



Lityum iyon piller için kalay (II) oksit kompozit anot elektrotlarının üretimi ve karakterizasyonu

Mehmet Oğuz Güler*

31.10.2016 Geliş/Received, 16.11.2016 Kabul/Accepted

doi: <https://doi.org/10.16984/saufenbilder.296995>

ÖZ

Bu çalışmada Li-iyon piller için uyumlu çekirdek olarak kalay (II) oksit anotlar kimyasal indirgeme yöntemi ile sentezlenmiştir. Karbon esaslı kabuk sentezi için mikrodalga destekli karbürizasyon yöntemi kullanılmış ve SnO tozlarının yüzeylerinde ince amorf bir karbon tabakası elde edilmiştir. Üretilen kalay (II) oksit/karbon kompozit elektrotların yüzey morfolojileri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile analiz edilmiş ve yapıların faz bileşenleri X-Işınları Difraktometresi (XRD) ile karakterize edilmiştir. Üretilen kalay (II) oksit/karbon kompozit tozları kullanılarak hazırlanan elektrotlar ile CR2016 test hücreleri hazırlanmış ve elektrotların elektrokimyasal performansı MTI BST8-MA 8 kanallı pil test ünitesinde, oda sıcaklığında 10 mV ve 2,5 V arasında sabit 1C şarj/deşarj şartlarında akım verilerek test edilmiştir. Sonuç olarak, kalay (II) oksit/karbon kompozit elektrot malzemeleri ile 100 çevrim sonrasında 396 mAh g⁻¹deşarj kapasitesi elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kalay (II) oksit, çekirdek/kabuk, kimyasal indirgeme, mikrodalga destekli karbürizasyon, Li iyon pil.

The Production and characterization of tin (II) oxide composite anode electrodes for lithium ion batteries

ABSTRACT

In this study, the core component of the composite, tin (II) oxide powders synthesized through a facile chemical reduction methods for Li-ion batteries. As the shell structure, surfaces of the as-synthesized tin (II) oxide particles were coated with carbon through microwave assisted carburization process. The surface morphologies and phase components of the as-synthesized tin (II) oxide/carbon composites were investigated via scanning electron microscopy and X-ray diffraction methods, respectively. CR2016 type coin cells were prepared by using tin (II) oxide/carbon composite powders and electrochemical tests were performed at room temperature via 8-channel MTI BST8-MA electrochemical test station between 10 mV and 2.5 V potential range by applying fixed 1 C state of charge conditions. The results have shown that tin (II) oxide/carbon composite structure have significantly improved the specific capacities to 396 mAh g⁻¹ after 100 cycles.

Keywords: Tin (II) oxide, core/shell, chemical reduction, microwave assisted carburization, Li ion battery.

* Sorumlu Yazar / Corresponding Author

* Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Bölümü, Sakarya - guler@sakarya.edu.tr

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

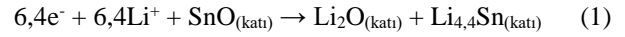
Yüksek hız ve güce sahip olan cihazların kullanıcılar tarafından daha da küçültülmesi talebi cihazların çalıştırılması için gerekli olan enerji içinde yoğun çalışmaların sarf edilmesine neden olmuştur. Bunun yanı sıra sıfır emisyon değerlerine sahip olan elektrikli araçların geliştirilme çabaları da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

Günümüzde gelinen noktada özellikle 1990'dan bu yana lityum iyon pillerde kullanılan malzemelerde büyük değişimlerin gözlemlendiği görülmüştür. Son yirmi yılda lityum iyon pillerin özellikle katot malzemeleri, teknolojik açıdan büyük evrimler geçirmiştir. Anot olarak ele alındığında ise bu tür pillerde kullanılmakta olan en gözde malzeme halen grafitir. Bu çalışmanın temelini ise grafitten çok daha üstün niteliklere sahip ve bu tür pillerdeki mevcut katot sistemleri ile uyumlu olan ve mevcut elektronik cihazların daha etkili bir şekilde kullanılmasına yardımcı olabilecek bir malzeme geliştirmesi oluşturmaktadır.

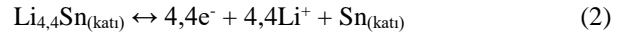
Yüksek kapasiteli Li-iyon pil uygulamaları için lityum ile reaksiyona giren birçok metal bulunmaktadır. Ancak bu malzemelerin çevrim ömürleri oldukça zayıftır. Bunun nedeni ise bu malzemelerin lityum ile reaksiyonu sonrasında çözünmeye, parçalanmaya ve çatlamaya uğramalarıdır. Günümüzde lityum iyon pillerin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

Grafitin özellikleri incelendiğinde, yaklaşık olarak 372 mAh g⁻¹ gravimetrik ve 818 Ah l⁻¹'lik bir hacimsel kapasiteye sahip olduğu görülmektedir [3]. Fakat özellikle son yıllarda piyasa çıkan çeşitli dizüstü bilgisayar ve çok fonksiyonlu cep telefonlarından dolayı daha yüksek kapasiteye sahip olan lityum iyon piller üzerindeki çalışmalara tekrardan başlanmıştır. Grafitin anot malzemesi olarak tercih edilmesinin yanı sıra bir takım metaller de anot malzemesi olarak çalışılmıştır.

Özellikle kalay oksit esaslı cam seramikler üzerine yapılan çalışmalar bu stratejinin bir devamı olarak gösterilebilir [4]. Kalay (IV) oksit esaslı cam kompozitlerinden üretilen anot malzemeleri ilk olarak Fuji mühendisleri [5] tarafından geliştirilmiştir ve çevrimler sonrası anotta meydana gelen hasarlar ortadan kaldırılmıştır. Daha yüksek kapasite ve elektrokimyasal özelliklere sahip olan anot malzemeler için halen farklı malzeme sistemleri üzerinde çalışmalar devam etmektedir. Kalay esaslı anot elektrotlarından biri tanesi de kalay (II) oksittir (SnO) [6]. Ancak lityum ile alaşımlama sonrası hacimsel genişlemelere bağlı olarak çok hızlı bozulması bu elektrotların kullanımını sınırlamaktadır [7]. Anot elektrotu olarak kullanımı boyunca lityum iyonları ve SnO yapısı arasında aşağıdaki reaksiyon meydana gelmektedir;



Yukarıdaki şarj adımının hemen sonrasında ise anottaki yarım hücre reaksiyonu aşağıdaki şekilde gerçekleşmektedir [8];



Literatür çalışmaları incelendiğinde her ne kadar farklı yöntemlerle üretilmiş olsalar da, SnO yapısı içerisinde eser miktarlarda kalay (IV) oksit bulunduğu gözlemlenmiştir. Yapı içerisinde bulunan eser miktarlardaki kalay (IV) oksit ise SnO yapısının oksidasyonunu teşvik etmekte ve anot yapısının kararlı kalmasına engel olmaktadır [9]. Bunun yanı sıra, sentezlenmiş partikül morfolojisinin de uygulamalardaki şarj kapasiteni ciddi oranda etkilemektedir. Yüksek saflıkta SnO yapısının sentezlenmesi hususunda literatürde kalay klorür ve üre kullanılarak homojen çöktürme [10], inert gaz atmosferinde kondensasyon prosesi [11], farklı hücreler içerisinde lazer ile kondensasyon/buharlaştırma prosesleri [12] ve mikrodalga ısıtma yolu ile çözeltilerden sentezleme [13] gibi birçok yöntem önerilmiştir. Ancak söz konusu yöntemlerin pahalı donanımlar gerektirmesi, yüksek reaksiyon süreleri ve kalay (IV) oksit içermeyen yapıların elde edilmesi gibi hususlarda önemli başarılar elde edememiştir [14]. Literatürde verilmiş olan yöntemlerle karşılaştırıldığında atmosferik şartlar altında yüksek saflıkta SnO yapısının sentezlenmesinde en başarılı yöntem kimyasal çöktürme yöntemi olarak görülmektedir.

Bu çalışmada SnO/C hibrit kompozit serbest elektrotları kimyasal indirgeme ve mikrodalga destekli karbürizasyon yöntemleri kullanılarak iki aşamada üretilmiştir. Üretilmiş olan anot elektrotlarının fiziksel ve kimyasal özellikleri farklı yöntemlerle analiz edilmiştir. Anot malzemesi olarak tasarlanmış serbest elektrotlardan

CR2016 düğme tipi hücreler üretilmiş ve elektrokimyasal özellikleri de incelenmiştir. Elektrokimyasal testler sonrasında elde edilmiş sonuçlar, SnO/C hibrit kompozit yapılarının ticari olarak kullanılmakta olan grafitte göre daha üstün özelliklerinin olduğunu göstermiştir.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR (EXPERIMENTAL STUDIES)

2.1. SnO Tozlarının Sentezlenmesi (Synthesizing of SnO Powders)

SnO tozların üretiminde kimyasal indirgeme yöntemi kullanılmıştır. Bu proseste 100 mL saf su içerisinde 3,52 g Na sitrat ($\text{HOC}(\text{COONa})(\text{CH}_2\text{COONa})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich) tamamen çözünene kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Bu karışıma 3,53 g Na hipofosfit monohidrat ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich) indirgeyici olarak eklenmiş ve pH değerini dengelemek için 2,24 gr sodyum hidroksit (NaOH, Sigma Aldrich) ilave edilmiştir. Hazırlanmış olan çözeltiye 2,5 g SnSO_4 eklenmesi sonrasında SnO tozlarının elde edilmesi sağlanmıştır. SnO tozlarının çöktürülmesi sonrasında çözelti vakum filtrasyon yöntemiyle süzülüş ve pH değeri 7 olana kadar saf su ile yıkanmıştır. Elde edilen tozlar etüvde 60 °C'de 12 saat boyunca kurutulmuştur.

2.2. Mikrodalga Destekli Karbürizasyon Yöntemi (Microwave Hydrothermal Carburization Process)

100 mL saf su içerisine 3 g glikoz ($\geq 99.5\%$ - Sigma-Aldrich) eklenmiş ve tamamen çözünene kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Bu çözeltiye içerisine kimyasal çöktürme yöntemi ile elde edilmiş SnO tozundan 1 g eklenmiştir ve manyetik karıştırıcıda 60 dk süreyle karıştırılmıştır. Mikrodalga işlem için elde edilmiş çözelti politetrafluoroetilen (PTFE) imal edilmiş 100 mL'lik bir sızdırmaz reaktöre içerisine yerleştirilmiştir. Malzemeler 2.45 GHz bir magnetron frekansta, maksimum gücü 1200 W ve 10 W darbe kontrollü güç oranlarında hidrotermal mikrodalga (Milestone ROTOSYNTH) kullanılarak karbürize edilmiştir. Çözelti sıcaklığı 10 dakikada 200 °C'ye çıkacak şekilde ayarlanmış ve 200 °C'de 1 saat işlem görmüştür. Mikrodalga ışınması sırasında sıcaklık referans reaktör içine yerleştirilen bir termokupl ile kontrol edilmiştir. Karbonizasyon işleminden sonra, reaktör oda sıcaklığına soğutulmuştur ve karbonize edilen malzemeler polivinilidin florür filtresi (PVDF, 0,45 µm, Millipore) içinde mekanik bir vakum pompası kullanılarak süzülüş ve daha sonra nötr pH elde edilene kadar, saf su ile yıkanmıştır. Katı ürün, 12 saat boyunca 60 °C'de vakum altında kurutulmuştur.

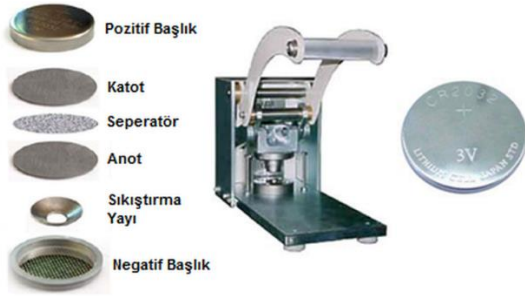
2.3. SnO ve SnO/C Anot Elektrot Üretimi (Production of SnO and SnO/C Anode Electrodes)

SnO ve SnO/C anot elektrotların üretimi için çamur yapılmıştır. Anot elektrotlarının üretimi için 9 mL 1-metil-2-prolidin (NMP, Merck) çözücü içerisinde 50 mg PVDF (Sigma Aldrich) bağlayıcı manyetik karıştırıcıda 2 saat karıştırılmıştır. Bu karışıma elektrot iletkenliğinin sağlanması amacıyla 100 mg karbon karası ve 350 mg SnO tozları eklenmiş ve yaklaşık 15 dk manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Manyetik karıştırıcının sıcaklığı 110 °C'ye getirilmiş ve çamur kıvamı elde edilinceye kadar ısıtma ve karıştırma işlemine devam edilmiştir. Çamur oluşumu sonrasında Doktor Blade yardımıyla 500 µm kalınlığında bakır folyo üzerine sıvanmıştır. Sıvanma işlemi tamamlanınca çamur 24 saat boyunca vakum ortamında 70 °C'de 12 saat süre ile kurutulmuştur. Benzer işlem basamakları SnO/C elektrot üretiminde de tekrarlanmıştır.

2.4. Elektrot Malzemelerinin Karakterizasyonu (Characterization of Electrode Materials)

Üretilen SnO/karbon hibrit kompozit elektrotların yüzey morfolojileri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile analiz edilmiş ve yapıların faz bileşenleri X-Işınları Difraktometresi (XRD) ile karakterize edilmiştir. Üretilen elektrot malzemelerin elektrokimyasal analizlerinin yapılabilmesi için CR2016 düğme tipi hücreler MBraun Labstar marka argon gazı ile doldurulmuş eldivenli kutuda hazırlanmıştır. Anot olarak üretilen elektrotlar ve katot olarak da lityum (Li) metali pozitif ve negatif başlıklar arasına yerleştirilmiştir. Anot ile katodun birbirine temas ederek kısa devre oluşumunu önleyecek ancak iyonların geçişini de sağlayabilecek separator olarak da mikro porlu polipropilen (PP, Celgard 2300) kullanılmıştır. Anot ve katot malzemesinin iyonik iletkenliğini sağlayacak olan 1M'lık lityum heksaflorofosfat (LiPF_6 , Sigma Aldrich) tuzu + Hacimce %50 dimetil karbonat (DMC, Sigma Aldrich) ve %50 etilen karbonat (EC, Sigma Aldrich) çözeltisi elektrolit olarak kullanılmıştır ve bu elektrolit separator üzerine damlatılmıştır. Pil yine argon ortamında Şekil 1'den de görülebileceği gibi zımba yardımı ile basılmıştır.

Elektrokimyasal pil performanslarını ölçülebilmesi amacıyla galvanostatik şarj-deşarj işlemleri 0,01-2,5 V potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri ise 10 mV şiddetinde (genliğinde) bir sinüs dalgasının uygulanması ile 0,01-100 kHz frekans aralığında alınmıştır. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) çalışmaları Gamry Instrument Version 5.67 cihazı ile yapılmıştır.

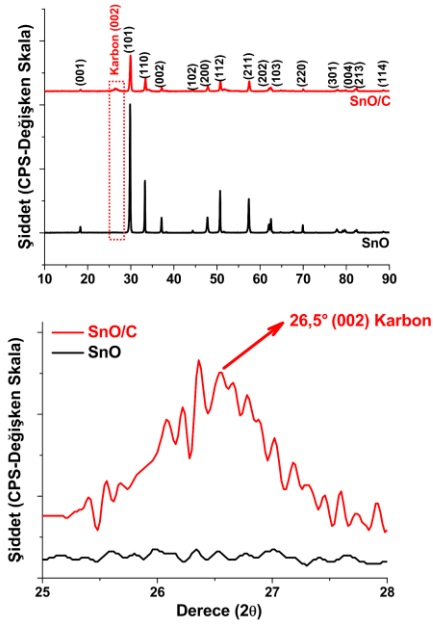


Şekil 1. CR2016 türü şarj edilebilir pil ve montajı (CR2016 type button cell and cell assembly)

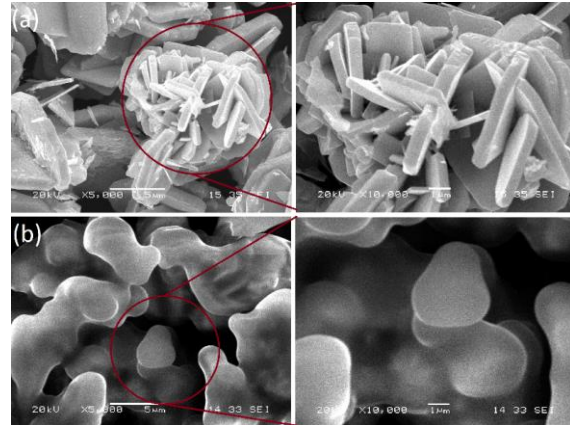
Pil kapasite testleri 1,0 C (1 saat şarj, 1 saat deşarj) hızında ve oda sıcaklığında (25 °C) yapılmıştır. Testler 0,01-2,5 V potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir. Toplam çevrim sayısı 100 olarak belirlenmiştir. Pillerin galvanostatik şarj deşarj testleri MTI BST8-MA pil test cihazı ile yapılmıştır.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSIONS)

Üretilmiş olan SnO partiküllerin ve karbon kaplı SnO partiküllerin X-ışınları analizleri Şekil 2'deki gibidir. SnO'ye uygulanan X-ışınları analizleri çözüldüğünde JCPDS kart no 06-0395 ile birebir uyum gösterdiği görülmektedir [15]. Şekillerden de anlaşılacağı üzere tetragonal kristal yapıda ve $a=b=3.802 \text{ \AA}$ ve $c=4.836 \text{ \AA}$ kafes parametrelerine sahip SnO partikülleri başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Bunun yanı sıra, SnO partiküllerinin en şiddetli pikleri ise (101), (110), (112) ve (212) düzlemlerine ait olduğu ayrıca anlaşılmaktadır. XRD analizlerinden elde edilmiş piklerin şiddetleri de literatür çalışmaları ile uyum içerisinde [16]. Mikrodalga destekli karbürizasyon sırasında elde edilmiş SnO/C kompozitlerin XRD paternleri incelendiğinde ise 26.5° 'de karbona has (002) pikinin ortaya çıktığı görülmüştür. Bunun yanı sıra, sentezlenmiş olan SnO partiküllerinin yüzeylerinin karbon kaplanmasına bağlı olarak elde edilmiş pik şiddetlerinde de ciddi düşüşlerin meydana geldiği görülmektedir. Karbürizasyon işlemi sonrasında karbonun (002) pikinin elde edilmesi mikrodalga destekli hidrotermal karbürizasyon işlemi sonrasında karbonun yalnızca SnO partikülleri yüzeyinde çekirdeklendiği ve SnO kristal yapısı içerisine difüze olmadığı görülmektedir. Ayrıca, mikrodalga destekli karbürizasyon işlemi sonunda SnO partiküllerinin üzerine kaplanmış olan karbon tabakasının amorf karakterde olduğu da elde edilmiş paternlerden anlaşılmaktadır.

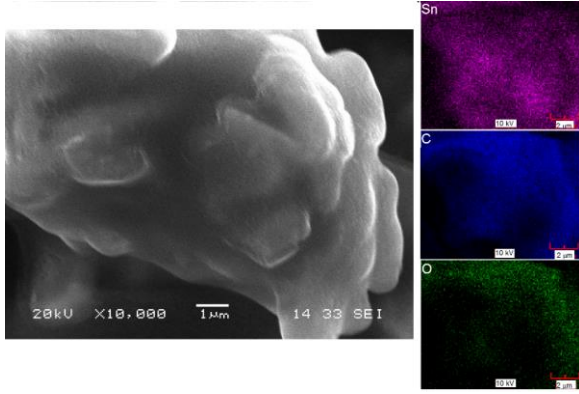


Şekil 2. SnO ve SnO/C anot elektrotlarının X-ışınları difraksiyon analizleri (X-Ray diffraction analysis of SnO and SnO/C anode electrodes)



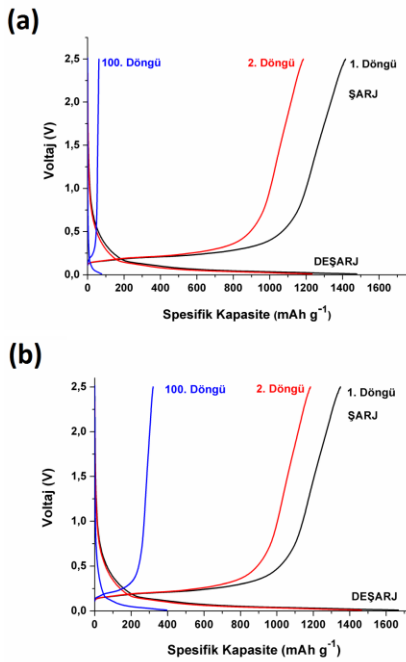
Şekil 3. (a) SnO ve (b) SnO/C anot elektrotlarının SEM görüntüleri (SEM images of (a) SnO and (b) SnO/C anode electrodes)

Kimyasal indirgeme yöntemi ile üretilmiş olan SnO ve mikrodalga destekli karbürizasyon prosesi sırasında elde edilmiş anot elektrotlarının SEM görüntüleri ise Şekil 3a ve 3b'de verilmiştir. Şekilden de anlaşılacağı üzere kimyasal indirgeme yöntemi sonrası elde edilen SnO partiküller tabaka benzeri bir yapıda çekirdeklendiği ve yaklaşık olarak boyutları 1.5-10 µm arasında değişkenlik göstermektedir. Ayrıca yer yer iri partiküller de göze çarpmaktadır. Partiküllerin kalınlıkları ise yaklaşık olarak 250-300 nm aralığında değişmekte olup, bir araya geldiklerinde çiçek yapılı mimari biçiminde çekirdeklendikleri gözlenmektedir [17].



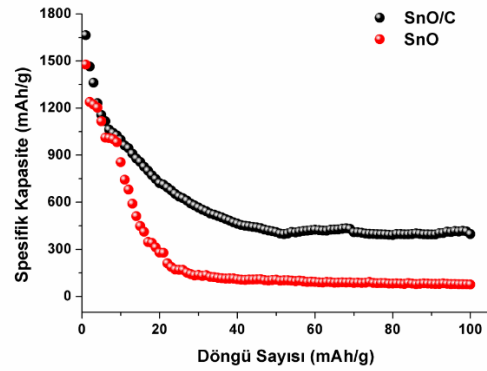
Şekil 4. SnO/C anot elektrotlarının EDS noktasal haritalama SEM görüntüleri (EDS dot map SEM images of SnO/C anode electrodes).

Mikrodalga destekli karbürizasyon prosesi sonrasında karbon kaplamanın SnO partiküllerinin üzerinde dağılımını incelemek amacıyla SEM enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi analizi de gerçekleştirilmiş ve noktasal haritalama görüntüleri Şekil 4’de verilmiştir. Görüntü incelendiğinde SnO tozlarının yüzeylerinin yoğun bir karbon tabakası ile kaplandığı görülmektedir. SnO partiküllerinin yüzey ve çevrelerinin homojen bir karbon tabaka ile kaplanması, partiküllerin çevresinde iletken bir tabakanın elde edilmesini ve bunun yanı sıra elektrokimyasal prosesler sırasında meydana gelecek hacimsel genişlemelerin olumsuz etkilerine karşı anot elektrotunu koruyacağını göstermektedir [18].



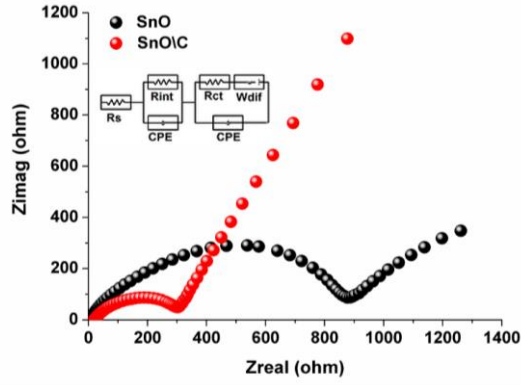
Şekil 5. (a) SnO ve (b) SnO-C anot elektrotlarının galvanostatik şarj-deşarj testleri (Galvanostatic charging-discharging tests of (a) SnO and (b) SnO/C anode electrodes).

SnO ve SnO/C anot elektrotlarının şarj-deşarj eğrileri Şekil 5’de gösterildiği gibidir. Şekillerden de anlaşılacağı üzere SnO ve SnO/C anot elektrotlarından ilk döngü sonunda sırasıyla 1.447 mAh g⁻¹ ve 1.664 mAh g⁻¹’lik birdeşarj kapasite değerleri elde edilmiştir. SnO ve SnO/C anot elektrotlarının voltaj profilleri incelendiğinde ise yaklaşık olarak 0,25 V platosunda düz bir çizgiye yakın bir eğim sergilenmiştir. Özellikle SnO/C elektrotlarından elde edilmiş eğriler incelendiğinde söz konusu eğimin daha uzun olduğu görülebilir. SnO/C anot elektrotlarının söz konusu niteliği SnO partiküllerinin yüzeylerinin daha iletken olan karbon ile kaplanmasından ileri gelmektedir. Aktif anot partiküllerinin yüzeylerinin karbon ile kaplanması şarj vedeşarj işlemleri boyunca lityum iyonlarının daha iletken bir yüzey üzerinde daha kolay hareket edebilme kabiliyeti kazanması ile açıklanabilir. Bunun yanı sıra, normal şartlar altında aşırı derecede yalıtkan olan SnO partiküllerinin yüzeylerinin iletken bir karbon ile kaplanması şarj vedeşarj işlemleri boyunca meydana gelebilecek polarizasyonların engellenmesine yönelik ciddi oranda katkılar sağlamaktadır [19].



Şekil 6. SnO ve SnO/C anot elektrotlarının çevrim performansı (Cyclic performances of SnO and SnO/C anode electrodes)

Şekil 6’da ise saf SnO ve SnO/C kompozit elektrotlarının pil performansı değerleri görülmektedir. Şekilden de anlaşılacağı üzere 100 döngü sonunda saf SnO toplam pil kapasitesinin yaklaşık olarak % 90’nını kaybederken, SnO/C kompozit elektrotlarının 100 döngü sonundaki pil kapasitesinin %30’nu korumuştur. 100 döngü sonunda kompozit elektrotlarından elde edilmiş olan 396 mAh g⁻¹’lık spesifik kapasite değeri karbonun teorik kapasite değerinden de daha yüksektir. Sonuçlardan da görülebileceği üzere en iyi sonuçlar SnO/C hibrit kompozitlerinden elde edilmiştir. Elde edilmiş yüksek kapasite değerlerinin en önemli nedeni SnO partiküllerinin yüzeylerinde çok ince bir karbon kaplamanın oluşmasından ileri gelmektedir. Karbon kaplama elektrolit ile SnO partiküllerinin doğrudan temasını engel olarak yüzey üzerinde pasivasyon tabakasının oluşumunu geciktirerek çevrimsel kararlılığını geliştirmiştir [20].



Şekil 7. SnO ve SnO/C anot elektrotlarının elektrokimyasal empedans testleri (Electrochemical impedance tests of SnO and SnO/C anode electrodes)

Elektrot ve elektrolit çözeltileri arasındaki ara yüzey reaksiyonlarının araştırılması amacıyla elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) analizleri de gerçekleştirilmiş ve Nyquist eğrileri ise Şekil 7’de gösterilmiştir. Yarım daire şeklinde görülen eğrinin yüksek ve orta frekanslı bölgesi elektrot yüzeyinde oluşan pasivasyon tabakasından Li^+ iyonlarının difüzyonunu ifade etmektedir. Daha düşük frekanslardaki eğimli çizgi ise elektrotlar arasındaki lityum iyon difüzyonunu gösteren Warburg empedansını ifade etmektedir [21]. Elde edilmiş Nyquist eğrileri ise Şekil 7’nin içerisindeki empedans devresine fit edilmiştir. Empedans devresindeki R_s bileşeni Elektrolit ve ohmik direncine, R_{ct} ise şarj transfer direncini, CPE sabit faz bileşenini ve W_s ise Li^+ iyonlarının kütleli difüzyon direnci olan Warburg empedansını ifade etmektedir. Genel olarak, empedans devresindeki R_{ct} bileşeni kompozit anot elektrotlarında partiküller arası teması ifade etmektedir [22]. Ancak, şarj ve deşarj işlemleri boyunca anot elektrotunda yüksek oranda hacimsel genişlemelere bağlı olarak hasarların ve tozlaşmaların meydana gelmesi ile partiküller arası temas direncinde artış görülür. Bunun yanı sıra, partikül hasarları ve tozlaşmaları yeni elektrot/elektrolit ara yüzeylerinin oluşmasına neden olarak yeni pasivasyon tabakalarının oluşmasına ve buna bağlı olarak ise R_{ct} değerinin artışına neden olmaktadır [23]. Oluşan pasivasyon tabakalarının kararlı olması halinde pasivasyon tabakasının daha da büyümesi ya da elektrolitin sürekli olarak bozulmasının da önüne geçilebilir [24]. Bu çalışmada SnO ve SnO/C anot elektrotlarının şarj transfer dirençleri (R_{ct}) sırasıyla 887 ohm ve 306 ohm olarak bulunmuştur. Elde edilmiş sonuçlar çekirdek/kabuk modelinde sentezlenmiş olan SnO/C anot elektrotlarının elektrokimyasal özellikleri önemli ölçüde geliştirildiği görülmektedir.

4. YORUMLAR (CONCLUSION)

Bu çalışmada SnO partiküller kimyasal indirgeme yöntemi ile üretilmiştir. Anot malzemesi olarak kullanılacak olan SnO tozlarının iletken özelliklerini arttırmak ve meydana gelebilecek kapasite düşüşlerine engel olabilmek amacıyla üretilmiş olan partiküller mikrodalga destekli karbürizasyon yöntemi ile karbon kaplanmıştır. Sentez sonrası üretilen elektrot malzemeleri X-ışınları analizine tabi tutulmuştur. Yapılan analizlerde SnO partiküllerinin herhangi bir empürite içermediği ve mikrodalga destekli karbürizasyon yöntemi sonrasında yüzeylerin karbon tabakası ile kaplandığı görülmüştür. SnO ve SnO-C anot elektrotlarının 1C akım yoğunluğunda 0,01V ile 2,5 V potansiyel aralığında şarj-deşarj işlemleri gerçekleştirilmiş ve saf SnO tozlarının spesifik kapasite değerlerinin 100 döngü sonunda neredeyse tükendiği saptanmıştır. Karbon kaplamanın iletkenliği arttırdığı için kapasite kaybı saf SnO ile karşılaştırıldığında daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Elde edilen elektrokimyasal test sonuçları mikrodalga destekli karbürizasyon yönteminin pik performansı değerlerini önemli ölçüde geliştirdiği gözlemlenmiştir.

KAYNAKÇA (REFERENCES)

- [1] C. Chen and Y. Tseng, “Cross-interaction in Cu/Sn/Co/Sn/Ni and Cu/Sn-Co/Co/Sn-Co/Ni couples,” J. Electron. Mater., vol. 44, no. 3, pp. 1021-1027, Mar. 2015.
- [2] X. Li, Y. Zhong, M. Cai, M. Balogh, D. Wang, Y. Zhang, R. Li and X. Sun, “Tin-alloy heterostructures encapsulated in amorphous carbon nanotubes as hybrid anodes in rechargeable lithium ion batteries,” Electrochim. Acta, vol. 89, no. 1, pp. 387-393, Feb. 2013.
- [3] K. Wang, D. Gan, K. Hsiel and S. Y. Chiou, “The microstructure of η' -Cu₆Sn₅ and its orientation relationships with Cu in the early stage of growth,” Thin Solid Films, vol. 518, no. 6, pp. 1667-1674, Jan. 2010.
- [4] A. Yamano, M. Morishita, H. Yamauchi, T. Nagakane, M. Ohji, A. Sakamoto, M. Yanagida and T. Sakai, “Electrochemical and safety performance of Li pre-doping free cell using tin-phosphate glass-silicon composite anode,” J. Power Sources, vol. 292, no. 1, pp. 31-38, Oct. 2015.
- [5] Y. Idota, T. Kubota, A. Matsufuji, Y. Maekawa and T. Miyasaka, “Tin-based amorphous oxide: a high-capacity lithium-ion-storage material,” Science, vol. 276, no. 5317, pp. 1395-1397, May 1997.

- [6] J.H. Giefers, F. Porsch and W. G., "Kinetics of the disproportionation of SnO," *Solid State Ionics*, vol. 176, no. 1-2, p. 199–207, Jan. 2005.
- [7] J. Chouvin, C. Branci, J. Sarradin, J. Fourcade, J. Jumas, B. Simon and P. Biensan, "Lithium intercalation in tin oxide," *J. Power Sources*, vol. 1, no. 1, p. 277–281, Sept. 1999.
- [8] I. Courtney and J. Dahn, "Electrochemical and In Situ X-ray diffraction studies of the reaction of lithium with tin oxide composites," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, no. 6, pp. 2045-2052, Nov. 1997.
- [9] D.-S. Wu, C.-Y. Han, S.-Y. Wang, N.-L. Wu and I. Rusakova, "Microwave assisted solution synthesis of SnO nanocrystallites," *Mater. Lett.*, vol. 53, no. 3, p. 155–159, Mar. 2002.
- [10] F. Kazumi, N. Chizuko, M. Keizo and M. Shunmei, "Preparation of Tin(II) Oxide by a homogeneous precipitation method," *B. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 63, no. 9, pp. 2718-2720, June 2006.
- [11] V. Jimenez, A. E. J. Gonzalez-Elipse, A. Justo and A. Fernandez, "Synthesis of SnO and SnO₂ nanocrystalline powders by the gas phase condensation method," *Sensor. and Actuator.*, vol. 31, no. 1-2, pp. 29-32, Feb. 1992.
- [12] K. Amitabh and R. Rustum, "RESA- A wholly new process for fine oxide powder preparation," *J. Mater. Res.*, vol. 3, no. 6, pp. 1373-1377, Dec. 1988.
- [13] F. J. E. Pires, R. Savu, M. Zaghate, E. Longo and J. Varela, "Microwave-assisted hydrothermal synthesis of nanocrystalline SnO powders," *Mater. Lett.*, vol. 62, no. 2, pp. 239-242, Jan. 2008.
- [14] H. Avila and J. Rodríguez-Páez, "Solvent effects in the synthesis process of tin oxide," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 355, no. 14-15, pp. 885-890, June 2009.
- [15] H. Yamaguchi, S. Nakanishi, H. Iba and T. Itoh, "Amorphous polymeric anode materials from poly(acrylic acid) and tin(II) oxide for lithium ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 275, no. 1, pp. 1-5, Feb. 2015.
- [16] Lu, C. Ma, J. Alvarado, T. Kidera, N. Dimov, Y. S. Meng and S. Okada, "Electrochemical properties of tin oxide anodes for sodium-ion," *J. Power Sources*, vol. 284, no. 1, pp. 287-295, June 2015.
- [17] M. Shimizu, H. Usui and H. Sakaguchi, "Electrochemical Na-insertion/extraction properties of SnO thick-film electrodes prepared by gas-deposition," *J. Power Sources*, vol. 248, no. 1, p. 378–382, Feb. 2014.
- [18] L. Bardini, A. Pappacena, M. Dominguez-Escalante, J. Llorca, M. Boaro and A. Trovarelli, "Structural and electrocatalytic properties of molten core Sn@SnOx nanoparticles on ceria," *Appl. Catal. B-Environ.*, vol. 197, no. 1, p. 254–261, Nov. 2016.
- [19] B. Huang, X. Li, Y. Pei, S. Li, X. Cao, R. Massé and G. Cao, "Novel carbon-encapsulated porous SnO₂ anode for lithium-ion batteries with much improved cyclic stability," *Small*, vol. 12, no. 14, pp. 1645-1955, Feb. 2016.
- [20] G. Yang, A. Frenkel, D. Su and X. Teng, "Enhanced electrokinetics of C–C bond splitting during ethanol oxidation by using a Pt/Rh/Sn catalyst with a partially oxidized Pt and Rh core and a SnO₂ shell," *Chem. Cat. Chem.*, vol. 8, no. 18, p. 2876–2880, 2016.
- [21] M. O. Guler, A. Akbulut, T. Cetinkaya, M. Uysal and H. Akbulut, "Improvement of electrochemical and structural properties of LiMn₂O₄ spinel based electrode materials for Li-ion batteries," *Int. J. Hydrogen Energ.*, vol. 39, no. 36, pp. 21447-21460, Dec. 2014.
- [22] M. O. Guler, T. Cetinkaya, U. Tocoglu and H. Akbulut, "Electrochemical performance of MWCNT reinforced ZnO anodes for Li-ion batteries," *Microelectron. Eng.*, vol. 118, no. 1, pp. 54-60, Apr. 2014.
- [23] U. Tocoglu, O. Cevher, M. O. Guler and H. Akbulut, "Core-shell tin-multi walled carbon nanotube composite anodes for lithium ion batteries," *Int. J. Hydrogen Energ.*, vol. 39, no. 36, p. 21386–21390, Dec. 2014.
- [24] U. Tocoglu, O. Cevher, M. O. Guler and H. Akbulut, "Coaxial silicon/multi-walled carbon nanotube nanocomposite anodes for long cycle life lithium-ion batteries," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 305, no. 1, p. 402–411, June 2014.