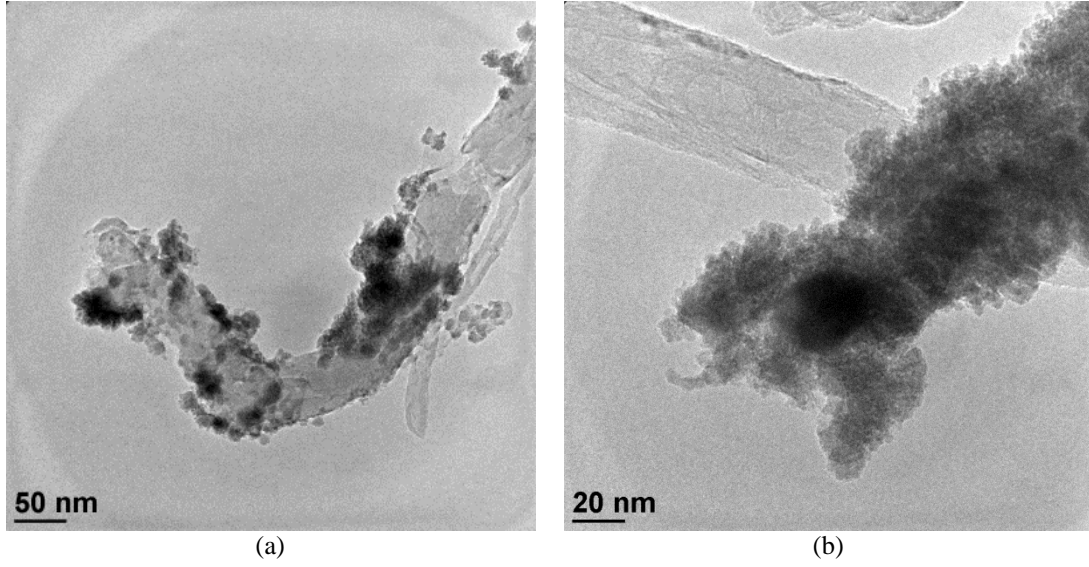
Farklı Sn:SnO<sub>2</sub> oranları elde etmek için farklı sürelerde yapılan plazma oksidasyonun ardından XRD sonuçlarından kantitatif faz analizi Rigaku Software kullanılarak Reitveld Refinement Method ile yapılmıştır. Şekil 6.26'daki grafiklerde Sn/SnO<sub>2</sub>/KNT nano kompozitlerinin kantitatif faz analizi sonucu % C, % Sn ve % SnO<sub>2</sub> oranları sunulmuştur. 1 dakika termal buharlaştırma ile üretilmiş kalay kompozitlerin yani karbon nano tüplerin yüzeyinde en ince kaplama olan kompozitlerin oksidasyonu sırasında süre arttıkça kalay oksit miktarının artmasına sebep olmuştur. Ancak 4 dakika termal buharlaştırma ile üretilmiş kalay kompozitlerin yani karbon nano tüplerin yüzeyinde en kalın kaplama olan

kompozitlerin oksidasyonu süre arttıkça kalay oksit miktarının artmasına sebep olmamıştır. Plazma oksidasyon yüzeyden itibaren kalayın oksidasyonunu sağlamış ve iç kısımlarda kalayoksit dönüşümü olamamıştır.



Şekil 6.26. a) 1 dakika termal buharlaştırılma ve farklı sürelerde plazma oksidasyon yapılmış b) farklı sürelerde termal buharlaştırma yapıldıktan sonra 60 dakika plazma oksidasyon yapılmış Sn/SnO<sub>2</sub>/KNT nanokompozitlerinin % faz oranları

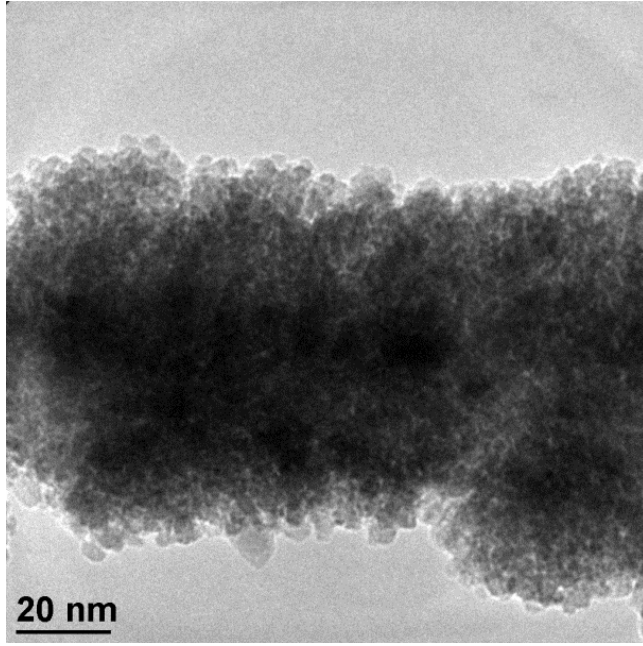
Sn/SnO<sub>2</sub>/KNT nano kompozitleri, karbon nano tüp yüzeyinde Sn ve SnO<sub>2</sub> nano partiküllerinin varlığını kanıtlamak için geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile de incelenmiştir. KNT kağıt üzerinden kırılarak alınan küçük bir parça numune tutucuya yerleştirilmiştir. Şekil 6.27 yüzeyi kısmen ve tamamen kaplanmış karbon nano tüpleri ve EDS spektrasını göstermektedir. Karbon, kalay ve oksijen pikleri açık bir şekilde görülmekte ve bakır ile nikel pikleri ise numune tutucudan gelmektedir. Sn/SnO<sub>2</sub> yapısı karbon nano tüpün yüzeyine ince taneler halinde birikmiştir.



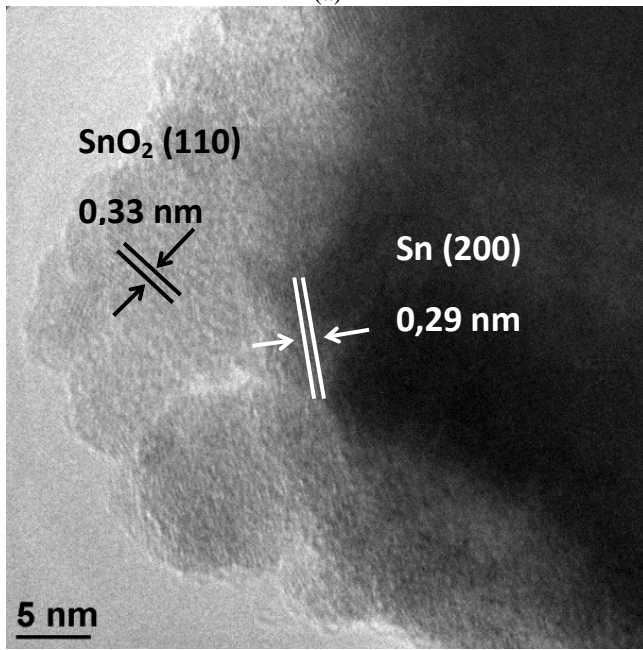
(c)

Şekil 6.27. Sn/SnO<sub>2</sub> ile kaplanmış karbon nano tüplerin a) ve b) TEM fotoğrafları ve c) EDS spektrasi

Sn/SnO<sub>2</sub>/KNT nano kompozitlerin daha detaylı TEM fotoğrafı ise Şekil 6.28'de sunulmuştur. Biriktirilen Sn/SnO<sub>2</sub> yapısının kristal boyutunun çok küçük olduğu hesaplanan tane boyutlarını kanıtlayacak biçimde Şekil 6.28 a'da görülmektedir. Sn ve SnO<sub>2</sub> ye ait latis çizgileri (lattice fringes) da Şekil 6.28 b'de görülebilir. Kalayın (002) düzlemine ve kasiteritin (110) düzlemine ait düzlemler arası mesafe sırasıyla 0,29 nm ve 0,33 nm'dir.



(a)



(b)

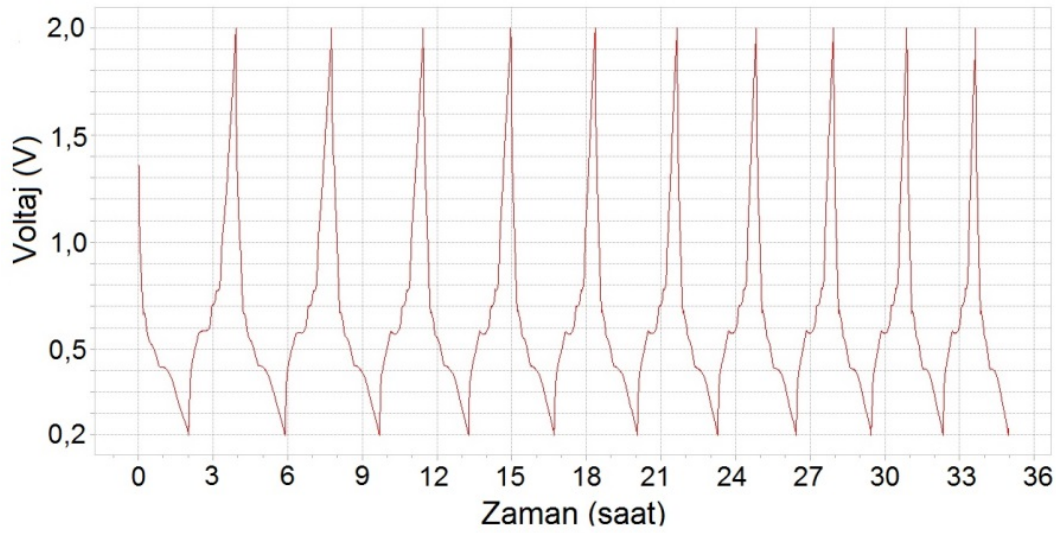
Şekil 6.28. Sn/SnO<sub>2</sub> ile tamamen kaplanmış bir karbon nano tüpün (a) düşük ve (b) büyük büyütmede TEM fotoğrafı

#### 6.4. Elektrokimyasal Sonuçlar

Sn/SnO<sub>2</sub> ve Sn/SnO<sub>2</sub>/KNT kompozit elektrotlar termal buharlaştırma ve bunu takiben plazma oksidasyon olmak üzere iki adımlı bir üretim yöntem ile üretilmiştir. Sn/SnO<sub>2</sub> nano kompozit ince filmleri paslanmaz bir çelik üzerine biriktirilerek CR2016 düğme tipi hücreler içine anot olarak yerleştirilmiştir. Sn/SnO<sub>2</sub>/KNT serbest

elektrot olarak KNT kağıt üzerine biriktirme yapılarak üretilmiştir ve herhangi bir altlık veya akım toplayıcı olmaksızın CR2016 düğme tipi hücreler içine anot olarak yerleştirilmiştir.

Paslanmaz çelik üzerine biriktirilerek üretilen Sn/SnO<sub>2</sub> nano kompozit elektrotlar 0,2–2 V aralığında C/2 hızında test edilmiştir. Şekil 6.29 C/2 hızında yani 2 saat şarj ve 2 saat deşarj olarak test edilen elektrotların ilk 10 çevrim için voltaj-zaman eğrilerini vermektedir.

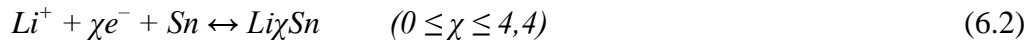


Şekil 6.29. Sn/SnO<sub>2</sub> nano kompozit elektrotların ilk 10 çevrim için voltaj-zaman eğrisi

Şekil 6.30 Sn/SnO<sub>2</sub> nano kompozit ince film elektrotlardan alınmış çevrimsel voltametri eğrilerini vermektedir. Plazma oksidasyon süresine bağlı olarak şarj ve deşarj esnasında alınmış çevrimsel voltametri eğrileri ilk üç çevrim için verilmiştir. 1,34 V değerinde olan katodik pik, Eşitlik 6.1'deki reaksiyonda gösterildiği gibi geri dönüşümsüz olan SnO<sub>2</sub>'nin Sn metaline redüksiyonu ve katı elektrolit ara yüzeyi (SEI) oluşumunu gösterir. SEI oluşumu elektrot yüzeyinde lityum tuzlarının ve elektrolitin dekompozisyonu sonucu oluşur ve her iki pik de ilk çevrimden sonra kaybolmaya başlar. Li<sub>2</sub>O ve SEI oluşumunun geri dönüşümsüz reaksiyonlar olduğu bilinmektedir. Dongjoon ve çalışma arkadaşlarının da rapor ettiği gibi reaksiyon sadece sonraki lityum ekleme reaksiyonu için geri dönüşümlü olduğu kabul edilen lityumun kalay ile alaşımlanmasına karşılık gelir [56].

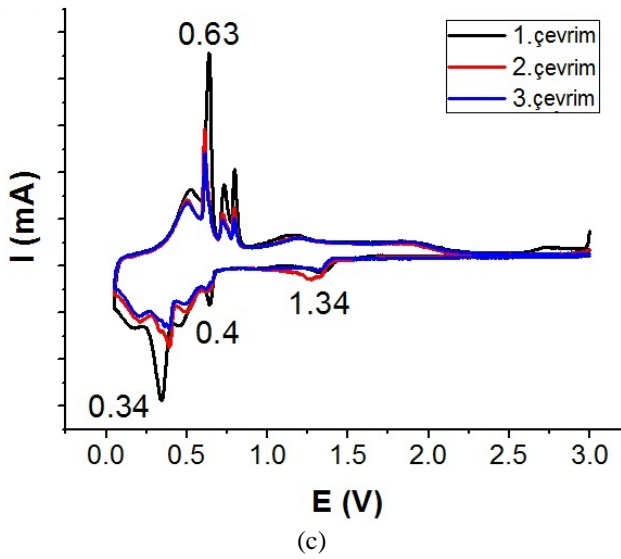
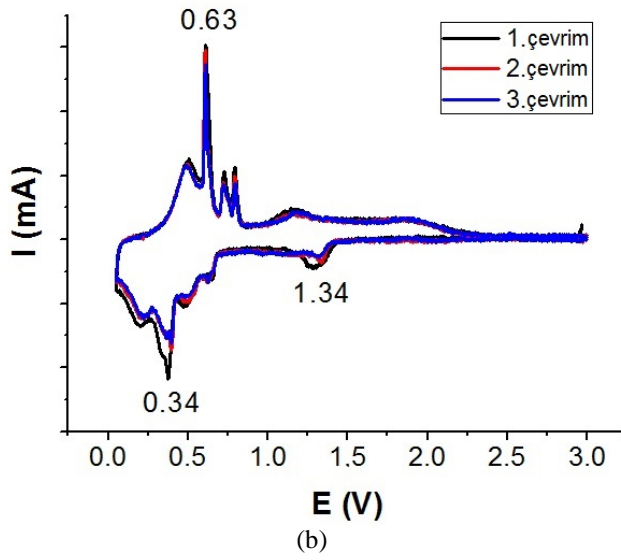
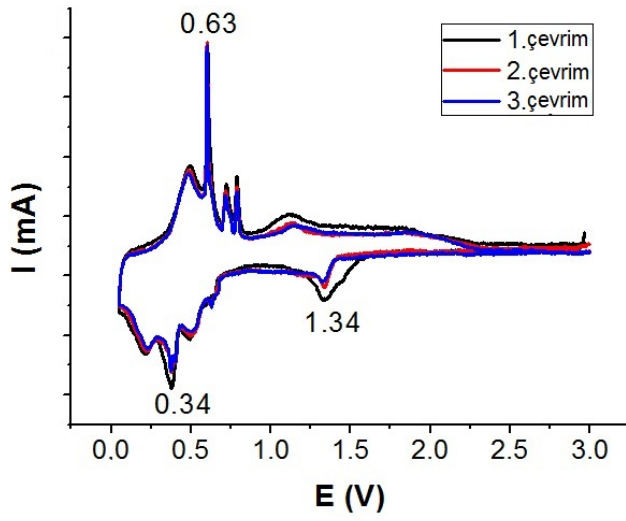


Oksidasyon süresine ve bu yüzden Sn/SnO<sub>2</sub> nano kompozitlerindeki SnO<sub>2</sub> oranına bağlı olarak ilk deşarj piki farklı şiddetler göstermiştir. SnO<sub>2</sub> oranı attıkça ilk çevrimde SnO<sub>2</sub>'nin elementel Sn'ye redüksiyonundan dolayı kapasiteye katkısı sebebiyle kayıplar azalır [38]. 0,34 V değerinde olan diğer katodik pik Eşitlik 6.2'deki reaksiyonda belirtilen Li<sub>χ</sub>Sn alaşımının oluşumunu işaret eder.



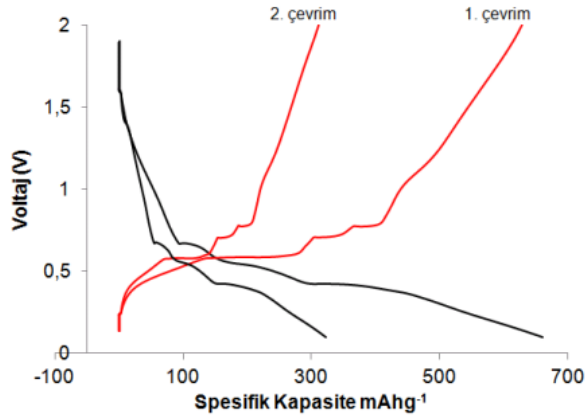
0,63 V değerinde olan anodik pik ise Li<sub>χ</sub>Sn'nin de-alaşımını göstermektedir. Bu iki pikin yanlarındaki diğer küçük pikler Li<sub>χ</sub>Sn alaşımının lityum interkalasyonunun birden fazla adımda gerçekleştiğini gösterir [116]. Bu reaksiyonlar tamamen geri dönüşümlüdür.

Şekil 6.31 Sn/SnO<sub>2</sub> elektrotlarına ait ilk 2 çevrim için voltaj-spesifik kapasite eğrilerini vermektedir. Kırmızı eğriler şarj durumunu temsil ederken siyah eğriler deşarjı temsil eder. Çevrimsel voltametri eğrilerinde görülen piklerin karşılıkları bu eğrilerin eğim farklılıklarında da açıkça görülmektedir.

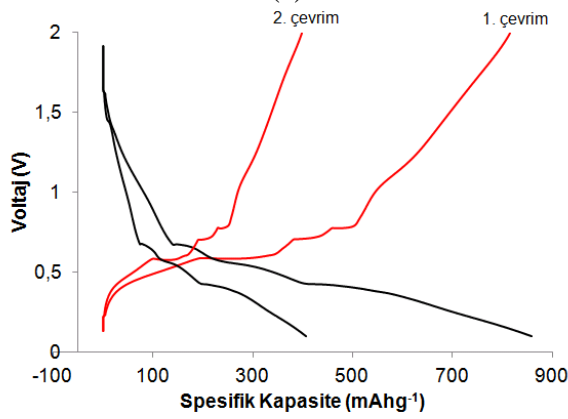


Şekil 6.30 Sn/SnO<sub>2</sub> nano kompozit ince film elektrotların plazma oksidasyon süresine bağlı olarak çevrimsel voltametri eğrileri a) 30 dakika b) 45 dakika c) 60 dakika

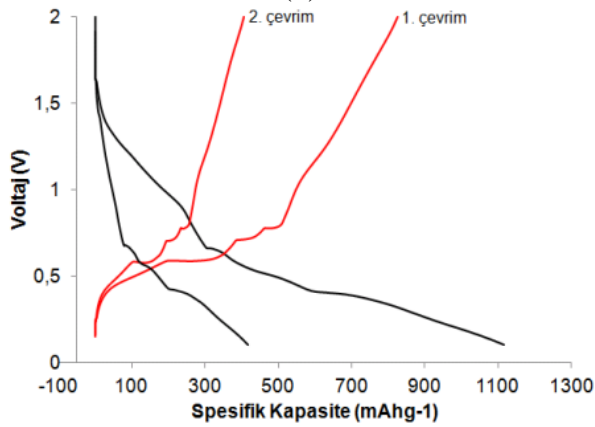




(a)



(b)

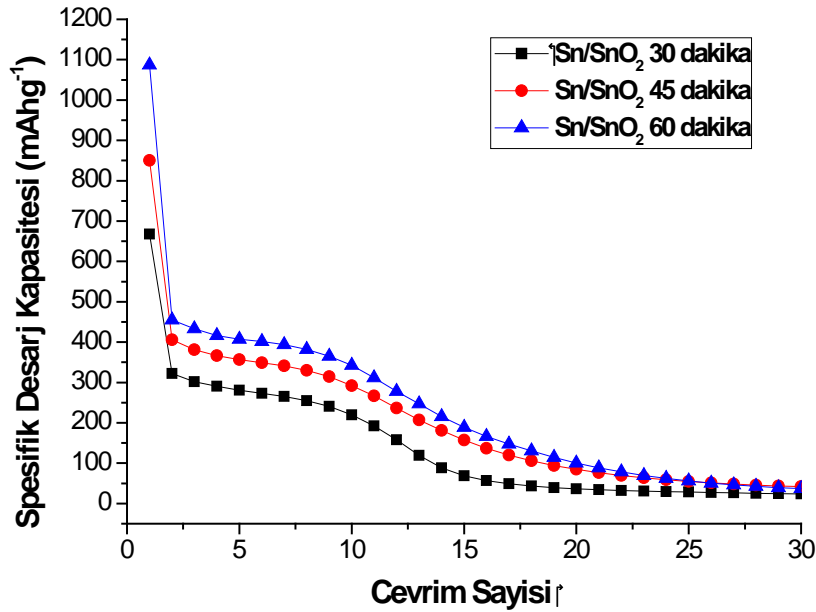


(c)

Şekil 6.31. a) 30 dakika b) 45 dakika c) 60 dakika plazma oksidasyon ile üretilmiş Sn/SnO<sub>2</sub> elektrotların voltaj-spesifik kapasite eğrileri

Şekil 6.32’de Sn/SnO<sub>2</sub> elektrotlara ait çevrim sayısına bağlı olarak verilen spesifik deşarj kapasite değerleri sunulmaktadır. 30, 45 ve 60 dakika plazma oksidasyon ile üretilmiş Sn/SnO<sub>2</sub> nano kompozit elektrotların ilk çevrimde spesifik deşarj kapasiteleri sırasıyla 667 mAhg<sup>-1</sup>, 489 mAhg<sup>-1</sup> ve 1086 mAhg<sup>-1</sup> ‘dir. SnO<sub>2</sub> oranının artması ile ilk kapasite değerinin yüksek olması sonucunu doğurmuştur. Benzer bir ilişki Sivashanmugam ve çalışma arkadaşı tarafından da ortaya konmuştur [38].

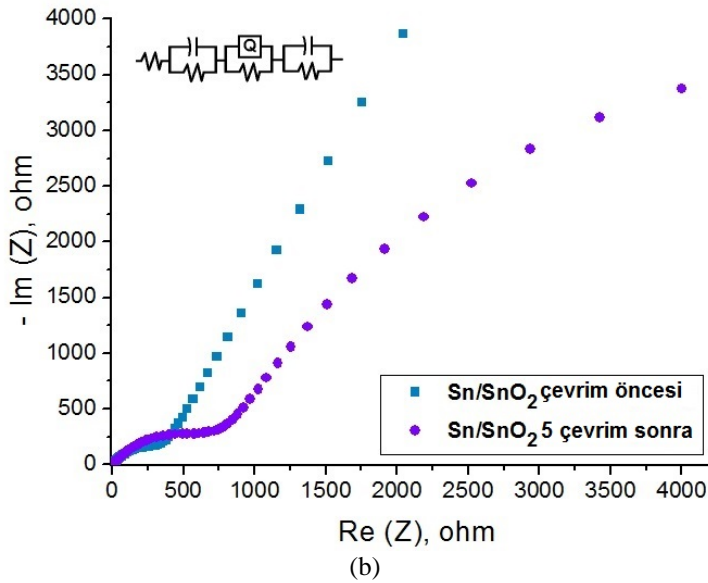
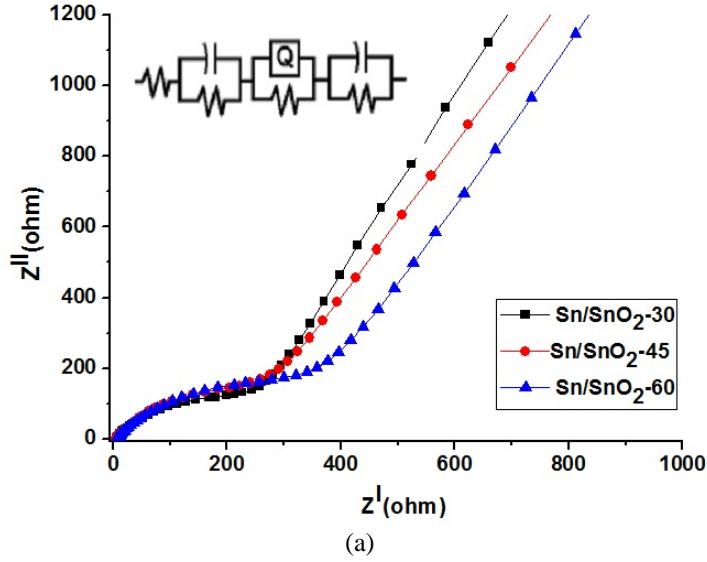
Ancak kalay esaslı elektrotların şarj ve deşarj sırasında meydana gelen hacim genişlemesinden dolayı yüksek olan ilk kapasite değerlerini koruyamadıkları literatürde açık bir şekilde belirtilmiştir [117]. Bundan dolayıdır ki Sn/SnO<sub>2</sub> nano kompozit elektrotlarda kapasite değeri 20 çevrimden sonra sıfır değerine ulaşmıştır.



Şekil 6.32. Sn/SnO<sub>2</sub> nano kompozit elektrotların çevrim sayısına bağlı spesifik deşarj kapasiteleri

Üretilen elektrotların elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleri plazma oksidasyon zamanının şarj transfer direncine etkisini incelemek için yapılmıştır. Şekil 6.33a pillerin elektrokimyasal testi yapılmadan önceki Nyquist eğrilerini göstermektedir. Eğrinin yüksek frekansta  $Z_{reel}$  eksenini kestiği nokta elektrolit, seperatör ve elektriksel temasların toplam direnci anlamına gelen ohm direncine ( $R_{\Omega}$ ) karşılık gelir. Orta frekans bölgesindeki yarım daire şarj transfer direncine ( $R_{ct}$ ) tekabül eder. Düşük frekans bölgesindeki eğimli eğri Warburg empedansıdır (W) ve Li iyonlarının SnO<sub>2</sub> partikülleri arasındaki difüzyonunu ile ilgilidir. [R(CR)(QR)(CR)] eşdeğer devresi empedans spektrasını analiz için eğrilere uygulanmıştır. Tablo 1. eğrilere devrenin uygulanmasından sonra hesaplanan parametreleri göstermektedir. Empedans hesaplamaları Sn/SnO<sub>2</sub> ince film nano kompozit elektrotlarda artan oksidasyon süresi ile ara yüzey direncinin ve şarj transfer direncinin arttığını göstermiştir. Şekil 6.33b 60 dakika oksidasyon sonrası

üretileen Sn/SnO<sub>2</sub>-60 elektrotunun başlangıç ve 5 çevrim sonundaki Nyquist eğrilerini vermektedir. 5 çevrim sonra ki yarım daire çevrim öncesinde ki yarım daireden daha küçüktür. Bu elektrotun başlangıçta kalay partiküllerinin düzgün dağılımından dolayı elektronik iletkenliğinin daha yüksek olmasından kaynaklanır [118].

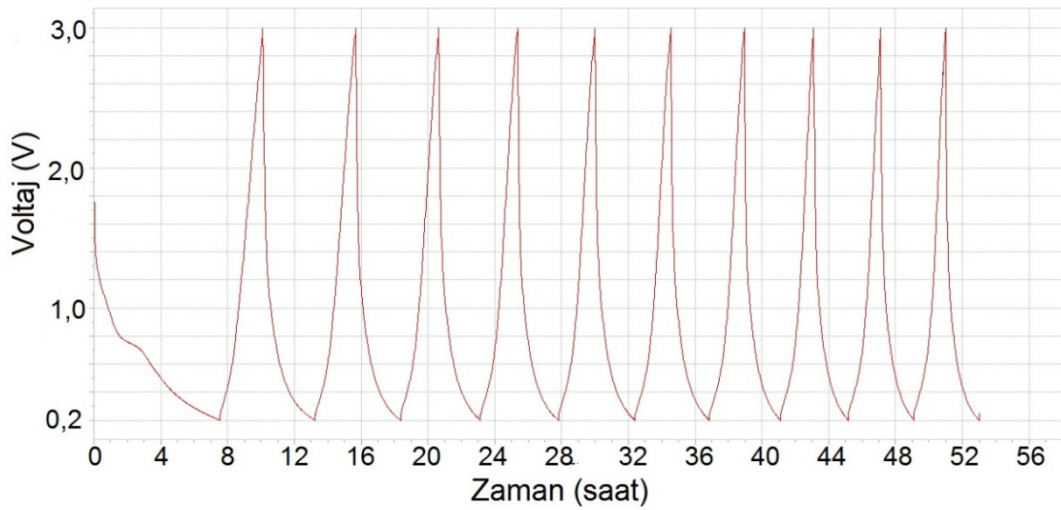


Şekil 6.33. a) Sn/SnO<sub>2</sub> ince film nano kompozit elektrotların elektrokimyasal test öncesi Nyquist eğrisi b) Sn/ SnO<sub>2</sub>-60 elektrotunun çevrim öncesi ve 5. çevrim sonrası Nyquist eğrisi

Tablo 6.1. Sn/SnO<sub>2</sub> elektrotlar için R(CR)(QR)(CR)] devresinin Nyquist eğrilerine uygulanmasından sonra hesaplanan parametreler

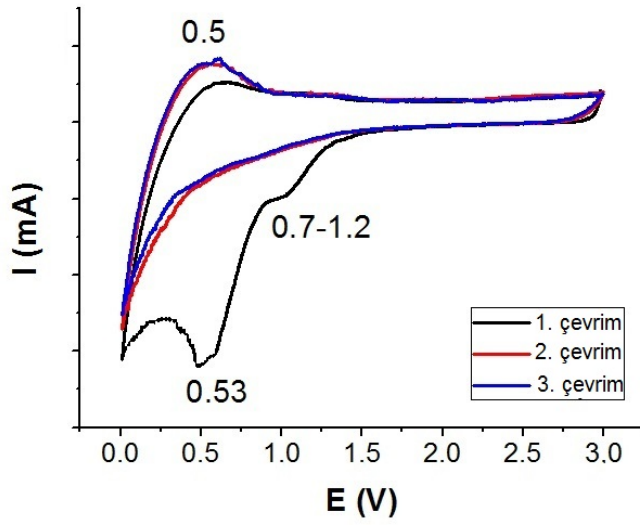
Elektrotlar	R s (Ω)	R ct (Ω)
Sn/SnO <sub>2</sub> -30	5,2	287
Sn/SnO <sub>2</sub> -45	5,2	302
Sn/SnO <sub>2</sub> -60	5,5	437
Sn/SnO <sub>2</sub> -60 5 çevrim sonra	1,4	610

KNT kağıtlar üzerine biriktirilerek üretilen Sn/SnO<sub>2</sub>/KNT nano kompozit elektrotları 0,2–3 V aralığında C/2 hızında test edilmiştir. Şekil 6.34 elektrotların ilk 10 çevrim için voltaj-zaman eğrisini vermektedir.

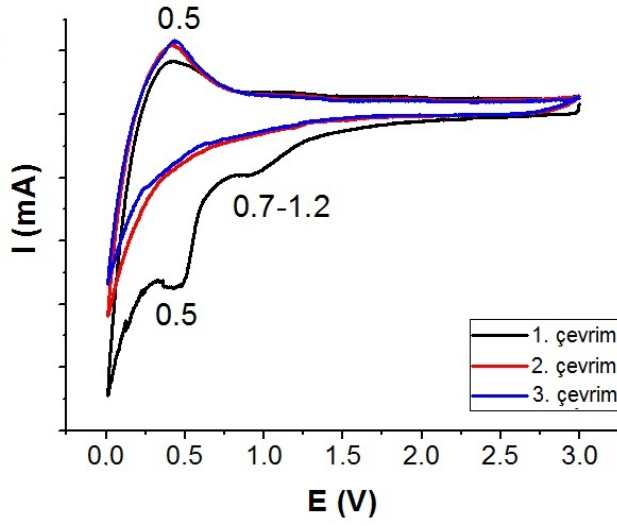


Şekil 6.34. Sn/SnO<sub>2</sub>/KNT nano kompozit elektrotların ilk 10 çevrim için voltaj-zaman eğrisi

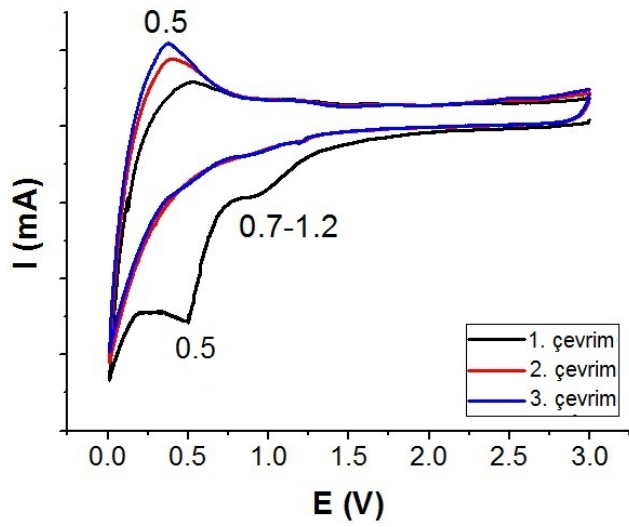
Şekil 6.35, 4 dakika termal buharlaştırma süresinin ardından üç farklı sürede oksidasyon yapılarak üretilmiş Sn/SnO<sub>2</sub>/KNT serbest elektrotlardan alınmış çevrimsel voltagram eğrilerini vermektedir. İlk deşarj esnasında 0,5 V'da belirgin bir pik vardır ve katı elektrolit ara yüzey fazının (SEI) oluşumuna karşılık gelir. Zhang ve çalışma arkadaşları tarafından üretilen SnO<sub>2</sub>/KNT çekirdek-kabuk yapısında bu pikin ilk katodik taramada olduğu ve sonraki çevrimlerde yok olduğu rapor edilmiştir. Bu özellik KNT'lerin yüzeyinde elektrolitin dekompozisyonu ve sonuç olarak bir katı elektrolit ara yüzeyinin oluşumuna bağlanmıştır [119]. 0,7–1,2 V aralığındaki redüksiyon piki ise sadece ilk çevrimde olan SnO<sub>2</sub>'nin Sn'ye dekompozisyonu (Eşitlik 6.1.) ile açıklanır. 0.5 V'da ki oksidasyon piki de Li<sub>x</sub>Sn alaşımlarının oluşumunu göstermektedir (Eşitlik 6.2.).



(a)



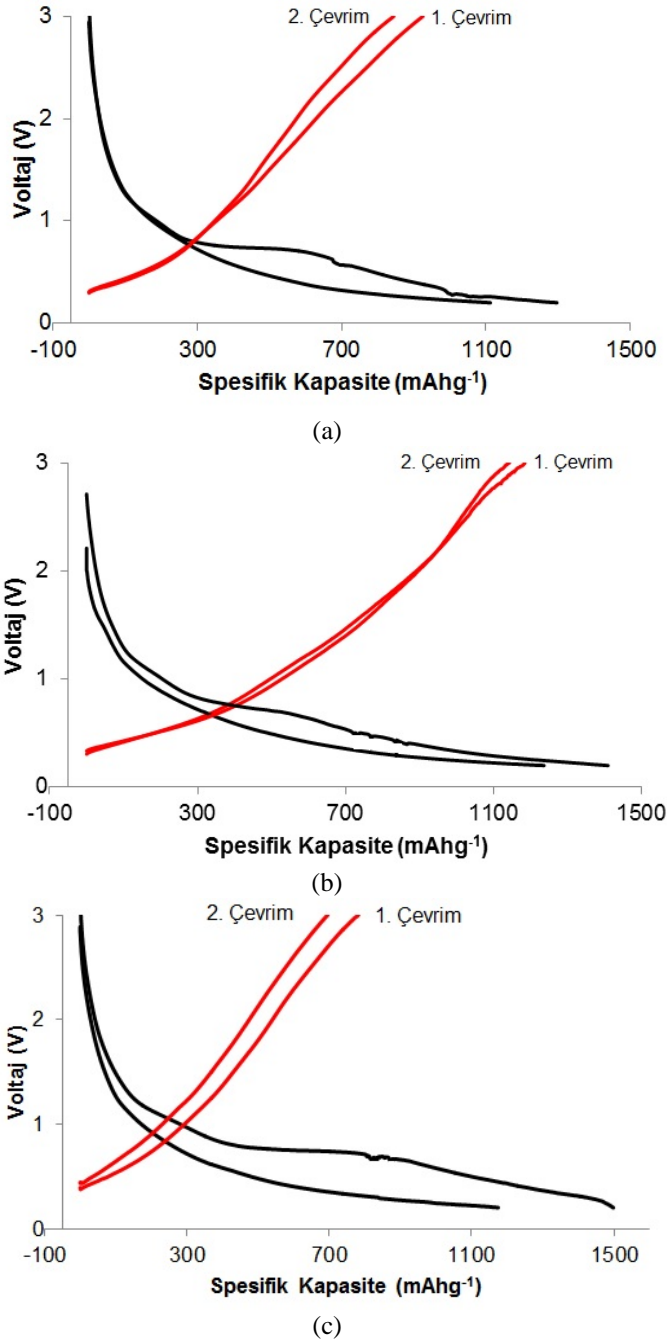
(b)



(c)

Şekil 6.35 Sn/SnO<sub>2</sub>/KNT serbest nano kompozit elektrotların çevrimsel voltametri eğrileri. 4 dakika termal buharlaştırmanın ardından a) 30 dakika b) 45 dakika ve c) 60 dakika plazma oksidasyon yapılmıştır.

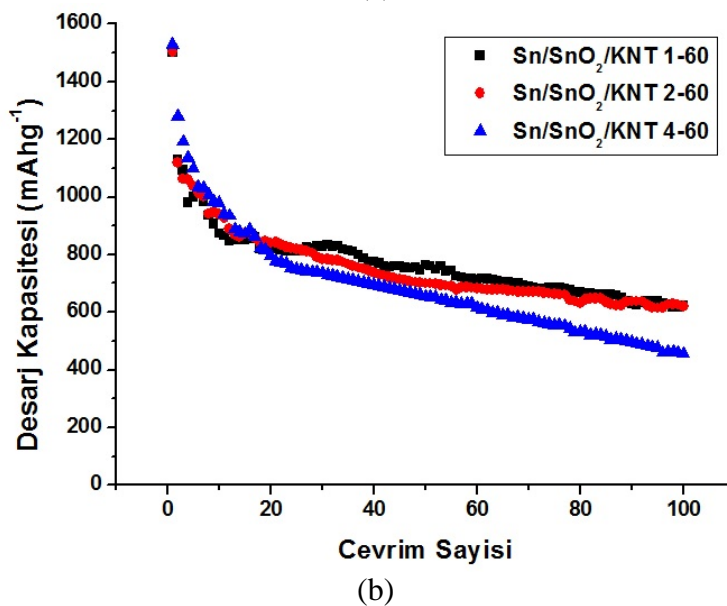
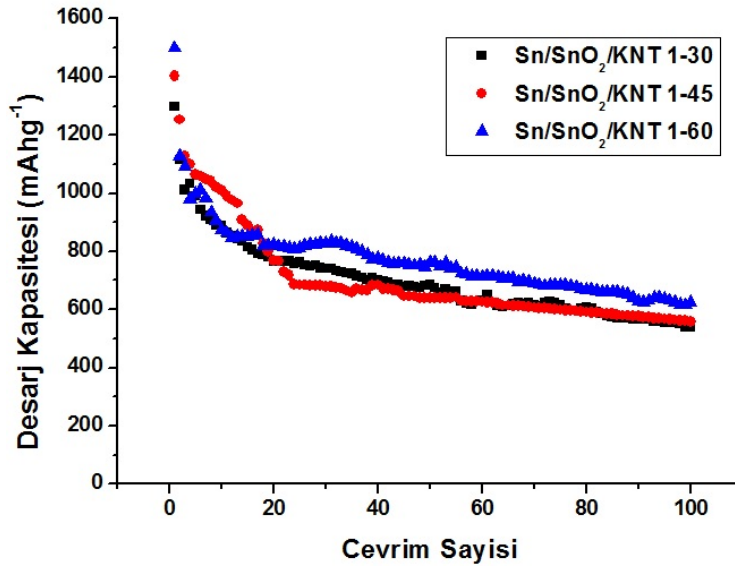
Şekil 6.36 Sn/SnO<sub>2</sub>/KNT elektrotlarının plazma oksidasyon süresine bağlı olarak ilk 2 çevrim için voltaj-spesifik kapasite eğrilerini vermektedir. Kırmızı eğriler şarj siyah eğriler deşarjı temsil etmektedir..



Şekil 6.36. 1 dakika termal buharlaştırmanın ardından a) 30 dakika b) 45 dakika c) 60 dakika plazma oksidasyon ile üretilmiş Sn/SnO<sub>2</sub>/KNT elektrotların voltaj-spesifik kapasite eğrileri

Sn/SnO<sub>2</sub>/KNT nano kompozit elektrotların spesifik deşarj kapasiteleri 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 etkisinin incelendiği hali ile Şekil 6.37’de sunulmuştur. Şekil 6.37a 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/O<sub>2</sub> gaz karışımında plazma oksidasyon yapılan elektrotların 100 çevrim boyunca C/2 hızında şarj ve deşarj edilmeleri sonucu ortaya çıkan spesifik deşarj kapasite değerlerini göstermektedir. 30, 45 ve 60 dakika plazma oksidasyon ile üretilmiş Sn/SnO<sub>2</sub>/KNT nano kompozit elektrotların ilk çevrimde spesifik deşarj kapasiteleri sırasıyla 1298 mAhg<sup>-1</sup>, 1404 mAhg<sup>-1</sup> ve 1500 mAhg<sup>-1</sup> ‘dir. Plazma oksidasyon süresinin artması ile SnO<sub>2</sub> oranının artmasından dolayı yani SnO<sub>2</sub>’nin Li<sup>+</sup> ile yaptığı



Şekil 6.37 Sn/SnO<sub>2</sub>/KNT nano kompozit elektrotların spesifik deşarj kapasiteleri

geri dönüşümsüz  $\text{Li}_2\text{O}$  oluşum reaksiyonunda dolayı kapasite değeri ilk çevrimde daha yüksektir. En yüksek  $\text{SnO}_2$  oranına sahip elektrotun 100 çevrim sonunda sahip olduğu kapasite değeri ise  $624 \text{ mAhg}^{-1}$  ve kapasite korunumu % 51'dir. Şekil 6.37b KNT kağıtlar üzerine kalayın 1 dakika, 2 dakika ve 4 dakika termal buharlaştırması ardından 60 dakika  $\text{Ar/O}_2$  gaz karışımında plazma oksidasyon yapılarak üretilen  $\text{Sn/SnO}_2/\text{KNT}$  nano kompozit elektrotlara ait 100 çevrim boyunca ölçülmüş spesifik deşarj kapasite değerleridir. KNT kağıdın sahip olduğu boşlukları dolduran ve KNT yüzeyine sarılan  $\text{Sn/SnO}_2$ 'nin miktarının etkisi bu grafikte görülebilir. KNT yüzeyinde ince bir tabaka oluşturacak şekilde birikmenin olduğu elektrot ( $\text{Sn/SnO}_2/\text{KNT}$  1-60) en kararlı ve en yüksek kapasite değerlerini göstermiştir. Buna karşın KNT yüzeyinde en kalın  $\text{Sn/SnO}_2$  yapısına sahip elektrotta ( $\text{Sn/SnO}_2/\text{KNT}$  4-60) kapasite değeri sürekli bir düşüş göstermektedir. Hatta bu elektrotta SEM görüntülerinde de gösterildiği gibi  $\text{Sn/SnO}_2$  yapısı KNT yüzeylerini sardıktan sonra bir altlık gibi kağıt yüzeyinde de birikmiştir. Tablo 6.2. üç farklı termal buharlaştırma süresi ve üç farklı plazma oksidasyon süresinde üretilmiş tüm  $\text{Sn/SnO}_2/\text{KNT}$  nano kompozit elektrotların spesifik deşarj kapasiteleri ve kapasite korunum değerleri verilmektedir.

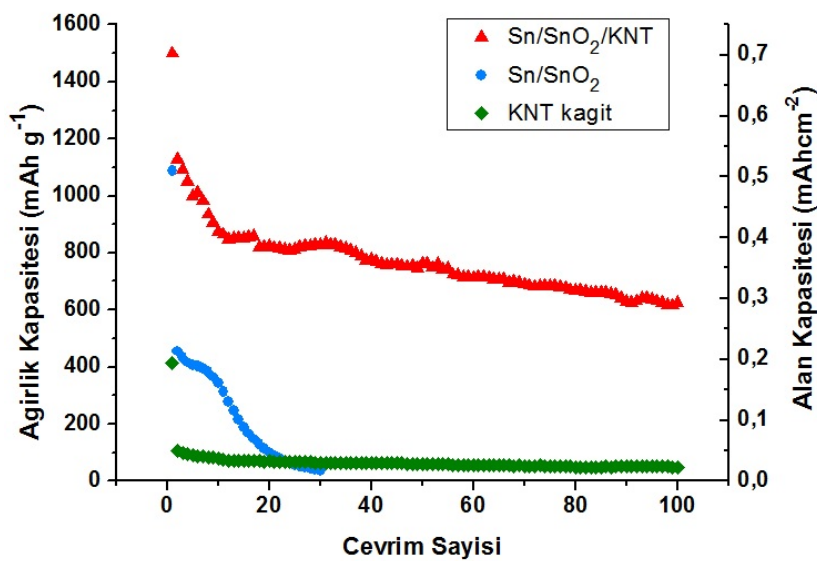
Tablo 6.2.  $\text{Sn/SnO}_2/\text{KNT}$  nano kompozit elektrotların spesifik deşarj kapasiteleri ve kapasite korunum değerleri

Numuneler (Termal Buh. Süresi-Plazma Oksi. Süresi)		Spesifik Deşarj Kapasitesi ( $\text{mAhg}^{-1}$ )			Kapasite Korunumu (%)	
		1. Çevrim	10. Çevrim	100.Çevrim	10. Çevrim	100.Çevrim
		1-30	1298	889	540	68
1-45	1404	1010	559	71	40	
1-60	1500	875	624	59	41	
2-30	1100	718	493	65	44	
2-45	1253	809	591	65	47	
2-60	1505	938	620	62	41	
4-30	1287	752	402	58	31	
4-45	1313	821	426	62	32	
4-60	1530	978	456	63	29	

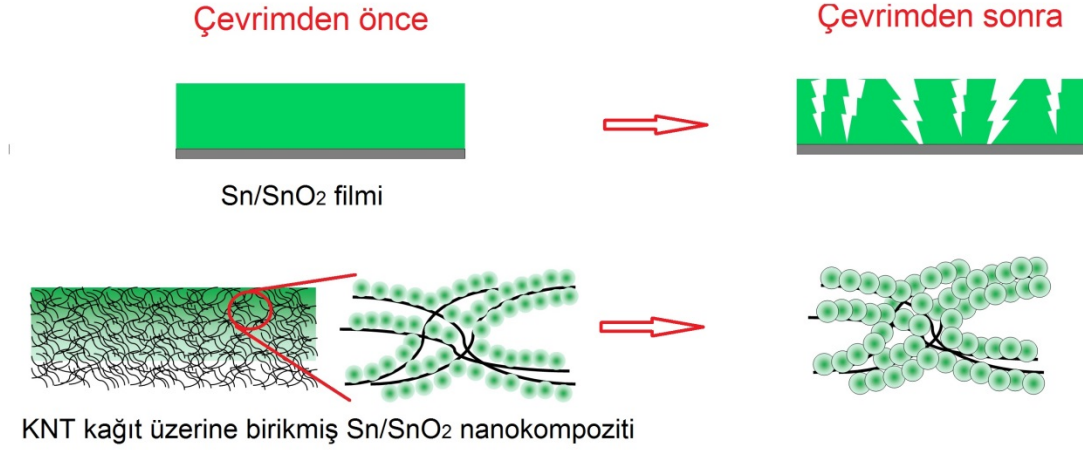
Şekil 6.38, mevcut tez çalışmasının amacının özet bir biçimde yansıtıldığı bir grafiği sunmaktadır. Paslanmaz çelik üzerine biriktirilmiş  $\text{Sn/SnO}_2$  ince film nano kompozit elektrot, KNT kağıt üzerine biriktirme ile üretilmiş  $\text{Sn/SnO}_2/\text{KNT}$  serbest nano kompozit elektrot ve KNT kağıda ait spesifik deşarj kapasitelerinin gösterildiği Şekil



6.38 aynı zamanda elektrotun alanı dikkate alınarak hesaplanmış alansal kapasiteyi de vermektedir. Tüm metal ve alaşım esaslı elektrotlar gibi Sn esaslı elektrotların Li-iyon pillerde şarj/deşarj esnasında hacimsel genişleme gösterdikleri literatürde açık bir şekilde belirtilmektedir [20]. Bu problemi aşmaya yönelik yaklaşımların biri kalay esaslı alaşımlar üretmek ve diğeri ise karbon esaslı kompozitler üreterek yapıyı hacim genişlemelerine karşı dirençli hale getirmektir. SnO<sub>2</sub> yapısı ise lityum iyonlarına karşı aktiftir ve bu da küçük ve aktif Sn partiküllerinin oluşmasına ve daha büyük kalay adaları içinde kolay agrege olmasını sağlar [24]. Kalay esaslı elektrotun üstün özellikteki karbon nano tüplerle mekanik anlamda desteklenmesi de Sn/SnO<sub>2</sub> yapısının elektrokimyasal döngüler esnasındaki yükü taşımasını sağlar. Herhangi bir altlık veya akım toplayıcı kullanılmadan üretilen Sn/SnO<sub>2</sub>/KNT kompozitleri de termal buharlaştırma prosesi ile sağlanmış olan gradyan kompozit yapısı sunduğundan elektrotun maruz kaldığı hacimsel genişlemeyi de azaltıcı etki sağlamıştır. Hem Sn/SnO<sub>2</sub> gibi çift fazlı yapı içeren ve karbon nano tüp üzerine çekirdek-kabuk yapısı oluşturacak şekilde birikmenin olduğu hem de gradyan kompozit yapısında ki serbest elektrotun paslanmaz çelik üzerine biriktirilen kalay oksit esaslı elektrota ve karbon nano tüp kağıt elektrota göre çok daha üstün spesifik kapasite değeri ve kapasite korunumu gösterdiği Şekil 6.38'den açık bir şekilde anlaşılmaktadır. Şekil 6.39 Sn/SnO<sub>2</sub> ve Sn/SnO<sub>2</sub>/KNT elektrotlarının elektrokimyasal döngüden sonra yapılarında ki değişimi şematik olarak göstermiştir.

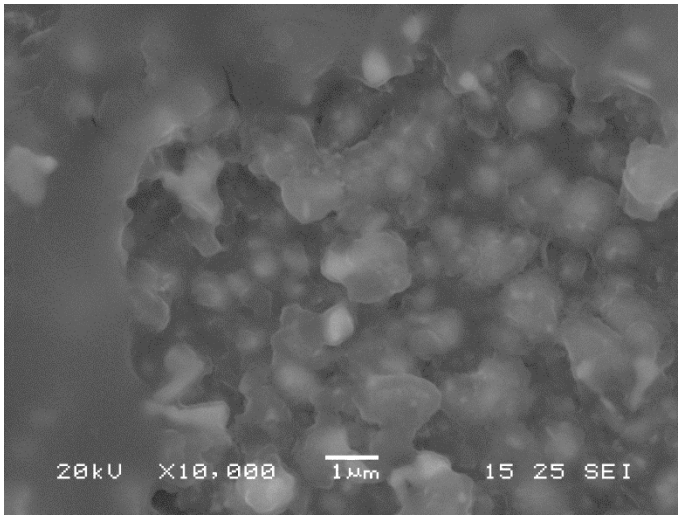


Şekil 6.38. Sn/SnO<sub>2</sub> ince film nano kompozit elektrot, Sn/SnO<sub>2</sub>/KNT serbest nano kompozit elektrot ve KNT kağıda aitdeşarj kapasiteleri



Şekil 6.39 Sn/SnO<sub>2</sub> ve Sn/SnO<sub>2</sub>/KNT elektrotlarının elektrokimyasal döngüden sonra yapılarındaki değişim

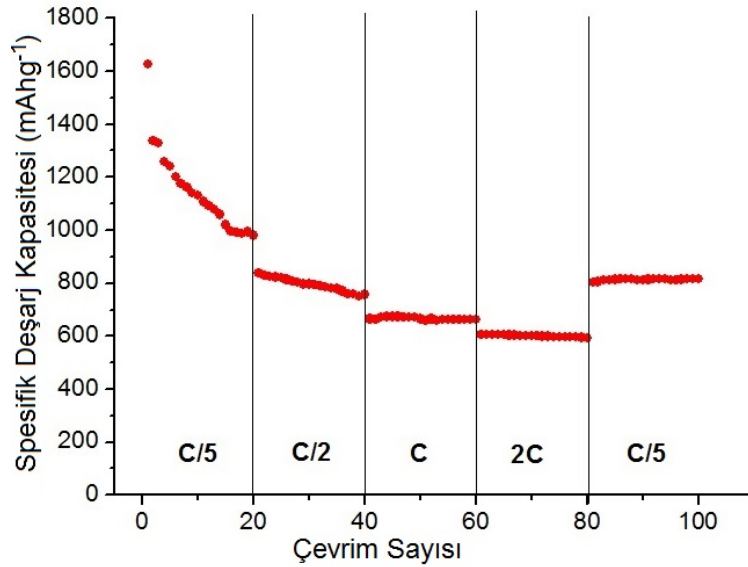
Şarj-deşarj çevrimleri sonrası elektrotta meydana gelen hacimsel genişlemeyi görebilmek için 5 çevrim sonra Sn/SnO<sub>2</sub> esaslı elektrot açılarak taramalı elektron mikroskopunda yüzeyi incelenmiştir. Şekil 6.40 şarj-deşarj çevrimlerinden sonra yüzeyden alınmış SEM görüntüsünü vermektedir. Şekil 6.39 daki şematik olarak gösterilen çevrim sonrası hacimdeki büyüme görülmektedir.



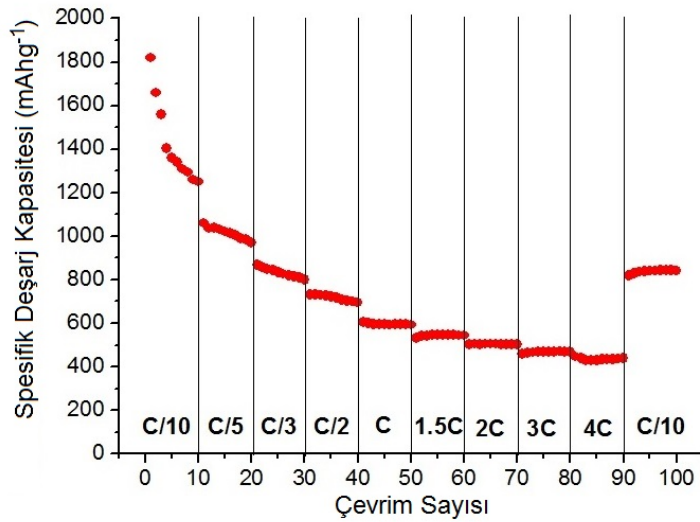
Şekil 6.40. Sn/SnO<sub>2</sub> elektrotunun çevrim sonrası yüzey görüntüsü

Sn/SnO<sub>2</sub>/KNT (1-60) serbest nano kompozit elektrotların yüksek şarj/deşarj hızlarında da kullanılabilirliğinin gösterildiği Şekil 6.41'de sunulan grafikler farklı hızlarda elektrokimyasal testler yaparak elde edilmiştir. Şekil 6.35 0,1C hızından 4 C hızına kadar farklı aralıklarda şarj/deşarj yapılan elektrotun spesifikdeşarj

kapasitesini vermektedir. Şarj/deşarj hızı 0,1C'den 4C'ye kadar arttırılan elektrot 90 çevrim sonra 0,1C hızında şarj/deşarj edildiğinde olması gereken kapasite değerine erişebilmiştir (Şekil 6.40b). Bu da Sn/SnO<sub>2</sub>/KNT nano kompozit elektrotların yüksek hızlarda kullanılabilirliğini göstermektedir [120].



(a)

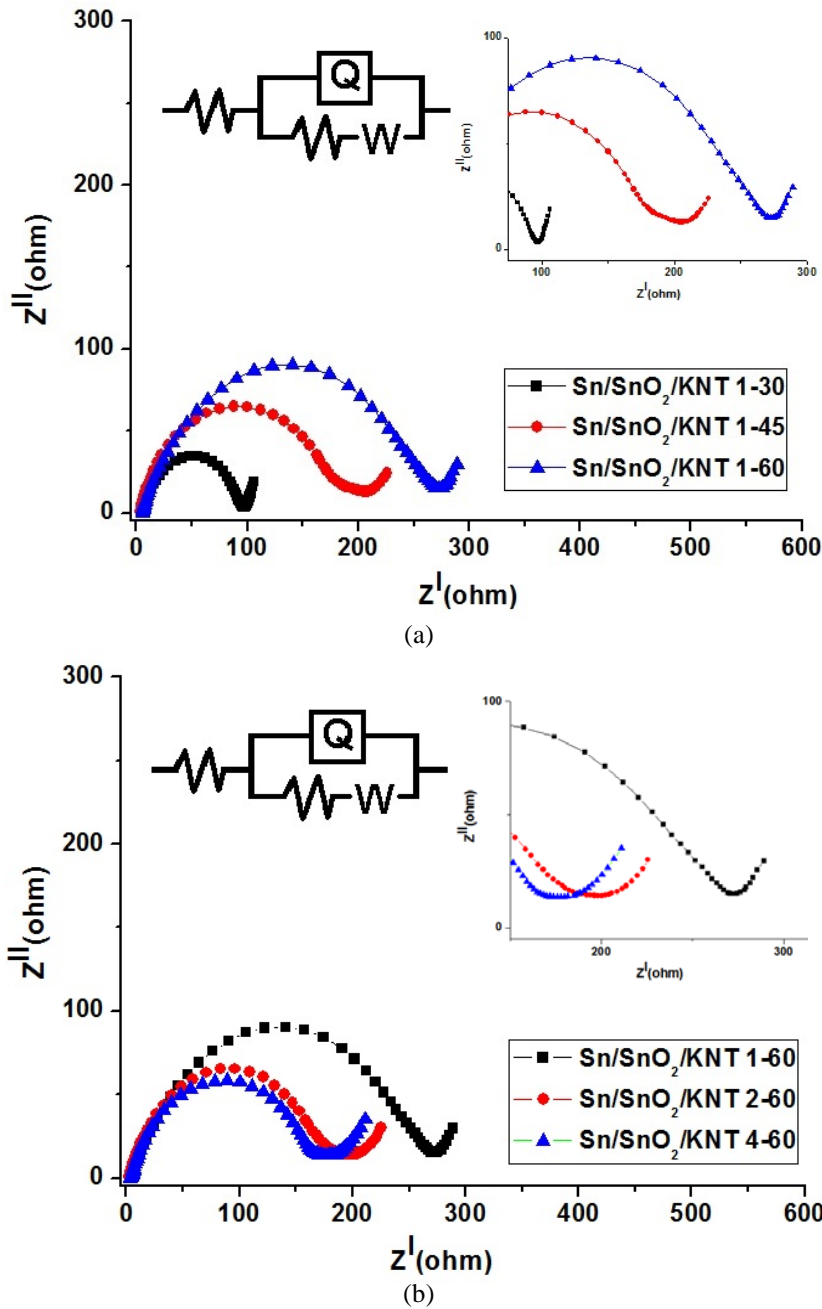


(b)

Şekil 6.41. Sn/SnO<sub>2</sub>/KNT elektrotunun şarj/deşarj hız kabiliyetleri

Üretilen Sn/SnO<sub>2</sub>/KNT elektrotlarının elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleri Sn/SnO<sub>2</sub> miktarının şarj transfer direncine etkisini incelemek için yapılmıştır. Şekil 6.42a 1 dakika termal buharlaştırmanın ardından 30 dakika, 45 dakika ve 60 dakika plazma oksidasyon yapılarak üretilen elektrotların elektrokimyasal testi yapılmadan önceki Nyquist eğrilerini göstermektedir. Plazma

oksidasyon süresine bağlı olarak SnO<sub>2</sub> miktarının artması ile yarım dairenin de çapı büyümüştür. Şekil 6.42b 1 dakika, 2 dakika ve 4 dakika termal buharlaştırmanın ardından 60 dakika plazma oksidasyon yapılarak üretilen elektrotların elektrokimyasal testi yapılmadan önceki Nyquist eğrilerini göstermektedir. Termal buharlaştırma süresinin artmasına bağlı olarak KNT yüzeylerinde ki Sn/SnO<sub>2</sub> kalınlığının artması ile yarım dairenin de çapı azalmıştır. [R(Q(RW))] eşdeğer devresi empedans spektrasını analiz için eğrilere uygulanmıştır. Tablo 6.3. eğrilere devrenin uygulanmasından sonra hesaplanan parametreleri göstermektedir.



Şekil 6.42. Sn/SnO<sub>2</sub>/KNT serbest nano kompozit elektrotların elektrokimyasal test öncesi Nyquist eğrisi

Tablo 6.3. Sn/SnO<sub>2</sub>/KNT elektrotlar için [R(Q(RW))] devresinin Nyquist eğrilerine uygulanmasından sonra hesaplanan parametreler

<b>Elektrotlar</b>	<b>R s (Ω)</b>	<b>R ct (Ω)</b>
Sn/SnO <sub>2</sub> /KNT 1-30	7.13	379
Sn/SnO <sub>2</sub> /KNT 1-45	7.46	358
Sn/SnO <sub>2</sub> /KNT 1-60	7.51	257
Sn/SnO <sub>2</sub> /KNT 2-60	6,12	181
Sn/SnO <sub>2</sub> /KNT 4-60	4,01	167

## BÖLÜM 7. ÖNERİLER

### 7.1. Genel Sonuçlar

Li-iyon pillerde kullanım için kalay esaslı elektrot malzemelerinin geliştirilmesi hakkında ki bu tez için Sn/SnO<sub>2</sub> ince film ve Sn/SnO<sub>2</sub>/KNT serbest nano kompozit elektrotlar üretilmiştir.

34 nm tane boyutunda, kristalin yapıda ve yüksek saflıkta saf kalay (Sn) filmi paslanmaz çelik altlıklar üzerine termal buharlaştırma yöntemi ile biriktirilmiştir. Bu saf Sn filmi Ar/O<sub>2</sub> gaz karışımında plazma oksidasyona maruz bırakılmış ve çift fazlı Sn/SnO<sub>2</sub> nanokompozit elektrotlar başarıyla üretilmiştir. Plazma oksidasyon süresinin artması ile nano kompozitteki SnO<sub>2</sub> oranının arttığı XRD sonuçlarıyla doğrulanmıştır. Üretilen çift fazlı Sn/SnO<sub>2</sub> nanokompozit elektrotlardan spesifik kapasite göstererek en yüksek spesifik kapasiteye sahip elektrot 60 dakika plazma oksidasyon yapılarak üretilen elektrot olup ilk çevrimde 1086 mAhg<sup>-1</sup> spesifik deşarj kapasitesi göstermiştir. Sn/SnO<sub>2</sub> çift fazlı nanokompozit elektrotlarda şarj/deşarj sırasında Li ile yapılan alaşımlanmadan dolayı olan hacimsel genleşme pulverizasyona neden olarak kapasite değerleri 15-20 çevrimde sıfıra yaklaşmıştır.

Sn/SnO<sub>2</sub>/KNT nanokompozit elektrotları üretmek için KNT kağıtlar vakum filtrasyon yöntemi ile serbest halde (free-standing), çatlaksız, esnek ve üniform bir şekilde başarıyla üretilmiştir. Kontrollü poroziteye sahip KNT kağıtlar üzerine metalik saf kalay (Sn) Sn:KNT oranının etkisini incelemek için üç farklı sürede termal olarak buharlaştırılmıştır. Termal buharlaştırma süresinin artması KNT kağıtların sahip olduğu porlardaki Sn miktarının artmasına sebep olurken derinlikte herhangi bir değişikliğe sebep olmamıştır. EDS haritalama analizi sonuçlarına göre kalay yaklaşık 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/O<sub>2</sub> gaz karışımında üç farklı sürede plazma oksidasyona maruz bırakılmış ve Sn/SnO<sub>2</sub>/KNT nanokompozit elektrotlar başarıyla üretilmiştir. Oksidasyon yüzeyden itibaren meydana geldiği için Sn miktarının fazla olduğu Sn/KNT nano kompozitlerinde oksidasyon Sn:SnO<sub>2</sub> oranını çok da fazla azaltamamıştır. En kısa süre ve en uzun süre termal buharlaştırılma yapılmış ve 60 dakika plazma oksidasyon yapılmış nano kompozitlerde Sn:SnO<sub>2</sub> oranı sırasıyla 2,8 ve 0,18'dir. Sn/SnO<sub>2</sub>/KNT nano kompozitleri karbon nano tüplerin üzerine çekirdek-kabuk (core-shell) yapısı oluşturacak şekilde Sn/SnO<sub>2</sub> ile kaplanmış yüzey morfolojileri göstermiştir. Bu morfoloji de şarj-deşarj sırasında meydana gelen hacim genişlemelerini karbon nano tüplerin mekanik olarak desteklemesine izin verir. Sn/SnO<sub>2</sub>/KNT nano kompozitlerinin TEM incelemesinde ise yüzeyi kaplanmış karbon nano tüplerin, Sn ve SnO<sub>2</sub> yapısının görüntülenmesi sağlanmıştır.

Sn/SnO<sub>2</sub>/KNT serbest elektrotların elektrokimyasal test sonuçları 100 çevrime kadar yapılmış ve %47'ye kadar kapasite korunumu elde edilmiştir. 100 çevrim sonunda 624 mAhg<sup>-1</sup> spesifik kapasite değeri elde edilmiştir. Kalay esaslı elektrotlarda karbon nano tüp takviyesinin hacimsel genişmeyi azalttığı ve buna bağlı olarak çok iyi elektrokimyasal performans sağlandığı ispatlanmıştır. Üretilen elektrotların herhangi bir altlık kullanılmadan serbest olarak ve esnek bir şekilde üretilmiş olması çok ince, bükülebilir ve hafif pillerin üretilmesi için önemli bir gelişmedir.

## 7.2. Öneriler

Üretilen Sn/SnO<sub>2</sub> ve Sn/SnO<sub>2</sub>/KNT anotlardan oluşturulan Li-iyon hücreler şarj/deşarj döngülerinin sonrasına açılarak anotlarda ki yapısal ve kimyasal değişim incelenmelidir. Raman spektroskopisi, X-ışınları difraksiyonu ve elektron mikroskobu kullanılarak anotta elektrokimyasal çevrimler sonrası lityum ile yaptığı alaşımlama ve dealaşımlamanın etkisi incelenebilir.

Sn/SnO<sub>2</sub>/KNT anotlarda yaklaşık 5 mikrometre derinliğe kadar nüfuz edebilen Sn/SnO<sub>2</sub> yapısının daha poroziteli KNT kağıtlar üretilerek daha fazla derinliğe inmesi sağlanabilir. Ancak daha poroziteli KNT kağıtlar üretilirken mukavemette korunmalıdır.

Oluşturulan Li-iyon hücreslerin elektrokimyasal testleri oda sıcaklığında yapılmıştır. Testler sıfırın altı sıcaklıklardan +80°C'ye kadar farklı sıcaklıklarda yapılıp pilin farklı çalışma koşullarında ki davranışı incelenebilir.

Mevcut tezin de içinde bulunduğu enerji depolama sistemleri hakkında çalışan grup tarafından üretilen verimli katot ve elektrolit malzemeleri ile verimli anot malzemelerinden tam bir hücre oluşturularak elektrokimyasal testleri gerçekteştirilebilir. Bu hücreler farklı sayılarda birbirlerine paralel ve seri bağlanarak enerji yoğunluğu özellikleri ve pil yönetimi özellikleri hakkında çalışılabilir.



## KAYNAKLAR

- [1] HUGGINGS R.A., Energy Storage, Springer, New York, 2010.
- [2] LEITE E.R., Nanostructured Materials for Electrochemical Energy Production and Storage, Springer, New York, 2009.
- [3] SCHODEK D.L., FERREIRA P., ASHBY M.F., Nanomaterials, Nanotechnologies and Design., Elsevier, USA, 2009.
- [4] LUTTGE R. Microfabrication for Industrial Applications, Elsevier, United States, 2011.
- [5] JIN Y.-H., LEE S.-H., SHIM H.-W., KO K.H., KIM D.-W., Tailoring high-surface-area nanocrystalline TiO<sub>2</sub> polymorphs for high-power Li-ion battery electrodes, *Electrochimica Acta*, 55, 7315–7321, 2010.
- [6] RAZMI H., MOHAMMAD-REZAEI R., Graphene quantum dots as a new substrate for immobilization and direct electrochemistry of glucose oxidase: Application to sensitive glucose determination, *Biosensors and Bioelectronics*, 41, 498–504, 2013.
- [7] KUCHIBHATLA S.V.N.T, KARAKOTI A.S., BERA D, SEAL S., One dimensional nanostructured materials, *Progress in Materials Science*, 52, 699–913, 2007.
- [8] TIWARI J.N., TIWARI R.N., KIM K.S., Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices, *Progress in Materials Science*, 57, 724–803, 2012.
- [9] ZACH M., HAGGLUND C., CHAKAROV D., KASEMO B., Nanoscience and nanotechnology for advanced energy systems, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 10, 132–143, 2006.
- [10] QU X., ALVAREZ P.J.J., LI Q., Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment, *Water Research*, 47, 3931-3946, 2013.

- [11] ABDIN Z., ALIM M.A., SAIDUR R., ISLAM M.R., RASHMI W., MEKHILEF S., WADI A., Solar energy harvesting with the application of nanotechnology, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 26, 837–852, 2013.
- [12] RASHID M.H., *Power Electronics Handbooks, Energy Storage*, Elsevier, USA, 2011.
- [13] RECIO F.J., HERRASTI P., VAZQUEZ L., PONCE de LEON C., WALSH F.C., Mass transfer to a nanostructured nickel electrodeposit of high surface area in a rectangular flow channel, *Electrochimica Acta*, 90, 507–513, 2013.
- [14] SETTLE F.A., KOUNAVES S.P., *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, Prentice Hall PTR, 1997.
- [13] LINDEN D., REDDY T.B., *Handbook of Batteries*, McGraw Hill, New York, 2002.
- [16] EJIGU A., LOVELOCK K.R.J., LICENCE P., WALSH D.A., Iodide/triiodide electrochemistry in ionic liquids: Effect of viscosity on mass transport, voltammetry and scanning electrochemical microscopy, *Electrochimica Acta*, 56, 10313–10320, 2011.
- [17] WU K., YANG J., QIU X.-Y., XU J.-M., ZHANG Q.-Q., JIN J., ZHUANG Q.-C., Study of spinel  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  electrode reaction mechanism by electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochimica Acta*, 108, 841–851, 2013.
- [18] CHEN Z., LU P., ZHU H., DU B., XIE T., WANG W., XU M., AC impedance investigation and charge–discharge performance of NaOH surface-modified natural graphite, *Electrochimica Acta*, 102, 44–50, 2013.
- [19] BUCHMAN I., *Batteries in a Portable World*, Cadex Electronics Inc, 2010.
- [20] MUKHERJEE R., KRISHNAN R., LU T.H., KORATKAR N., Nanostructured electrodes for high-power lithium ion batteries, *Nano Energy*, 1, 518–533, 2012.
- [21] OZAWA K., *Lithium Ion Rechargeable Batteries*, Wiley-Vch Verlag GmbH & Co., Germany, 2009.
- [22] DENG D., KIM M.G., LEE J.Y., CHO J., Green energy storage materials: Nanostructured  $\text{TiO}_2$  and Sn-based anodes for lithium-ion batteries, *Energy Environ. Sci.*, 2, 818–837, 2009.

- [23] DELL D.M., RAND D.A.J., Understanding Batteries, The Royal Society of Chemistry, England, 2001.
- [24] PISTOIA G., Batteries for Portable Devices, Elsevier, Netherlands, 2005.
- [25] GOGOTSI Y., Nanotubes and Nanofibers, CRC Press, USA, 2006.
- [26] LIU X., HUANG Z.D., OH S.W., ZHANG B., MA P., YUEN M.M.F., KIM J., Carbon nanotube (CNT)-based composites as electrode material for rechargeable Li-ion batteries, *Composites Science and Technology*, 72, 121–144, 2012.
- [27] ZAERI M.M., ZIAEI-RAD S., VAHEDI A., KARIMZADEH F.; Mechanical modelling of carbon nanomaterials from nanotubes to buckypaper; *Carbon*, 48, 3916-3930, 2010.
- [28] SPITALSKY Z., AGGELOPOULOS C., TSOUKLER G., TSAKIROGLOU C., PARTHENIOS J., GEORGA S., KRONTIAS 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*, 165, 135–138, 2009.
- [29] NAZRI G.A., PISTOSIA G., Lithium Batteries, Springer, USA, 2009.
- [30] SONG M., PARK S., ALAMGIR F.M., CHO J., LIU M., Nanostructured electrodes for lithium-ion and lithium-air batteries: the latest developments, challenges, and perspectives, *Materials Science and Engineering R*, 72, 203–252, 2011.
- [31] KIM H., HAN B., CHOO J., CHO J., Three-Dimensional Porous Silicon Particles for Use in High-Performance Lithium Secondary Batteries, *Angew. Chem. Int. Edit.*, 47, 10151–10154, 2008.
- [32] CHAN C.K., PENG H., LIU G., MCILWRATH K., ZHANG X. F., HUGGINS R. A., CUI Y., High Performance Lithium Battery Anodes Using Silicon Nanowires, *Nature Nanotech.* 3, 31-35, 2008.
- [33] POIZOT P., LARUELLE S., GRUGEON S., DUPONT L., TARASCON J.M., Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries, *Nature*, 407, 496–499, 2000.
- [34] VINCENT C.A., SCROSATI B., Modern batteries, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2003.
- [35] LIANG C., GAO M., PAN H., LIU Y., YAN M., Lithium alloys and metal oxides as high-capacity anode materials for lithium-ion batteries, *Journal of Alloys and Compounds* 575, 246–256, 2013.

- [36] YAN X., TENG D., JIA X., YU Y., YANG X., Improving the cyclability and rate capability of carbon nanofiberanodes through in-site generation of  $\text{SiO}_x$ -rich overlayers, *Electrochimica Acta*, 108, 196–202, 2013.
- [37] ZHANG W.J., Lithium insertion/extraction mechanism in alloy anodes for lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 196, 877–885, 2011.
- [38] SIVASHANMUGAM A., KUMAR T.P., RENGANATHAN N.G., GOPUKUMAR S., WOHLFAHRT-MEHRENS M., GARCHE J., Electrochemical behavior of Sn/SnO<sub>2</sub> mixtures for use as anode in lithium rechargeable batteries. *J. Power Sources*, 144, 197–203, 2005.
- [39] LIU G., SHEN X., UI K., WANG L., KUMAGAI N., Influence of the binder types on the electrochemical characteristics of tin nanoparticle negative electrode for lithium secondary batteries, *J. Power Sources*, 217, 108–113 2012.
- [40] ZHUO K., JEONG M., CHUNG C., Highly porous dendritic Ni-Sn anodes for lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 244, 601-605, 2013.
- [41] LEE J.-M., CHANG W.-S., YU B.-C, KIM H., IM D., DOO S.-G., SOHN H.-J., Enhancement of cyclability using recombination reaction of Cu for Sn<sub>2</sub>Fe nanocomposite anode for lithium-ion batteries, *Electrochem. Commun.* 12, 928-993, 2010.
- [42] WOO S.-W., OKADA N., KOTOBUKI M., SASAJIMA K., MUNAKATA H., KAJIHARA K., KANAMURA K., Highly patterned cylindrical Ni–Sn alloys with 3-dimensionally ordered macroporous structure as anodes for lithium batteries, *Electrochim. Acta*, 55, 8030-8035, 2010.
- [43] FERRARA G., DAMEN L., ARBIZZANI C., INGUANTA R., PIAZZA S., SUNSERI C, MASTRAGOSTINO M., SnCo nanowire array as negative electrode for lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 196, 1469-1473, 2011.
- [44] XUE L., FU Z., YAO Y., HUANG T., YU A., Three-dimensional porous Sn–Cu alloy anode for lithium-ion batteries, *Electrochimica Acta*, 55, 7310-7314, 2010.
- [45] NOBILI F., MESCHINI I., MANCINI M., TOSSICI R., MARASSI R., CROCE F., High-performance Sn@carbon nanocomposite anode for lithium-ion batteries: Lithium storage processes characterization and low-temperature behavior, *Electrochimica Acta*, 107, 85– 92, 2013.
- [46] JEUN J.-H., KIM W.-S., HONG S.-H., Electrophoretic deposition of carbon nanoparticles on dendritic Sn foams fabricated by electrodeposition, *Materials Letters*, 112, 109–112, 2013.

- [47] WANG X., ZHOU X., YAO K., ZHANG J., LIU Z., A SnO<sub>2</sub>/graphene composite as a high stability electrode for lithium ion batteries, *Carbon*, 49, 133-139, 2011.
- [48] YANG S., SONG H., YI H., LIU W., ZHANG H., CHEN X., Carbon nanotube capsules encapsulating SnO<sub>2</sub> nanoparticles as an anode material for lithium ion batteries, *Electrochimica Acta*, 55, 521–527, 2009.
- [49] ZHAO L.Z., HU S.J., RU Q, LI W.S., HOU X.H., ZENG R.H. LU D.S., Effects of graphite on electrochemical performance of Sn/C composite thin film anodes, *Journal of Power Sources*, 184, 481–484, 2008.
- [50] AN G., NA N., ZHANG X., MIAO Z., MIAO S., DING K., LIU Z., SnO<sub>2</sub>/carbon nanotube nanocomposites synthesized in supercritical fluids: highly efficient materials for use as a chemical sensor and as the anode of a lithium-ion battery, *Nanotechnology*, 18, 435707, 2007.
- [51] WANG Z., CHEN G., XIA D., Coating of multi-walled carbon nanotube with SnO<sub>2</sub> films of controlled thickness and its application for Li-ion battery, *Journal of Power Sources*, 184, 432–436, 2008.
- [52] DUA G., ZHONG C., ZHANG P., GUO Z., CHEN Z., LIU H., Tin dioxide/carbon nanotube composites with high uniform SnO<sub>2</sub> loading as anode materials for lithium ion batteries, *Electrochimica Acta*, 55, 2582–2586, 2010.
- [53] KUANG Q., LI S.-F., XIE Z.-X., LIN S.-C., ZHANG X.-H, XIE S.-Y., HUANG R.-B., ZHENG L.-S., Controllable fabrication of SnO<sub>2</sub>-coated multiwalled carbon nanotubes by chemical vapor deposition, *Carbon*, 44, 1166–1172, 2006.
- [54] UYSAL M., ÇETINKAYA T., KARSLIOĞLU R. ALP A., AKBULUT H., Production of Sn/MWCNT Nanocomposite Anodes by Pulse Electrodeposition for Li-ion Batteries, *Applied Surface Science*, doi:10.1016/j.apsusc.2013.10.162.
- [55] FU Y., MA R., SHU Y., CAO Z., MA X., Preparation and characterization of SnO<sub>2</sub>/carbon nanotube composite for lithium ion battery applications, *Materials Letters*, 63, 1946–1948, 2009.
- [56] 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*, 212, 66–72, 2012.
- [57] ZHANG H., SONG H., CHEN X., ZHOU J., ZHANG H., Preparation and electrochemical performance of SnO<sub>2</sub>@carbon nanotube core–shell structure composites as anode material for lithium-ion batteries, *Electrochimica Acta*, 59, 160– 167, 2012.

- [58] LI X., ZHONG Y., CAI M., BALOGH M.P., WANG D., ZHANG Y., LI R., SUN X., Tin-alloy heterostructures encapsulated in amorphous carbon nanotubes as hybrid anodes in rechargeable lithium ion batteries, *Electrochimica Acta*, 89, 387–393, 2013.
- [59] ROCKETT A., *The Materials Science of Semiconductors*, Springer, USA, 2008.
- [60] BUNSHAH, R. F., *Handbook of deposition technologies for films and coatings*, Noyes Publication, United States, 1994.
- [61] BUNSHAH, R. F., *Handbook of hard coatings*, Noyes Publication, United States, 2001.
- [62] 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*, 4, 230–236, 2012.
- [63] PARK S., HONG C., KANG J., CHO N, LEE C., Growth of SnO<sub>2</sub> nanowires by thermal evaporation on Au-coated Si substrates, *Current Applied Physics*, 9 230–233, 2009.
- [64] KIM H. W., SHIM S. H., Synthesis and characteristics of SnO<sub>2</sub> needle-shaped nanostructures, *Journal of Alloys and Compounds*, 426 , 286–289, 2006.
- [65] KUMAR R., KHANNA A., SASTRY V.S., Interaction of reducing gases with tin oxide films prepared by reactive evaporation techniques, *Vacuum*, 86, 1380-1386, 2012.
- [66] LI Y., PENG R., XIU X., ZHENG X., ZHANG X., ZHAI G., Growth of SnO<sub>2</sub> nanoparticles via thermal evaporation method, *Superlattices and Microstructures*, 50, 511–516, 2011.
- [67] KIM K., LEE D., MAENG S., Synthesis of novel pure SnO nanostructures by thermal evaporation, *Materials Letters*, 86, 119–121, 2012.
- [68] HIEU N.V., LOAN L.T.N., KHOANG N.D., MINH N.T., VIET D.T., MINH D.C., TRUNG T., CHIEN N.D., A facile thermal evaporation route for large-area synthesis of tin oxide nanowires: Characterizations and their use for liquid petroleum gas sensor, *Current Applied Physics*, 10, 636–641, 2010.
- [69] RA H.W., KIM K.J., IM Y.H., Multiple branch growth of SnO<sub>2</sub> nanowires by thermal evaporation process, *Superlattices and Microstructures*, 44, 728–734, 2008.

- [70] PATIL R.B., YADAV J.B., PURI R.K., PURI V., Optical properties of vapour chopped and nonchopped tin oxide thin films, *Vacuum*, 83, 1355–1358 2009.
- [71] LAGHRIBA S., AMARDJIA-ADNANIA H., ABDIA D., PELLETIERB J.M., Tin oxide thin layers obtained by vacuum evaporation of tin and annealing under oxygen flow, *Vacuum*, 82, 782–788, 2008.
- [72] VAISHNAVA V.S., PATELB P.D., PATEL N.G., Indium Tin Oxide thin film gas sensors for detection of ethanol vapours, *Thin Solid Films*, 490, 94–100 2005.
- [73] AMARAL A., BROGUEIRA P., NUNES DE CARVALHO C., LAVAREDA G., Early stage growth structure of indium tin oxide thin films deposited by reactive thermal evaporation, *Surface and Coatings Technology*, 125, 151–156, 2000.
- [74] SCHENNACH R., PROMREUK S., NAUGLE D.G., COCKE D.L., Thermal Electrochemical, and Plasma Oxidation of Ti–50Zr, Cu–50Zr, Cu–50Ti, and Cu–33Ti–33Zr Alloys, *Oxidation of Metals*, 55, 5, 2001.
- [75] TRACTON, A. A., *Coatings technology*. CRC Press, United States, 2007.
- [76] CETINKAYA T., GULER M.O., AKBULUT H., Enhancing electrochemical performance of silicon anodes by dispersing MWCNTs using planetary ball milling, *Microelectronic Engineering*, 108, 169–176, 2013.
- [77] FAN Y., ZHANG Q., XIAO Q., XINGHUI W., HUANG K., High performance lithium ion battery anodes based on carbon nanotube–silicon core–shell nanowires with controlled morphology, *Carbon*, 59, 264–269, 2013.
- [78] WANG J.-Z., ZHONG C., CHOU S.-L., LIU H.-K., Flexible free-standing graphene-silicon composite film for lithium-ion batteries, *Electrochemistry Communications*, 12, 1467–1470, 2010.
- [79] CHI H., ZHANG G., GAO L., SU K., JI Z., Synthesis of highly flexible and light-weight manganese oxide/carbon fiber cloth electrode for electrochemical capacitor *Materials Letters*, 106, 197–199, 2013.
- [80] QIN J., ZHANG Q., CAO Z., LI X., HU C., WEI B., MnO<sub>x</sub>/SWCNT macro-films as flexible binder-free anodes for high-performance Li-ion batteries, *Nano Energy*, 2, 733-741, 2013.
- [81] MAHESHWARI P.H., NITHYA C., JAIN S., MATHUR R.B., Development of free standing anodes of high aspect ratio carbon materials for rechargeable Li-ion batteries, *Electrochimica Acta*, 92, 55-63, 2013.

- [82] ZHONG C., WANG J.-Z., WEXLER D., LIU H.-K., Microwave autoclave synthesized multi-layer graphene/single-walled carbon nanotube composites for free-standing lithium-ion battery anodes, *Carbon*, 66, 637-645, 2014.
- [83] ALAF M., GULTEKIN D., AKBULUT H., Electrochemical properties of free-standing Sn/SnO<sub>2</sub>/multi-walled carbon nano tube anode papers for Li-ion batteries, *Applied Surface Science*, 275, 244–251, 2013.
- [84] SENG K.H., LIU J., GUO Z.P., CHEN Z.X., JIA D., LIU H.K., Free-standing V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> electrode for flexible lithium ion batteries, *Electrochemistry Communications*, 13, 383–386, 2011.
- [85] REN H.M., DING Y.H., CHANG F.H., HE X., FENG J.Q., WANG C.F., JIANG Y., ZHANG P., Flexible free-standing TiO<sub>2</sub>/graphene/PVdF films as anode materials for lithium-ion batteries, *Applied Surface Science* 263 (2012) 54–57.
- [86] ZHANG P., QIU J., ZHENG Z., LIU G., LING M., MARTENS W., WANG H., ZHAO H., ZHANG S., Free-standing and bendable carbon nanotubes/TiO<sub>2</sub> nanofibres composite electrodes for flexible lithium ion batteries, *Electrochimica Acta*, 104, 41– 47, 2013.
- [87] DILEO R.A., GANTER M.J., THONE M.N., FORNEY M.W., STAUB J.W., ROGERS R.E., LANDI B.J., Balanced approach to safety of high capacity silicon–germanium–carbon nanotube free-standing lithium ion battery anodes, *Nano Energy*, 2, 268–275, 2013.
- [88] WU C., LI J., DONG G., GUAN L., Removal of ferromagnetic metals for the large-scale purification of single-walled carbon nanotubes, *Journal of Physical Chemistry C*, 113, 3612–3616, 2009.
- [89] DATSYUK V., KALYVA M., PAPAGELIS K., PARTHENIOS J., TASIS D., SIOKOU A., KALLITSIS I., GALIOTIS C. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes, *Carbon*, 46, 833-840, 2008.
- [90] KOSMULSKI M., PROCHNIAK P., ROSENHOLM J.B., Solvents, in which ionic surfactants do not affect the zeta potential, *Journal of Colloid and Interface Science*, 342, 110–113, 2010.
- [91] SMALLMAN R.E., A.H.W. NGAN, *Physical Metallurgy and Advanced Materials*, Elsevier, Oxford, 2007.
- [92] T. GÜNDÜZ, *Instrumental Analiz*, Bilge Yayıncılık, Ankara, 1997.
- [93] SKOOG D.A., WEST D.M., *Principles of Instrumental Analysis*, Sounders Collage, USA, 1980.



- [94] LIFSHIN E., X-ray Characterization of Materials, Wiley Germany, 1999.
- [95] AKBULUT H., GULER M.O., AYDIN Y., Zinc Oxide Based Nanocomposite Thin Film Electrodes and the Effect of D.C. Plasma Oxidation Power on Discharge Capacity for Lithium Ion Batteries, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 12, 9238–9247, 2012.
- [96] CALLISTER W.D., RETHWISCH D.G., GENEL K., *Malzeme Bilimi ve Mühendisliği*, Wiley, 2011.
- [97] DAI L., *Carbon Nanotechnology*, Elsevier, Amsterdam, 2006.
- [98] DATSYUK V., KALYVA M., PAPAGELIS K., PARTHENIOS J., TASIS D., SIOKOU A., KALLITSIS I., GALIOTIS C., Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes, *Carbon*, 46, 833-840, 2008.
- [99] LIU L., QIN Y., GUO Z-X., ZHU D., Reduction of solubilized multi-walled carbon nanotubes, *Carbon*, 41, 331-335, 2003.
- [100] 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*, 16, 412-417, 2007.
- [101] 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*, 50, 177-184, 2010.
- [102] DRESSELHAUS M.S., DRESSELHAUS G., SAITO R., JORIO A., Raman spectroscopy of carbon nanotubes, *Physics Reports* 409, 47-99, 2005.
- [103] JORIO A., SAITO R., HERTEL T., WEISMAN R.B., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS M.S., Carbon Nanotube Photophysics, *MRS Bulletin*, 29, 276-280, 2004.
- [104] REICH S., THOMSEN C., MAULTZSCH J., *Carbon Nanotubes Basic Concepts and Physical Properties*, *Chem Phys Chem*, 5, 1913-1915, 2004.
- [105] DRESSELHAUS M.S., JORIO A., SOUZAFILHO A.G., SAITO R., Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes, *Carbon*, 40, 2043-2061, 2002.
- [106] CHIPARA D.M., Raman spectroscopy of carbonaceous materials: a concise review, *Spectroscopy*, 26, 2-7, 2011.

- [107] OSORIO A.G., SILVEIRA I.C.L., BUENO V.L., BERGMANN C.P., H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub>/HCl Functionalization and its effect on dispersion of carbon nanotubes in aqueous media, *Applied Surface Science*, 255, 2485-2489, 2008.
- [108] SUN Y., ROGERS J.A., *Semiconductor Nanomaterials for Flexible Technologies*, Elsevier, USA, 2010.
- [109] ZHANG P., QIU J., ZHENG Z., LIU G., LING M., MARTENS W., WANG H., ZHAO H., ZHANG S., Free-standing and bendable carbon nanotubes/TiO<sub>2</sub> nanofibres composite electrodes for flexible lithium ion batteries *Electrochimica Acta*, 104, 41-47, 2013.
- [110] SIQUEIRA G.O., PORTO A.O., LIMA G.M., MATENCIO T., Phase and morphology dependence on the annealing temperature of tin sulfides and oxides prepared by thermal decomposition of organotin precursors, *Journal of Organometallic Chemistry*, 715, 48-53, 2012.
- [111] AHMED A.S., AZAM A., SHAFEEQ M., CHAMAN M., TABASSUM S., Temperature dependent structural and optical properties of tin oxide nanoparticles, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 73, 943-947, 2012.
- [112] SHAFIEI M., ALPAS A.T., Electrochemical performance of a tin-coated carbon fibre electrode for rechargeable lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 196, 7771-7778, 2011.
- [113] TILBROOK M. T., MOON R. J, HOFFMAN M. Crack propagation in graded composites. *Composites Science and Technology*, 65, 201-220, 2005.
- [114] HAN W., ZETTL A. Coating single-walled carbon nanotubes with tin oxide. *Nano Letters*, 3, 681-683, 2003.
- [115] ZHAO L., GAO L., Coating of multi-walled carbon nanotubes with thick layers of tin(IV) oxide, *Carbon*, 42, 1858-1861, (2004).
- [116] 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*, 196, 9731- 9736, 2011.
- [117] FU Y., MA R., SHU Y., CAO Z., MA X. Preparation and characterization of SnO<sub>2</sub>/carbon nanotube composite for lithium ion battery applications, *Mater. Let.*, 63, 1946-1948, 2009.
- [118] NOEROCHEM L., WANG J.-Z., CHOU S.-L., WEXLER D., LIU H.-K., Free-standing single-walled carbon nanotube/SnO<sub>2</sub> anode paper for flexible lithium-ion batteries, *Carbon*, 50, 1289-1297, 2012.

- [119] H. ZHANG, H. SONG, X. CHEN, J. ZHOU, H. ZHANG, Preparation and electrochemical performance of SnO<sub>2</sub>@carbon nanotube core-shell structure composites as anode material for lithium-ion batteries, *Electrochimica Acta*, 59, 160–167, (2012).
- [120] REN J., YANG J., ABOUIMRANE A., WANG D., AMINE K., SnO<sub>2</sub> nanocrystals deposited on multiwalled carbon nanotubes with superior stability as anode material for Li-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 196, 8701– 8705, 2011.

## **ÖZGEÇMİŞ**

Miraç Alaf 1984 yılında Adapazarı'nda doğdu. 2000 yılında Trabzon Atatürk Lisesi'den mezun oldu. 2004 yılında Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünü bitirdi. 2004 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği'nde yüksek lisans eğitimine başladı ve 2007 yılında Yüksek Mühendis unvanı aldı. 2007 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği'nde ki doktora eğitimine halen devam etmektedir. 2005 ve 2010 yılında iki TÜBİTAK projesinde burslu öğrenci olarak çalışmıştır. Evli ve bir çocuk annesidir.