

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

**BOR KATKILI Lİ-İYON PİL ÜRETİMİ
VE
ELEKTRİKSEL PERFORMANSLARININ ARAŞTIRILMASI**

ERDİNÇ ÖZ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

OCAK 2015

Tezin Başlığı: Bor Katkılı Şarjedilebilir Li-İyon Pil Üretimi Ve Elektriksel Performanslarının Araştırılması.

Tezi Hazırlayan: Erdiñç ÖZ

Sınav Tarihi : 16.01.2015

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değeriendirilerek Fizik Ana Bilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jüri Üyeleri:

Prof. Dr. Yıldırım AYDOĞDU (Başkan)
Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Yakup BALCI (Üye)
İnönü Üniversitesi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Serdar ALTIN (Üye)
İnönü Üniversitesi

Prof. Dr. Alaattin ESEN
Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Bor Katkılı Li-İyon Pil Üretimi Ve Elektriksel Performanslarının Araştırılması” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Erdoğan ÖZ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BOR KATKILI Lİ-İYON PİL ÜRETİMİ VE ELEKTRİKSEL PERFORMANSLARININ ARAŞTIRILMASI

Erdoğan ÖZ

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

110 + xiii sayfa

2015

Danışman: Doç. Dr. Serdar ALTIN

Bu tez çalışmasında Lityum-iyon pillerin bileşenlerinden biri olan tabakalı yapıdaki katot malzemesi LiCoO_2 içerisine Kobalt (Co) bölgelerine Bor (B) katkılanması yaparak oluşan yapının fiziksel özellikleri ve bu katkılamanın pil performansını nasıl etkilediği araştırılmıştır.

Çalışmalar süresince, LiCoO_2 katot malzemesine Bor katkılanması yapılarak $\text{LiCo}_{0.875}\text{B}_{0.125}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.750}\text{B}_{0.250}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.625}\text{B}_{0.375}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.500}\text{B}_{0.500}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.250}\text{B}_{0.750}\text{O}_2$ ve LiBO_2 katot malzemeleri katıhal reaksiyon yöntemi kullanılarak 750°C 'de Oksijen atmosferinde üretilmiştir. Üretilen katot malzemelerinin mikroyapısal, manyetik ve elektriksel direnç özellikleri araştırılmış, daha sonra üretilen katot malzemeleri kullanılarak CR2032 düğme piller üretilmiş ve bu pillerin çevrimsel voltametri ve kapasite ölçümleri incelenmiştir.

Üretilen katot malzemelerinden $\text{LiCo}_{0.875}\text{B}_{0.125}\text{O}_2$ ve $\text{LiCo}_{0.750}\text{B}_{0.250}\text{O}_2$ malzemelerinin kristal yapılarının LiCoO_2 ile aynı olduğu, daha yüksek katkılmalarda ise yapının safsızlık fazları ile bozulmaya uğradığı, $\text{LiCo}_{0.875}\text{B}_{0.125}\text{O}_2$ ve $\text{LiCo}_{0.750}\text{B}_{0.250}\text{O}_2$ katot malzemeleri ile üretilen pillerin kapasitelerinin katkılama yapılmamış olan LiCoO_2 katot materyali ile hazırlanmış pilin kapasitesinden düşük olduğu fakat döngü sayısının artması ile katkılama yapılmış pillerin kapasitesinin daha yüksek değerlerde kaldığı gözlemlenmiştir. Sonuç olarak $\text{LiCo}_{0.875}\text{B}_{0.125}\text{O}_2$ ve $\text{LiCo}_{0.750}\text{B}_{0.250}\text{O}_2$ Bor katkı pillerin katkılama yapılmamış LiCoO_2 katot malzemesi kullanılan pillere göre uzun vadede daha yüksek kapasiteye sahip olduğu bulunmuştur.

ANAHTAR KELİMELELER: Li-ion pil, LiCoO_2 katot, Bor , kapasite.

ABSTRACT

Master Thesis

BORON DOPED LI-ION BATTERY PRODUCTION and INVESTIGATION OF ELECTRICAL PERFORMANCE

Erdinc OZ

Inonu University
Natural Science Institute
Physics Department

110 + xiii pages

2015

Supervisor: Assoc. Prof. Serdar ALTIN

In this thesis, we investigated the physical properties of the layered structure of LiCoO_2 cathode material that's doped with Boron (B) instead of Cobalt (Co) states which is the one of the components of the Li-ion battery.

During the study, $\text{LiCo}_{0.875}\text{B}_{0.125}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.750}\text{B}_{0.250}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.625}\text{B}_{0.375}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.500}\text{B}_{0.500}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.250}\text{B}_{0.750}\text{O}_2$ and LiBO_2 cathode materials was produced by doping with B in to LiCoO_2 cathode material with the use of solid state reaction methode at 750°C in Oxygen atmosphere. Microstructural, magnetic and electrical resistivity properties of the produced cathode materials are investigated and then these materials are used to produce CR2032 button batteries and we analyzed the cyclic voltammetry and capacity of these batteries.

Of the manufactured cathode material, $\text{LiCo}_{0.875}\text{B}_{0.125}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.750}\text{B}_{0.250}\text{O}_2$ materials were found to be identical to the crystal structure of LiCoO_2 , however, higher Boron doped cathode materilas were distruped because of the inpurity phases. Although, batteries produced with the $\text{LiCo}_{0.875}\text{B}_{0.125}\text{O}_2$ and $\text{LiCo}_{0.750}\text{B}_{0.250}\text{O}_2$ cathode materials have lower capacity than the non-doped LiCoO_2 cathode materials, they preserved their capacity in high cycle number. We found that $\text{LiCo}_{0.875}\text{B}_{0.125}\text{O}_2$ and $\text{LiCo}_{0.750}\text{B}_{0.250}\text{O}_2$ cathode materials have higher capacity than the un-doped LiCoO_2 cathode materials in the long term use.

KEY WORDS : Li-ion Battery, LiCoO_2 cathode, Boron, capacity.

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışması İnönü Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetimi Birimi BAP 2013/154 nolu proje ve TÜBİTAK-112M487 nolu proje kapsamında yapılmış olup bu projelerin maddi olanakları kullanılmıştır. Projemize maddi olarak destekte bulunan TÜBİTAK ve İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Proje Birimi'ne;

Yüksek lisans eğitimim süresince TÜBİTAK-112M487 nolu proje ile bana sağladığı Yüksek Lisans Bursu için TÜBİTAK'a;

Yüksek lisans çalışmasının ders aşamasından itibaren tez aşamasının bitimine kadar deneysel çalışmalarım boyunca bana yol gösteren ve bilgilerini benimle paylaşan tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Serdar ALTIN'a;

Yüksek lisans ders eğitiminde bana her zaman yardımcı olan ve bilgi birikimleri ile bana yol gösteren Sayın Prof. Dr. Ali BAYRI ve Sayın Prof. Dr. Yakup BALCI'ya;

Tez çalışmalarımın deneysel kısımlarında bana her zaman destek olan ve TÜBİTAK projesine dahil olarak mesleki deneyim ve maddi destek kazanmamı sağlayan Sayın Doç. Dr. Sevdâ AVCI'ya;

Tez çalışması kapsamında üretilen örneklerin RAMAN ölçüm ve analizlerinin Anadolu Üniversitesinde alınmasını sağlayan Sayın Arş. Grv. Özge BAĞLAYAN'a;

Tüm eğitim hayatım boyunca maddi manevi desteklerini esirgemeyen, her zaman moral kaynağım olan ve bu aşamaya gelmemde en çok etkisi olan abim Sayın Erdal ÖZ, kardeşlerim Sayın Özkan ÖZ ve Özgür Deniz ÖZ, annem Sayın Beser ÖZ ve babam Sayın Hasan ÖZ'e,

en içten dileklerle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
TABLolar DİZİNİ	xii
SEMBOLLER	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Pil Çalışmalarındaki Tarihsel Gelişmeler.....	3
1.2. Şarjedilebilir Li-iyon Pillerin Kullanım Alanları.....	4
1.3. Şarjedilebilir Li-iyon Pillerin Çalışma Mekanizması.....	8
1.4. Şarjedilebilir Pillerin Genel Özellikleri	9
1.4.1. Pil Voltajı.....	9
1.4.2. Pil Kapasitesi	13
1.4.3. Pil Enerjisi	14
1.4.3.1. Karakteristik Enerji	15
1.4.3.2. Enerji Yoğunluğu	15
1.4.4. Güç Yoğunluğu	15
1.5. Pillerin Ömürlerini Etkileyen Faktörler	16
1.6. Şarjedilebilir Pillerin Temel Bileşenleri	18
1.6.1. Katot Materyalleri	18
1.6.1.1. Lityum Kobalt Oksit (LiCoO_2) Katot Materyali	19
1.6.1.2. Lityum Aktif Materyalli Diğer Katot Materyalleri	23
1.6.1.2.1. Lityum Mangan Oksit ($\text{LiMn}_{2-x}\text{O}_{4-x}$)	23
1.6.1.2.2. Lityum Demir Fosfat (LiFePO_4)	24
1.6.1.2.3. Lityum Sülfat (Li_2S)	25
1.6.2. Anot Materyali	26
1.6.2.1. Lityum Bazlı Anotlar	27
1.6.2.2. Karbon Bazlı Anotlar	27
1.6.2.3. Kalay Bazlı Anotlar	28
1.6.2.4. Geçiş Metalli Oksitler	29
1.6.2.5. Silikon	29

1.6.3.	Elektrolit Materyalleri	31
1.6.4.	Ayırıcılar	33
2.	MATERYAL ve YÖNTEM	35
2.1.	LiCo _{1-x} B _x O ₂ (x=0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.75, 1) Örneklerinin Hazırlanması	35
2.2.	LiCo _{1-x} B _x O ₂ (x=0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.75, 1) Örneklerinin Analizleri	36
2.2.1.	X-Işını Kırınımı (XRD) Analizleri	36
2.2.2.	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri	36
2.2.3.	Manyetik Ölçüm (M-H ve M-T) Analizleri	37
2.2.4.	Elektriksel Özdirenç (ρ-T) Analizleri	37
2.2.5.	RAMAN Spektroskopisi Analizleri	37
2.2.6.	FTIR Spektroskopisi Analizleri	38
2.2.7.	Döngüsel Voltametri (CV) Analizleri	38
2.2.8.	Çevrim Performansı Analizleri	40
2.3.	Jeton Pillerin Hazırlanması	41
2.3.1.	LiCo _{1-x} B _x O ₂ (x=0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.75, 1) Örneklerinin Katot Haline Getirilmesi.....	41
2.3.2.	Pil Bileşenlerinin Biraraya Getirilmesi	44
3.	ARAŞTIRMA BULGULARI	47
3.1.	X-Işınları (XRD) Analizi Sonuçları.....	47
3.2.	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi Sonuçları	51
3.3.	Elektriksel Analiz Sonuçları	54
3.4.	Manyetik Ölçüm (M-H ve M-T) Analiz Sonuçları	58
3.5.	RAMAN Spektroskopisi Analiz Sonuçları	75
3.6.	FTIR Spektroskopisi Analiz Sonuçları	76
3.7.	Döngüsel Voltametri (CV) Analiz Sonuçları	77
3.8.	Çevrim Performansı Analiz Sonuçları	82
4.	SONUÇ ve YORUM	88
5.	KAYNAKLAR	91
6.	ÖZGEÇMİŞ	109

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Volta pilinin yapısı	4
Şekil 1.2.	Şarjedilebilir pillerin bazı kullanım alanları a) Tesla Roadstar elektrikli otomobil, b) kalp pili, c) Boing 787 modelinde pillerin kullanıldığı bölgeler ve örnek bir pil.....	6
Şekil 1.3.	HEV lerin satış sayısı ve bu araçlarda kullanılması düşünülen güç kaynakları olarak, şarj edilebilir lityum iyon pillerin kullanılma oranının yıllara göre değişimi	7
Şekil 1.4.	Şarj edilebilir pillerin çeşitli kullanım alanlarına göre satış miktarları	7
Şekil 1.5.	Şarjedilebilir Lityum-iyon pillerin dolma ve boşalması sırasında iyonların ve elektronların hücre içerisindeki hareketi ve bu sırada meydana gelen kimyasal tepkimeler	8
Şekil 1.6.	Pil hücresi elektrot voltajının aktif madde oranına göre değişimi.....	12
Şekil 1.7.	İdeal Ragone çizimi	16
Şekil 1.8.	Farklı pil hücrelerindeki voltajın zamanla değişimi. a) ideal , b) azalan ve c) iki basamaklı deşarj eğrileri	17
Şekil 1.9.	Pil voltajının deşarj süresinin sıcaklık (T) ile değişimi.....	18
Şekil 1.10.	LiCoO ₂ malzemesinin Kobalt Oksit (CoO ₂) tabakaları ve O ₃ yapısındaki oksijen katmanları.....	20
Şekil 1.11.	LiCoO ₂ katot materyalinin Voltaj-Kapasite grafiği	21
Şekil 1.12.	Li _x CoO ₂ katot malzemesi içerisindeki lityum miktarına göre kristal parametreleri (a) ‘a’ nın , (b) ‘c’ nin değişimi	22
Şekil 1.13	(a) LiMn ₂ O ₄ ve (b) LiMnO ₂ materyallerinin kristal yapıları	24
Şekil 1.14.	Li ₂ S (sol düşey eksen) katot materyallerinin döngü sayısına karşılık kapasite değerleri	26
Şekil 1.15.	Bazı anot materyallerinin kapasite değerleri	30
Şekil 2.1.	Doğrusal taramalı ve dönüşümlü voltametri tekniklerinde potansiyel taramasının zamanla değişimi.....	39
Şekil 2.2.	Tersinir bir elektrot reaksiyonunun dönüşümlü voltametrisi	39

Şekil 2.3.	a) Elektrot yapımında kullanılan bileşenler ve tartımda kullanılan hassas terazi b) katot materyali, Super P Carbon (MMM Carbon) ve PVDF (polyvinylidene difluoride) karışımı.....	41
Şekil 2.4.	a) Sıvı NMP'nin ölçülü enjektöre alınması b) çözücünün karışıma eklendikten sonra oluşturulan çamur karışım.....	42
Şekil 2.5.	a) Çamur halindeki karışımın üzerine serileceği alüminyum folyo ve b) çamur karışımın folyo üzerine serilmiş hali.....	42
Şekil 2.6.	a) Folyo üzerine serilen katot bileşeninin etüve yerleştirilmesi ve b) ısıtıl işlem sonundaki görüntüsü.....	43
Şekil 2.7.	(a) Alüminyum folyo üzerinde kurutulmuş katot malzemesinin disk kesme makinesi ile kesilmesi ve (b) kesilen parçanın ön ve (c) arka yüzleri.....	43
Şekil 2.8.	Pil çalışması sırasında kullanılan argon atmosferine sahip glove-box sistemi.....	44
Şekil 2.9.	Kullanılan glove-box sisteminin pil birleştirme işlemi sırasındaki oksijen ve nem seviyesi	44
Şekil 2.10.	a) Pil bileşenleri; 1- metal iletken, 2- yay, 3- lityum anot, 4- ayırıcı, 5- anot kapağı, 6- katot kapağı, 7- üretilen katot ve b) bileşenlerin pil içerisine diziliş sırası.....	45
Şekil 2.11.	a) Jeton pilin hidrolik sistemde birleştirilmesi ve b) birleştirilen örnek piller.....	46
Şekil 3.1.	Üretilen LiCoO_2 malzemesinin ve Bor katkılanmış olan $\text{LiCo}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_2$ ($x= 0.125, 0.250, 0.375, 0.500, 0.750, 1$) malzemelerinin XRD kırınım desenleri	47
Şekil 3.2.	Mikro gerilmenin Bor katkılama (X) değerine göre değişimi.....	50
Şekil 3.3.	Ortalama parçacık büyüklüğünün Bor katkılama (X) miktarına göre değişimi.....	50

Şekil 3.4.	Üretilen örneklerden (a) ve (b) LiCoO_2 , (c) ve (d) $\text{LiCo}_{0.875}\text{B}_{0.125}\text{O}_2$, (e) ve (f) $\text{LiCo}_{0.750}\text{B}_{0.250}\text{O}_2$, (g) ve (h) $\text{LiCo}_{0.625}\text{B}_{0.375}\text{O}_2$, (i) ve (j) $\text{LiCo}_{0.500}\text{B}_{0.500}\text{O}_2$, (k) ve (l) $\text{LiCo}_{0.250}\text{B}_{0.750}\text{O}_2$, (m) ve (n) LiBO_2 örneklerinin sırası ile 20.000 ve 5.000 büyütmedeki SEM fotoğrafları.....	54
Şekil 3.5.	$\text{LiCo}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_2$ ($x = 0.125, 0.250, 0.375, 0.500, 0.750, 1$) örneklerinin sıcaklığa bağlı öz direnç değişimi.....	55
Şekil 3.6.	Katkılama yapılmamış örneğin lineer fit edilmiş Arrhenius grafiği....	57
Şekil 3.7.	Bor katkılama yapılan örneklerin lineer fit edilmiş Arrhenius grafikleri.	58
Şekil 3.8.	$\text{LiCo}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_2$ ($x = 0.125, 0.250, 0.375, 0.500, 0.750, 1$) malzemelerinin sıcaklığa karşılık manyetizasyon (M-T) grafikleri.....	59
Şekil 3.9.	Üretilen LiCoO_2 malzemesinin manyetik alana karşılık manyetizasyon (M-H) grafiği.....	60
Şekil 3.10.	Üretilen Bor katkılanmış $\text{LiCo}_{0.875}\text{B}_{0.125}\text{O}_2$ malzemesinin manyetik alana karşılık manyetizasyon (M-H) grafiği.....	60
Şekil 3.11.	Üretilen Bor katkılanmış $\text{LiCo}_{0.750}\text{B}_{0.250}\text{O}_2$ malzemesinin manyetik alana karşılık manyetizasyon (M-H) grafiği.....	61
Şekil 3.12.	Üretilen Bor katkılanmış $\text{LiCo}_{0.625}\text{B}_{0.375}\text{O}_2$ malzemesinin manyetik alana karşılık manyetizasyon (M-H) grafiği.....	61
Şekil 3.13.	Üretilen Bor katkılanmış $\text{LiCo}_{0.500}\text{B}_{0.500}\text{O}_2$ malzemesinin manyetik alana karşılık manyetizasyon (M-H) grafiği.....	62
Şekil 3.14.	Üretilen Bor katkılanmış $\text{LiCo}_{0.250}\text{B}_{0.750}\text{O}_2$ malzemesinin manyetik alana karşılık manyetizasyon (M-H) grafiği.....	62
Şekil 3.15.	Üretilen Bor katkılanmış LiBO_2 malzemesinin manyetik alana karşılık manyetizasyon (M-H) grafiği.....	63

Şekil 3.16.	Üretilen LiCoO_2 malzemesinin ve Bor katkılanmış olan $\text{LiCo}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_2$ ($x= 0.125, 0.250, 0.375, 0.500, 0.750, 1$) malzemelerinin manyetik alınganlıklarının sıcaklığa bağlı değişimi. Üretilen LiCoO_2 malzemesinin ve Bor katkılanmış olan $\text{LiCo}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_2$ ($x= 0.125, 0.250, 0.375, 0.500, 0.750, 1$) malzemelerinin manyetik alınganlıklarının sıcaklığa bağlı değişimi.....	64
Şekil 3.17.	Üretilen LiCoO_2 malzemesinin ve Bor katkılanmış olan $\text{LiCo}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_2$ ($x= 0.125, 0.250, 0.375, 0.500, 0.750, 1$) kalıcı manyetik alınganlıklarının (χ_0) katkılama oranına (X) göre değişimi.....	65
Şekil 3.18.	Üretilen LiCoO_2 malzemesinin ve Bor katkılanmış olan $\text{LiCo}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_2$ ($x= 0.125, 0.250, 0.375, 0.500, 0.750, 1$) etkin manyetik momentlerinin ($\mu_{effe.}$) katkılama miktarı (X) ile değişimi.....	67
Şekil 3.19.	Co atomunun farklı iyon ve koordinasyonları için elektronik konfigirasyonu.....	68
Şekil 3.20.	Üretilen malzemelerdeki Co^{+3} ve Co^{+4} iyonlarının Bor katkılama miktarına karşılık yüzde olarak değişimleri.....	70
Şekil 3.21.	Üretilen LiCoO_2 malzemesinin $\chi T - T$ grafiği.....	71
Şekil 3.22.	Üretilen $\text{LiCo}_{0.875}\text{B}_{0.125}\text{O}_2$ malzemesinin $\chi T - T$ grafiği.....	72
Şekil 3.23.	Üretilen $\text{LiCo}_{0.750}\text{B}_{0.250}\text{O}_2$ malzemesinin $\chi T - T$ grafiği.....	72
Şekil 3.24.	Üretilen $\text{LiCo}_{0.625}\text{B}_{0.375}\text{O}_2$ malzemesinin $\chi T - T$ grafiği.....	73
Şekil 3.25.	Üretilen $\text{LiCo}_{0.500}\text{B}_{0.500}\text{O}_2$ malzemesinin $\chi T - T$ grafiği.....	73
Şekil 3.26.	Üretilen $\text{LiCo}_{0.250}\text{B}_{0.750}\text{O}_2$ malzemesinin $\chi T - T$ grafiği.....	74
Şekil 3.27.	Üretilen LiBO_2 malzemesinin $\chi T - T$ grafiği.....	74
Şekil 3.28.	$\text{LiCo}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_2$ örneklerinin Raman saçılma spektroskopisi sonuçları. Üst kısımdaki küçük resimde $440\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığındaki Co-O ve O-Co-O titreşimleri görülmektedir.....	75
Şekil 3.29.	Tabakalı yapıdaki $\text{LiCo}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_2$ kompozisyonlarının FTIR spektrum sonuçları ($0 \leq x \leq 1$).....	76

Şekil 3.30.	IR modlarının frekanslarının $\text{LiCo}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_2$ içerisindeki Bor katkılama miktarına karşılık grafikleri.....	77
Şekil 3.31.	Üretilen LiCoO_2 malzemesinin katot olarak kullanıldığı pilin CV eğrisi.	79
Şekil 3.32.	Üretilen $\text{LiCo}_{0.875}\text{B}_{0.125}\text{O}_2$ malzemesinin katot olarak kullanıldığı pilin CV eğrisi.....	79
Şekil 3.33.	Üretilen $\text{LiCo}_{0.750}\text{B}_{0.250}\text{O}_2$ malzemesinin katot olarak kullanıldığı pilin CV eğrisi.....	80
Şekil 3.34.	Üretilen $\text{LiCo}_{0.625}\text{B}_{0.375}\text{O}_2$ malzemesinin katot olarak kullanıldığı pilin CV eğrisi.....	80
Şekil 3.35.	Üretilen $\text{LiCo}_{0.500}\text{B}_{0.500}\text{O}_2$ malzemesinin katot olarak kullanıldığı pilin CV eğrisi.....	81
Şekil 3.36.	Üretilen $\text{LiCo}_{0.250}\text{B}_{0.750}\text{O}_2$ malzemesinin katot olarak kullanıldığı pilin CV eğrisi.....	81
Şekil 3.37.	Üretilen LiCoO_2 malzemesinin katot olarak kullanıldığı pilin kapasitesinin 2.5-4.2 V aralığındaki değişimi.....	83
Şekil 3.38.	Üretilen $\text{LiCo}_{0.875}\text{B}_{0.125}\text{O}_2$ malzemesinin katot olarak kullanıldığı pilin kapasitesinin 2.5-4.2 V aralığındaki değişimi.....	83
Şekil 3.39.	Üretilen $\text{LiCo}_{0.750}\text{B}_{0.250}\text{O}_2$ malzemesinin katot olarak kullanıldığı pilin kapasitesinin 2.5-4.2 V aralığındaki değişimi.....	84
Şekil 3.40.	Üretilen $\text{LiCo}_{0.625}\text{B}_{0.375}\text{O}_2$ malzemesinin katot olarak kullanıldığı pilin kapasitesinin 2.5-4.2 V aralığındaki değişimi.....	84
Şekil 3.41.	Üretilen $\text{LiCo}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_2$ malzemesinin katot olarak kullanıldığı pilin kapasitesinin 2.5-4.2 V aralığındaki değişimi.....	85
Şekil 3.42.	Üretilen $\text{LiCo}_{0.25}\text{B}_{0.75}\text{O}_2$ malzemesinin katot olarak kullanıldığı pilin kapasitesinin 2.5-4.2 V aralığındaki değişimi.....	85

Şekil 3.43. Üretilen katot malzemeleri ile oluşturulmuş pillerin 100 döngü sonucunda kapasitelerinde ortaya çıkan değişim.....	86
--	----

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1.1.	Bazı element ve bileşiklerin, 298 K sıcaklıkta, sıvı elektrolit içerisinde standart elektrot potansiyelleri.....	11
Tablo 1.2.	Bazı yeniden doldurulabilir pillerin teorik olarak hesaplanmış ve deneysel olarak ölçülmüş potansiyel ve karakteristik enerjilerinin değerleri.....	13
Tablo 1.3.	LiCoO ₂ , LiMn ₂ O ₄ , LiFePO ₄ katot materyallerinin karşılaştırılması.....	25
Tablo 1.4.	Yeniden doldurulabilir iyonik pillerde kullanılan organik çözücülerin bazı fiziksel özellikleri	32
Tablo 1.5.	Li-iyon pil elektroliti yapımında kullanılan bazı tuzlar ve buzları çözmek için kullanılan inorganik çözücülerin özellikleri.....	33
Tablo 3.1.	Rietvelt yöntemi ile hesaplanmış malzeme parametreleri, hacim değerleri ve Vesta programı ile hesaplanan Co-O bağ uzunlukları.....	48
Tablo 3.2.	Üretilen örneklerin oda sıcaklığında ölçülmüş elektriksel öz direnç değerleri.....	55
Tablo 3.3.	Üretilen örneklerin Curie sabitleri ve Weiss sıcaklıkları.....	65
Tablo 3.4.	Co iyonlarının teorik olarak hesaplanmış μ_{eff} değerleri.....	69
Tablo 3.5.	Üretilen malzemelerin içerdiği Co ⁺³ ve Co ⁺⁴ iyonlarının mol miktarları.....	70
Tablo 3.6.	Üretilen katot malzemeleri ile oluşturulmuş pillerin 100 döngü sonucunda ortaya çıkan kapasite değerleri ve oluşan kaybın % olarak değeri.....	82

SEMBOLLER

Q	Kapasite.
n	Elektron Sayısı.
F	Faraday Sabiti.
M	Elektroaktif Bileşenin Hücredeki Kütlesi.
M_r	Elektroaktif Bileşenin Hücredeki Mol Kütlesi.
x	Mol Miktarı.
E^0	Standart Potansiyel.
E	Potansiyel.
k_B	Boltzman Sabiti.
R	Elektriksel Direnç.
T	Sıcaklık (K).
W	Elektrottaki Aktif Maddenin İyon Haline Gelmiş Miktarı ile Reaksiyona Girmemiş Olan Miktarının Oranı.
e	Elektron.
m	Kütle.
χ	Manyetik Alınganlık.
χ_0	Kalıcı Manyetik Alınganlık.
H	Manyetik Alan.
C	Curie-Weiss Sabiti
θ	Weiss Sıcaklığı
μ_{eff}	Efektif Manyetik Moment.

1.GİRİŞ

Dünya enerji ihtiyacının çok büyük bir kısmı fosil yakıtlar ile karşılanmaktadır. Fakat bu durumun doğurduğu bazı olumsuz sonuçlar mevcuttur. Bunların başında fosil yakıtların tüketilmesi sonucu ortaya çıkan CO_x ve NO_x gibi zararlı gazların atmosferde birikerek ozon tabakasına zarar vermesi ve ortaya çıkan ısının küresel ısınmaya neden olmasıdır. Ayrıca fosil yakıtların rezervlerinin yakın gelecekte tükeneceği yapılan çalışmalar sonucunda ortaya konulmuştur. Bu sebeplerden dolayı kamuoyunda ve araştırmacılar arasında alternatif enerji kaynaklarına yönelim olması gerektiği kanısı oluşmuştur. Özellikle otomobiller için fosil yakıt tüketimi yerine hibrit (elektrik ve fosil yakıtı beraber kullanan) veya tamamen elektrik enerjisi ile çalışan araçlar yapılması için oldukça yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bu noktada ise elektronik cihazlarda çok sık kullanılan, yeniden doldurulabilir bir çok kullanım sağlayan ve yüksek kapasiteye sahip Lityum-iyon piller, fosil yakıtlar yerine kullanılabilecek enerji kaynakları olarak düşünülmektedir. Birçok otomobil firması yarı elektrik-yarı fosil yakıt ile çalışan veya sadece elektrik enerjisi ile çalışan otomobillerde şimdiden şarj edilebilir iyonik piller kullanmaya başlamışlardır.

Şarj edilebilir piller, kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüştüğü hücrelerden oluşmaktadır. Bu hücreler ise Anot, Katot, Elektrolit ve Ayırıcı olmak üzere dört temel parçadan oluşmaktadır. Pillerin keşfinden günümüze kadar bu dört ana parça üzerinde farklı çalışmalar yapılmakta, böylelikle yeniden doldurulabilir pillerin daha yüksek potansiyel üretmesi, daha fazla kapasiteye sahip olması, daha uzun ömürlü olması gibi özellikler araştırılmaya devam edilmektedir. Araştırmalar şu sonucu göstermiştir ki, katot malzemesi olarak kullanılabilecek en uygun bileşikler Lityum temelli bileşiklerdir. Bunun nedeni, Lityumun doğada bulunan en hafif (yoğunluğu 0.534 g.cm^{-3}), en yüksek karakteristik pil kapasitesine (3860 mAh.g^{-1}) ve en büyük yükseltgenme potansiyeline (Standart hidrojen elektroda karşı -3.1V) sahip element olmasıdır.

Katot malzemesi olarak kullanılan bileşikler, metal oksit türü bileşikler olup, bu bileşiklerin başlıcaları LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , LiCrO_2 , NaCoO_2 ve NaNiO_2 dir ve bu nedenle yeniden doldurulabilir bu pillerin geliştirilmesinde, katot malzemeleri ile ilgili araştırmaların çoğu bu malzemeler üzerine odaklanmaktadır. Ticari olarak en çok tercih edilen katot malzemesi ise LiCoO_2 katot malzemesidir.

Fakat bu malzemenin maliyetinin yüksek ve Co elementinin toksik olması bu katot malzemesinin olumsuz yönlerinden bazılarıdır. Bu olumsuz yönleri azaltabilmek ve yeniden doldurulabilir pillerin daha uzun pil ömrü ve yüksek kapasiteye sahip olabilmelerini sağlamak için LiCoO_2 katot malzemeleri üzerine bir çok farklı çalışmalar yapılmış, bu çalışmaların birçoğunda ana bileşiğe farklı elementler katkılanarak pil performanslarındaki değişimler araştırılmaktadır [1-4]. Örneğin LiMn_2O_4 bileşiğine Bor (B) katkılanması yapıldığında kapasite artış olduğu gözlenmiştir [5]. Bor elementinin katkılama malzemesi olarak kullanılmasının sebebi, Bor'un LiCoO_2 malzemesi içinde Kobalt ile aynı elektronik konfigürasyona (B^{+3} , Co^{+3}) sahip olması nedeniyle manyetik olarak bir değişikliğe neden olmaması ve lityum iyonlarının şarj/deşarj sırasında yapı içerisine yerleşme/ayrılma reaksiyonlarında yapı bozulmalarını engellemesi ve bununla birlikte lityumun yapıda azaması ile ortaya çıkan yapı değişikliklerini engellemesidir [1]. Bu tez çalışmasında biz de LiCoO_2 katot malzemesine B elementi katkılanması yaparak bu olumsuz özellikleri ortadan kaldırmaya ve bu malzemenin kullanıldığı pillerin kapasitesini arttırmaya çalıştık. Yapılan bu çalışmalar ile günümüzde kullandığımız fosil yakıtla çalışan ve hali hazırda pillerle çalışan araçların daha verimli ve çevreye daha duyarlı olarak çalışması hedeflenmektedir.

Bu çalışmanın amacı; LiCoO_2 katot materyaline Bor elementi katkılanması yapılarak $\text{LiCo}_{0.875}\text{B}_{0.125}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.750}\text{B}_{0.250}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.625}\text{B}_{0.375}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.500}\text{B}_{0.500}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.250}\text{B}_{0.750}\text{O}_2$, LiBO_2 katot materyallerini üretmek, üretilen bu materyallerin fiziksel özelliklerinin değişimini ve bu katot materyalleri ile üretilen pillerin pil performanslarını incelemektir.

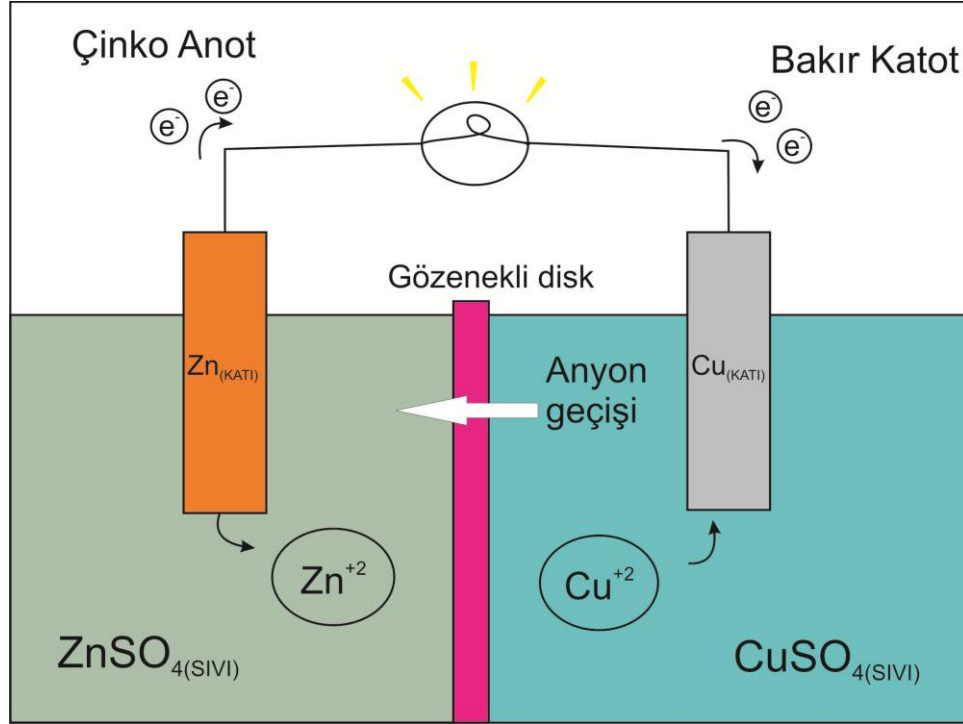
Ülkemizde Bor mineralinin yüksek miktarda bulunması ve son zamanlarda bu mineralin değerlendirilmesi için yapılan geniş çalışmalar bu tez çalışmasının önemini daha da arttırmaktadır.

Çalışmanın sonucunda $\text{LiCo}_{0.875}\text{B}_{0.125}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.750}\text{B}_{0.250}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.625}\text{B}_{0.375}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.500}\text{B}_{0.500}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.250}\text{B}_{0.750}\text{O}_2$, LiBO_2 katot materyalleri kullanılarak üretilen pillerin yüksek sayıda şarj/deşarj döngüsü sonrası Bor katkılama yapılmamış olan LiCoO_2 katot materyali ile yapılan pilden daha az kapasite kaybına uğradığı bulunmuştur.

1.1. Pil Çalışmalarındaki Tarihsel Gelişmeler

Tarihte, pil benzeri farklı buluşlar yapılmış olmasına rağmen, ilk pil Alessandro Volta tarafından 1790'da icat edilmiştir. Bakır ve çinko diskleri arasına tuzlu su ile ıslatılmış karton yerleştirilerek oluşturulmuş bu pil yaklaşık 0.75 V potansiyel oluşturabilmiştir. Fakat kimyasal tepkime süresince bakır üzerinde hidrojen gazı birikmesi nedeniyle bir saat potansiyel üretebilmiştir. 1836'da İngiliz kimyacı John Fredric Daniel, Volta pilini farklı bir yapıda denemiş, elektrotları ayrı ayrı kimyasal çözeltilere batırmış ve 1.1 V potansiyel üretmiştir (Şekil 2.1). 1859'da Raymond Gaston Planté tarafından yeniden doldurulabilir bir pil üretilmiştir. Katot ve anodu kurşundan, elektrolit sıvısını da asitten oluşturmuş, bu nedenle bu pillere "kurşun-asit piller" denilmiştir. 1866'da Fransız Georges Leclanché pil tasarımını farklı bir yöne çekmiştir. Patentini aldığı pil tasarımı en önemli fark katot ve anot parçalarının önceki çalışmalarda olduğu gibi ayrı ayrı elektrolit çözeltileri yerine tek bir elektrolit (amonyum klorit, NH_4Cl) içerisine yerleştirmesidir. Bu pilde katot olarak mangan dioksit (MnO_2), anot olarak çinko-civa karışımı çubuk kullanılmış ve 1.5 V potansiyel elde etmiştir. Bu pilin olumsuz yönlerinden biri katot ve anot elektrotlarının aynı elektrolit sıvısı içerisine konulmasından dolayı kısa devre nedeniyle pilin kendiliğinden boşalmaya başlamasıdır. 1888'de ise Alman bilim adamı Carl Gassner, Leclanché pilinde kullanılan amonyum klorit yerine, çinko klorit, amonyum klorit, su ve buğday unu karışımından yaptığı bir elektrolit kullanmış, bu nedenle bu pil "kuru" pil olarak adlandırılmıştır. 1896'da Ulusal Karbon Şirketi tarafından bu pil ticari olarak üretilmiş ve çinko karbon kuru pil olarak satılmaya başlanmıştır ve potansiyeli 1.5 V kapasitesi ise 146-202 mAh/g olarak ölçülmüştür. 1899 yılında Waldmar Jungner tarafından yeniden doldurulabilir nikel-kadmiyum (NiCd) piller geliştirilmiş, potansiyeli 1.4 V kapasitesi ise 21 mAh/g olarak ölçülmüştür. 1949'da Lew Urry [6] alkalın-mangan pilleri geliştirmiştir. Bu piller hala günümüzde kullanılan alkalın pillerin ilk halidir ve potansiyeli 1.5 V olup kapasitesi ise 65 mAh/g olarak ölçülmüştür. Şarj edilebilir Lityum-iyon piller ticari olarak 1970 yılında Exxon Şirketi tarafından katot malzemesi LiTiS_2 kullanılarak üretilmiş [7], 1980'de ise o zamanki ismi Moli Enerji, şimdiki adı E-One Moly Enerji Ltd. olan şirket katot malzemesi olarak LiMoS_2 [8] kullanmış ve 1996 yılında ise LiMnO_2 katot materyali kullanılarak pil üretimi gerçekleştirilmiştir [9]. Pillerde anot malzemesi olarak genelde lityum folyo,

elektrolit olarak ise organik akışkanlar tercih edilmiştir. LiMoS_2 nin ve LiMnO_2 nin katot olarak kullanıldığı pillerin kapasiteleri sırasıyla 61 ve 230 mAh/g olarak belirlenmiş ve pil ömrü birkaç döngüyü geçememiştir.



Şekil 1.1. Volta pilinin yapısı [10].

Günümüzde kullanılan yüksek verime sahip Lityum-iyon pilleri ise 1980 yılında Sony şirketi tarafından katot malzemesi LiCoO_2 kullanılarak üretilmiştir [11]. Bu pilde anot olarak karbon kullanılmış ve pil potansiyeli 4.2 V olarak ölçülmüştür. Günümüzde kullanılan şarj edilebilir Lityum-iyon pillerin temelini de bu pil hücresi yapısı oluşturmaktadır.

1.2. Şarj edilebilir İyonik Pillerin Kullanım Alanları

Şarj edilebilir pillerin geliştirilmesi ile birlikte, şarj edilemeyen pillerin kullanıldığı birçok alanda bu yeni geliştirilmiş yeniden doldurulabilir piller kullanılmaya başlanmıştır. Çok geniş bir kullanım alanına sahip olan şarj edilebilir piller, otomotiv uygulaması olan başlatma, ışıklandırma ve ateşleme (starting, lighting and ignition (SLI)), endüstriyel motorlu taşıtlarda ve acil ve bekleme konumundaki güç kaynaklarında kullanılmaktadır. Aynı zamanda küçük boyutlara sahip olmasından dolayı şarj edilebilir piller oyuncaklar, ışıklandırma cihazları,

fotoğraf makineleri, radyolar, taşınabilir bilgisayarlar, cep telefonları gibi cihazların güç kaynağı olarak da yaygın bir şekilde yerini almıştır (Şekil 1.2.). Çok yakın zamanda ise şarjedilebilir piller artık hibrid elektrikli araçların güç kaynağı olarak kullanılmaya başlanmış ve bu konuda bir çok çalışma otomobil firmaları tarafından büyük yatırımlar yapılarak devam etmektedir.

Şarjedilebilir pillerin kullanım alanlarını temel olarak iki kısma ayırabiliriz:

1. Cihazlarda yardımcı güç kaynağı olarak kullanılan şarjedilebilir piller: Ana güç kaynağı güç üretirken bekleme konumunda olan ve herhangi bir güç kesintisinde destek güç kaynağı olarak devreye giren sistemlerde kullanılmaktadırlar. Örneğin hibrit ya da tamamen elektrikle çalışan otomobillerde [12-14], uçaklardaki destek güç kaynaklarında [15], kesintisiz güç kaynaklarında şarjedilebilir piller yerini almıştır.

2. Cihazlarda temel güç kaynağı olarak kullanılan şarjedilebilir piller: elektronik bir cihazın çalışması için birincil güç kaynağı olarak kullanılırlar ve tamamen boşaldığında yeniden doldurularak kullanılmaya devam edilirler. Örneğin, kalp pilleri, biyomedikal uygulamalar [16,17], cep telefonları, taşınabilir bilgisayarlar, oyuncaklar, kameralar gibi cihazlarda birincil güç kaynağı olarak şarjedilebilir piller yaygın olarak kullanılmaktadır.



a)



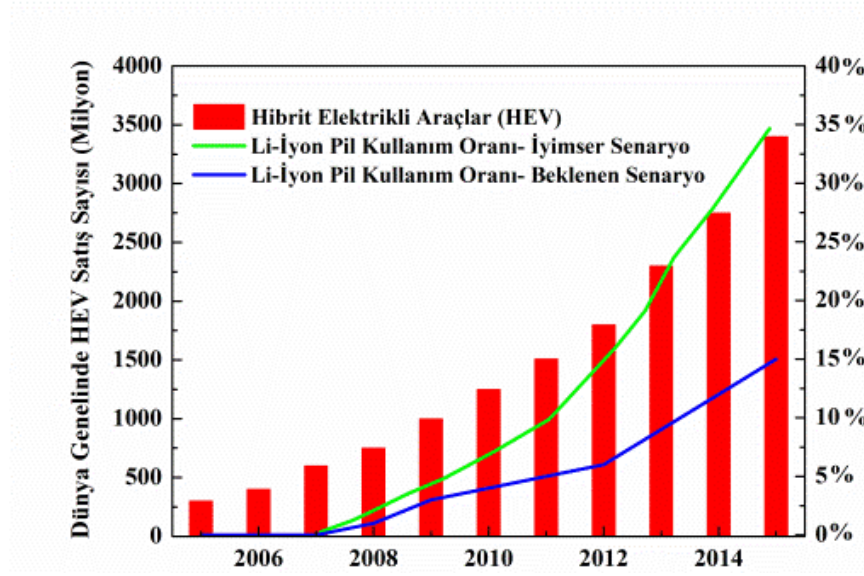
b)



c)

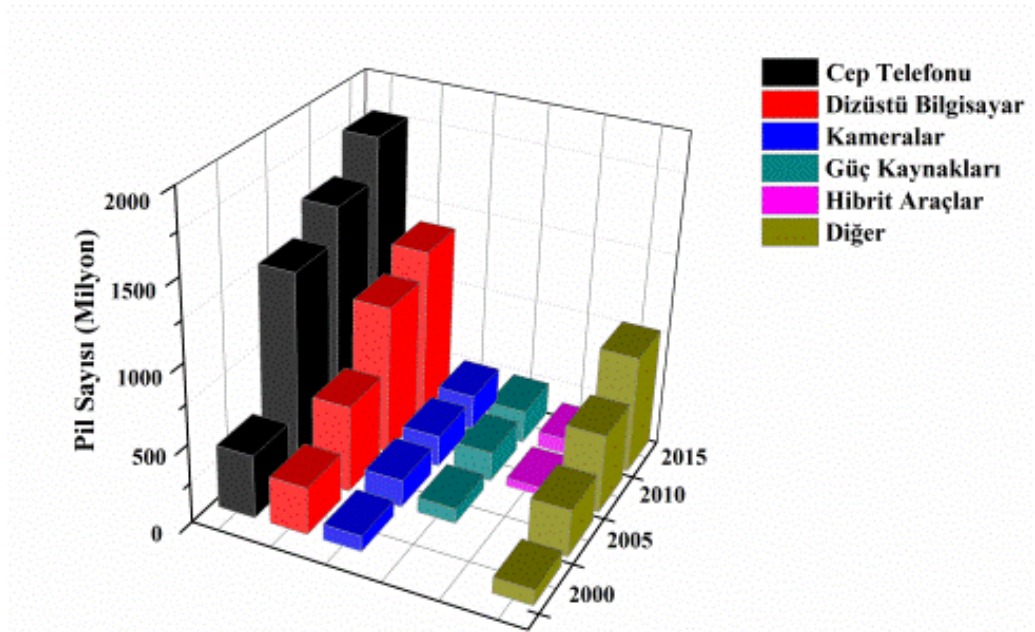
Şekil 1.2. Şarj edilebilir pillerin bazı kullanım alanları. **a)** Tesla Roadstar elektrikli otomobil, **b)** kalp pili, **c)** Boeing 787 modelinde pillerin kullanıldığı bölgeler ve örnek bir pil [18-20].

Şarj edilebilir piller şimdiden taşımacılık alanında tercih edilen güç kaynakları olarak kullanılmaya başlamıştır. Bunun sebebi ise Hibrid Elektrikli Araçlar (hybrid electric vehicles (HEVs)), fişe takılıp şarj edilebilen araçlar (plug-in electric vehicles (PEVs)) ve Elektrikli Araçlar (electric vehicles (EVs)) için en büyük verimi sağlayan enerji kaynakları olduğu konusunda herkesin hemfikir olmasıdır. Şekil 1.3.'den de görüldüğü gibi ticari olarak piyasada bulunan kurşun-asit gibi konvansiyonel güç kaynakları yerine enerji geri dönüşüm oranı çok daha yüksek olan şarj edilebilir piller, HEV'lerde çok daha fazla kullanılması öngörülmektedir.



Şekil 1.3. HEV lerin satış sayısı ve bu araçlarda kullanılması düşünülen güç kaynakları olarak, şarj edilebilir lityum iyon pillerin kullanıma oranının yıllara göre değişimi [21].

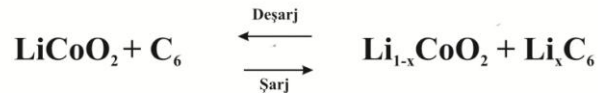
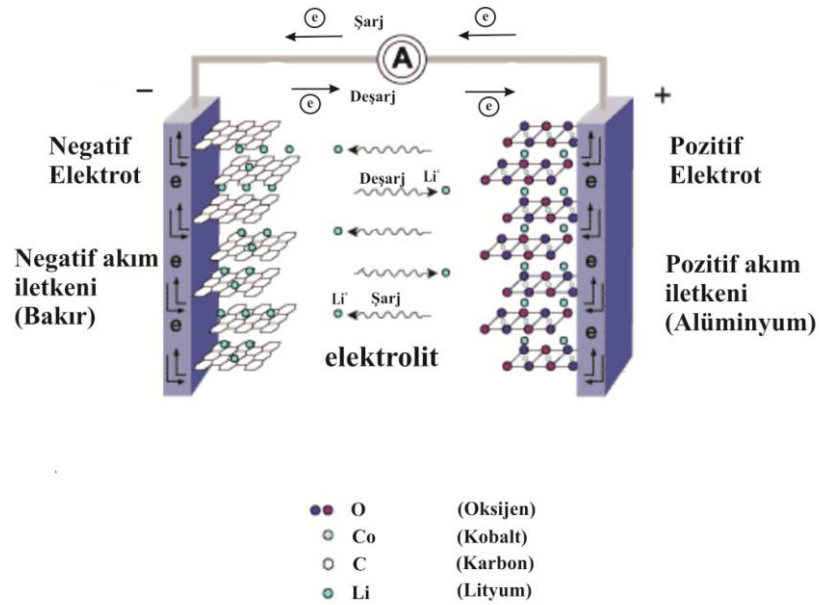
Şarjedilebilir pillerin tercih edilme sebepleri, yeniden doldurulabilmeleri, yüksek güç yoğunluğuna sahip olmaları, sabit boşalma potansiyeline sahip olmaları ve düşük sıcaklıkta (-10°C) iyi performans sergilemeleridir. Bunun yanında enerji yoğunlukları ve karakteristik enerjileri şarjedilemeyen pillere göre daha düşüktür. Fakat buna rağmen, şarjedilebilir piller dünya enerji depolama piyasasında hızla şarjedilemeyen pillerin yerini almıştır (Şekil 1.4.).



Şekil 1.4. Şarj edilebilir pillerin çeşitli kullanım alanlarına göre satış miktarları [21].

1.3. Şarjedilebilir Lityum-İyon Pillerin Çalışma Mekanizması

Piller, kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren mekanizmalardır. Temel olarak, kimyasal reaksiyonların (yükseltgenme ve indirgenme) sonucunda ortaya çıkan enerjinin, elektrik enerjisi olarak kullanılması prensibi ile oluşturulmuş yapılardır. Bu kimyasal reaksiyonlar, farklı indirgenme potansiyellerine sahip iki materyalin bir elektriksel bağlantı ile birbirine bağlanması sonucu ortaya çıkar. Düşük indirgenme potansiyeline sahip materyal, yüksek indirgenme potansiyeline sahip materyale, bir elektriksel bağ ile bağlandığında elektron vermeye başlar ve bu işlem pillerin temel çalışma mekanizmasını oluşturur. Bir pil temel olarak, pozitif ve negatif elektrotlar (katot ve anot) ve iyon akışını sağlayan elektrolitten meydana gelen bir hücreden oluşmaktadır.



Şekil 1.5. Şarjedilebilir Lityum-iyon pillerin dolma ve boşalması sırasında iyonların ve elektronların hücre içerisindeki hareketi ve bu sırada meydana gelen kimyasal tepkimeler [22].

Bir Lityum-iyon pilin çalışma mekanizması Şekil 1.5.'de görülmektedir. Katot elektronegatif bir malzeme olup, pilin dolması sırasında, kristal yapısında bulunan aktif malzeme (Li⁺ iyonları) ve serbest elektronlar katot malzemesinden ayrılır ve iyonlar hücre içerisinden elektrolit yardımıyla, elektronlar ise hücre

dışından dış bir iletken yardımıyla anot malzemesine doğru göç eder. Pil hücresinin dolması sırasında ise bu işlemlerin tam tersi gerçekleşir (Şekil 1.5.).

Anot elektropozitif bir malzeme olup, pilin dolması sırasında, katottan elektrolit içerisinde gelen iyonlarla (Li^+ iyonları), dış iletkenlerden gelen serbest elektronları yapısında toplar. Pilin boşalması sırasında ise tam tersi işlev görerek, iyonları tekrar elektrolit içerisinde iletirken, serbest elektronları ise dış iletken ile katoda iletir. Dış iletkenlerden iletilen elektronlar bir elektronik cihazın çalışması için gerekli olan akımı sağlar.

Elektrolit, pil içerisinde gerçekleşen yükseltgenme reaksiyonları sonucu ortaya çıkan iyonların katot ve anot arasında hareketini sağlayan pil bileşenidir. Elektrolit Li-iyon pillerde sıvı olarak kullanılmakta olup birkaç bileşenin bir araya gelmesi ile (çeşitli çözücüler ve tuzlarla) oluşturulmaktadır. Kullanılan pillerin aktif materyaline göre değişmekle beraber Li-iyon pillerde LiPF_4 tuzu ve Etilen karbonat (EC) ve Dimetil karbonat (DMC) çözücülerinin kullanıldığı elektrolit materyali kullanılmaktadır. Kullanılan diğer bileşenlerden ileriki bölümlerde bahsedilecektir.

Bu hücre elemanlarının yanında elektronların katot ve anot malzemelerinden ayrılıp dış iletkene iletilmesini sağlayan akım iletkenleri de hücre içerisinde mevcuttur. Bu akım iletkenleri anot için genellikle bakır olarak seçilirken, katot için genellikle alüminyum seçilmektedir.

1.4. Şarjedilebilir Pillerin Genel Özellikleri

1.4.1. Pil Voltajı

Bir pil hücresinin teorik standart potansiyeli, $E^0(\text{hücre})$, elektrokimyasal tepkime sonucunda ortaya çıkan potansiyel farkı ile hesaplanabilir ve bu değer katodun standart elektrot potansiyeli $E^0(\text{katot})$ ile anodun standart elektrot potansiyeli $E^0(\text{anot})$ arasındaki farktan bulunabilir:

$$E^0(\text{Katot}) - E^0(\text{Anot}) = E^0(\text{Hücre}) \quad (1.1)$$

Bu şekilde ifade edilen hücre potansiyelini hesaplayabilmek için indirgenme reaksiyonlarının normal çevre şartları altında belirli bir standarda göre değerlerinin bilinmesi gerekir (298 K'de ve 1 Atm basınç normal çevre koşulları olarak kabul edilir). Bu nedenle hidrojenin indirgenme değeri sıfır olarak tanımlanır ve diğer

indirgenme değerleri standart hidrojen elektroda göre hesaplanır. Tablo 1.1.’de anot ve katot için kullanılan bazı malzemelerin, indirgenme ve yükseltgenme tepkimeleri sonucunda açığa çıkan standart elektrot potansiyelleri görülmektedir.

Pilin gerçek potansiyel değeri ise, değarj sırasında çeşitli değişkenler nedeniyle (kimyasal tepkimelerin elektrotlar içerisinde değarj süresince devam etmesi gibi) sabit kalmaz. Bu nedenle değişken hücre potansiyeli Nernst denklemi ile belirlenebilir:

$$E = E^0 - k_B T \ln W \quad (1.2)$$

Bu denklemde E^0 katot veya anot aktif maddesinin standart elektroda karşı sahip olduğu potansiyel, k_B , Boltzmann sabiti, T, sıcaklık (Kelvin) ve W elektrottaki aktif maddenin iyon haline gelmiş miktarı ile reaksiyona girmemiş olan miktarının oranıdır. Örneğin :



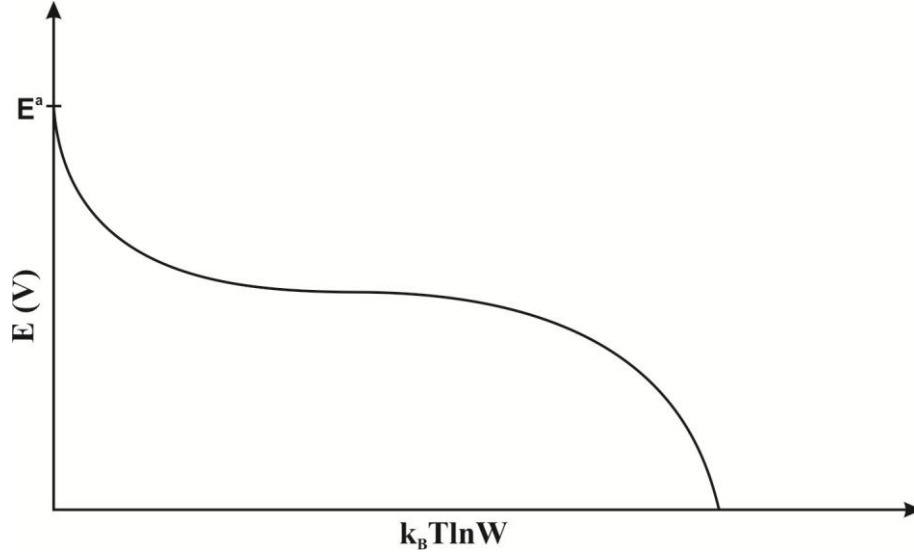
tepkimesi elektrotta meydana geldiğinde Nernst denklemi aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$E = E^0 - k_B T \ln m_A / m_{A^{+2}} \quad (1.4)$$

Nernst denklemi zamanla değişen bir denklemdir çünkü zamanla hücre içerisinde kendiliğinden oluşan kimyasal tepkimeler (katot ya da anodun kendi içerisinde ya da elektrolit ile girdiği tepkimeler) ***lnW*** miktarını değiştirip hücre potansiyelinin değerini de değiştirir. Bu değişim genel olarak şekil 1.6.’da görülmektedir.

Tablo 1.1. Bazı element ve bileşiklerin, 298 K sıcaklıkta, sıvı elektrolit içerisinde standart elektrot potansiyelleri [23].

Reaksiyon	Standart Elektrot Potansiyeli, E^0 , (V)
$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$	-3.10
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$	-2.71
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}$	-1.18
$\text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd} + 2\text{OH}^-$	-0.82
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	-0.76
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}$	-0.40
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$	-0.26
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0.00
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$	+0.16
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	+0.34
$2\text{AgO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ag}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$	+0.64
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0.77
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}$	+0.80
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	+0.80
$2\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}_2^+$	+0.91
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{ZnO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn} + 2\text{OH}^-$	+1.26
$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.70
$\text{F}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-$	+2.87



Şekil 1.6. Pil hücresi elektrot voltajının aktif madde oranına göre değişimi.

Teorik olarak hesaplanan hücre potansiyeli, deneysel olarak tespit edilen hücre potansiyelinden daima yüksek bulunur. Bunun sebebi olarak, polarizasyon ve direnç kaybı gösterilebilir ve bu etkiler aynı zamanda elektrotların kinetiğine, hücrenin yaşına, sıcaklıkla değişen şarj durumuna da bağlıdırlar [23]. Tablo 1.2.'de bazı şarj edilebilir pillerin teorik ve ölçülen potansiyel değerleri yer almaktadır.

Tablo 1.2. Bazı yeniden doldurulabilir pillerin teorik olarak hesaplanmış ve deneysel olarak ölçülmüş potansiyel değerleri [23].

Pil Tipi	Anot	Katot	Teorik Değerler	Ölçülen Değerler
			Potansiyel (V)	Potansiyel (V)
Kurşun-Asit	Pb	PbO ₂	2.1	2
Nikel-Kadmiyum	Cd	Ni oksit	1.35	1.2
Nikel-Metal hidrit	MH	Ni oksit	1.35	1.2
Çinko-bromin	Zn	Br ₂	1.85	1.6
Lityum-iyon	Li _x C ₆	Li _{1-x} Co ₂	4.1	4.1
Sodyum Sülfür	Na	S	2.1	2
Sodyum-Nikel klorit	Na	NiCl ₂	2.58	2.6
Gümüş-Kadmiyum	Cd	AgO	1.4	1.1

1.4.2. Pil Kapasitesi

Bir pilin kapasitesi, o pilin depolayabildiği enerji miktarı olarak tanımlanır. Kapasite W-h (Watt-saat), kW-h (kiloWatt-saat) ve A-h (Amper-saat) gibi farklı birimler ile ifade edilmesi ile birlikte, en çok kullanılan birim amper-saattir ve pilin sahip olduğu sabit potansiyel üretimi sırasında, bir saatlik zaman içerisinde elde edilen akım pilin kapasitesi anlamına gelmektedir.

Bir pilin teorik molar kapasitesi ise elektrokimyasal reaksiyonla birlikte ortaya çıkan yük biriktirme miktarıdır. Bu değer Q ile ifade edilir ve :

$$Q = xnF \quad (1.5)$$

ile hesaplanabilir. Burada x , seçilen elektroaktif parçada reaksiyona giren mol miktarıdır. n , reaksiyonda mol başına gerçekleşen elektron transferinin sayısı, F ise Faraday sabitidir. Elektroaktif bileşenin kütlesi :

$$M = xM_r \quad (1.6)$$

ifadesi ile hesaplanabilir. Burada, M , elektroaktif bileşenin hücredeki kütlesi, M_r ise aynı bileşenin molekül kütlesidir. Kapasite Ahkg^{-1} olarak da verilir ve böylece terim içerisinde kütle de bulunmuş olur. Genel olarak karakteristik kapasite, $C_{\text{karakteristik}}$:

$$C_{\text{karakteristik}} = nF/M_r \quad (1.7)$$

denklemleri ile gösterilir. Karakteristik kapasite reaksiyona giren elektroaktif bileşenin kütlesi ile çarpılarak hesaplanır. Dikkat edilmesi gereken kütle olarak bazen pilin paketlenildikten sonraki kütlesi kastedilirken bazen sadece elektroaktif bileşenin kütlesi kullanılmaktadır. Bu karışıklığı önlemenin pratik bir yolu olarak karakteristik kapasite toplam kütleyle bölünerek çözülebilir.

Pratikte durum ise biraz daha farklıdır. Teorik olarak hesaplanan değerlere pratikte ulaşılammamaktadır. Bunun birçok nedeni olmakla birlikte başlıcaları şunlardır:

- Pilin aktif materyallerinin dışında pilde bulunan elektrolit, akım iletici materyaller, pil üzerindeki kaplamalar vb. malzemeler pil kütlesini, dolayısı ile de kapasite hesabını da etkilemektedir.
- Pil içerisinde istenmeyen (elektroaktif materyalle elektrolit arasında) ya da eksik (katot ya da anot ile elektroaktif materyal arasında) reaksiyonlar gerçekleşebilir.
- İstenmeyen reaksiyonlar sonucu iç direncin değişmesi pil hücrelerinden çekilen akımı da değiştirdiği için pilin dolma boşalma süresi ve dolayısı ile kapasitesi de etkilenmektedir [24].

1.4.3. Pilin Enerjisi

Bir pil hücresinin enerji değeri, pil hücresinin sahip olduğu potansiyel ve kapasite değerlerine bağlıdır. Watt-saat (W.h) olarak hesaplanan bu değer aşağıdaki ifade ile herhangi bir pil hücresinde hesaplanabilir:

$$Wattsaat(W.h) = Potansiyel (V) \times Kapasite (A.h) \quad (1.8)$$

Bulunan bu değeri kullanarak pilin “Karakteristik Enerji” ve “ Enerji Yoğunluğu “ değerleri hesaplanabilir.

1.4.3.1. Karakteristik Enerji

Karakteristik enerji, pil hücresinin aktif malzemesinin kütlesi başına düşen enerji miktarıdır. Başka bir ifadeyle, hesaplanan enerji miktarının, hücredeki aktif malzemenin kütlesine bölüm ifadesidir (Wh/kg). Tablo 1.2.’de bazı şarj edilebilir piller için karakteristik enerji değerleri görülmektedir.

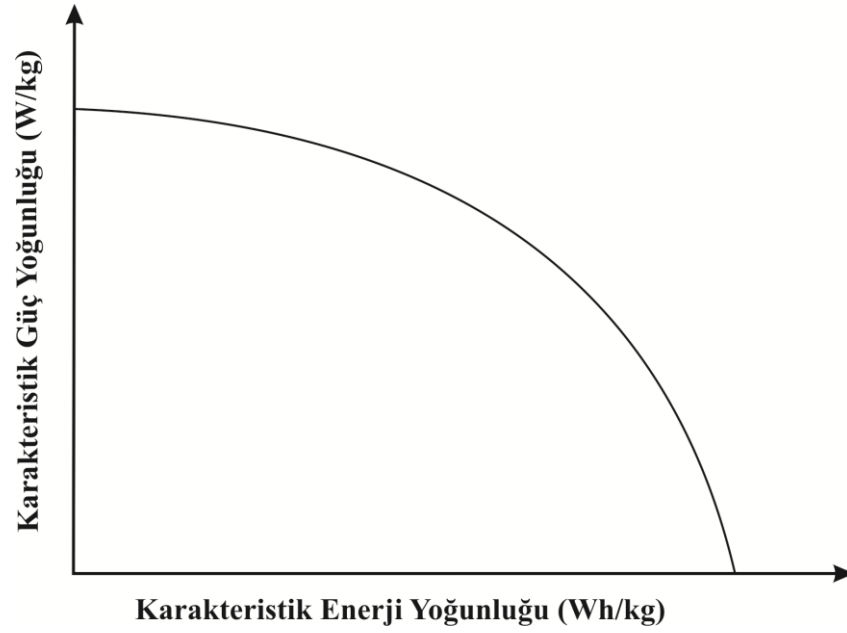
1.4.3.2. Enerji Yoğunluğu

Enerji yoğunluğu, pil hücresinin birim hacim başına sahip olduğu enerji miktarıdır. Bu değeri hesaplanan enerji değerinin, pil hücresinin hacmine bölünmesi ile hesaplanabilir (Wh/lt).

Burada dikkat edilmesi gereken noktalardan biri, karakteristik enerji ve enerji yoğunluğu hesaplamaları teorik hesaplamalar olup, Tablo 1.2.’den de anlaşıldığı gibi ölçülen pratik değerlerle farklılık göstermektedir. Bunun sebepleri, teorik kapasite hesaplamasında olduğu gibi, enerji değerleri ile kullanılan kütle ve hacim değerleridir. Hücrenin hacmi ve kütlesine hücre içerisindeki diğer bileşenler (elektrolit, ayırıcı, akım iletkenleri gibi) katkı sağladığı için, ölçülen pratik değerler hesaplanan teorik değerlerden daima daha düşük bulunmaktadır.

1.4.4. Güç Yoğunluğu

Güç yoğunluğu, hücredeki güç miktarının birim hücre kütlesine bölünmesiyle hesaplanır (W/kg). Güç yoğunluğu elektron iletimi ile doğru orantılıdır. Pil hücresi içerisinde elektronların iletiminin artması akımın artmasına, bu da güç yoğunluğunun artmasına neden olur. Pilin deşarj olması sürecinde güç yoğunluğu hızlı bir şekilde azalır. Bunun tersine toplam enerji yoğunluğu artar. Güç yoğunluğu ile enerji yoğunluğu arasındaki bağlantı en iyi şekilde Ragone çizimlerinde (Şekil 1.7.) görülebilir.

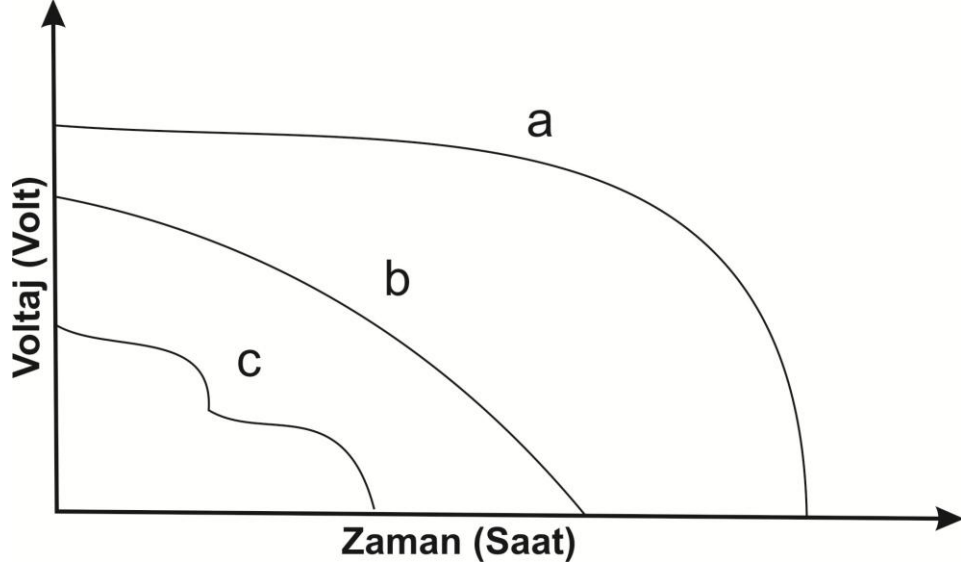


Şekil 1.7. İdeal Ragone çizimi [24].

Şekil 1.7. incelendiğinde, pil hücresinden enerji verimini en üst düzeyde tutmak için, pilin gücü ya da akımı olabildiğince düşük seviyede olması gerekir. Bu yöntem ile elektrikli cihazlardan en üst seviyede verim alabilmek için çalışmalar yapılmaktadır [25-26].

1.5. Pillerin Ömürlerini Etkileyen Faktörler

Pilin boşalması sırasında potansiyelindeki değişimin, geçen zamana göre değişimi grafiksel olarak incelendiğinde birkaç farklı durumla karşı karşıya kalınır (Şekil 1.8.) . İdeal olarak düz bir deşarj eğrisi beklenir ve bu pilin kullanımı anında voltajın sabit olarak kalabilmesi anlamına gelir. İdeal deşarj eğrisinde, kapasite tükenene kadar, voltajın aynı değerde kalması daha sonra düşük seviyeye geçmesi beklenir. Bazı şarjedilebilir lityum pillerde bu durum görülmüş, fakat çoğu pilde voltaj zamanla eğimli olarak aşağı inmiş (alkali pillerde olduğu gibi)(1.8. b) ya da iki ya da daha fazla bölgede eğimli karakter göstermiştir (Lechlance pili gibi)(1.8. c).



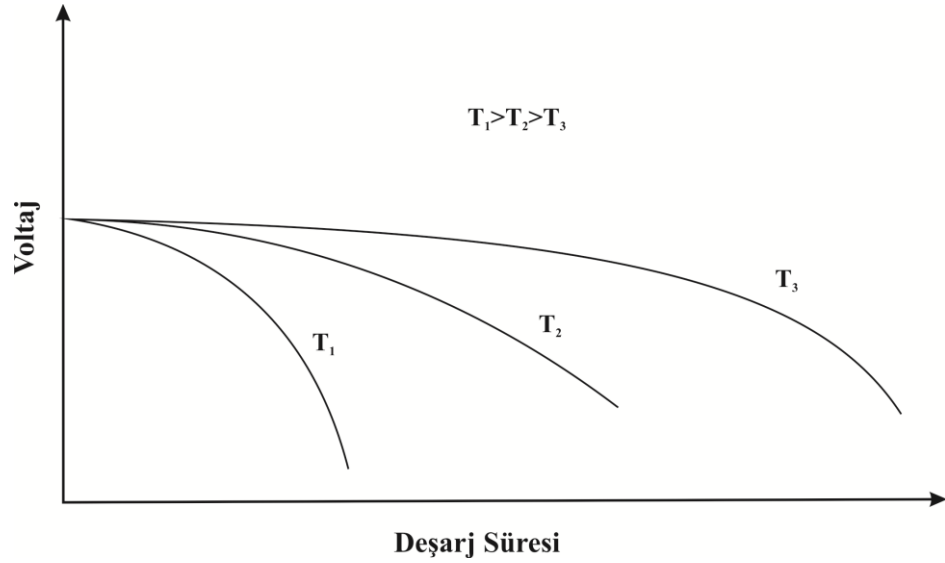
Şekil 1.8. Farklı pil hücrelerindeki voltajın zamanla değişimi. **a)** ideal , **b)** azalan ve **c)** iki basamaklı deşarj eğrileri [27].

Şarjedilebilir bir pilin ömrü, birden çok faktöre bağlıdır. Bu faktörler çevresel olduğu gibi, pilin bileşenlerinden de kaynaklanabilir. Çevresel faktörlerin başında sıcaklık etkisi gelir. Pilin bileşenlerinin, özellikle elektrolit sıvısının ve katot bileşenleri, yüksek sıcaklıklarda (50°C veya üstünde) bozulmaya başlar ve istenmeyen reaksiyonların ortaya çıkmasına neden olur. Bu reaksiyonların ortaya çıkması ile pilin deşarj süresi de olumsuz etkilenmektedir (Şekil 1.9.)[28-29]. Örneğin, Nikel-Metal-Hidrit (NiMH) pillerde , 60°C sıcaklıktaki kapasite ile çalışma sıcaklığı olan 22°C deki kapasite değeri ile karşılaştırıldığında, çalışma sıcaklığı kapasitesine göre, %60 kayıp ile çalıştığı görülür [30].

Pillerin ömrünü etkileyen bir diğer etki elektrotlarda meydana gelen gerilme etkisidir. Pil hücrelerinin çalışmaları sırasında, pilin aktif malzemesi elektrotlar içerisine yerleşip ayrıldıkça, katot ve anot malzemelerinde bozulmalara ve pil içerisinde gerilmelere neden olur. Bu gerilmeler zamanla katot ve anot malzemelerinin yapısını bozacağı için, aktif malzemelerin katot ve anoda yerleşme-ayrılma tepkimeleri zayıflayacak ve pilin kapasitesinin azalmasına neden olacaktır [31].

Bunların dışında, pil hücrelerindeki iç basınç miktarı, aşırı yüksek potansiyelde ya da akımda pilin doldurulması, katot ve anot malzemelerinin aktif malzemenin yerleşip-ayrılma reaksiyonları ile zamanla deforme olması, belirlenen

değerden yüksek akım çekilmesi gibi durumlar, şarjedilebilir pillerin çalışma ömrünü etkileyen faktörlerdir.



Şekil 1.9. Pil voltajının deşarj süresinin sıcaklık (T) ile değişimi [32].

1.6. Şarjedilebilir Pillerin Temel Bileşenleri

Şarjedilebilir pillerin temel bileşenleri katot materyali, anot materyali ve elektrolit sıvısı olarak üç ana başlıkta incelenebilir.

1.6.1. Katot Materyalleri

Yeniden doldurulabilir bir pilin iyonik hücre yapısı basit görünse de, bu yapıyı oluşturmak için kullanılacak katot malzemesinin bazı özelliklere sahip olması gerekmektedir. Bu özelliklerden en önemlileri şunlardır:

1. Katot materyali aktif malzemenin (Lityum vb.) iyonlarının yerleşme-ayrılma yapabileceği bir kristal yapısına sahip olmalı.
2. Katot malzemesinin yükseltgenme değeri büyük olmalıdır. Bu durum katot materyalinin düşük Fermi enerji seviyesine sahip olması gerektiğini gösterir.
3. Üretilen katot materyali düşük ağırlığa ve yüksek yoğunluğa sahip olmalıdır.
4. Aktif malzemenin ve elektronların, yüksek kapasite elde edilebilmesi için, katot materyali içerisine olabildiğince hızlı difüz etmesi gerekmektedir.

5. Katot malzemesi aktif malzeme iyonlarının yerleşme-ayrılma tepkimelerini tersinir bir şekilde karşılayabilmeli ve bu sırada da kristal yapısında değişiklik olamamalıdır. Bu durum pil ömrünü direkt olarak etkilemektedir.

6. Elektrolit ile katot malzemesi arasında, çalışma gerilimi aralığında herhangi bir etkileşim olmamalıdır.

7. Katot malzemesi düşük maliyetli, toksik madde içermeyen, kolay üretilen bir malzeme olmalıdır.

Yukarıda bahsedilen özelliklere ek olarak dikkat edilmesi gereken bazı noktalar vardır. Örneğin katot malzemesi kolay üretilmesinin yanında tekrar üretilme özelliğine sahip olmalı ve istenilen parçacık büyüklüğünde üretim yapmaya uygun olmalıdır. Katot materyali elektrolitle tepkime vermemeli (özellikle çözünmemeli) ve pil hücresinin direncini istenilen değerlerden daha yüksek ya da daha az değerlere taşımamalıdır.

1970 ve 1980'lerde birkaç sülfid bazlı katot malzemesi üretilmiş [33] ve hücre voltajları 2.5 V altında kalmıştır. Bunun sebebi ise geçiş metalinin en üst iletim bandı ($M^{n+}:d$) ile metal olmayan bileşenin 'p' bandının üst üste çakışmasıdır. 1980'li yıllarda Mizushima ve ekibi bu durumu engelleyebilmek için oksit katot materyallere odaklanmışlardır [34, 35]. Daha sonra yapılan çalışmalar katot malzemesi olarak tabakalı oksit katotlar kullanılarak hücre voltajlarının 5V seviyelerine kadar çıktığını göstermiş, son zamanlarda yapılan çalışmalar ise çok farklı yapıdaki birçok katot ve anot malzemelerinin, yine bu seviyelerde hücre enerjisi sağladığını ortaya çıkarmıştır [36, 37].

Lityum bazlı katot malzemelerinde en çok kullanılan materyal $LiCoO_2$ materyali olmakla birlikte, $LiMnO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiFePO_4$, Li_2S materyalleri de Li bazlı katot malzemesi olarak kullanılmaktadır.

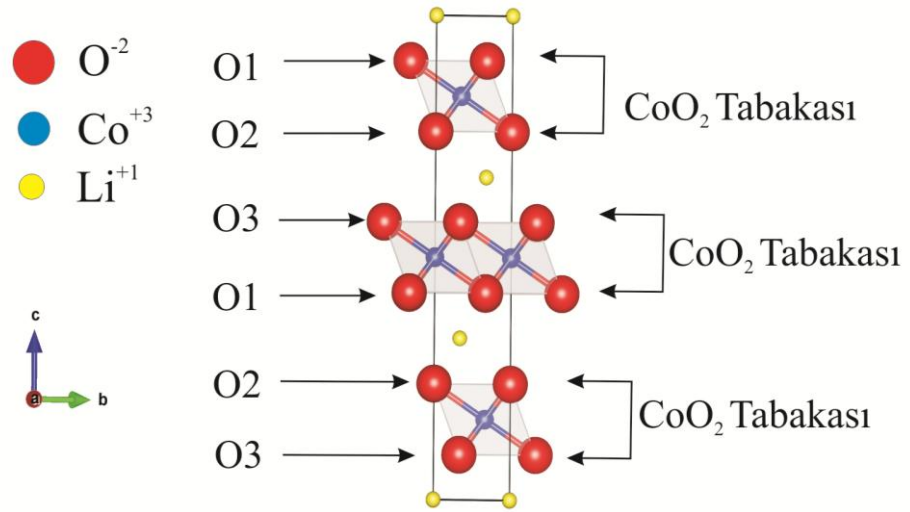
1.6.1.1. Lityum Kobalt Oksit ($LiCoO_2$) Katot Materyali

Yeniden doldurulabilir Li-iyon piller oluşturulurken, $LiMO_2$ ($M= 3d$ geçiş elementi) kimyasal formülüne sahip katot malzemeleri kullanılmaktadır. Genel olarak $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiMnO_2$ gibi malzemeler pillerde katot malzemesi olarak kullanılmaktadır. Fakat ticari olarak en çok tercih edilen $LiCoO_2$ katot malzemesidir. Bunun sebebi, pozitif elektrot olarak $LiCoO_2$, negatif elektrot olarak karbon

kullanılan Li-iyon pillerin diğer katot malzemelerinin kullanıldığı pillere göre yüksek kapasitede, güvenli ve binlerce döngü ömrüne sahip olan çalışma aralığı sunmasıdır [38].

LiCoO₂ katot malzemesinin keşfinden günümüze kadar Lityum-iyon pillerde en temel katot malzemesi olmuş ve diğer Lityum temelli katot malzemeleri LiCoO₂ katot malzemesi üzerinden geliştirilmiştir [34].

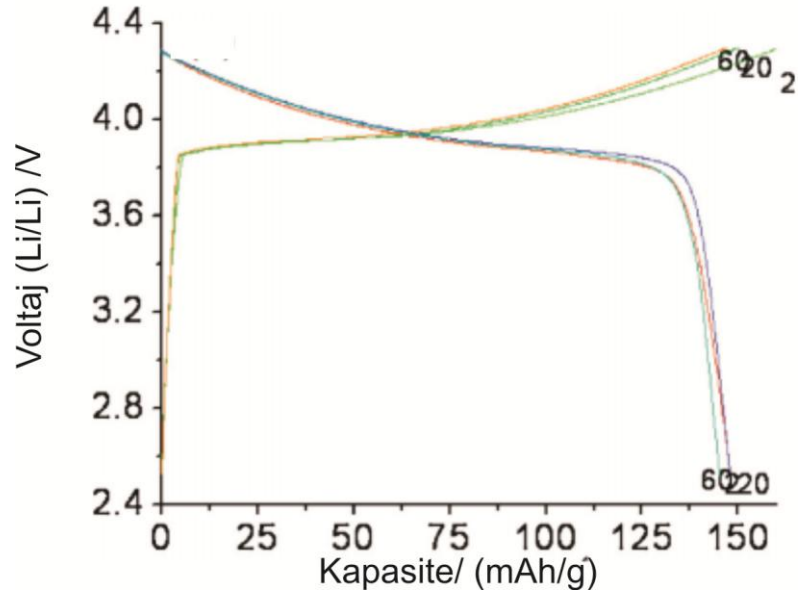
LiCoO₂ katot malzemesi rhombohedral simetriye ve R3-m uzay gurubuna sahiptir. Bu simetri pilin dolma-boşalma işlemi sırasında lityum iyonlarının hareketi için ideal bir yapıdır. Birim hücre parametreleri a=b=2.815 Å ve c=14.05 Å olarak bulunmuştur [39]. Aynı zamanda LiCoO₂ malzemesi sıkı paketlenmiş oksijen katmanlarına sahip ABCABC yapısında (O3) ve bu katmanlar arasında Co ve Li elementlerinin bağlanması ile oktahedral yapıya sahip ara katmanlar bulunmaktadır (Şekil 1.10) [40,41].



Şekil 1.10. LiCoO₂ malzemesinin Kobalt Oksit (CoO₂) tabakaları ve O3 yapısındaki oksijen katmanları.

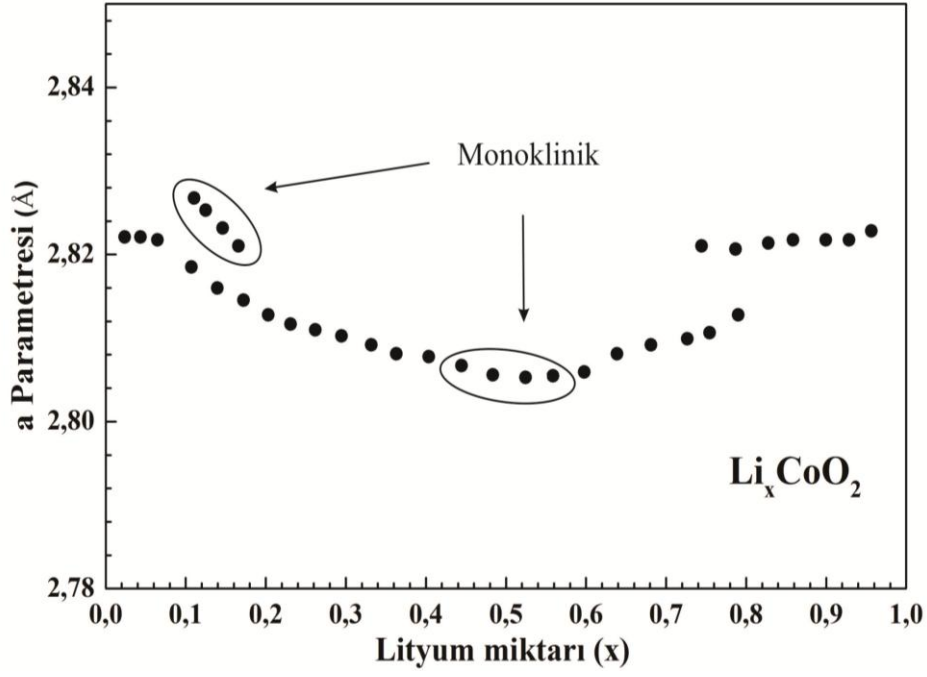
Yeniden doldurulabilir piller açısından LiCoO₂ malzemesinin önemli özelliklerinden biri kapasitesi ve pil hücresinde oluşturduğu potansiyel değeridir. Pil hücresi içerisinde CoO₂ tabakalarının arasındaki van der Waals boşluklarına Li⁺ iyonlarının yerleşmesi ve ayrılması sırasında bir potansiyel ve dolayısı ile kapasite elde edilmiş olur. Yapılan çalışmalar pil hücresinde denenen LiCoO₂ katot malzemesinin, kullanılan anot ve elektrolit malzemesine bağlı olarak, kapasitesinin

130-140 mAh/g, potansiyel değerinin 3.0-4.5 V arasında değıştiğı gözlemlenmiştir [42-44].

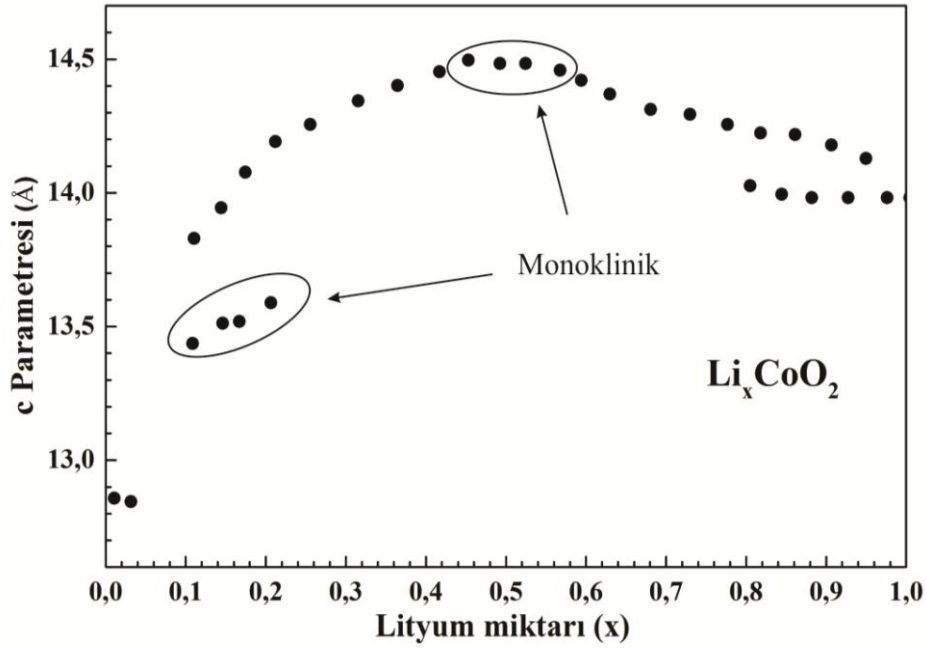


Şekil 1.11. LiCoO₂ katot materyalinin Voltaj-Kapasite grafiğı [45].

Lityum iyonlarının katot malzemesinden ayrılması sırasında, katot içerisinde bulunan lityum miktarının azalması ile LiCoO₂ kristal yapısında değışiklikler gözlemlenmiştir. Van der Ven ve arkadaşları, lityumun Li_xCoO₂ yapısı için, x=0.3 ve x=0.5 miktarları için kristal yapının değıştiğini ileri sürmüşlerdir [46]. Li_{0.5}CoO₂ durumundaki faz değışimini Dahn ve arkadaşları yaptıkları X-ışınları deneyleri ile doğrulamış (Şekil 1.12.), daha sonra ise Amatucci birbirinden bağımsız olarak, Van der Ven'in daha önce bulduğu bu tahminleri tamamını X-ışını kırınımı ile doğrulamışlardır [48]. Bu çalışmalarda lityumun x=0.5 değeri için, kristal yapısının hegzagonal yapı ile monoklinik yapı arasında geçişler yaptığı gözlenmiştir.



(a)



(b)

Şekil 1.12. Li_xCoO_2 katot malzemesi içerisindeki lityum miktarına göre kristal parametreleri (a) 'a' nın , (b) 'c' nin değişimi [47].

Pil hücresi aktif durumda iken, lityum miktarının LiCoO_2 katot malzemesi içerisinde yarıya düşmesi ($x=0.5$) sonucunda kristal yapısı monoklinik faza geçer. Bu durumda kristal parametresi olan 'c' değeri alabileceği en büyük değeri alır ve lityum

miktarının azalması ya da artması ile 'c' değeri tekrar azalmaya başlar. Bununla birlikte 'c' değerinin değişmesi, kristalin bir strese maruz kaldığı anlamına gelir. LiCoO_2 kristal yapısı, lityumun yerleşme-ayırılma tepkimelerinde yaklaşık olarak % 2-3 hacim değişimine uğrar. LiCoO_2 katot malzemesi bu tür değişmelere karşı toleranslı olmasına rağmen, pil hücresinde bozulmalara neden olur ve bu durum pil performansını azaltan önemli etkenlerden biridir [42-49].

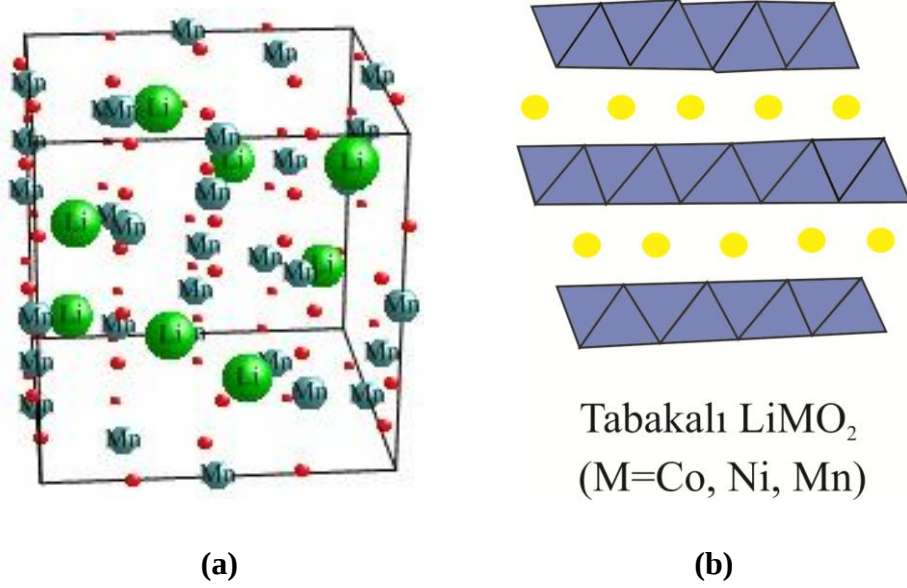
LiCoO_2 katot malzemesi elektriksel iletkenlik bakımından yarı iletken sınıfına girer [50]. Malzemenin bu şekilde büyük bir dirence sahip olması, pil hücresi içindeki direnci sağlaması açısından olumlu sonuç sağlar. Fakat malzemenin içerisindeki Lityum miktarının azalması (Li_xCoO_2 yapısı için $x=0.7$ durumunda) ile malzemenin metalik özellik gösterdiği de gözlenmiştir [51].

1.6.1.2. Lityum Aktif Materyalli Diğer Katot Materyalleri

1.6.1.2.1. Lityum Mangan Oksit (LiMn_2O_4 ve LiMnO_2)

Lityum mangan oksit yüksek çalışma voltajına sahiptir (3.7 V). Bununla birlikte LiCoO_2 ve LiNiO_2 ye göre elektrikli taşıtlarda daha çok tercih edilmektedir. Bunun nedeni LiCoO_2 ve LiNiO_2 ye göre daha güvenli, ucuz ve daha az toksik olmasıdır. Çok tercih edilen iki tür mangan oksit vardır. Bunlardan biri spinel yapıdaki LiMn_2O_4 (Şekil 1.13. (a)) [52-55] ve ortorombik yapıdaki LiMnO_2 dir (Şekil 1.13.(b))[56]. Ne yazık ki, bu malzemelerin kapasiteleri, kristal yapılarının dengede kalamaması nedeni ile, piller çalışır durumda iken döngü sayısı arttıkça hızlı bir şekilde düşmektedir. Bu durumu engellemek için Cr, Al, Mg ve Fe ile katyonik yer değiştirmeler yapılmıştır [57-59].

Al katkılanmış olan $\text{LiAl}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ materyali kalsinasyon yapıldıktan sonra oda sıcaklığında katı halde öğütülerek elde edildiğinde, saf LiMn_2O_4 malzemesi ile karşılaştırılacak kadar yüksek kapasiteye sahip olmuştur[60]. Başka bir problem ise yüksek sıcaklıklarda ($>40^\circ\text{C}$) döngü sayısının ve kapasitenin keskin düşüş göstermesidir. Bu problemin çözümleri de yapısal değişiklikler veya yüzey modifikasyonları ile çözülebileceği düşünülmektedir [61-64]



Şekil 1.13. (a) LiMn_2O_4 ve (b) LiMnO_2 materyallerinin kristal yapıları [65-66].

1.6.1.2.2. Lityum Demir Fosfat (LiFePO_4)

LiFePO_4 , 1996’da keşfedilmiş ve şarj edilebilir lityum-iyon pillerde katot olarak kullanılmıştır. Son yıllarda elektrikli araç piyasasında kullanılmaya başlanmıştır [67-68]. Bunun nedeni düşük maliyetli, düşük toksik yapı, mükemmel termal denge ve yüksek kütleli kapasiteye sahip olmasıdır (170 mAh/g). Ancak bu malzeme kullanıldığında ortaya çıkan temel problem LiFePO_4 ’ün düşük elektriksel iletkenliğe sahip olmasıdır [69]. Bu durum LiFePO_4 ün nano-parçacıklar şeklinde sentezlenmesi ile aşılabileceği düşünülmektedir. Alternatif olarak aynı gelişme LiFePO_4 e karbon kaplanarak [70-72] ya da çamirli metaller katkılanarak da sağlanabilir [73-75]. LiFePO_4 ün güç yoğunluğu (şarj/deşarj oranı) Lityum iyonlarının ve elektronların elektrolit sıvısı içerisinde elektrotlara göçü ile sınırlanmaktadır [76]. Bu güç yoğunluğunu arttırmak için, elektron transferini [73], katot yüzeylerini geliştirme [77] ve nano boyutta materyaller üreterek bunlarla birlikte difüzyon yönünü belirlemek [78] gibi çalışmalar yapılmaktadır. Yapılan çalışmalarda, LiFePO_4 nano parçacıkları ile kaplanmış lityum fosfat tabakalı yapıları, lityum iyon tünelleri ile ultra hızlı şarj vedeşarj olma özelliği göstermişlerdir. Benzer şekilde geliştirilmiş diğeri bir katot malzemesi LiFeSO_4F ’dir [79.]. Tablo 1.3’de katot malzemeleri arasında bazı kriterler açısından yapılan karşılaştırma görölmektedir. Bu tablodan da göröldüğü gibi LiFePO_4 en yüksek 140-160 mAh/g kapasite değeriine sahiptir.

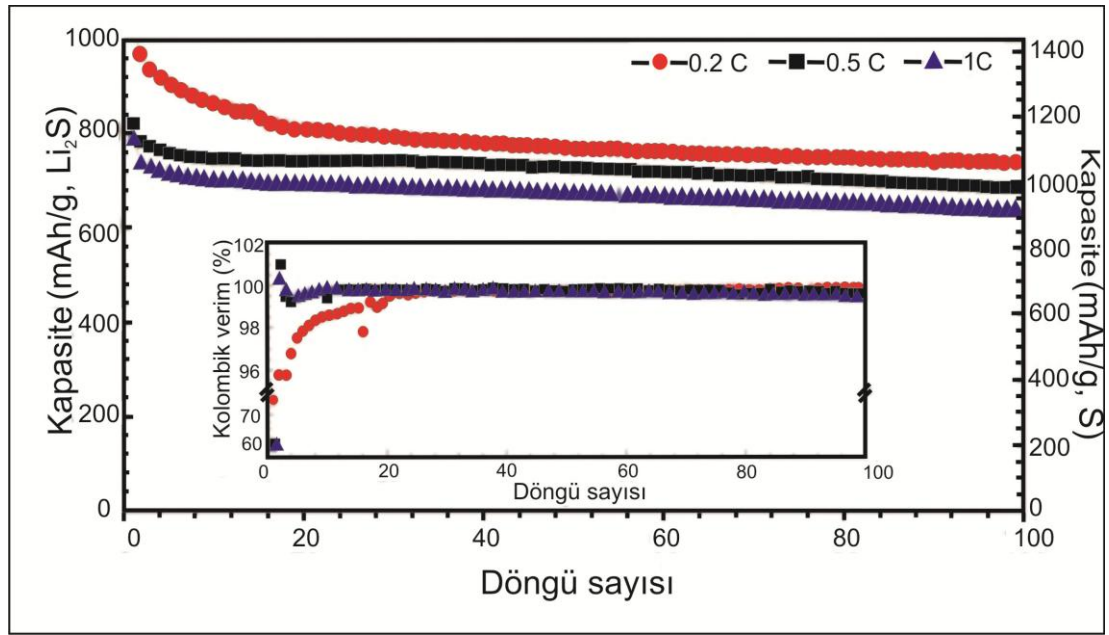
Tablo 1.3. LiCoO₂, LiMn₂O₄, LiFePO₄ katot materyallerinin karşılaştırılması [80].

	LiCoO ₂	LiMn ₂ O ₄	LiFePO ₄
Teorik Kapasite (mAh/g)	145	148	170
Pratik Kapasite (mAh/g)	135~140	100~110	140~160
Yoğunluk (Kg/L)	2.6~3.0	1.8~2.4	0.8~1.4
Deşarj Bölgesi (V)	3.6	3.7	3.3
Döngü Ömrü (Döngü)	500~800	1000~1500	> 3000
Çalışma Sıcaklığı (°C)	-20~55	-20~50	-20~60
Avantajları	1. Basit çalışma sistemi. 2. Yüksek hacimsel kapasite.	1.Ucuzluk. 2. Basit çalışma sistemi	1. Ucuzluk. 2. Çevre dostu. 3. Güvenli.
Dezavantajları	1. Pahalı. 2. Toksik.	1.Yüksek sıcaklıklarda yüksek kapasite kaybı.	1. Düşük iletkenlik. 2.Kompleks çalışma sistemi. 3.Düşük hacimsel kapasite.
Uygulama Alanları	Portatif cihazlar	Elektrikli araçlar	Elektrikli araçlar

1.6.1.2.3. Lityum Sülfür (Li₂S)

Sülfür içeren katot malzemelerinin kapasiteleri (1670 mAh/g) , LiCoO₂, LiNiO₂, LiMn₂O₄, LiMnO₂ ve LiFePO₄ gibi katot malzemelerinden çok daha yüksektir (Şekil 1.14.). Ek olarak, S elementi düşük maliyete kolay ulaşılabilirliğe, geniş sıcaklık çalışma aralığına ve uzun döngü oluşturma potansiyeline sahiptir. Fakat ticari olarak geniş kullanım alanına sahip değildir. Bunun nedeni S'nin zayıf elektriksel iletkenliği ve buna bağlı olarak çalışma sırasında pil içerisinde ani akım kayıplarına neden olmasıdır [81]. Çözüm olarak, S için geniş hacim değişimi, nano yapıda S-karbon [82] ve bu yapıların hiyerarşik olarak düzenlenip nano kompozit yapı oluşturulması gösterilmiştir [83].

Lityum sülfür (Li_2S), katot olarak kullanılabilen bileşiklerdendir. Zayıf elektronik iletkenlik ve yüksek teorik kapasiteye sahip olmasına rağmen (1166 mAh/g), pratik uygulamalarda çok yaygın değildir [84,85]. Li_2S bazlı katotlara metal eklenmesi (Cu, Co ve Fe gibi) elektriksel iletkenliği arttırmıştır [86]. Fakat metal eklemenin sonucunda çıkış voltajı düşmüştür [85,86]. Nano-yapıdaki Li_2S -karbon, katot malzemesi olarak kullanıldığı pillerde polisülfür anyonunun iletkenlik ve çözünme problemleri azalmıştır [87].



Şekil 1.14. Li_2S (sol düşey eksen) katot materyallerinin döngü sayısına karşılık kapasite değerleri [88].

1.6.2. Anot Materyali

Şarjedilebilir lityum piller için ideal bir anot malzemesinin aşağıdaki özelliklere sahip olması gerekir:

- 1-Lityum iyonlarının anot yapısına yerleşme/ayrılma reaksiyonlarına tersinir şekilde izin vermelidir.
- 2- Yüksek kapasiteye sahip olmalı ve yerleşme/ayrılma reaksiyonları sırasında düşük enerji harcamalıdır.
- 3- Katot materyaline benzer şekilde, Lityum iyonlarının yapıya yerleşme/ayrılma reaksiyonları sırasında yapısında olabildiğince düşük yapı ve redoks potansiyeli değişikliği olmalıdır.

4- Elektronik iletkenliği yüksek olmalı ve yüksek oranda Li iyonu difüzyonuna ve iletkenliğine sahip olmalıdır.

5- Pilin çalışması sırasında elektrolitle istenmeyen reaksiyonlara girmemelidir.

Ticari olarak üretilen şarjedilebilir Li-iyon pillerde genellikle karbon bazlı anotlar kullanılmaktadır. Bununla birlikte, teorik kapasitesi sınırlı olması nedeniyle (372 mAh/g, LiC_6), bazı yüksek kapasiteli anot materyalleri (lityum bazlı, oksitli geçiş metalleri, silikon ve kalay bazlı gibi) lityum iyon pillerde denenmiştir.

1.6.2.1. Lityum Bazlı Anotlar

Lityum diğer anot malzemeleri arasında en yüksek yükseltgenme değeri sahip olan (standart hidrojen elektrotu karşı 3.1 V) ve en hafif elementtir. Anot olarak Lityum'un teorik kapasitesi 3860 mAh/g'dır. Bununla birlikte, Lityum organik elektrolitle reaksiyona girebilir, bunun sonucunda yalıtkan bir katman ya da gaz oluşabilir, gaz tabakası da hücre içindeki iç basıncı arttırabilir. Aynı zamanda anot üzerinde dentritler (anottan dışarı doğru uzanan nano tel şeklinde yapılar) oluşabilmektedir. Bu dentridler pilde iki önemli soruna neden olabilir; birincisi, anotta dentritler nedeni ile kırıklar oluşacak ve bu da kapasite düşüşüne neden olacak, ikincisi ise büyüyen dentritler hücrede katoda uzanarak kısa devreye neden olacaktır. Bu dentridlerin oluşumunu engellemek için iyonik iletkenler, lityum fosfat oksinitrit (LIPON), lityum nitrit, lityum süperiyonik iletkenler (LISICON) ve farklı elektrolitler kullanılmıştır [89].

1.6.2.2. Karbon Bazlı Anotlar

Ticari şarjedilebilir lityum iyon pillerde, yumuşak karbon (doğal grafit gibi) ve sert karbon (polimerlerden pürolitik karbon), düşük ve dengeli seviyedeki şarj/deşarj potansiyeli ve yüksek döngü ömürleri nedeni ile tercih edilmektedir. Karbon bazlı anotların olumsuz yanları ise, düşük kapasiteye sahip olmaları (372 mAh/g), yüksek şarj/deşarj oranlarında kötü performans göstermeleridir (lityumun grafit üzerinde toplanmaya başlaması) [90,91]. Bazı araştırmacılar grafitte yeni materyaller ekleyerek bu olumsuzlukları minimuma indirip, performansını geliştirme çalışmaları yapmaktadırlar.

Grafen, iki boyutlu tek katmanlı karbon atomlarından oluşmaktadır. Lityum iyon pillerde anot olarak kullanıldığında, bu katmanlı yapının her iki kısmına lityum iyonlarının yerleşmesi ile grafeni Li_2C_6 formuna dönüştürüp, kapasitenin 744 mAh/g değerine yükselmesini sağlayabilmektedir [92,93]. Yapılan bir başka çalışmada ise grafen katmanlarına mikrodalga ışınlama yolu ile Fe_3O_4 sentezlendiğinde çok yüksek döngülere çıkılabildiği ve kapasitesinin çok büyük oranda arttığı gözlenmiştir [94].

1.6.2.3. Kalay Bazlı Anotlar

Lityum bazı metaller ile belirli şartlar altında alaşım haline getirilerek, lityum iyonlarının yerleşme/ayrılma reaksiyonları için uygun yapıya dönüştürülebilir. 1970 yılından beri metal ve alaşımlar piller için anot malzemesi olarak kullanılmaktadır. Ticari anlamda da 1980'lerden itibaren düşük sıcaklık eritme alaşımları (Bi, Pb, Sn ve Cd alaşımları) anot olarak kullanılmıştır [95,96].

$\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ 990 mAh/g ile yüksek bir kapasiteye sahiptir. Buna rağmen, alaşımın hacmi ve pil hücreesindeki kimyasal reaksiyon boyunca değişmesi alaşımın deforme olmasına neden olmaktadır [97,98].

Kalay bazlı amorf oksitler, SnM_xO_y ($\text{M} = \text{B}, \text{P}$ ya da Al ve $x \geq 1$), 2200 Ah/L'den yüksek hacimsel spesifik kapasiteye sahiptirler. Bu bileşiklerde, Kalay (Sn) lityum iyonlarının yapıya yerleşmesi için elektrokimyasal aktif merkez olup, diğer metal gurupları lityum iyonları için elektrokimyasal inaktif merkezler oluşturur ve böylelikle lityum iyonlarının yapıdan ayrılmasına yardımcı olur [99,100]. Bu tip materyaller ticarileştirilememiştir, çünkü yüksek döngü sayılarına ulaşamamakta ve ilk döngüdeki kapasite kayıpları geri döndürülememektedir.

Kalay-geçiş metali-karbon (Sn-TM-C , $\text{TM} = \text{Geçiş metali}$) alaşımı, anot materyalinde karbon yerine kullanılabilmektedir [101]. 2005 yılında Sony şirketi lityum iyon pillerde “kalay bazlı amorf anot” adıyla duyurduğu anodu kullanmaya başlamıştır [102]. Geçiş metali olarak en uygun element Co olarak belirlenmiş, bunun nedeni ise CoSn yapısının nano yapıda olup, fiziksel öğütme ya da yüksek enerjili püskürtme (sputtering) sırasında, karbonun oluşturduğu matriks formuna kolayca yerleşebilmesidir [103-105]. $\text{Sn}_{30}\text{Co}_{30}\text{C}_{40}$ formunda üretilen alaşımın en az 100 döngüde çalıştığı ve 425 mAh/g kapasite ürettiği rapor edilmiş,

$\text{Sn}_{30}\text{Co}_{15}\text{TM}_{15}\text{C}_{40}$ alaşımları da 100 döngüden fazla kullanılabilmiş ve TM= Ni için 270 mAh/g, TM= Ti için 500 mAh/g kapasiteleri gözlenmiştir [106].

1.6.2.4. Geçiş Metalli Oksitler

Geçiş metalli oksitlerinin (MO) anot materyali olarak önerilmesinin nedeni yüksek kapasiteleri ve düşük potansiyelleridir [107,108]. MO ile Li arasındaki reaksiyon mekanizması, Li iyonlarının anot yapısına yerleşme/ayrılma mekanizması ya da Li ile alaşımlar arasındaki mekanizmasından farklıdır [109]. Li_2O yapısının oluşması ve tekrar bozulması, geçiş metalinin indirgenmesi ve yükseltgenmesi ile aynı anda gerçekleşir. Bu geçiş metallerinin kapasitesi 700 mAh/g dan daha büyük, kapasiteyi koruma süresi de oldukça yüksektir. Bu sistemler ileride yapılacak çalışmalar için oldukça umut vaat edicidir.

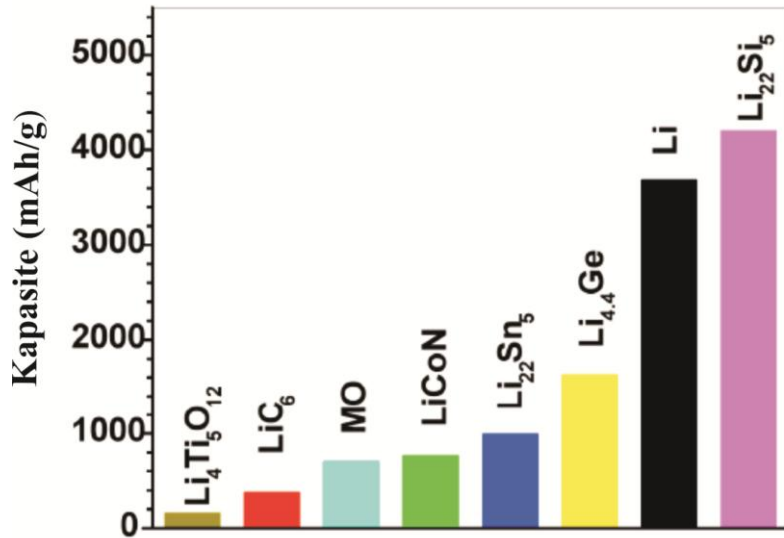
Ti bazlı oksitler grafitin kapasitesinin yarısından daha az kapasiteye ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ için 175 mAh/g) sahiptir. Buna rağmen, bu materyallerin grafitte karşı bazı avantajları bulunmaktadır. Bunlar, çok yüksek derecede dengeli çalışma, hızlı şarj oranı ve geniş çalışma sıcaklığı (-50 °C ile 75 °C arası) olarak belirtilebilir. Bu avantajların birleşimi sonucunda, ultra yüksek dayanıklılık (20 yıl civarında) ve döngü ömrü (9000 döngü) elde edilebilmektedir. Ek olarak bu pillerin yüksek sıcaklıkta patlama riski veya çalışmasının bozulması gibi bir durum da gözlenmemiştir [110,111].

1.6.2.5. Silikon

Anot malzemesi olarak yer değiştirilmesi önerilen tüm malzemeler arasında silikon oldukça dikkat çekicidir. Bunun nedeni silikonun oldukça yüksek teorik spesifik kapasiteye ($\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ için 4200 mAh/kg) sahip olmasıdır [112,113]. Dahası, silikon dünyada en çok bulunan ikinci elementtir ve eski teknoloji altyapılarda bile oluşturulabilmektedir ve ticari uygulamalarda oldukça ilgi çekici bir malzemedir. Fakat bu malzemenin en büyük dezavantajı, pil çalışmalarında kullanıldığında, lityumun yapıya yerleşme/ayrılma reaksiyonları sırasında, doğasında olan % 410 civarında, çok yüksek hacim genişlemesidir. Bu durum pilin dağılmasına sebep olur ve aktif materyal ile akım iletkeninin bağlantısını bozarak elektriksel bağlantıyı engeller [114-116]. Son zamanlara silikon nano teller üretilerek hacim genişlemesi sorunlarının önüne geçilmiş ve pilin çalışması sırasındaki kapasite kaybı

engellenmiştir [117-121]. Ek olarak, nano teller akım iletkenleri ile kimyasal olarak direkt bağlanabilmekte ve bu sayede elektron iletimini daha da kolay hale getirmiştir ve spesifik kapasite değeri olarak 2800 mAh/g gözlemlenmiştir [106]. Yushin ve arkadaşları nano boyutta küresel kanallar oluşturarak bu kanalları anot boyunca aşağıdan yukarıya doğru birleştirmeyi başarmış, böylece lityum iyonlarının akım iletkenine hızlı bir şekilde iletilmesini sağlamışlardır. Bu sayede C-Si nano kompozit kapasitesi 1950 mAh/g olarak ölçülmüştür. Bu değer grafitin kapasitesinin beş katından fazladır [122].

Üretilen farklı anot materyallerinin kapasiteleri Şekil 1.15.'de görülmektedir. Farklı anot malzemeleri üretilmesine ve kapasiteleri yüksek olmasına rağmen, anot üretiminde grafit hala en yaygın kullanılan anot materyalidir. İleride yapılacak bir anot geliştirme çalışmasına bakıldığında ise, Silikon ve yüksek kapasiteye sahip Lityum, anot materyali olarak geliştirilebilecek en uygun materyaller olarak görülmektedir.



Şekil 1.15. Bazı anot materyallerinin kapasite değerleri [80].

1.6.3. Elektrolit Materyalleri

Elektrolit pil çalışmalarında katot ve anotla birlikte en önemli bileşenlerden biridir. Şarjedilebilir piller için genellikle bir tuz ve bu tuzu çözecek çözücüler kullanılarak hazırlanmış elektrolitler önerilir. Örneğin LiPF_6 , karbonat çözücülerde hızlı çözünen, düşük maliyetli ve iyi bir iletkenidir [123, 124]. Elektrolit seçimi pil için kritik bir öneme sahiptir. Bunun nedeni seçilen elektrolitin kullanılacak anot ve katot türüne uygun olması gerekir. Örneğin, grafit anot 1.2 V potansiyel üreterek çalışır ve bu değerinde çoğu elektrolit termodinamik olarak indirgenme reaksiyonuna uğrar. Elektrolitin sahip olması gereken bazı özellikler şunlardır:

1. Hücre direncini düşürmek ve pilin kullanıldığı cihazın ısınmasına karşı dayanıklı olabilmesi için iyonik iletkenliğinin yüksek, viskozitesinin düşük olması gerekir.
2. Yüksek sevide tepkime kapasitesine sahip olan anot materyallerinin (metalik aktif malzeme (Li) veya grafit gibi) yüzeyinde bozulmaları engelleyebilmek için yüksek kimyasal dengeye sahip olmalıdır.
3. Anot ve katot arasındaki yüksek potansiyel farklarına (bu değer Lityum-iyon pillerde 4 V'tan büyük olabilmektedir) dayanabilecek elektrokimyasal dengeye sahip olmalıdır.
4. Katılaşmasını önlemek ve oda sıcaklığından düşük seviyelerdeki sıcaklıklarda iyi bir iletkenlik sağlaması için erime noktası (T_e) düşük olmalı (özellikle elektrikli araçlar için $T_e \ll -20^\circ\text{C}$ olmalı).
5. Güvenliği sağlaması ve hücre içerisinde patlamalarla sonuçlanabilecek yüksek basınçlı ortamın oluşmaması için yüksek buharlaşma sıcaklığına (T_b) sahip olmalı (elektrikli araçlar için $T_b > 180^\circ\text{C}$ olmalıdır).
6. Pillerin kullanımını kolaylaştırmak, geri dönüşümünü sağlayabilmek için çevresel olarak kabul edilebilir olması için toksik madde içermemelidir.
7. Güç kaynaklarında kullanılan sıvı elektrolitlerle rekabet edebilmesi için, kolay elde edilebilir ve düşük fiyata sahip olması gereklidir.

Tablo 1.4. Yeniden doldurulabilir iyonik pillerde kullanılan organik çözücülerin bazı fiziksel özellikleri [125].

Çözücü	Erime sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	Kaynama sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	Dielektrik Sabiti (25°C 'de)	Viskozite Sabiti (cP) (25°C 'de)
Dimetil karbonat (DMC)	0.5	90	3.12	0.585
Dietil karbonat (DEC)	-43.0	126.8	3.82	0.750
Propilen karbonat (PC)	-48.8	241.7	64.92	2.530
Etilen karbonat (EC)	36.4	248.0	89	1.860

Bu özelliklere uygun bir elektrolit oluşturabilmek için, Li-iyon pillerde LiPF_6 gibi bir inorganik tuz, çeşitli çözücülerle birleştirilerek elektrolit oluşturulmaya çalışılır. LiPF_6 inorganik tuzlarını çözebilecek uygun çözücüler, dimetil karbonat (DMC) ve dietil karbonat (DEC) gibi zincirli esterler olabilir, Tablo 1.4.. Bu esterlerin dielektrik sabitleri oldukça düşük olmasına rağmen iyonların hareketini kısıtlamazlar. Bunlarla birlikte propilen karbonat (PC) ve etilen karbonat (EC) karbonik asit esterlerde çözücü olarak kullanılabilirler. Bu esterlerin dielektrik sabitleri yüksek olmasına rağmen viskozitelerinin yüksek olması iyon hareketini kolaylaştırmaktadır [126,127]. Tablo 1.5.'de ise Lityum-iyon pillerde elektrolit için kullanılan tuz ile bu tuzu çözmek için kullanılan çözücülerin özellikleri verilmiştir. Tüm bu özellikler incelendiğinde en uygun elektrolit olarak LiPF_6 , çözücü olarak ise EC/DMC kullanılmaktadır.

Tablo 1.5. Li-iyon pil elektroliti yapımında kullanılan bazı tuzlar ve buzlari çözmek için kullanılan inorganik çözücülerin özellikleri [128,129].

Tuz	Çözücü	İyonik İletkenlik (S cm ⁻¹)	Özellikler
LiClO ₄	PC	5.6	- Tatmin edici düzeyde çözücülük ve yüksek iletkenliğe sahiptir. - Yüksek anodik denge ve düşük iç dirence sahiptir. - Ortam nemine ve suya karşı düşük tepki verir.
	EC/DMC	8.4	
LiAsF ₆	PC	5.7	Pil hücresi çalışır durumdayken anot ve katot ile dengededir.
	EC/DMC	11.1	Toksiktir.
LiBF ₄	PC	3.4	- LiAsF₆ tan daha az toksik ve LiClO₄ ten daha güvenlidir. - Düşük ve yüksek sıcaklıkta dengeli çalışır. - Orta seviyede iyonik iletkenliğe sahiptir.
	EC/DMC	4.9	
LiPF ₆	PC	5.8	- Ortamdaki nem ve çözücülere karşı hassastır. - Yüksek sıcaklıkta termal dengesizliğe sahiptir. - Saflaştırılması ve hazırlanması zordur. - Ticari pil hücrelerinde çözücü birleşimleri en uyumlu özelliklere sahiptir.
	EC/DMC	10.7	

1.6.4. Ayırıcılar

Ayırıcılar piller için çok büyük bir öneme sahiptir. Pil içerisindeki görevi ise katot ve anot arasında elektron akışını engelleyerek pilde kısa devre olmasını engellemek ve lityum iyonlarının katot ve anot arasında geçişini sağlamaktır [130]. Ayırıcıların mekanik olarak dayanıklı ve elektrolit ile istenmeyen tepkimelere girmeyecek kadar

kararlı olması gerekmektedir. Ayırıcılar organik ve inorganik olarak ikiye ayrılabilir. Lityum iyon pillerde organik ayırıcı olarak, polietilen (PE) ve polipropilen (PP) kullanılmaktadır [131,132]. PE ve PP ayırıcıları lityum iyon pillerde uzun döngülerde pilin bozulmadan çalışmasını sağlar ve kullanımları sırasında kimyasal ve fiziksel olarak bozulmaya uğramazlar. PP ayırıcılar pil hücresinin iç direncini PE ayırıcılara göre daha az arttırmazlar. Fakat PP ayırıcılar Li-iyon pillerde bazı dezavantajlara sahiptir. Bunlar kısa devreyi engelleyecek yeterli genişliğe sahip olamayabilir ve bu da termal dengesizliklere ve pilin çalışmasına engel olabilmektedir. Bu sebeple PE ayırıcılar Lityum iyon pillerde daha çok kullanılan organik ayırıcılardır [133]. Lityum iyon pillerde inorganik ayırıcı olarak mikron seviyesinden küçük parçacıklara sahip, polimer bağlayıcı eklenmiş MgO, SiO gibi bileşikler kullanılabilir. Bu tip ayırıcılar düzlemsel dengeli ve yüksek sıcaklığa dayanabilecek yapıya sahiptirler [134] ve genellikle pillerin geniş hacimde kullanıldığı elektrikli araçlarda tercih edilir. Son dönemlerde bu ayırıcılar, çeşitli kaplamalar sayesinde daha küçük boyutlara indirilerek, daha küçük boyutlu lityum iyon pillerde de kullanılmaya çalışılmaktadır [135,136].

2. MATERYAL ve YÖNTEM

Yapılan tez çalışmasında yeniden doldurulabilir iyonik pillerde katot malzemesi olarak kullanılan LiCoO_2 sisteminde kobalt (Co) elementi yerine, molar olarak 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.75 ve 1 oranlarında Bor (B) elementi katkılanmıştır . B katkılı üretilen LiCoO_2 'nin yapısal, elektriksel ve manyetik özellikleri incelenmiştir. Ayrıca, B katkılanmış LiCoO_2 malzemelerinin pil performansları üzerindeki etkisi de incelenmiştir. Üretilen malzemelerin X-ışını kırınımı analizi (XRD), taramalı elektron mikroskopu analizi (SEM), manyetizma analizi (M-T ve M-H), elektriksel direnç analizi (R-T), infrared ve RAMAN spektroskopisi ölçümleri, pil haline getirildikten sonra ise pilin dolma-boşalma ve kapasite ölçüm analizleri yapılarak Bor elementinin pil performansına etkisi araştırılmıştır.

2.1. $\text{LiCo}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_2$ (x=0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.75, 1) Örneklerinin Hazırlanması

Katıhal reaksiyon yöntemi ile LiCoO_2 , $\text{LiCo}_{0.875}\text{B}_{0.125}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.75}\text{B}_{0.25}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.625}\text{B}_{0.375}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.25}\text{B}_{0.75}\text{O}_2$, LiBO_2 stokiometrisine sahip örnekleri hazırlamak için, %99,99 saflıktaki Li_2O , Co_3O_4 ve B_2O_3 kimyasal bileşikleri uygun oranlarda tartıldıktan sonra bir agat havanda, 1-1,5 saat süre ile glove-box içerisinde, argon atmosferinde, homojen bir karışım elde edilinceye kadar karıştırılmıştır. Bunun sonucunda elde edilen toz karışım, 1 cm çapında pelet elde edebilmek için 4 ton basınç altında sıkıştırılmıştır. Elde edilen pelet, yüksek sıcaklık fırınında, oksijen (O_2) ortamında, 750°C sıcaklıkta 16 saatlik ısıtma işlemi tabi tutulmuştur. Bu ısıtma işlemi sonrasında peletler tekrar glove-box içerisinde, argon atmosferinde bir agat havan içerisinde 1 saatlik bir öğütme sonrasında, tekrar 4 ton basınç altında 1 cm çapında pelet haline getirilmiştir. Elde edilen bu peletler tekrar yüksek sıcaklık fırınında, 750°C sıcaklıkta O_2 atmosferinde 16 saatlik ısıtma işlemi tabi tutularak malzemenin üretim aşaması tamamlanmıştır. Üretimlerin glove-box içerisinde yapılmasının nedeni, Li malzemesinin neme karşı aşırı duyarlı olması ve havadaki nemden etkilenmemesini sağlamaktır. Malzemelerin üretiminde seçilen sıcaklık ve zaman parametreleri hem literatürde yapılan çalışmalar incelenerek hemde farklı denemeler yapılarak optimum değerlere ulaşılmıştır ve tez kapsamında sadece optimum değerlerde elde edilen veriler kullanılmıştır.

2.2. LiCo_{1-x}B_xO₂ (x=0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.75, 1) Örneklerinin Analizleri

2.2.1 X-Işını Kırınımı (XRD) Analizleri

Üretilen malzemelerin kristal yapı analizleri X-ışını kırınımı (XRD) ile gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemin temeli Bragg yasasında belirtilen yansıma kurallarına dayanmaktadır. Materyallerin ölçümleri yapılırken, daha güvenli sonuç alınabilmesi için, materyaller toz haline getirilerek ölçümler alınmıştır. Hazırlanan numunelerin X-ışını analizleri, İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Merkezi'nde (İBTAM) bulunan Rigaku RadB-DMAX II bilgisayar kontrollü x-ışını difraktometresi ile CuK α ($\lambda=1.5405$ Å) radyasyonu kullanılarak yapılmıştır. Ölçümler $2\theta=3-80^\circ$ aralığında $3^\circ/\text{dk}$ sabit tarama hızında alınmıştır. Örneklerin kristal parametreleri MDI Jade 6.0 Crystal Refinement programı ve referans PDF kartları (pattern diffraction file) ile karşılaştırılarak belirlenmiştir.

2.2.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Elektron mikroskobu yüksek voltaj altında hızlandırılmış elektron demetinin numune yüzeyinden yansıması sonucu görüntü elde edilmesi prensibine dayanır. Yüksek enerjili demet elektronlarının numunedeki atomların dış yörünge elektronları ile elastik olmayan girişimi sonucunda, düşük enerjili Auger elektronları oluşur. Yine yörünge elektronları ile olan etkileşim sonucunda yörüngelerinden kopan veya enerjisi azalan elektronlar numune yüzeyine doğru hareket ederek yüzeyde toplanırlar. Bu elektronlar ikincil elektron (Secondary electrons (SE)) olarak tanımlanırlar. Numune yüzeyine odaklanan elektron demeti, numune atomları ile elastik girişimlerde de bulunabilir. Bu şekilde oluşan elektronlar geri saçılmış (Back scattering electrons(BSE)) elektronlar olarak isimlendirilir ve geri saçılan elektron miktarı, numunenin atom numarasıyla orantılıdır. Söz konusu bu saçılmalar bir BSE veya SE dedektör yardımıyla toplanarak örnek yüzey görüntüsü elde edilmiş olur.

Üretilen örnekler İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi'nde (İBTAM) bulunan LEO marka, EVO 40 XVP model, 30 kV hızlandırma voltajında SE (Secondary Electron) ve XVP modunda 4.5 nm ayırma gücü, 0.2-30 kV hızlandırma voltaj aralığı ve 7 ila 1.000.000 defa büyütme kapasitesine sahip elektron mikroskopuyla gerçekleştirilmiştir.

2.2.3 Manyetik Ölçümler (M-T ve M-H)

Üretilen malzemelerin manyetizasyon-manyetik alan (M-H) ve manyetizasyon-sıcaklık (M-T) ölçümleri, İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi'nde (İBTAM) bulunan QUANTUM DESIGN PPMS cihazının VSM ataçmanı ile gerçekleştirilmiştir. Her iki ölçüm için üretilen materyallerin ağırlıkları hassas terazide belirlenmiş ve materyallerin en, boy ve kalınlık değerleri ölçülmüş, χ_0 -T ölçümleri emu/molOe-K cinsinden çizilmiştir. M-H ölçümleri -9 ile 9 Tesla manyetik alan aralığında ve 5-20-100-300 K sabit sıcaklık değerlerinde alınmıştır. M-T ölçümleri ise 5-300 K sıcaklık aralığında 5000 Oe manyetik alan altında alınmıştır.

2.2.4. Elektriksel Direnç-Sıcaklık (ρ -T) Ölçümleri

Elektriksel ölçümler için, üretilen materyallerin sıcaklığa karşı direncindeki değişiklik (ρ -T) incelenmiştir. Numune üzerinde alınan kontaklar dört kontak yöntemi ile alınmış ve gümüş boya kullanılmıştır. Ölçümdeki hata payını en aza indirmek için kontaklar olabildiğince birbirine yakın ve aynı hizada alınmasına özen gösterilmiştir. Üretilen materyallerin ρ -T ölçümleri İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi'nde bulunan, bilgisayar kontrollü, kapalı devre helyum soğutmalı, AC Bridge sistemi adapte edilmiş Leybold LT 10 cryostat sistemi kullanılarak 25-300 K aralığında yapılmıştır.

2.2.5 RAMAN Spektroskopisi Ölçümleri

RAMAN Spektroskopisi ölçümünün çalışma ilkesi, bir numenin görünür bölge veya yakın infrared monokromatik ışıktan oluşan güçlü bir lazer kaynağıyla ışınlanmasıyla saçılan ışının belirli bir açıdan ölçülmesi ilkesine dayanır. Moleküllerin şiddetli bir monokromatik ışın demeti ile etkileşmesi sırasında ışık absorpsiyonu gerçekleşmiyor ise ışık saçılması meydana gelir. Bu saçılmalar sırasında elastik olmayan saçılmalar RAMAN saçılması olarak adlandırılır. RAMAN saçılması sırasında saçılan ışığın enerjisinde molekül ile etkileşen ışığinkine göre oluşan fazlalık veya azlık ışıkla etkileşen molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki fark kadardır. Bu nedenle RAMAN saçılmasının spektroskopik incelenmesi ile de moleküllerin titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi edinilebilir.

Üretilmiş tüm örneklerin RAMAN spektroskopisi ölçümleri numuneler toz haline getirilerek alınmıştır. Örneklerin RAMAN spektroskopisi analizleri, Anadolu Üniversitesi, Fen Fakültesi Fizik Bölümü'nde, Bruker marka, Senterra Dispersive Raman Microscope model RAMAN cihazında, $4000-50\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde alınmıştır.

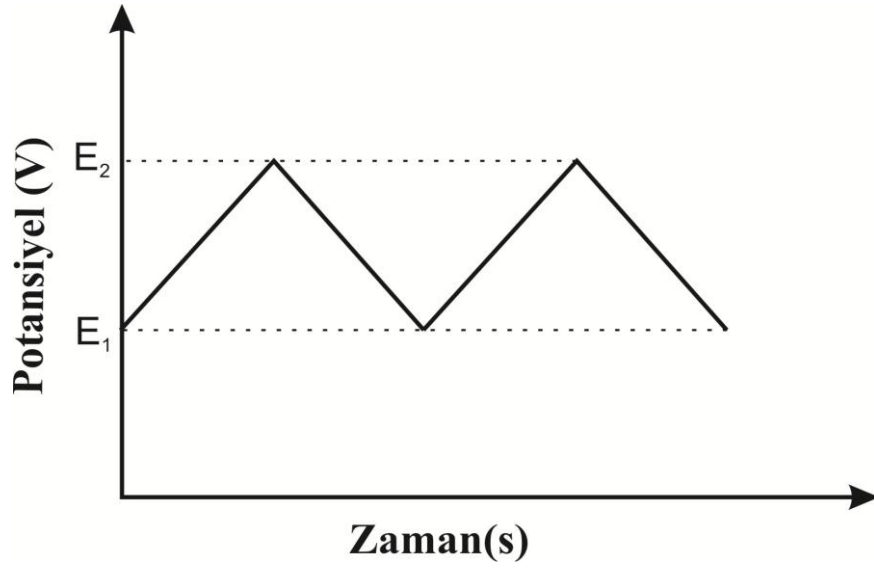
2.2.6 FTIR Spektroskopisi Ölçümleri

Bu yöntem, kızıl ötesi (IR) radyasyonun absorpsiyonu ile kimyasal bağların titreşiminin ölçülmesi prensibine dayanmaktadır. Kızıl ötesi radyasyonu kimyasal bağların gerilme, büzülme ve bükülme gibi farklı titreşim hareketleri ile absorbe edilir. Kızıl ötesi bölgesinde kimyasal bağların titreşimlerindeki değişim ve absorpsiyon özellikleri spektral piklerin oluşmasını sağlar. Her fonksiyonel grup kendine özgü titreşim sıklığına sahiptir ve her kızıl ötesi ışık dizisi (spectrum) özgüldür. Bu sebeple çalışılan malzemelerdeki kızıl ötesi ışık dizisi parmak izi olarak kabul edilir.

Üretilen örneklerin FTIR ölçümleri alınırken, toz halindeki örnekler potasyum bromür (KBr) ile karıştırılmış, karışımda örnek miktarının %3'ü geçmemesine dikkat edilmiş ve karışım iyice öğütüldükten sonra 1 cm çapında peletler hazırlanarak ölçümler alınmıştır. Ölçümler İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi Kimya Laboratuvarı bölümünde, Perkin Elmer marka Spectrum One model FTIR cihazı ile $200-2000\text{ cm}^{-1}$ ölçüm aralığında yapılmıştır.

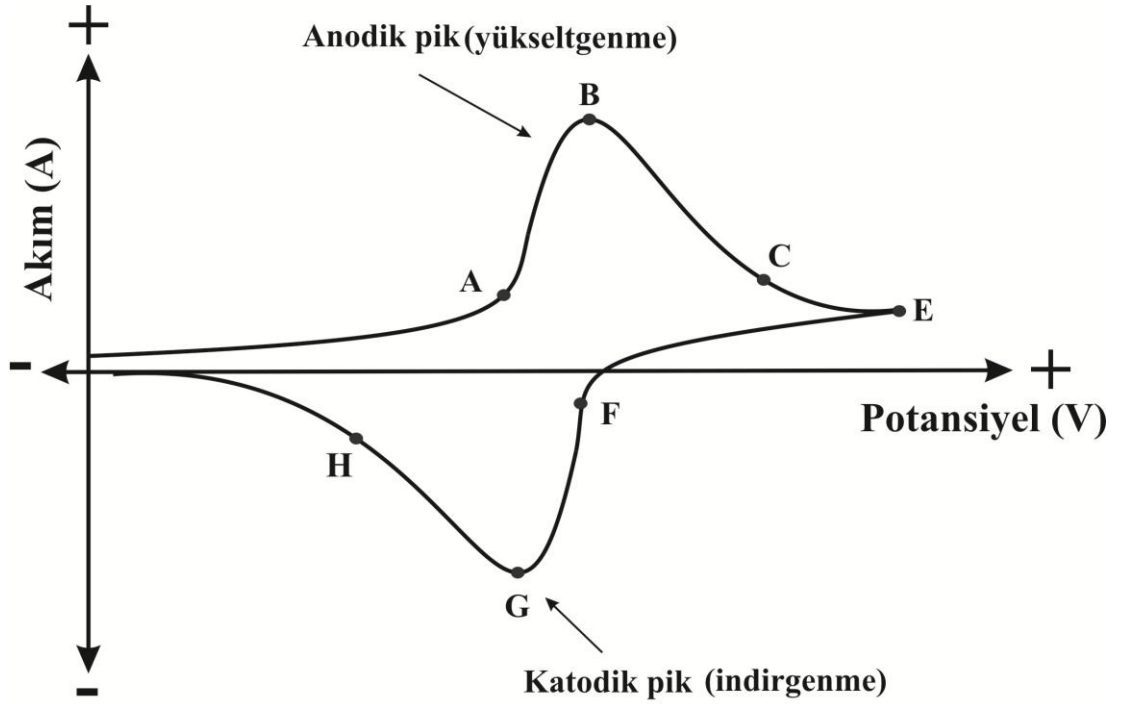
2.2.7 Döngüsel Voltametri (CV) Analizleri

Dönüşümlü Voltametri tekniği elektrokimyasal teknikler içerisinde en yaygın kullanılan tekniklerden biridir. Bu teknik kullanılırken uygulanan potansiyel zamanla doğrusal olarak değiştirilir (Şekil 2.1.) ve buna “tarama hızı” adı verilir. Uygulanan potansiyel belirlenen bir başlangıç değerinden belirlenen bir bitiş değerine kadar uygulanır. Eğer bu tarama tamamlandığında geri yönde aynı tarama yapılırsa “döngüsel voltametri” adını alır. Bu tarama işlemi sırasında bir çalışma elektrodu seçilir. Bu çalışma elektrodunun uygulanan tarama voltajına verdiği tepki ölçülür. Bu tepki şu şekilde gözlemlenir; potansiyel taraması sırasında elektrodun yükseltgenme ya da indirgenme değerine ulaşıldığında akımda pozitif ya da negatif yönde bir artış gözlenir (Şekil 2.2.). Eğer potansiyel taraması pozitif yönde arttırılırsa, ölçüm



Şekil 2.1. Doğrusal taramalı ve dönüşümlü voltametri tekniklerinde potansiyel taramasının zamanla değişimi.

sırasında bir akım piki gözlenir ve bu pik yükseltgenme piki olarak adlandırılır. Eğer potansiyel taraması negatif yönde arttırılırsa tekrar bir akım piki gözlenir ve bu pik indirgenme piki olarak adlandırılır. Çalışma sırasında bu iki pikin de gözlemlenmesi çalışma elektrodunda tersinir tepkimelerin gerçekleştiği anlamına gelir.



Şekil 2.2. Tersinir bir elektrot reaksiyonunun dönüşümlü voltametrisi.

Potansiyel taraması her iki yönde de başlatılabilir, ancak dikkat edilmesi gereken durum başlangıç potansiyelinin indirgenme ya da yükseltgenme değerlerinde olmamasıdır. Pozitif yönde başlatılan bir voltametri de, potansiyel değeri indirgenme değerine ulaştığında elektrotta üstel olarak artan bir akım gözlenir (A noktası). Bu akıma voltagramın kinetik bölgesi adı verilir. İndirgenme nedeni ile net akımın olduğu noktada indirgenmeye uğrayan iyonların gradyenti de en üst seviyeye ulaşmış olur. Elektrodun indirgenme ile doyuma ulaşması ile birlikte akım artışı da yavaşlamaya ve en sonunda durmaya başlar (B noktası). Taramanın devam ettiği kısımda indirgenmeye uğrayan iyon kalmadığı için akım değeri azalmaya başlar (C noktası). Potansiyel taramasının bitişi ile birlikte (E noktası) tüm işleyiş tersinden tekrarlanır. Potansiyel taraması negatif yönde başlar (E noktası) ve yükseltgenme potansiyeline ulaşıldığında akımda negatif yönde artış gözlenir (F noktası). Yükseltgenme tamamlandığında akım artışı durur (G noktası) ve tarama devam ettikçe azalmaya başlar (H noktası). Reaksiyonun tersinir olması durumunda, bu işlem tekrarlanması ile birlikte aynı piklerin gözlenmesi beklenir.

Voltametri ölçümleri Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (TUAM) Malzeme Mühendisliği Labratuarı bünyesinde, MTI-BTS8-STAT-LD marka cihaz ile, 2,5-4,2 V potansiyel aralığında ve 0,02 mV/s tarama hızında yapılmıştır.

2.2.8 Çevrim Performansı Analizleri

Üretilen tüm jeton tipindeki piller (CR2032), argon gazı atmosferine sahip glove box içerisinde üretilmiştir. Pillerin şarj-deşarj döngüleri, Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (TUAM) Malzeme Mühendisliği Labratuarı bünyesinde, MTI-BST8 marka pil analiz cihazı ile test edilmiştir. Test sırasında 2,5-4,2 V voltaj aralığında, 0.1 A akım ile şarj vedeşarj uygulanmıştır. Tüm pil testleri oda sıcaklığı olan 25 °C de yapılmıştır. Test sırasında 100 döngülük ölçümler alınmış ve kapasitelerde meydana gelen değişimler incelenmiştir.

2.3. Jeton Pillerin Hazırlanması

2.3.1. $\text{LiCo}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_2$ ($x=0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.75, 1$) Örneklerinin Katot Haline Getirilmesi

Toz halinde üretilen katot aktif materyali (LiCoO_2 , $\text{LiCo}_{0.875}\text{B}_{0.125}\text{O}_2$ ve $\text{LiCo}_{0.750}\text{B}_{0.250}\text{O}_2$) %80, Super P Carbon (MMM Carbon) %10, PVDF (polyvinylidene difluoride) %10 oranında birleştirilip agat havanda homojen karışım elde edilene kadar yaklaşık 20 dakika karıştırılmıştır (Şekil 2.3.).



a)

b)

Şekil 2.3. a) Elektrot yapımında kullanılan bileşenler ve tartımda kullanılan hassas terazi **b)** katot materyali, Super P Carbon (MMM Carbon) ve PVDF (polyvinylidene difluoride) karışımı.

Daha sonra Şekil 2.4.'deki gibi bu karışıma çözücü olarak NMP (1-Methyl-2-pyrrolidinone) eklenmiştir. Çözücünün işlevi hazırlanan LiCoO_2 ve B katkılanmış diğer katot malzemelerinin Süper P Carbon ve PVDF ile homojen bir karışım oluşturmasını sağlamaktır. Çözücünün miktarı önemli olmakla birlikte bu miktar karışımı çamur haline getirmek için kullanılır ve toplam karışım miktarına göre değişmektedir. Bu tez çalışmasında ortalama olarak 5 mL NMP kullanılarak katot çamurları hazırlanmıştır.



Şekil 2.4. a) Sıvı NMP'nin ölçülü enjektöre alınması **b)** çözücünün karışıma eklendikten sonra oluşturulan çamur karışım.

Katot için kullanılacak elektron taşıyıcısı olan alüminyum folyo öncelikle asetonla temizlendi ve kurutuldu (Şekil 2.5.). Daha sonra bu alüminyum folyo bir cam üzerine serilmiş ve çamur halindeki karışım folyo üzerine dökülerek folyo üzerinde ince bir tabaka olacak şekilde yayılmıştır.



Şekil 2.5. a) Çamur halindeki karışımın üzerine serileceği alüminyum folyo ve **b)** çamur karışımın folyo üzerine serilmiş hali.

Çözücünün işlevi karışım homojen hale geldikten sonra sona erdiği için karışımdan uzaklaştırılmalıdır. Çözücünün karışımdan uzaklaştırılması için folyo üzerine serilmiş çamur karışım etüv içerisinde 120°C de bir gece boyunca bekletilmiştir (Şekil 2.6.).

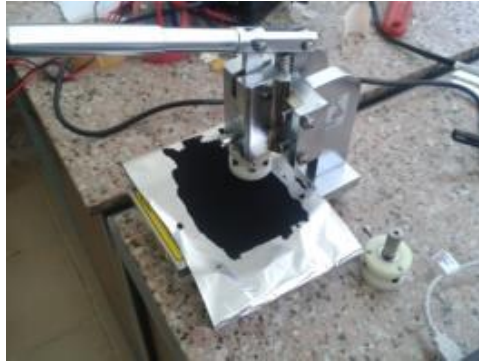


a)

b)

Şekil 2.6. a) Folyo üzerine serilen katot bileşeninin etüve yerleştirilmesi ve **b)** ısıtım işlem sonundaki görüntüsü.

Bu ısıtım işlem sonunda alüminyum folyo üzerine yapışmış olan katot malzemesi, oluşturulacak olan jeton pil boyutlarına uygun (15 mm çapında) şekilde kesilmiştir (Şekil 2.7.).



a)



b)

c)

Şekil 2.7. (a) Alüminyum folyo üzerinde kurutulmuş katot malzemesinin disk kesme makinesi ile kesilmesi ve **(b)** kesilen parçanın ön ve **(c)** arka yüzleri.

2.3.2 Pil Bileşenlerinin Biraraya Getirilmesi

Li-ion pil içerisinde oksijen olması pilin ömrüne olumsuz etki oluşturacağı için kesilen katot malzemeleri, içerisinde kalan oksijenin olabildiğince fazla dışarı atılması için, glove-box'ın transfer bölümü içerisinde, argon atmosferi oluşturulduktan sonra vakuma alınarak bir gece bekletilmiş, daha sonra glove-box içerisine alınmıştır (Şekil 2.8.).



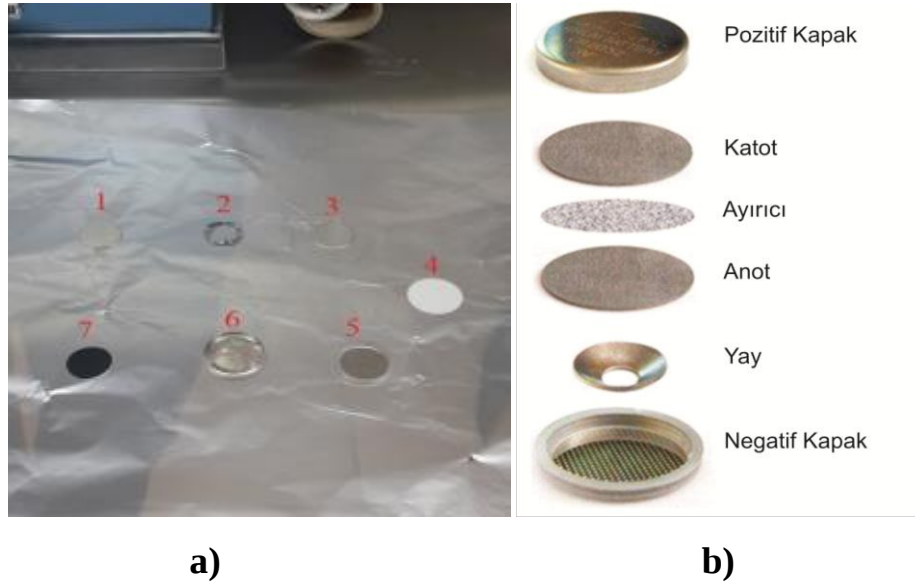
Şekil 2.8. Pil çalışması sırasında kullanılan argon atmosferine sahip glove-box sistemi.

Pil bileşenlerinin hepsi glove-box içerisine alınıp birleştirme işlemi de glove-box içerisinde yapılmıştır. Bunun sebebi, pilin içerisine giren oksijenin pil ömrünü kısaltmasının yanında ayrıca kullanılan elektrolitin oksijenden, lityum anodun da nemden olumsuz etkilenmesidir. Bu nedenle glove-box'ın nem ve oksijen seviyesi pilin birleştirilme işlemi sırasında 1 ppm den fazla olmamalıdır (Şekil 2.9.).



Şekil 2.9. Kullanılan glove-box sisteminin pil birleştirme işlemi sırasındaki oksijen ve nem seviyesi.

Pil malzemeleri glove-box içerisine alındıktan sonra Şekil 2.10.(b)' deki sıra ile birleştirme işlemi yapılır.



Şekil 2.10. a) Pil bileşenleri; 1- metal iletken, 2- yay, 3- lityum anot, 4- ayırıcı, 5- anot kapağı, 6- katot kapağı, 7- üretilen katot ve **b)** bileşenlerin pil içerisine diziliş sırası.

Pil birleştirilirken kullanılan jeton pil CR2032 jeton pildir. Pil içerisine yerleştirilen metal iletken paslanmaz çeliktir ve anot ile anot kapağı arasında elektron iletimine yardımcı olur. Anot kapağı ile metal iletken arasına konulan yayın görevi, pil içerisindeki malzemeleri birbirine yakın tutmak için sıkıştırmaktır ve bu parça da metal iletken gibi paslanmaz çelikten yapılmıştır. Kullanılan ayırıcı ise bir polietilen membrandır.

Tüm parçalar birleştirildikten sonra pilin kapatılması için özel olarak üretilmiş hidrolik pres sistemi kullanılmış ve bu sistemde 800~1000 psi basınç uygulanarak pil haline getirilmiştir (Şekil 2.11.).



a)



b)

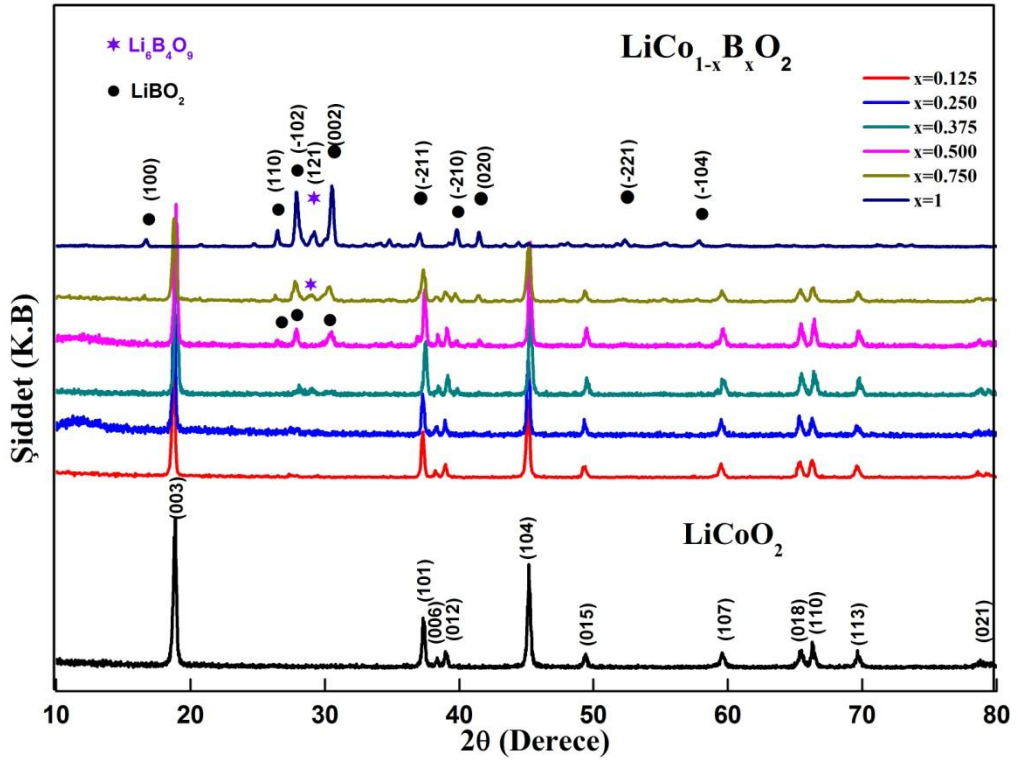
Şekil 2.11. a) Jeton pilin hidrolik sistemde birleştirilmesi ve b) birleştirilen örnek piller.

Üretilen piller, ölçüm yapılmadan önce, bir gece boyunca glove-box içerisinde bekletilmiştir. Bunun sebebi pil içerisine eklenen elektrolit sıvısının pil içerisine yayılmasını sağlamaktır. Aksi takdirde elektrolit pil içerisine tam olarak yayılamadığı için pil içerisinde iyonik iletkenliği tam olarak sağlanamaz ve bu da pilden istenilen performansı elde edilmesini engelleyebilmektedir.

3. ARAŞTIRMA BULGULARI

3.1 X-Işınları (XRD) Analizi Sonuçları

Üretilen örneklerin XRD analizleri Şekil 3.1.'de verilmektedir. Elde edilen saf malzemenin XRD kırınım deseni literatürde elde edilen kırınım deseni ile birebir uyum göstermektedir [39]. Ayrıca saf malzemede herhangi bir safsızlık fazı gözlemlenmemiştir. Bu durum üretilen tozların kalitesini göstermektedir. Ayrıca piklerin şiddetli olması üretilen tozlarda kristallenmenin iyi olduğunu göstermektedir. Bor katkılanması ile birlikte özellikle en şiddetli pikler olan (003) ve (104) piklerinde pik şiddetlerinde kısmen azalma gözlenmiştir. Bu durum B katkılanması ile birlikte tane boyutlarındaki artma ile ilişkilendirilebilir. $x=0.375$ katkılanmaya kadar LiCoO_2 fazında herhangi bir safsızlık fazının ortaya çıkmaması yapılan katkılama ile birlikte B elementinin yapı içerisinde çözündüğünü gösterir. Bu durumda yapı içerisinde bir stress oluşması gerekir ki ileriki bölümlerde bu sonuç tartışılacaktır. $x \geq 0.375$ için yapılan katkılamalarda yapı içerisinde LiBO_2 safsızlık fazı oluşmuş ve $x=1$ için ise yapı tamamen LiBO_2 fazına dönmüştür. Malzemeler içerisinde az da olsa $\text{Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$ fazının da oluştuğu XRD analizlerinde belirlenmiştir.



Şekil 3.1. Üretilen LiCoO_2 malzemesinin ve Bor katkılanmış olan $\text{LiCo}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_2$ ($x=0.125, 0.250, 0.375, 0.500, 0.750, 1$) malzemelerinin XRD kırınım desenleri.

Üretilen saf ve B katkılı LiCoO₂ malzemelerinin kristal yapı analizleri Rietvelt-Refinement analiz yöntemine göre Jade 6.0 programı yardımıyla hesaplanmıştır. Tablo 3.1. den de görüldüğü gibi kristal birim örgü hacmi x=0.375 katkılanmaya kadar hacmin azaldığı görülmektedir. Bu durum daha önce de bahsedildiği gibi Bor elementinin örgüde istenildiği gibi Co elementi ile yer değiştirdiğinin bir delildir. Özellikle Co-O bağ uzunluğu pil performansı açısından önemlidir ve Tablo 3.1.'den de görüldüğü gibi Co-O bağ uzunluğu da x=0.25 değerine kadar artmıştır. Bu durum pil performans ölçüm sonuçları ile birlikte değerlendirilecektir.

Tablo 3.1.' de görülen hacim küçülmesi iki farklı sebeple açıklanabilir. İlki Co yerine katkılanan B elementinin iyonik yarıçapının küçük olması (B⁺³ iyonu 41pm, Co⁺³ iyonu 68.5pm yarıçapa sahiptir), ikincisi ise Co-O bağ enerjisinin B-O bağ enerjisinden küçük olmasıdır (Co-B bağ enerjisi 384.5 kJ/mol, B-O bağ enerjisi 536 kJ/mol). Her iki durum da kristal hacminin küçülmesine neden olmaktadır [137].

Tablo 3.1. Rietvelt yöntemi ile hesaplanmış malzeme parametreleri, hacim değerleri ve Vesta programı ile hesaplanan Co-O bağ uzunlukları [155].

Materyal	a (Å)	c(Å)	c/a	V(Å ³)	Co-O bağ uzunluğu(Å)
LiCoO ₂	2.8120	14.1185	5.0208	96.680	1.92298
LiCo _{0.875} B _{0.125} O ₂	2.8132	14.1089	5.0152	96.679	1.92350
LiCo _{0.750} B _{0.250} O ₂	2.8159	14.1050	5.0090	96.558	1.92335
LiCo _{0.625} B _{0.375} O ₂	2.8127	14.0257	4.9865	96.095	1.91927
LiCo _{0.500} B _{0.500} O ₂	3.0590	14.0502	4.5930	113.860	1.91878
LiCo _{0.250} B _{0.750} O ₂	3.1518	14.3418	4.5503	123.381	1.91731

Üretilen LiCoO₂ malzemelerinin tane büyüklükleri (cristallite size) büyüklükleri Debye-Scherrer denkleminde göre hesaplanabilmektedir,

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.1)$$

Burada D , kristalit büyüklüğü, K , malzeme için şekil faktörü (genellikle 0.9 değeri kullanılmakla beraber farklı yapılar için değişebilmektedir), λ , XRD ölçümü için kullanılan X-ışını ($\text{Cu}_{K\alpha}$) dalga boyu ($\text{Cu}_{K\alpha}=0.15418$ nm), β pik açılarına denk gelen radyan cinsinden pik maksimum genişliklerinin yarısı (FWHM), θ ise oluşan piklere karşılık gelen yansıma açılarıdır.

Malzemelerin üretimi sırasında dislokasyonlar, safsızlık fazları ya da yapıda meydana gelen bozukluklar nedeniyle kristal yapısında stres oluşabilmektedir. Oluşan bu stres XRD ölçüm sonuçlarında pik genişlemesi ya da kayması olarak karşımıza çıkmaktadır. Alınan XRD ölçümleri sonucunda elde edilen pikler ve bu piklerin pik maksimum genişliklerinin yarısı (FWHM) ve yansıma açıları kullanılarak aynı zamanda yapı içerisindeki gerilme aşağıdaki ifade ile hesaplanabilir;

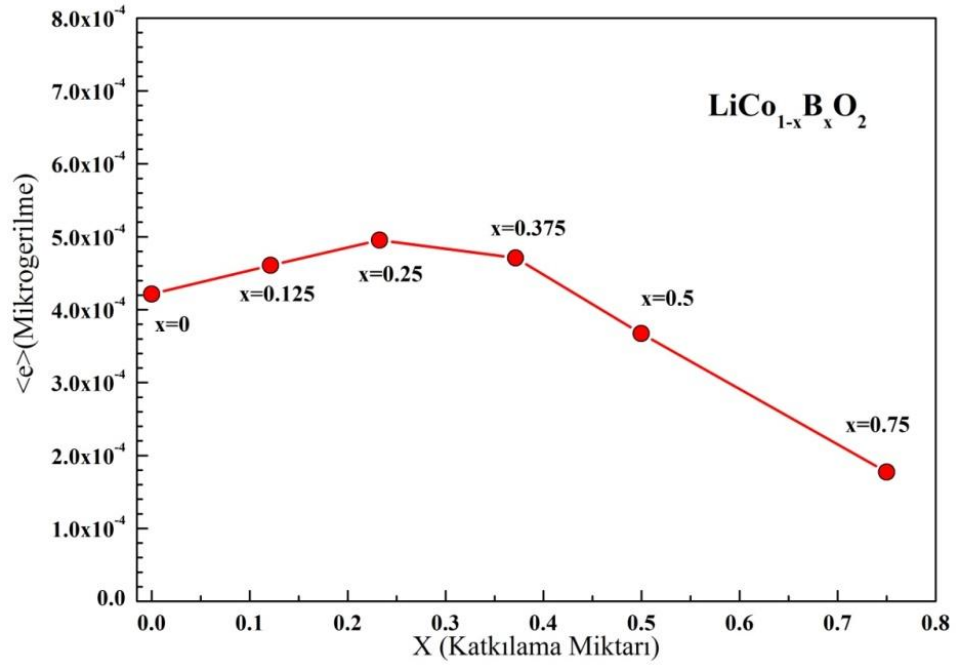
$$\beta = 4\epsilon \tan\theta \quad (3.2)$$

Bu ifadedeki ϵ ifadesi mikro gerilme olarak ifade edilmektedir.

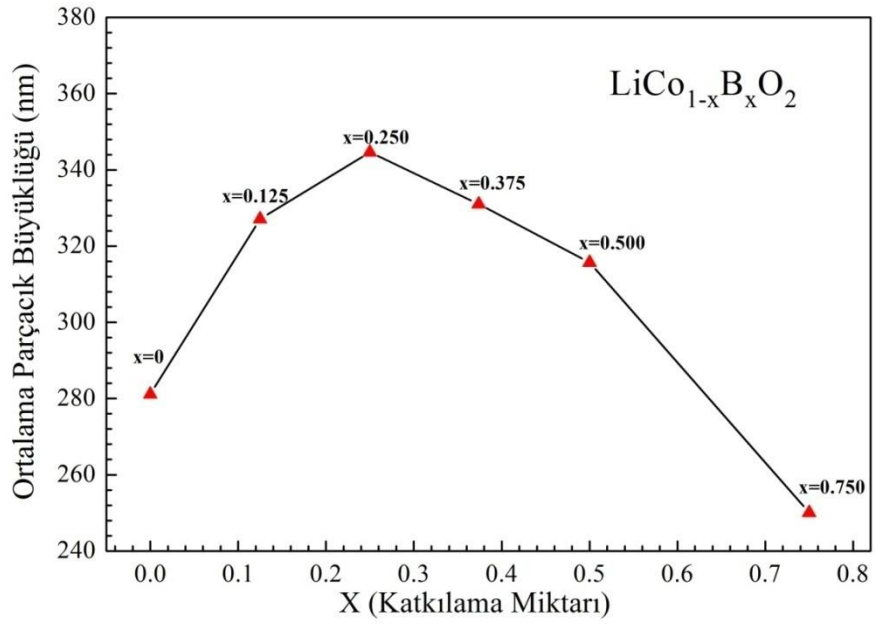
Bir malzemenin sahip olduğu kristal büyüklüğünün yapıdaki diğer kristallerle etkileşime girerek, mikro gerilmeye katkı sağlayacağı düşünüldüğünde Denklem 4.1 ve 4.2 aşağıdaki şekilde birleştirilebilir;

$$\beta \cos\theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\epsilon \sin\theta \quad (3.3)$$

Bu yöntem Williamson-Hall metodu olarak bilinmektedir ve $\beta \cos\theta$ ifadesi $4\epsilon \sin\theta$ ifadesinin bir fonksiyonu olarak grafik çizdirilirse, oluşan grafiğin eğim (slope) değeri ϵ , kalan (intercept) değeri ise $\frac{k\lambda}{D}$ ifadesinin değerini verecektir ki bu durumda D , yani ortalama parçacık büyüklüğü hesaplanabilir. Hesaplamalarda (003), (101), (104), (018), (110) düzlemlerinden yansıyan karakteristik piklerin değerleri kullanıldı. Üretilen malzemelerin hesaplanan katkılamaya bağlı mikro gerilme ve ortalama parçacık büyüklükleri değişimleri Şekil 3.2. ve Şekil 3.3.'te görülmektedir.



Şekil 3.2. Mikro gerilmenin Bor katkılama (X) değerine göre değişimi.



Şekil 3.3. Ortalama parçacık büyüklüğünün Bor katkılama (X) miktarına göre değişimi.

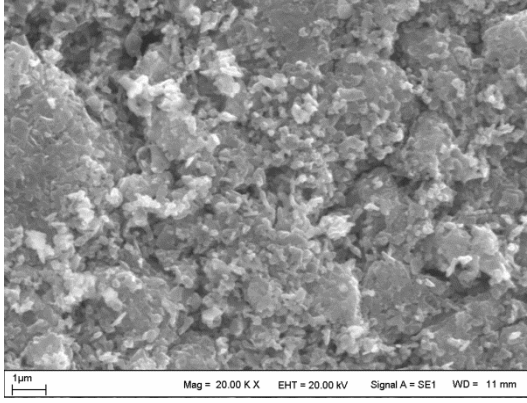
Görüldüğü gibi $x=0.250$ Bor katkılama miktarına kadar üretilen malzemelerin ortalama parçacık büyüklüklerinde artış gözlenmiştir ve $x=0.375$ 'den sonraki katkılamalarda artan bor miktarı ile birlikte, daha yüksek katkılamalarda ortalama parçacık büyüklüğü azalmaya başlamıştır.

Hesaplanan mikro gerilme değerleri incelendiğinde (Şekil 3.2.), $x=0.250$ katkılama değerine kadar mikro gerilme değeri artmış, $x=0.375$ ve daha yüksek Bor katkılamalarda mikro gerilme azalmıştır. Buna göre, $x=0.250$ Bor katkılamasına kadar hücre hacminin küçülmesi gerilme değerini arttırdığı sonucu çıkarılmıştır. Ayrıca tane büyüklüklerinin artması ve birbirleri ile olan etkileşimler ile birlikte bu büyümenin kristal yapısında mikro gerilmeyi arttırabileceği sonucuna varıldı. Ayrıca bu sonuç, XRD kırınım deseninde, $x=0.250$ Bor katkılamasına kadar yapıda değişme olmaması ve Tablo 4.1.'deki katkılama miktarlarının birim hücre hacminin değişim değerleri ile de desteklenmektedir.

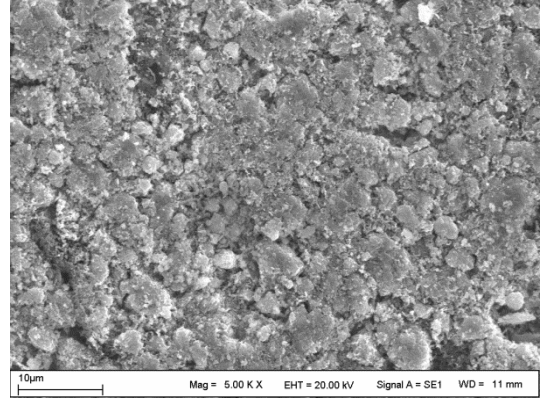
3.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi Sonuçları

Üretilen örneklerin 20 kx ve 5 kx büyütmelerdeki SEM görüntüleri Şekil 3.4.'te görülmektedir. Üretilen tüm örnekler 1 cm çapında pelet durumda iken SEM görüntüleri alınmıştır. Bununla birlikte üretilmiş olan örneklerden Şekil 4.4. (a) 20kx ve (b)5kx büyütme de görülen katkılama yapılmamış LiCoO_2 örneğinde yapının homojen bir şekilde dağıldığı, tanecik boyutunun oldukça küçük olduğu, bu boyutun SEM görüntülerinden anlaşıldığı üzere $0.5 \mu\text{m}$ den daha küçük olduğu görülmektedir. $x=0.125$ Bor katkılı örneğin yüzey formasyonu incelendiğinde saf örneğe göre daha boşluklu ve daha büyük tanelerden oluştuğu gözlenmektedir (Şekil 3.4. (b) ve (c)). Üretilen örneklerin Bor katkılama miktarı arttıkça, SEM görüntülerinden anlaşıldığı üzere yapı homojen kalmakla birlikte tanecik büyüklükleri de artmaktadır (Şekil 3.4.(d)-(k)). $x=1$ katkılı örnekte ise yüzeysel formasyon tamamen değişmiştir ve 2-5 mm çapında birbirleriyle sıkı paketlenmiş taneler oluşmuştur (Şekil 3.4. (l) ve (m)). Bu durumun pil performansını nasıl etkilediği elektrokimyasal ölçüm kısmında tartışılacaktır. Bununla birlikte tanecik büyüklüğünün artması incelenen literatür çalışmalarına göre beklenen bir sonuçtur. Aynı zamanda bu sonuç XRD analizi yapılan bir önceki kısımda hesaplanan parçacık büyüklüğü hesaplamaları ile de örtüşmektedir. Bor katkılanması ile birlikte boşluklu bir yapının oluşması özellikle elektriksel performans ölçümlerinde saçılmalara neden olacağından dolayı malzemenin elektriksel direncinde artmaya sebep olabilecektir. Aslında tanelerin (grainlerin) B katkılanması ile birlikte büyümesi LiCoO_2 sisteminde B nin grainleri birleştirici bir role sahip olması fikrini ortaya

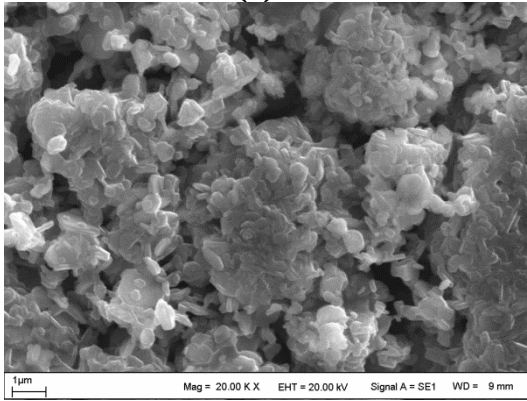
çıkarmaktadır. Küçük tanelerde tane sınırları çok olacağından serbest enerji açısından daha yüksek enerjili bir duruma karşılık geldiğinden kararlı durum için genelde taneler birbirlerine yapışarak büyümek isteyecektir. Buradaki önemli parametrelerden birisi ise tanelerin bireysel olarak yönelimleridir. Bu yönelimler ne kadar rastgele olursa tanelerin birbirleri ile birleşme olasılığı azalacaktır. Bu durumda aslında B katkılamasının tanelerin yöneliminde önemli bir role sahip olduğu ve dolayısı ile taneleri birleştirici bir rol üstlendiği sonucuna varılabilir. Ayrıca yüzey analizlerinde düşük katkılamalarda herhangi bir safsızlık fazı oluşturacak bir konsantrasyon farkı gözlenmemesi malzemelerin homojen bir şekilde üretildiğini gösteren önemli bir delildir.



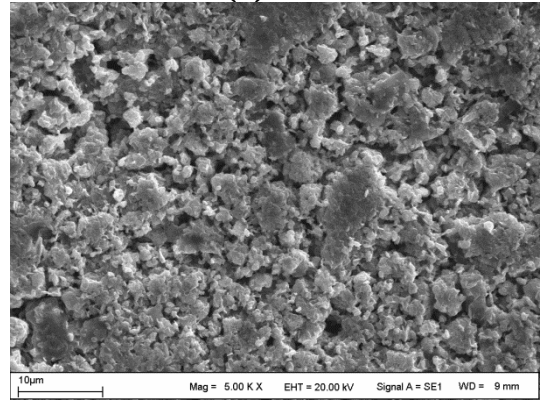
(a)



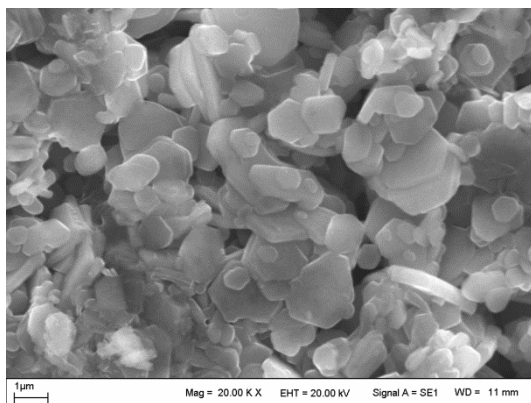
(b)



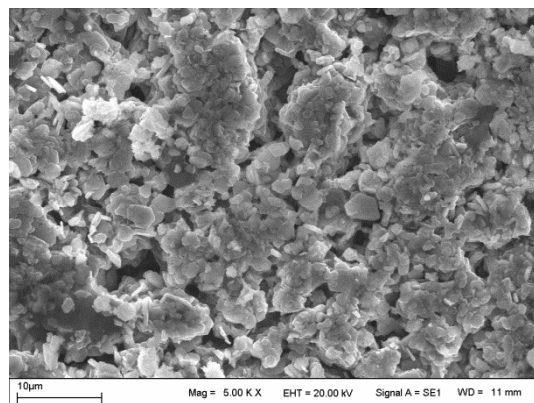
(c)



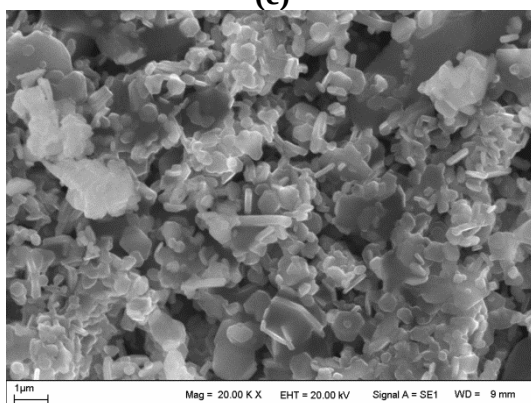
(d)



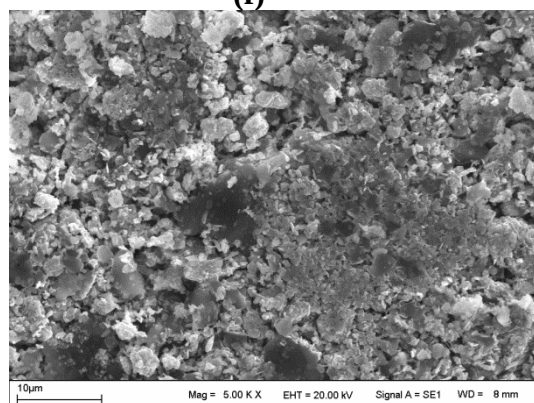
(e)



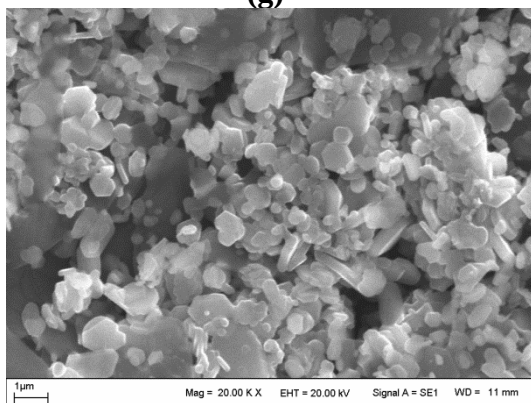
(f)



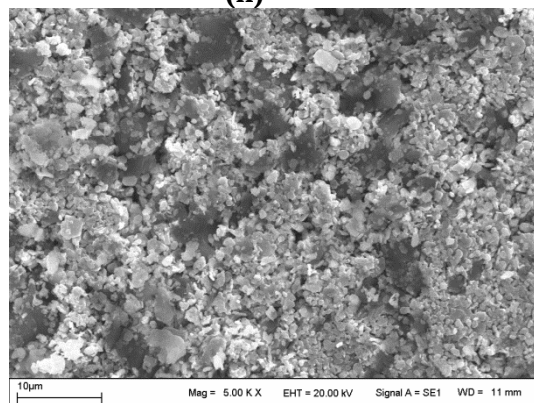
(g)



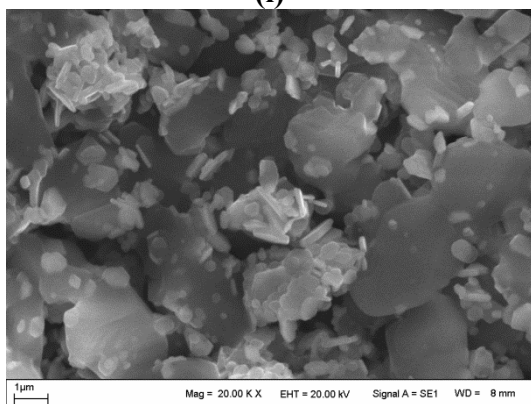
(h)



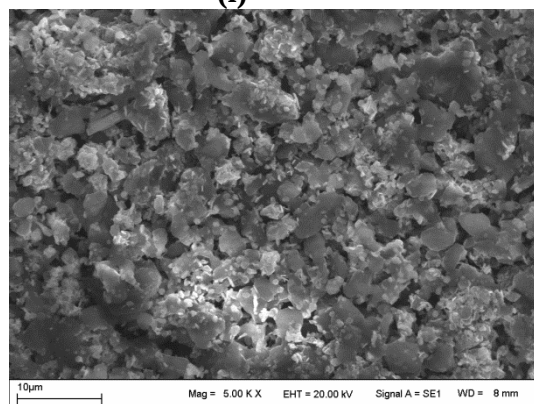
(i)



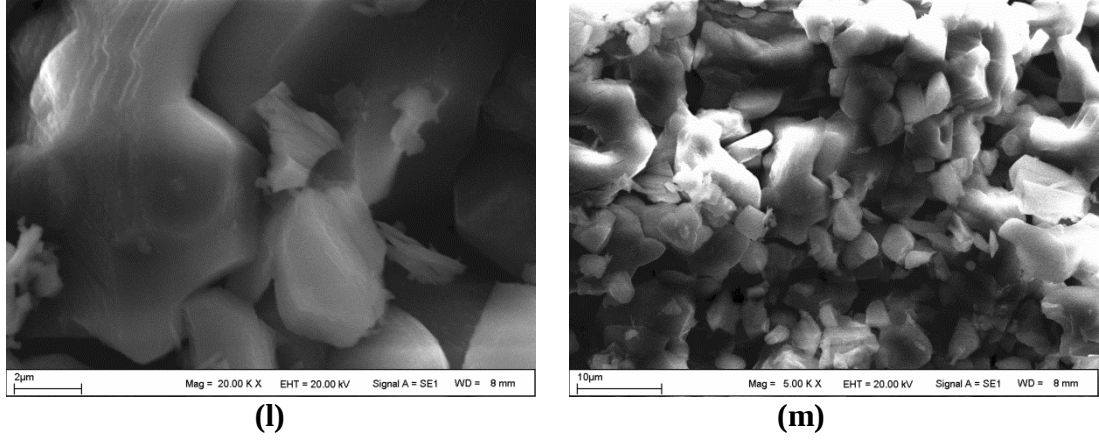
(j)



(k)



(l)



Şekil 3.4. Üretilen örneklerden (a) ve (b) LiCoO_2 , (c) ve (d) $\text{LiCo}_{0.875}\text{B}_{0.125}\text{O}_2$, (e) ve (f) $\text{LiCo}_{0.750}\text{B}_{0.250}\text{O}_2$, (g) ve (h) $\text{LiCo}_{0.625}\text{B}_{0.375}\text{O}_2$, (i) ve (j) $\text{LiCo}_{0.500}\text{B}_{0.500}\text{O}_2$, (k) ve (l) $\text{LiCo}_{0.250}\text{B}_{0.750}\text{O}_2$, (m) ve (n) LiBO_2 örneklerinin sırası ile 20.000 ve 5.000 büyütmedeki SEM fotoğrafları.

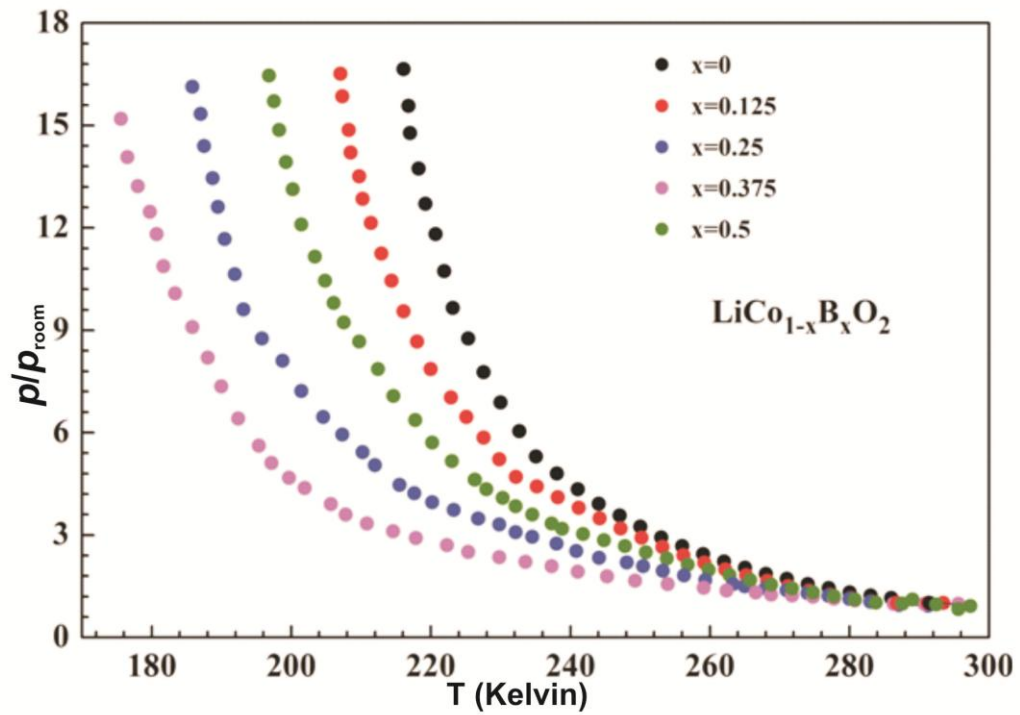
3.3 Elektriksel Analiz Sonuçları

Üretilen LiCoO_2 , $\text{LiCo}_{0.875}\text{B}_{0.125}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.750}\text{B}_{0.250}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.625}\text{B}_{0.375}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.500}\text{B}_{0.500}\text{O}_2$ örneklerinin sıcaklığa bağlı olarak öz direnç değişimleri dört kontak yöntemi ile alınmıştır. Öz direnç değerleri oda sıcaklığındaki değerlerine göre normalize edilerek sonuçlar Şekil 3.5.'de verilmiştir. Ayrıca, Tablo 3.2.'de üretilen örneklerin oda sıcaklığında direnç değerleri görülmektedir. Bor katkılanması ile birlikte malzemelerin yalıtkanlığında bir artış gözlenmiştir. Bu ölçümler sırasında $\text{LiCo}_{0.250}\text{B}_{0.750}\text{O}_2$ ve LiBO_2 örneklerinin direnç değerlerinin çok yüksek olması ve sıcaklığın düşmesi ile birlikte bu direnç değerinin çok hızlı artması nedeni ile ölçüm yapılan sistemin üst limitini aşmış ($>100 \text{ MOhm}$) ve bu nedenle bu ölçümlerden bir sonuç alınamamıştır. Elde edilen verilere göre, örneklerdeki Bor katkılama oranının artması ile örneklerin öz dirençlerinin düzenli olarak arttığı görülmektedir. Üretilen örneklerin XRD analizleri göz önüne alındığında, $x=0.375$ oranında Bor katkılanması ile birlikte farklı fazların ortaya çıktığı ve mikro yapının değiştiği gözlemlenmiştir. Direncin sıcaklığa bağlı olarak hızla artış gösterdiği sıcaklık bölgesi B katkılanması ile birlikte daha düşük sıcaklıklara doğru kaymış fakat katkı oranı $x=0.5$ için bu sıcaklık bölgesi daha yukarı çıkmış ve daha sonra ise B oranının artışıyla birlikte direnç değeri belirlenememiştir. Bu durum B katkılanması ile birlikte malzemenin yalıtkan özelliğinin artışı ve dolayısı ile elektriksel direncinde artışı ile ilişkilidir. Dirençteki değişim katıların bant yapısı açısından incelendiğinde iki farklı durum

sözkonusudur. Bunlardan ilki B iyonları B^{+3} değerliğini alabilirken ve Co iyonları Co^{+2} , Co^{+3} ve Co^{+4} değerliklerini alabilmektedir. $LiCoO_2$ malzemesinin hole tipi bir özellik sergilediğinden yapıda B miktarının artması Co iyonlarının yerine geçerek taşıyıcı konsantrasyonunu değişimine sebep olabilmektedir. Diğer bir durum ise B katkılanması ile birlikte enerji bant aralığının değerinin değişmesine sebep olarak taşıyıcıların iletkenlik bandından valans bandına geçişleri için daha farklı bir enerji gerektirmesi ile ilişkilidir. Bunlara ek olarak grainler arası bağlantı noktaları ve safsızlık fazlarında elektriksel direnci etkileyen önemli parametrelerden biridir.

Tablo 3.2. Üretilen örneklerin oda sıcaklığında ölçülmüş elektriksel özdirenç değerleri.

$LiCoO_2$	$LiCo_{0.825}B_{0.125}O_2$	$LiCo_{0.750}B_{0.250}O_2$	$LiCo_{0.625}B_{0.375}O_2$	$LiCo_{0.500}B_{0.500}O_2$
307.5 k $\Omega.cm$	320.6 k $\Omega.cm$	345.7 k $\Omega.cm$	382.5 k $\Omega.cm$	675 k $\Omega.cm$
$LiCo_{0.250}B_{0.750}O_2$	$LiBO_2$			
975.3 k $\Omega.cm$	1117.3 k $\Omega.cm$			



Şekil 3.5. $LiCo_{1-x}B_xO_2$ ($x= 0.125, 0.250, 0.375, 0.500, 0.750, 1$) örneklerinin sıcaklığa bağlı özdirenç değişimi.

Yalıtkan türü özellik gösteren malzemelerde elektriksel direnç azalan sıcaklıkla artma eğilimi gösterir. Bu durum düşük sıcaklıktan yüksek sıcaklık bölgesine doğru sıcaklık artışı ile birlikte yük taşıyıcılarının belirli bir yasak enerji aralığını aşmaları sonucu iletkenliğe katılmalarına ve dolayısı ile elektriksel direncin azalmasına sebep olmaktadır. Üretilen örneklerin band yapıları hakkında bilgi sahibi olmak ve aktivasyon enerjilerini hesaplamak için Arrhenius denklemi kullanılabilir.

$$A = A_0 e^{-E_a / T k_B} \quad (3.4)$$

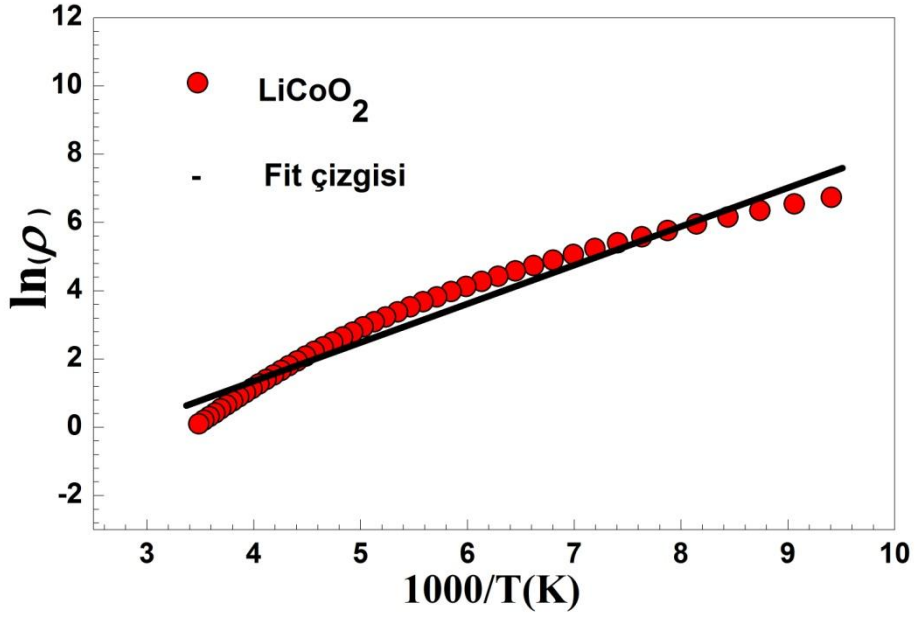
Denklemde A, ölçümü yapılan değişken, A_0 , ölçümdeki değişkenin başlangıç değeri, E_a , aktivasyon enerjisi, T, sıcaklık, k_B , Boltzman sabitidir. Denklemden E_a değerini hesaplayabilmek için Arrhenius çizimleri $(\ln(R/R_0)-1/T)$ yapılarak Şekil 3.6.'da verilmiştir. Bu çizimlerin yapılabilmesi için Denklem 3.4'ün her iki kısmının doğal logaritması alınmıştır. Denklemin son hali;

$$\ln \frac{A}{A_0} = \frac{-E_a}{T k_B} \quad (3.5)$$

şeklinde. Bu denklemden Arrhenius grafiğini çizmek için değişken olarak belirtilen A terimi yerine ölçümü yapılan öz direnç değerleri, A_0 terimi yerine oda sıcaklığında ölçülen öz direnç değeri kullanıldı.

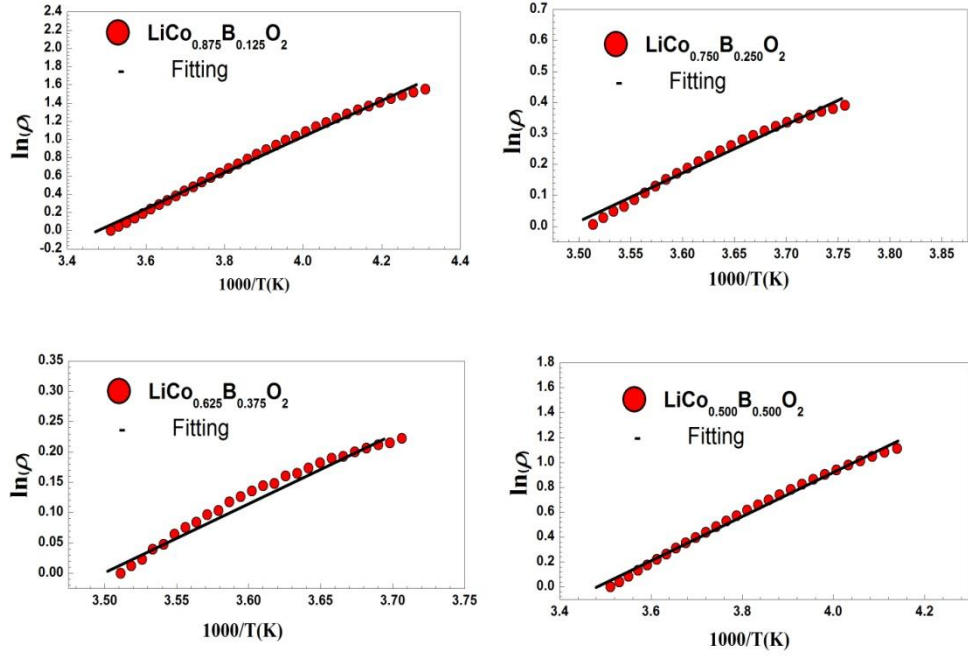
$$\ln \frac{R}{R_0} = \frac{-E_a}{T k_B} \quad (3.6)$$

Bu denklem $y = ax$ şeklinde lineer bir denklem olarak ifade edilirse, $\ln \frac{R}{R_0}$ terimi y, $1/T k_B$ terimi x, E_a terimi de eğimi ifade eden a terimi olarak kabul edilmiştir ve E_a değerini hesaplayabilmek için $\ln \frac{R}{R_0}$ değeri y- eksenini, $1/T k_B$ değeri x- ekseninde olacak şekilde grafik çizdirilmiştir (Şekil 3.6-3.7.).



Şekil 3.6. Katkılama yapılmamış örneğin linear fit edilmiş Arrhenius grafiği.

Elde edilen grafikler linear fit edilerek eğim değerleri ve bulunan bu eğim değerlerinden faydalanılarak örneklerin E_a değerleri hesaplanabilir. $x=0.5$ için enerji aralığındaki artış XRD sonuçları ile birlikte değerlendirildiğinde yapıda oluşan safsızlık fazlarının miktarının artması ve malzemenin çok fazlı bir yapı sergilemesinden dolayı dirençteki artış şeklinde karşımıza çıkmaktadır. Elde edilen sonuçlar yalıtkan malzemeler için öngörülen değerlere uymaktadır. Katot malzemelerinin iletken olması pil performansında düşüşe neden olmaktadır. Bununla birlikte çok yüksek direnç değerleri de istenilen bir durum değildir. Üretilen malzemelerin bu direnç değerlerinin pil kapasitesini nasıl etkilediği performans ölçüm sonuçlarında tartışılacaktır.

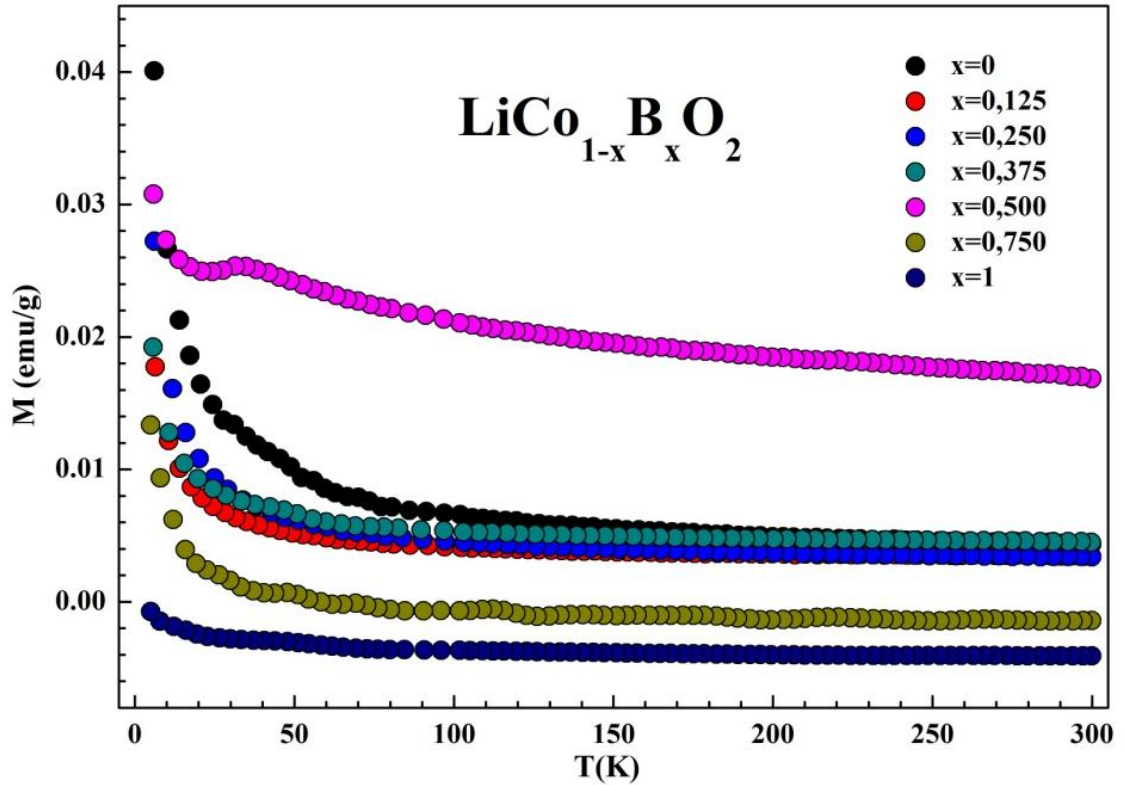


Şekil 3.7. Bor katkılama yapılan örneklerin lineer fit edilmiş Arrehenius grafikleri.

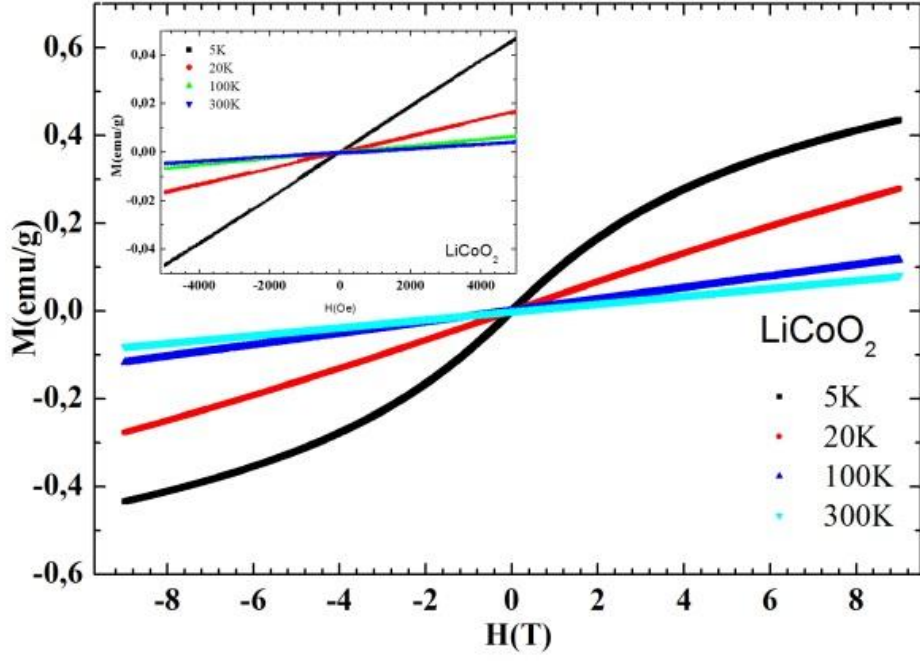
3.4. Manyetik Ölçüm (M-H ve M-T) Analiz Sonuçları

Üretilen $\text{LiCo}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_2$ örneklerinin ($x=0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.75$ ve 1) manyetik özellikleri alan soğutmalı sistemde 5 kOe manyetik alan altında alınmıştır. Örneklerin $300\text{-}5 \text{ K}$ sıcaklık aralığında M-T ve sabit $5, 20, 100$ ve 300 K sıcaklıkta $\pm 9 \text{ Tesla}$ uygulanan manyetik alan altında M-H grafikleri sırası ile Şekil 3.8. ve Şekil 3.9.-3.15. arasında verilmiştir. LiCoO_2 bileşiği için yapılan literatürdeki çalışmalarda, yapının yüksek sıcaklıklarda paramanyetik ve düşük sıcaklıklara doğru manyetik olarak düzenli bir duruma doğru geçişin gözlemlendiği (Curie-Weiss tipi davranış) belirtilmiştir [138]. Bununla birlikte elde ettiğimiz deneysel sonuçlarda benzer bir durum gözlenmiş ve literatür ile uyumlu sonuçlar elde edilmiştir [139]. B katkılanması ile birlikte oda sıcaklığı manyetizasyon değeri azalmaya başlamış ve $x=0.75$ katkıdan itibaren negatif değer göstermiştir. M-T sonuçlarına göre (Şekil 3.8.) azalan sıcaklıkla birlikte sabit bir alan değeri için manyetizasyon değeri belirli bir sıcaklığa kadar çok küçük değişimler gösterse de sabit kalmış, daha sonra belirli bir sıcaklığın altında sonsuz değere doğru artış göstermiştir ki bu özellik paramanyetik malzemelerin özelliğidir [138].

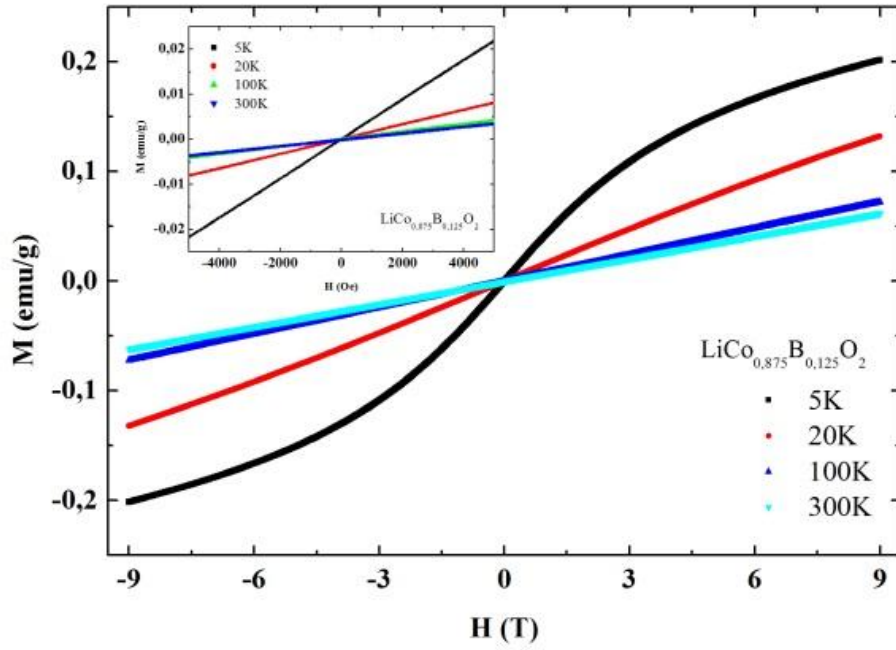
Sıcaklığa bağlı olarak ölçülen M-H grafiklerinde 5, 20, 100 ve 300 K sıcaklık değerlerinde örneklerin uygulanan alana lineer olarak bağlı bir manyetizasyon elde edilmiştir. Çünkü sıcaklık düştükçe uygulanan alanla manyetik spinler daha kolay düzenli hale gelecektir. Fakat 5 K sıcaklıkta alınan M-H eğrilerinde uygulanan alan ile birlikte yüksek alan değerlerinde bir doyuma gitme durumu söz konusudur. Bu durum malzemedeki manyetik spinlerin düzenli ve alan yönünde yönelmesi ile açıklanabilir. Bu sonuçlar örneklerin paramanyetik özellik gösterdiğini belirtmektedir. Bununla birlikte, 5 K deki M-H eğrilerinden de anlaşıldığı gibi tamamen manyetik doyuma ulaşılması için daha yüksek bir manyetik alan uygulanması gerekmektedir. Yapılan katkılama ile birlikte maksimum alan manyetizasyon değeri artan katkılama ile birlikte azalmıştır. $x=0.750$ katkılı örnekte malzemede diyamanyetik ve paramanyetik faz birlikte bulunurken $x=1$ katkılı örnek için ise malzeme tamamen diyamanyetik özellik göstermiştir.



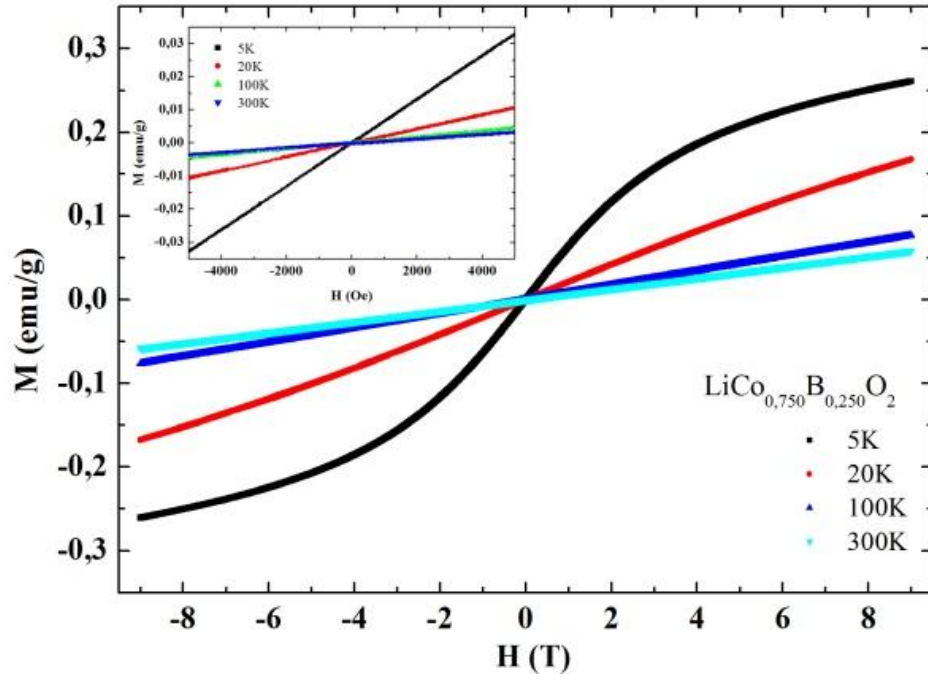
Şekil 3.8. $\text{LiCo}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_2$ ($x= 0.125, 0.250, 0.375, 0.500, 0.750, 1$) malzemelerinin sıcaklığa karşı manyetizasyon(M-T) grafikleri.



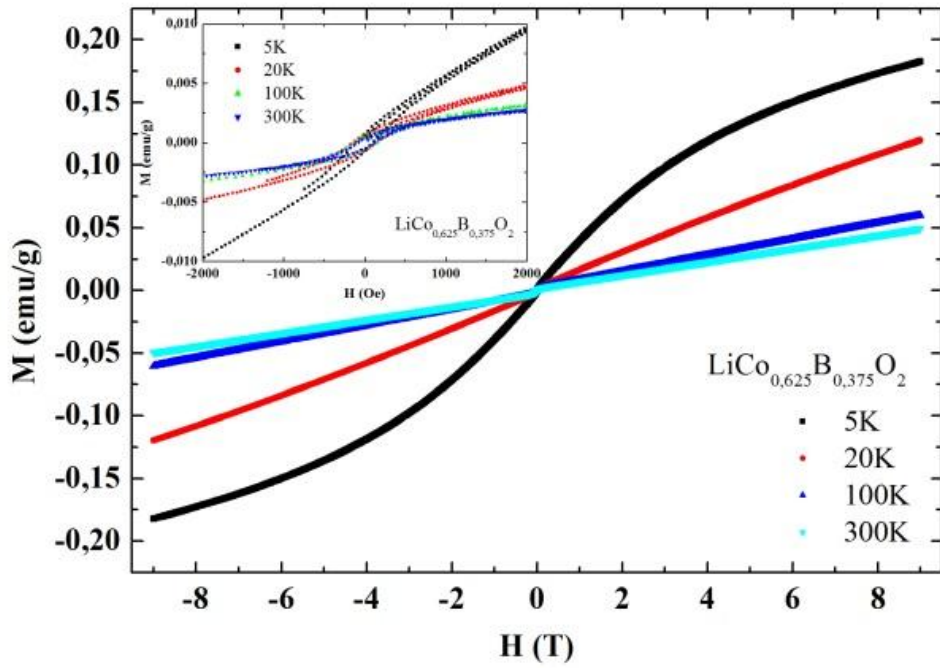
Şekil 3.9. Üretilen LiCoO_2 malzemesinin manyetik alana karşı manyetizasyon (M-H) grafiği.



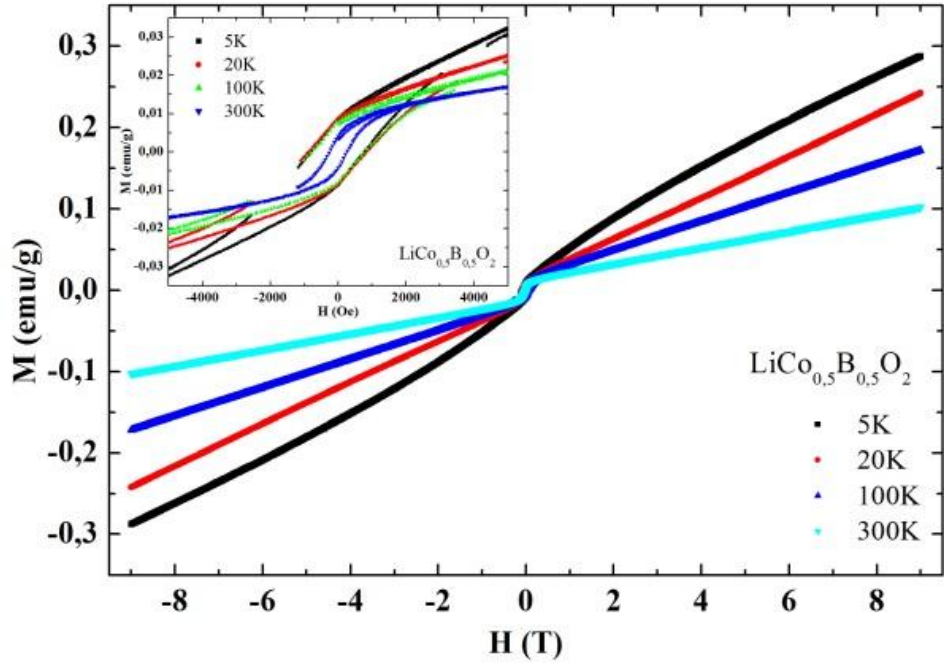
Şekil 3.10. Üretilen Bor katkılanmış $\text{LiCo}_{0.875}\text{B}_{0.125}\text{O}_2$ malzemesinin manyetik alana karşı manyetizasyon (M-H) grafiği.



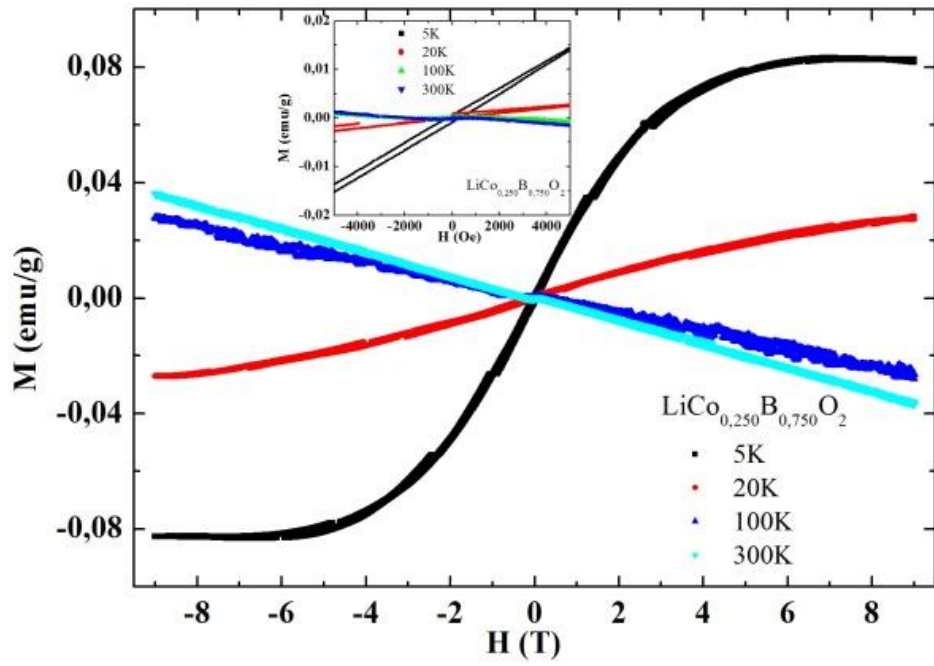
Şekil 3.11. Üretilen Bor katkılanmış $\text{LiCo}_{0.750}\text{B}_{0.250}\text{O}_2$ malzemesinin manyetik alana karşı manyetizasyon (M-H) grafiği.



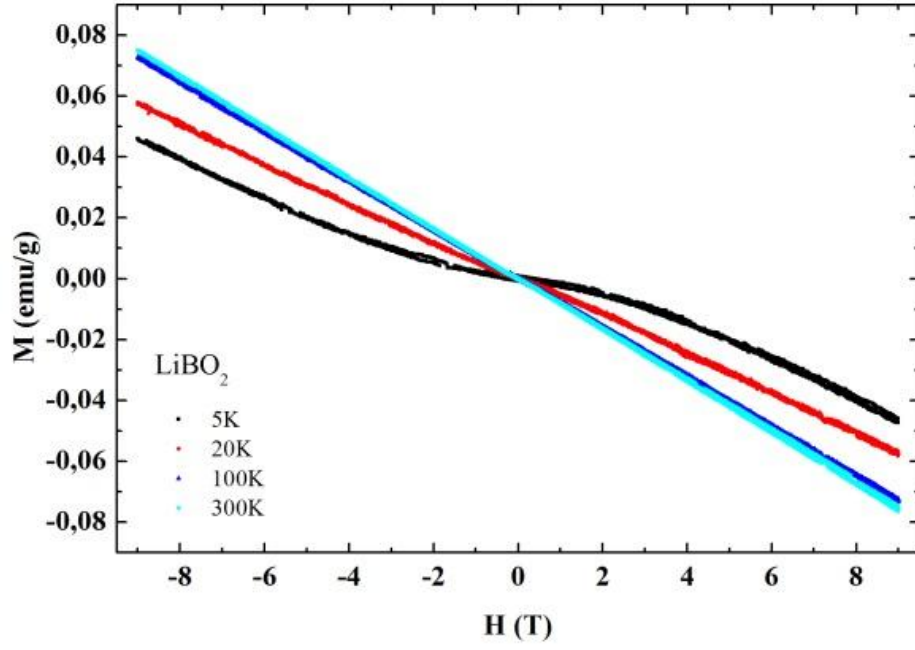
Şekil 3.12. Üretilen Bor katkılanmış $\text{LiCo}_{0.625}\text{B}_{0.375}\text{O}_2$ malzemesinin manyetik alana karşı manyetizasyon (M-H) grafiği.



Şekil 3.13. Üretilen Bor katkılanmış $\text{LiCo}_{0.500}\text{B}_{0.500}\text{O}_2$ malzemesinin manyetik alana karşı manyetizasyon (M-H) grafiği.



Şekil 3.14. Üretilen Bor katkılanmış $\text{LiCo}_{0.250}\text{B}_{0.750}\text{O}_2$ malzemesinin manyetik alana karşı manyetizasyon (M-H) grafiği.

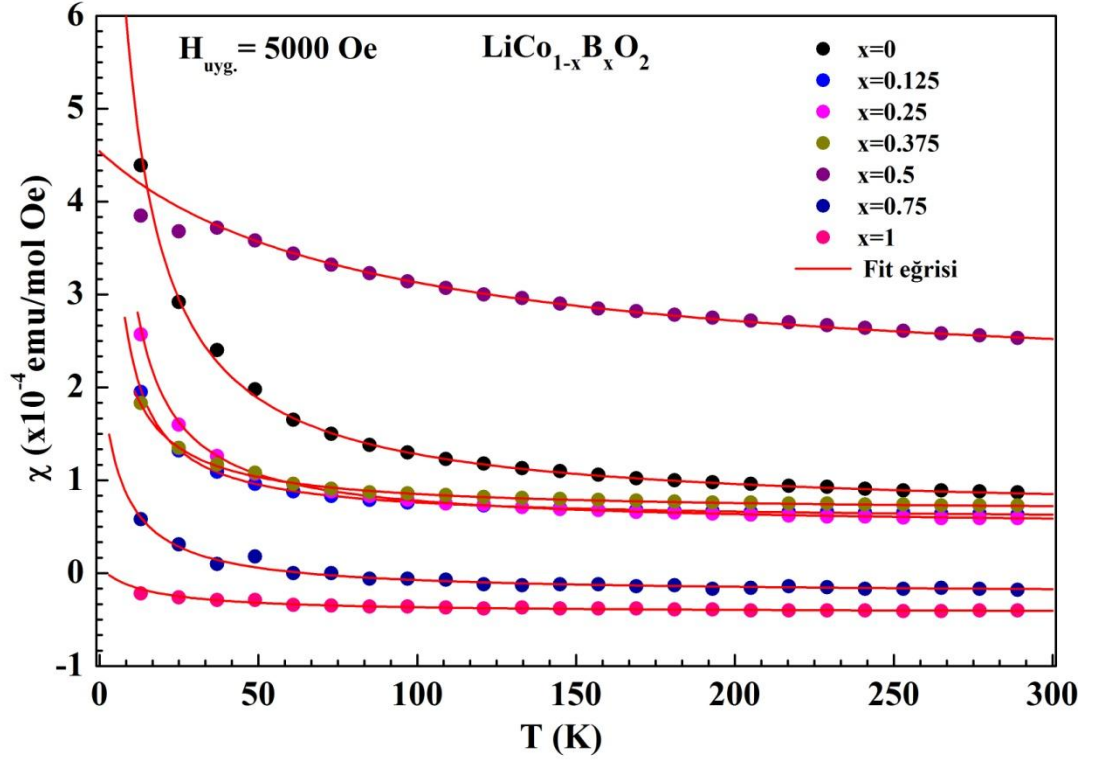


Şekil 3.15. Üretilen Bor katkılanmış LiBO_2 malzemesinin manyetik alana karşı manyetizasyon (M-H) grafiği.

Hazırlanan tüm örnekler için manyetik özelliklerin incelenmesi açısından daha güvenilir bir yöntem olan manyetik alınganlık (χ) türünden Denklem 3.6 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (3.6)$$

Bu hesaplamada sabit manyetik alan altında alınmış olan M-T ölçümleri (Şekil 3.8.) kullanılmıştır. Tüm örnekler için Bor katkılmasının artması ile χ değerinin de düzenli olarak arttığı görülmektedir (Şekil 3.16.). Örneklerin manyetik alınganlıkları Curie-Weiss paramanyetizmasına uygun olarak değişmektedir.



Şekil 3.16. Üretilen LiCoO_2 malzemesinin ve Bor katkılanmış olan $\text{LiCo}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_2$ ($x=0.125, 0.250, 0.375, 0.500, 0.750, 1$) malzemelerinin manyetik alınganlıklarının sıcaklığa bağlı değişimi.

Buna göre örneklerin manyetik alınganlıkları aşağıda belirtilen, sıcaklıktan bağımlı Curie-Weiss yasası ile incelenebilir:

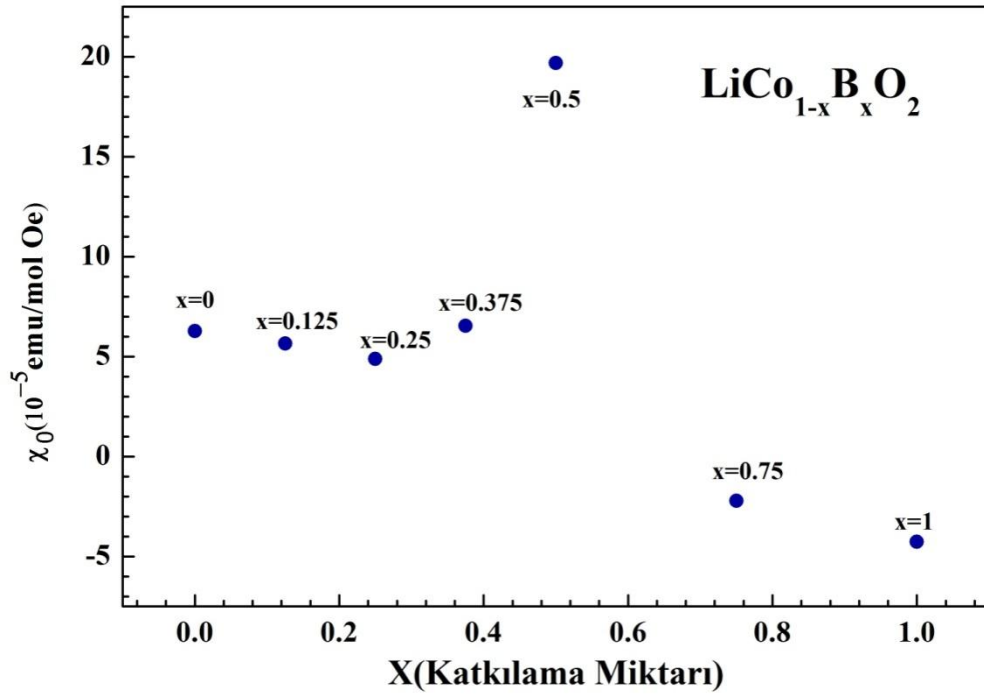
$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - \theta} \quad (3.8)$$

Burada χ_0 sıcaklıktan bağımsız manyetik alınganlık, $C, C = \frac{\mu_{eff}^2}{8}$ ifadesi ile

hesaplanabilen Curie-Weiss sabiti, θ Weiss sıcaklığıdır. Örneklerin 5-300 K sıcaklıkları arasında deneysel olarak hesaplanmış χ -T grafikleri, Denklem 3.8 ile fit edilmiştir (Şeki 3.16.). Bu fit işlemi ile Curie-Weiss sabiti, Weiss sıcaklığı ve χ_0 değerleri hesaplanmıştır (Tablo 3.3.). Weiss sıcaklığının pozitif olarak artması ferromanyetik türü etkileşmelerin arttığını gösterir ve negatif olarak artması da antiferromanyetik etkileşmeler ile ilgilidir.

Tablo 3.3. Üretilen örneklerin Curie sabitleri ve Weiss sıcaklıkları.

Hazırlanan Örnek	Weiss Sıcaklığı (θ)	Curie Sabiti (C)
LiCoO₂	4.348 K	6.818×10^{-3}
LiCo_{0.875}B_{0.125}O₂	1.105 K	1.965×10^{-3}
LiCo_{0.750}B_{0.250}O₂	1.055 K	2.862×10^{-3}
LiCo_{0.625}B_{0.375}O₂	5.031 K	2.11×10^{-3}
LiCo_{0.500}B_{0.500}O₂	80.629 K	21.4×10^{-3}
LiCo_{0.250}B_{0.750}O₂	6.216 K	1.58×10^{-3}
LiBO₂	14.251 K	7.41×10^{-4}



Şekil 3.17. Üretilen LiCoO₂ malzemesinin ve Bor katkılanmış olan LiCo_{1-x}B_xO₂ (x= 0.125, 0.250, 0.375, 0.500, 0.750, 1) kalıcı manyetik alınganlıklarının (χ_0) katkılama oranına (X) göre değişimi.

Curie-Weiss denkleminin deneysel değerlere fit edilmesi ile elde edilen χ_0 değerleri Şekil 4.17.'de verilmiştir burada χ_0 aşağıdaki formül ile ifade edilir:

$$\chi_0 = \chi_P + \chi_D \quad (3.9)$$

Burada χ_P ifadesi manyetizasyona paramanyetik katkı ifadesini, χ_D ise diyamanyetik katkı ifadesini içermektedir. Tez konusu malzemelerde χ_0 büyük çoğunlukla Co iyonlarının etkisi ile oluştuğu düşünülmektedir [140,141]. Co^{+3} iyonları düşük spin konfigürasyonuna (low spin state) sahip olup t_{2g}^6 elektron dizilimine sahiptir ($S=0$). Bu durumda ise Co^{+3} iyonlarının manyetik özellik göstermez. Bununla birlikte belirli bir sıcaklığın altında (Curie sıcaklığı) Co^{+3} iyonlarının manyetik momentleri uygulanan alan yönünde yönelim göstermeye başlar ve bunun sonucunda belirli bir manyetik yönelime sahip olmuş olur ve malzemeye manyetik özellik kazandırır. χ_D değeri bileşiğin stokiometrisine bağlı olarak hesaplanabilen, negatif, sabit bir değerdir ve χ_P değerleri ile karşılaştırıldığında bu katkının çok düşük olduğu yapılan çalışmalarda belirlenmiş ve bu nedenle bu iki değer toplamı olan χ_0 değeri genelde pozitif olarak bulunmuştur [140]. Örneklerin χ_0 değerleri 6×10^{-5} emu/mol seviyelerinden başlayıp artmaktadır. Buna göre Bor katkılanmamış örneklerin χ_P değerleri 9×10^{-5} emu/mol seviyesinde olup düşük spin konfigürasyonunda $d^6=(t_{2g}^6)(e_g^0)$ orbital konfigürasyonuna uyumluluk göstermektedir [141]. Katkılama ile birlikte Bor elementinin Co ile yer değiştirmesi sonucunda, non-manyetik olan Bor elementinin χ_D değerini artırmış ve χ_0 değerinde azalmaya neden olmuştur. Örneklerin XRD grafikleri incelendiğinde, katkılama ile ortaya çıkan safsızlık fazı LiBO_2 diamanyetik özelliğe sahip olup örneklerdeki χ_D değeri baskın hale getirmiş, bu nedenle yüksek Bor katkılama değerlerinde χ_0 değeri gittikçe küçülmüş, $x=0.750$ ve $x=1$ katkılama değerlerinde negatif değerlere ulaşmıştır.

Şekil 3.16.'dan elde edilen Curie sabiti (C) değerleri çok küçük değerlerdir (Tablo 3.3.). Bunun nedeninin, Li atomlarının oluşturduğu boşluklar nedeni ile yük dengesini sağlamaya çalışan Co atomlarının oluşturduğu, yüksek spine sahip Co^{+4} iyonları olduğu düşünülmektedir [142].

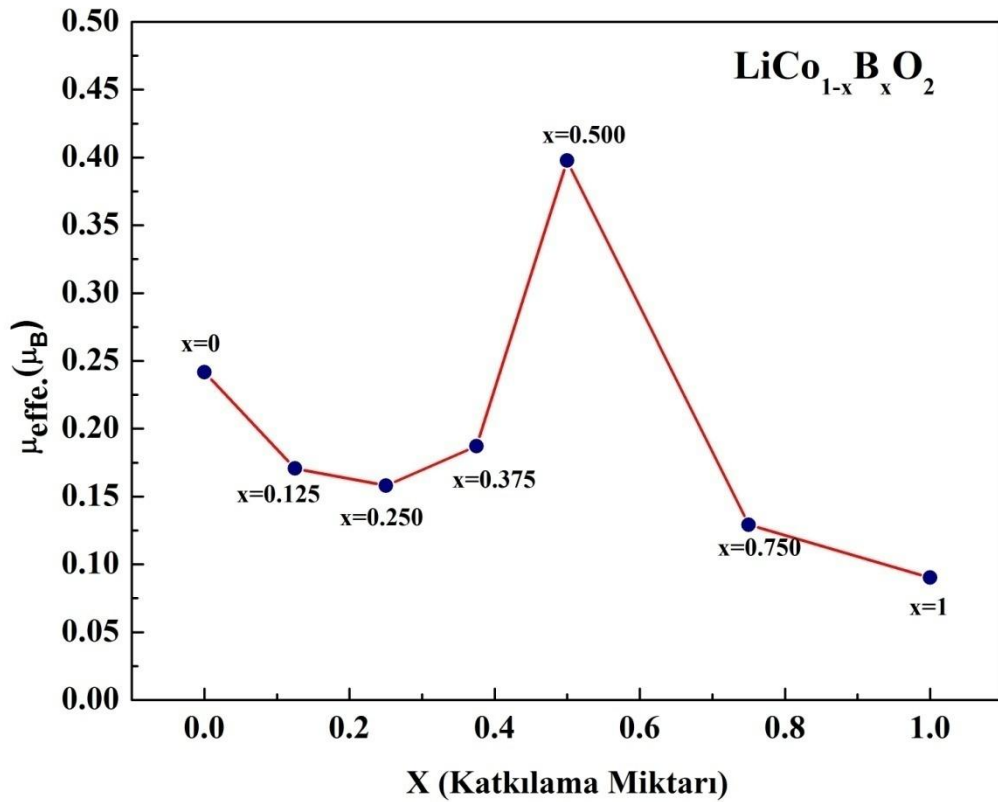
$x= 0.5$ Bor katkılması hariç, Weiss sıcaklıkları (θ) 1-15 K arasında değişmektedir (Tablo 3.3.). Bu küçük değerler beklenen değerlerdir, çünkü Co^{+4} iyonlarının yoğunluğu oldukça küçüktür ve bu nedenle manyetik etkisi düşük olmuştur. Bu etkinin düşük olması sonucunda, θ değeri Curie yasasında beklenen

değerlere ($\theta=0$) yakın bulunmuştur. $x=0.5$ Bor katkılanması özel olarak incelenip manyetik durumu detaylı olarak araştırılacaktır.

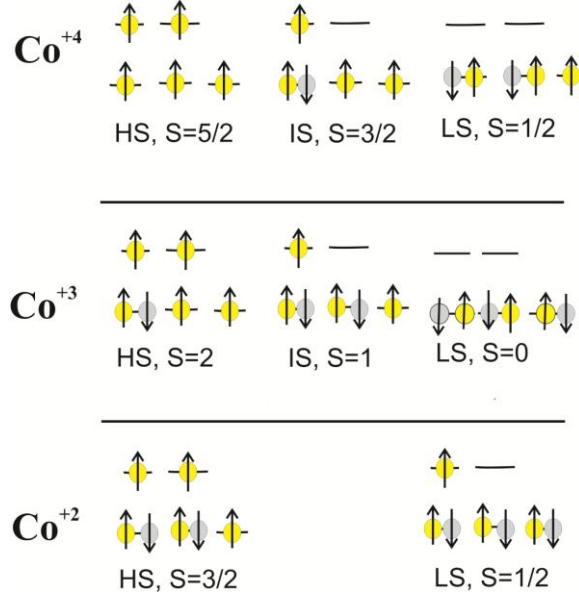
Hazırlanan örneklerin etkin manyetik momentleri Şekil 3.18.'de görülmektedir. Bu etkin manyetik momentle, Şekil 3.16.'da verilen χ -T grafiklerinden hesaplanmış olan Curie-Weiss sabiti, C, kullanılarak (Tablo 3.3.)

$$C = \mu_{eff}^2 / 8 \quad (3.10)$$

ifadesi ile hesaplanmıştır. Şekil 3.18.'de görülen sonuçlara göre etkin manyetik moment Bor katkılanması ile birlikte azalma eğilimindedir. Bununla birlikte $x=0.5$ katkılanmasında farklı bir sonuç olarak etkin manyetik moment artmıştır.



Şekil 3.18. Üretilen LiCoO_2 malzemesinin ve Bor katkılanmış olan $\text{LiCo}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_2$ ($x=0.125, 0.250, 0.375, 0.500, 0.750, 1$) etkin manyetik momentlerinin ($\mu_{eff.}$) katkılama miktarı (X) ile değişimi.



Şekil 3.19. Co atomunun farklı iyon ve koordinasyonları için elektronik konfigirasyonu.

Co atomu koordinasyon sayısı ve örgü geometrisine bağlı olarak toplamda üç farklı iyonik duruma ve sekiz farklı spin durumuna sahiptir (Şekil 3.19.). Bununla birlikte tez kapsamında üretilen malzemelerin kristal yapısında Co iyonları O atomları ile oktahedral CoO_6 yapısını oluşturmaktadır. Bu yapı içerisinde Co atomları Co^{+3} iyonları şeklindedir ve manyetik özellik ölçümlerine göre düşük spin (LS) durumuna sahiptir [143]. Bununla birlikte yapı içerisinde Li boşlukları oluşması durumunda yük denkliliğini sağlamak amacı ile Co^{+4} iyonları da oluşabilmektedir. Oluşan bu Co^{+4} iyonları, Co^{+3} iyonları gibi LS seviyesine sahip olduğu yapılan çalışmalarda görülmüştür [143]. Bununla birlikte Co^{+2} iyonlarının ürettiğimiz malzemelerde oluşması söz konusu değildir. Bunun nedeni LiCoO_2 malzemesi için Co^{+2} iyonunun oluşması için oktahedral CoO_6 yapısının kare tabanlı üçgen piramit CoO_5 yapısına dönüşmesi, bunun için de yapıya fazladan Li eklenmesi gerekmektedir [144]. Bazı çalışmalarda yapıya fazladan Li atomu eklense bile üretim aşamasındaki yüksek seviyede yükseltgenme durumu (oksijen akışı ve Li'nin kolaylıkla yükseltgenebilmesi) ve tabakalı yapıdaki Li katmanının stokiometrik olarak tamamen dolu olması nedeniyle (Li_xCoO_2 için $x \leq 1$) eklenen lityumların yerleşebileceği boşluklarının olmaması, Co^{+2} oluşumunu mümkün kılmamaktadır [142]. Aynı zamanda, XRD sonuçları da bize üretilen malzemede Li miktarının fazla

olmadığını göstermektedir. Dolayısı ile LiCoO₂ içerisinde sadece Co⁺³ ve Co⁺⁴ iyonlarının varlığı söz konusudur. Yapı içerisinde oluşan Co⁺³ ve Co⁺⁴ iyonlarının miktarlarını hesaplamak için μ_{eff} değerleri kullanılmıştır. Teorik olarak Şekil 3.19’da verilen farklı konfigürasyonlar için μ_{eff} değerleri $\mu_{eff} = \sqrt{4(s)(s + 1)}$ formülüne göre hesaplanmıştır. Burada s değeri spin manyetik momentdir. Şekil 3.19.’daki farklı elektronik konfigürasyonlar için hesaplanan μ_{eff} değerleri Tablo 3.4.’de verilmiştir.

Tablo 3.4. Co iyonlarının teorik olarak hesaplanmış μ_{eff} değerleri.

	Yüksek Spin (HS)	Orta Spin (IS)	Düşük Spin(LS)
Co ⁺²	3.87	-	1.73
Co ⁺³	4.89	2.82	0
Co ⁺⁴	5.91	3.87	1.73

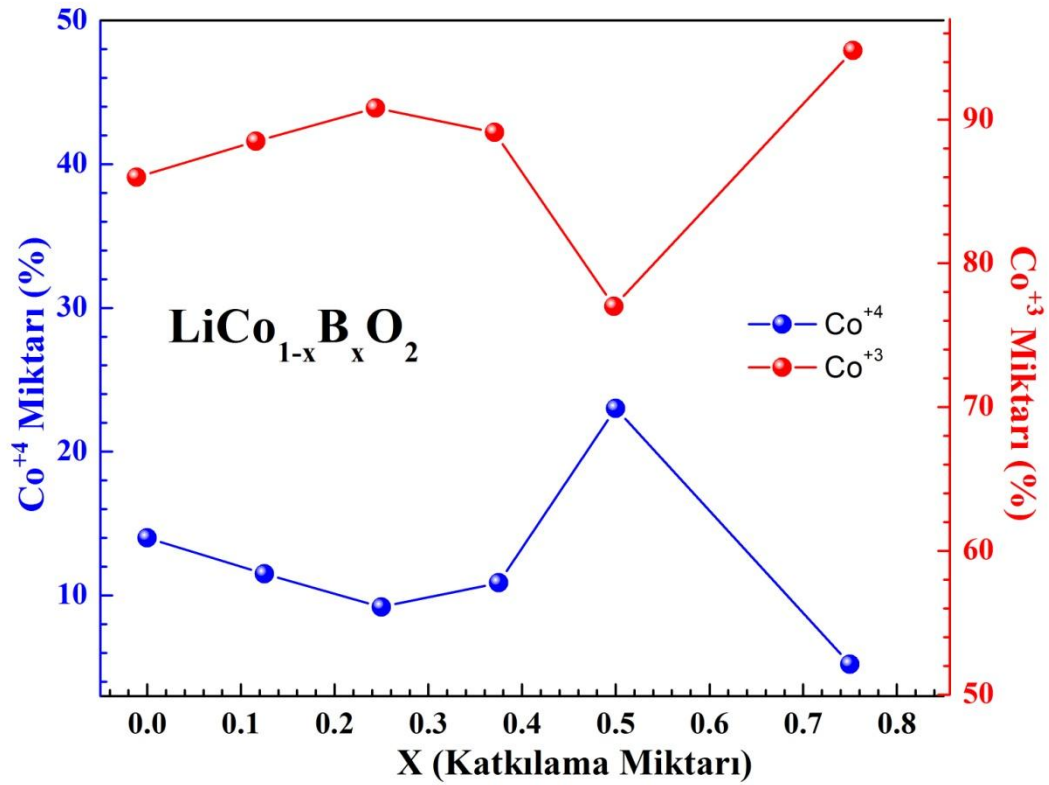
Buna göre deneysel olarak bulunmuş μ_{eff} değerlerinin Co⁺³ ve Co⁺⁴ iyonlarından kaynaklandığı düşünüldüğünde aşağıdaki denklem yazılabilir:

$$\frac{x(\mu_{Co^{+3}}) + (A-x)(\mu_{Co^{+4}})}{A} = \mu_D \quad (3.11)$$

Burada x, Co⁺³ iyonlarının miktarı, A, üretilen malzeme içerisindeki toplam Co miktarı, $\mu_{Co^{+3}}$, LS durumunda Co⁺³ iyonunun efektif manyetik momenti ($\mu_{Co^{+3}} = 0\mu_B$), $\mu_{Co^{+4}}$, LS durumunda Co⁺⁴ iyonunun efektif manyetik momenti (düşük spinde $\mu_{Co^{+4}} = 1.732\mu_B$), μ_D , deneysel olarak hesaplanmış efektif manyetik momenttir. Bu hesaplamalar sonucunda üretilen malzemelerdeki Co⁺³ ve Co⁺⁴ iyonlarının mol miktarları Tablo 3.5.’de, Co⁺³ ve Co⁺⁴ iyonlarının üretilen malzemelerdeki Bor katkılama miktarına göre değişimi Şekil 4.20.’de görülmektedir. Bununla birlikte Co⁺⁴ iyonlarının sabit olduğu düşünülüp, Co⁺³ iyonlarının miktarına göre μ_{eff} hesaplaması yapıldığında LS+IS geçiş durumu da gözlenebilir. Fakat bu durumun tam olarak analiz edilebilmesi için μ SR analizi gibi teknikler uygulanması gerekmektedir.

Tablo 3.5. Üretilen malzemelerin içerdği Co^{+3} ve Co^{+4} iyonlarının mol miktarları.

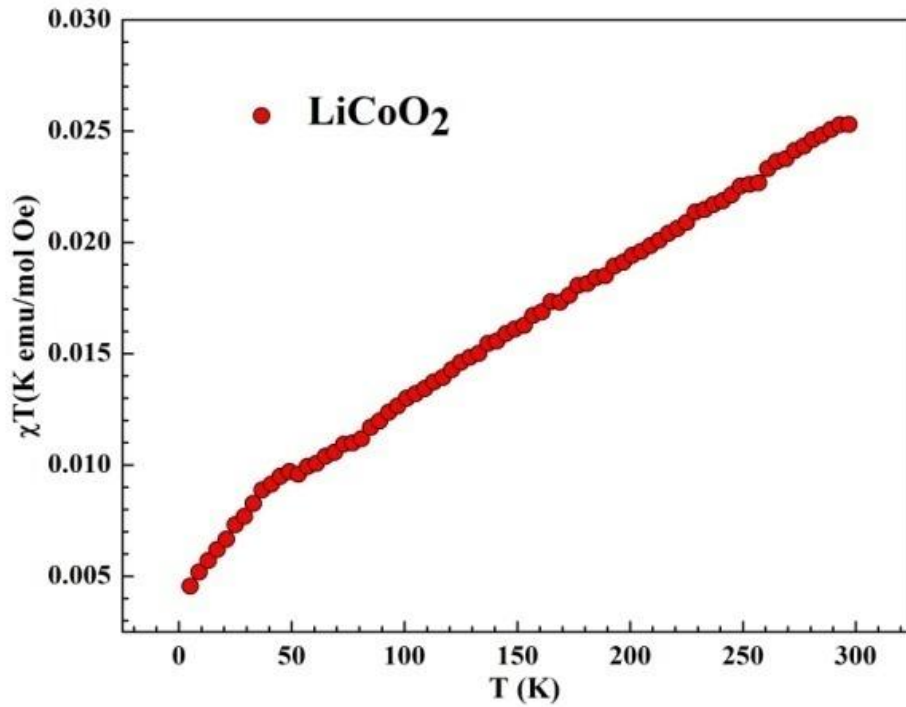
Kompozisyon	Co^{+3} miktarı (mol)	Co^{+4} miktarı (mol)
LiCoO_2	0.856	0.144
$\text{LiCo}_{0.875}\text{B}_{0.125}\text{O}_2$	0.789	0.086
$\text{LiCo}_{0.750}\text{B}_{0.250}\text{O}_2$	0.681	0.069
$\text{LiCo}_{0.625}\text{B}_{0.375}\text{O}_2$	0.557	0.068
$\text{LiCo}_{0.500}\text{B}_{0.500}\text{O}_2$	0.385	0.115
$\text{LiCo}_{0.250}\text{B}_{0.750}\text{O}_2$	0.236	0.014



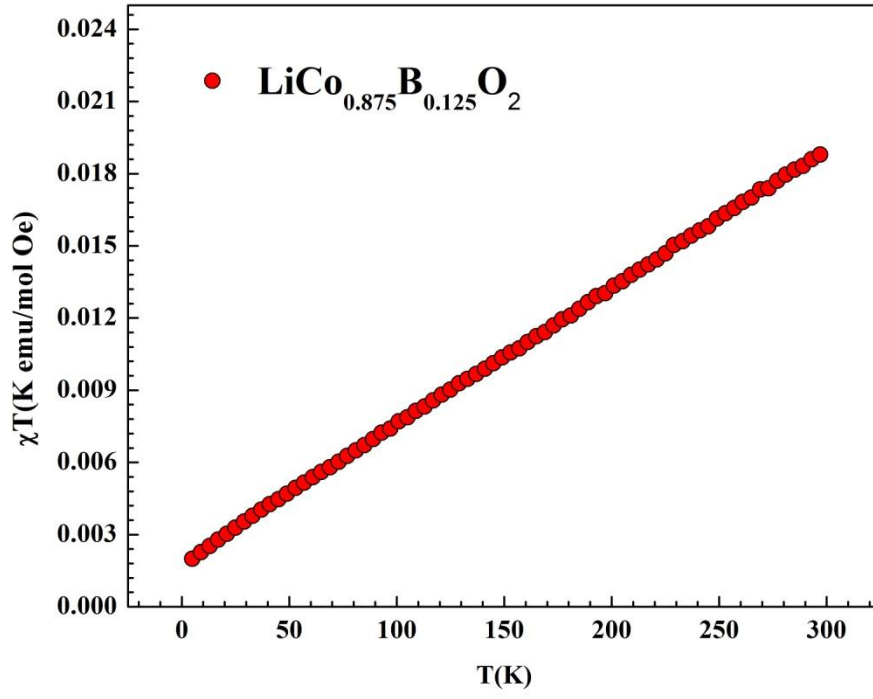
Şekil 3.20. Üretilen malzemelerdeki Co^{+3} ve Co^{+4} iyonlarının Bor katkılama miktarına karşılık yüzde olarak değişimleri.

B katkılanması ile birlikte yapıda Co^{+4} iyonlarının miktarının $x=0.4$ katkılanmaya kadar azaldığı görülmektedir. Bu durum daha önce açıklandığı gibi Li iyonlarının eksikliğinden kaynaklandığı düşünülen Co^{+4} sayısının azalması bu boşluklara B iyonlarının geçmesi ile açıklanabilir. $x=0.5$ katkılanmaları için elde edilen yüksek manyetizasyon ilginç bir durum olarak karşımıza çıkmaktadır. Daha önceki bölümlerde ifade edildiği gibi $x=0.5$ katkılanması için M-H eğrilerinde bir histerisiz gözlenmesi bir ferromanyetik etkileşmenin ortaya çıkmasını ve zayıf bir domain yapısının oluştuğunu göstermektedir.

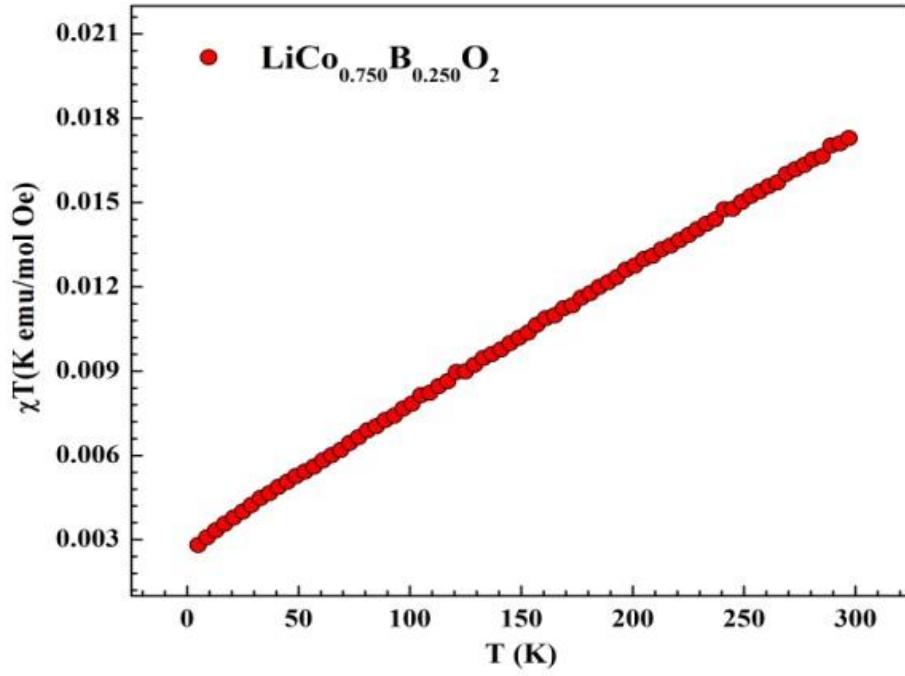
Ayrıca örneklerin χT -T grafikleri Şekil 3.21-27. arasında görülmektedir. $x=0.5$ katkısına kadar χT sıcaklıkla lineer olarak azalırken yüksek katkılanmalarda χT nin negatif olduğu ve sıcaklıkla azalarak sıfıra doğru gittiği bulunmuştur.



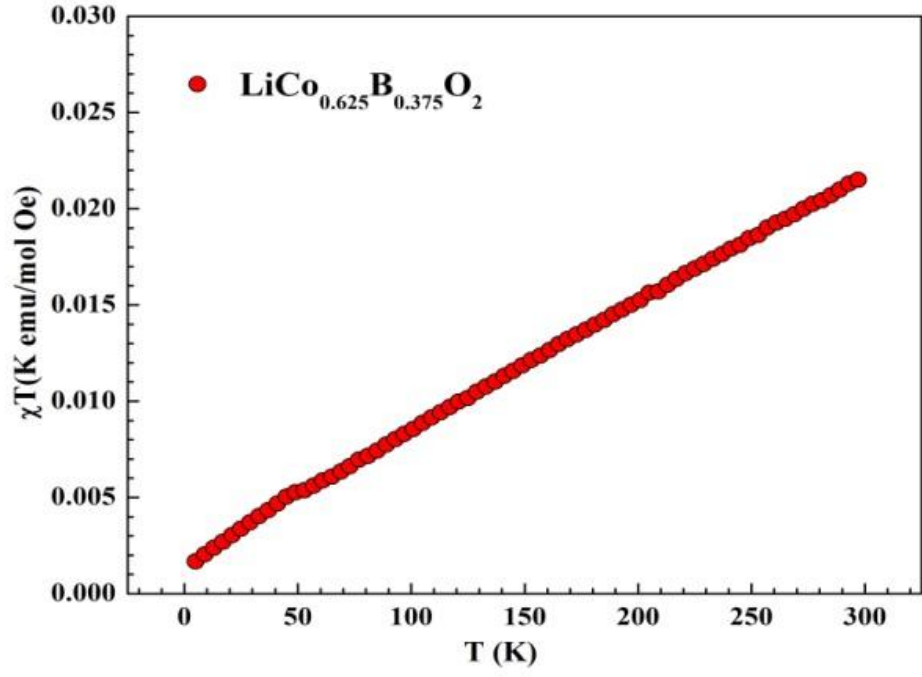
Şekil 3.21. Üretilen LiCoO_2 malzemesinin χT -T grafiği.



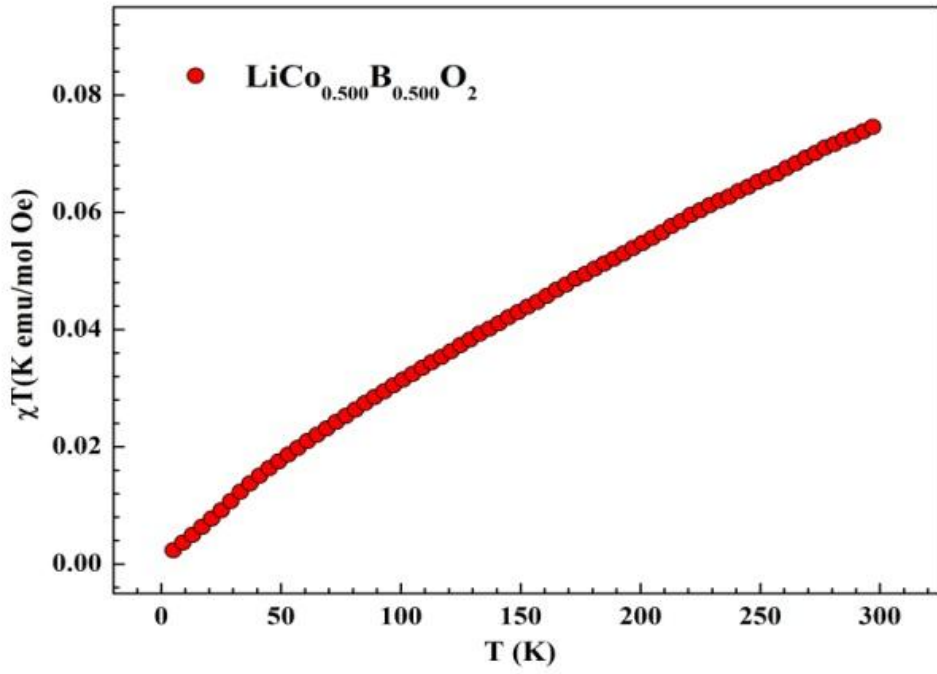
Şekil 3.22. Üretilen $\text{LiCo}_{0.875}\text{B}_{0.125}\text{O}_2$ malzemesinin $\chi T - T$ grafiği.



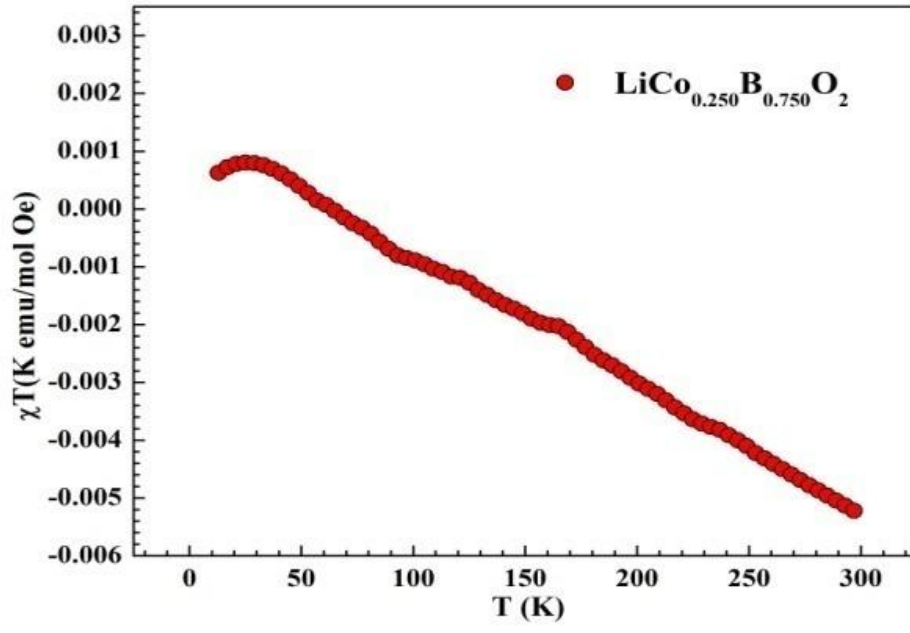
Şekil 3.23. Üretilen $\text{LiCo}_{0.750}\text{B}_{0.250}\text{O}_2$ malzemesinin $\chi T - T$ grafiği.



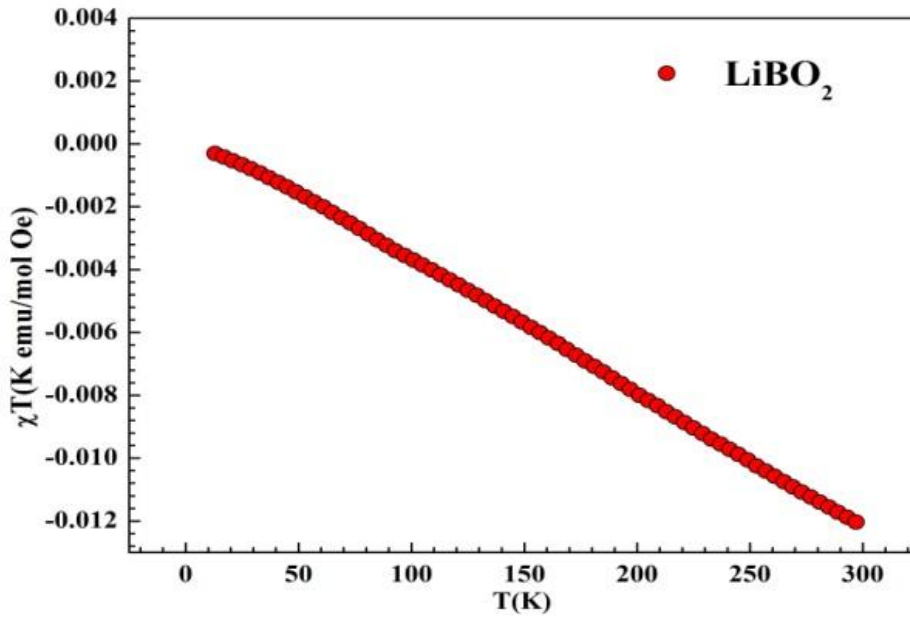
Şekil 3.24. Üretilen $\text{LiCo}_{0.625}\text{B}_{0.375}\text{O}_2$ malzemesinin $\chi T - T$ grafiği.



Şekil 3.25. Üretilen $\text{LiCo}_{0.500}\text{B}_{0.500}\text{O}_2$ malzemesinin $\chi T - T$ grafiği.



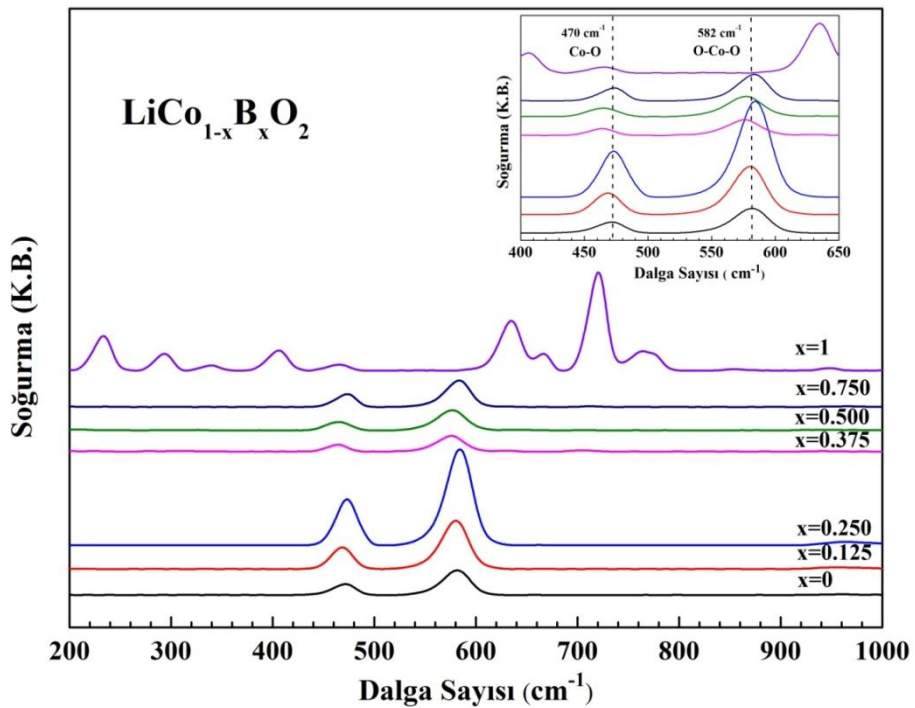
Şekil 3.26. Üretilen $\text{LiCo}_{0.250}\text{B}_{0.750}\text{O}_2$ malzemesinin $\chi T - T$ grafiği.



Şekil 3.27. Üretilen LiBO_2 malzemesinin $\chi T - T$ grafiği.

3.5. RAMAN Spektroskopisi Analiz Sonuçları

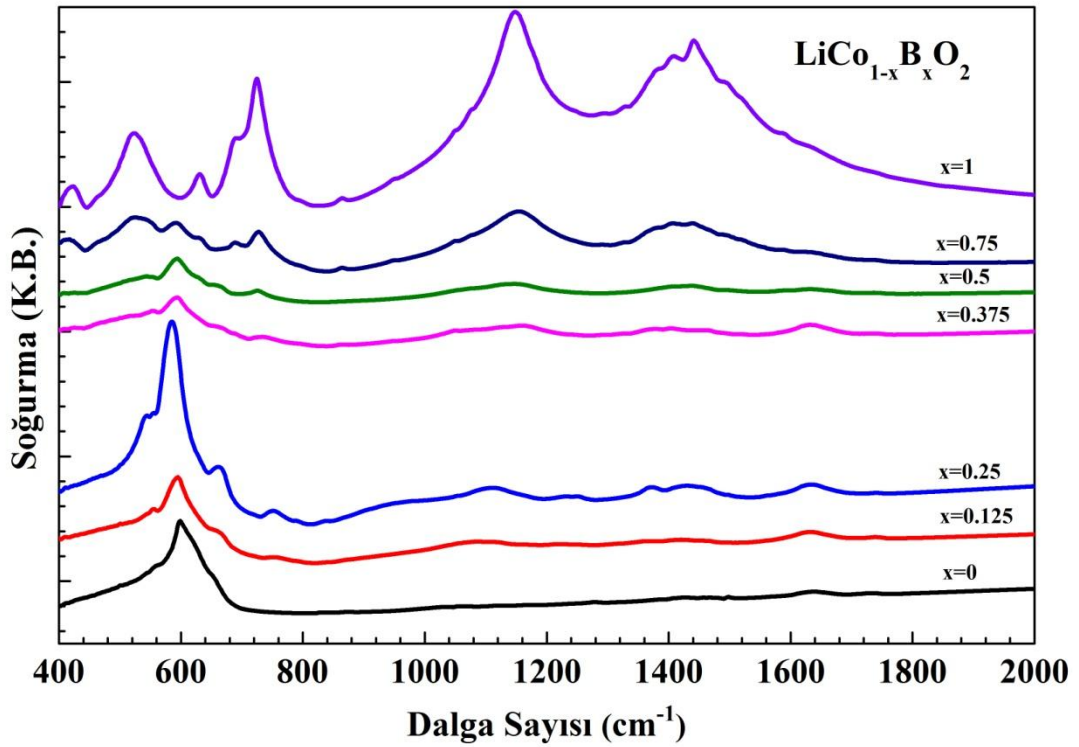
Üretilen örneklerin Raman Spektroskopisi (RS) sonuçları Şekil 3.28.'de görülmektedir. 470 ve 582 cm^{-1} frekanslarında yer alan pikler LiCoO_2 örneğine ait olup, bu pikler E_g ve A_{1g} Raman aktif uzayları olarak yorumlanır ve yapının $R3m$ simetrisine uygun olduğunu göstermektedir [148]. RS sonuçları ile elde edilen pikler temel olarak A_{1g} uzayından Co-O gerilmesi ve E_g uzayından O-Co-O bağlarındaki bükülmelerinden elde edilir. A_{1g} uzayından elde edilen titreşimler “c” modunda ve diğer moda göre iki kat daha güçlüdür. Bu nedenle buradan alınan sonuçlar oksijen atomunun titreşimlerinden gelmektedir. Bu durumun bir sonucu olarak elde edilen sonuçlarda Bor katkılama miktarı artmasına rağmen grafiklerde farklı bir pik gözlenmemiştir. Bu nedenle Raman sonuçları Bor katkılamasından gelen etkileri FTIR spektroskopisi kadar hassas veremez (FTIR sonuçları B ve Co atomlarının yaptığı bağ titreşimlerine daha hassastır). Bunlara ek olarak Bor katkılama miktarının $x=0.375$ olması ile birlikte RS ölçümlerinde gürültü (background) oranı şiddetlenmiştir. Bu gürültü yükselmesinin BO_3 yapısındaki titreşimlerden kaynaklandığı C. M. Julien ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada belirtilmiştir [149].



Şekil 3.28. $\text{LiCo}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_2$ örneklerinin Raman saçılma spektroskopisi sonuçları. Üst kısımdaki küçük resimde 440-650 cm^{-1} dalga sayısı aralığındaki Co-O ve O-Co-O titreşimleri görülmektedir.

3.6. FTIR Spektroskopisi Sonuçları

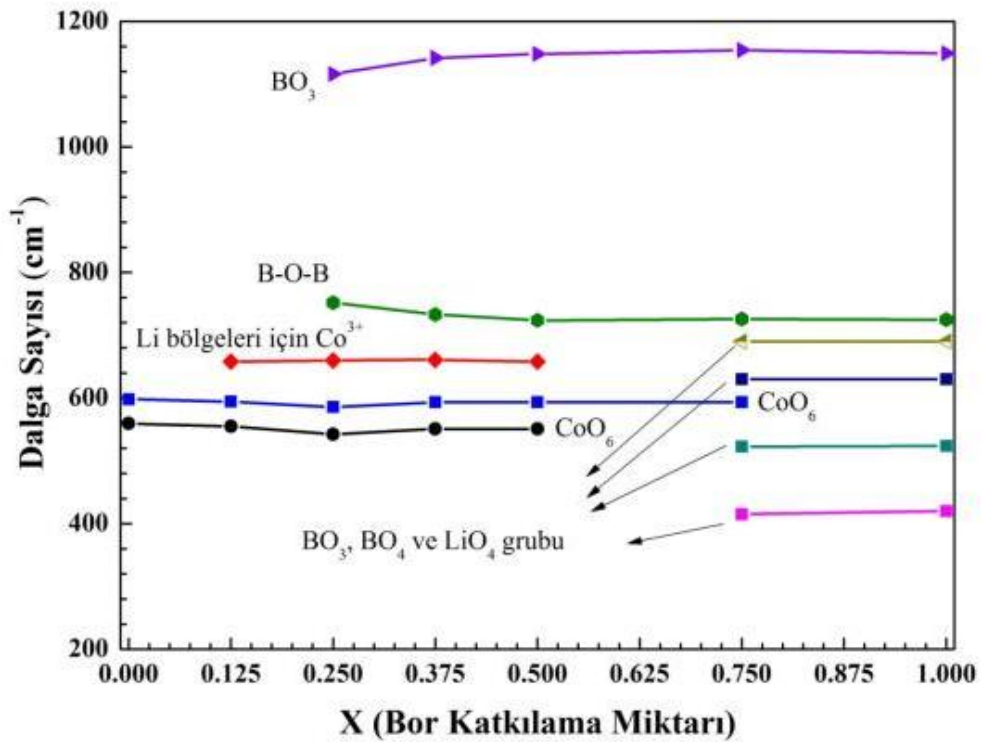
Üretilen LiCoO_2 ve Bor katkılanmış $\text{LiCo}_{0.875}\text{B}_{0.125}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.750}\text{B}_{0.250}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.625}\text{B}_{0.375}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.500}\text{B}_{0.500}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.250}\text{B}_{0.750}\text{O}_2$, LiBO_2 örneklerinin FTIR spektroskopisi ölçüm sonuçları ve ortaya çıkan IR modlarının Bor katkılama miktarına bağlı değişimi Şekil 3.29. ve Şekil 3.30.'da görülmektedir. Katkılama yapılmamış LiCoO_2 örneğinin 595 ve 515 cm^{-1} yüksek frekans kabul edilen dalga sayısında CoO_6 yapısından kaynaklanan pikler gözlenmiştir [145]. Bor ve Kobalt atomlarının yer değiştirmesi ile birlikte gözlenen bu iki yüksek frekans pikinde büyüklük bakımından değişmiştir.



Şekil 3.29. Tabakalı yapıdaki $\text{LiCo}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_2$ kompozisyonlarının FTIR spektrum sonuçları ($0 \leq x \leq 1$).

$x = 0.125$ ve $x = 0.250$ Bor katkılama miktarlarında pik büyüklüğünün artması Kobalt atomları ile Bor atomlarının yer değiştirmesi sonucunda oluşmuştur. Bu da Bor atomlarının CoO_2 katmanlarına yerleştiğini göstermektedir. Aynı zamanda 660 cm^{-1} dalga sayısında görülen pik Co^{+3} iyonlarının Li tabakasındaki Li^+ iyonları ile yer değiştirmesi sonucu oluşmuş tabakalı yapılarda görülmüştür [146]. Benzer şekilde bizim örneklerimizde de aynı sonuçlar elde edilmiştir. $x=0.250$ katkılama miktarı ile birlikte 720 cm^{-1} dalga sayısı B-O-B titreşimlerinden kaynaklanan, 1150 cm^{-1} dalga

sayısı ile de üçgen (trigonal) BO_3 yapısındaki B-O gerilmesinden kaynaklanan pikler görülmektedir. Daha yüksek katkılama miktarlarında ($x=0.750$) $300\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında BO_3 , BO_4 ve LiO_4 yapılarının neden olduğu pikler gözlemlenmiştir. Bunun yanında $1200\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında gözlemlenen pikler BO_3 yapısındaki B-O bağlanmasından kaynaklanmaktadır [147]. $x=0.375$ Bor katkılama miktarı ile birlikte LiCoO_2 yapısının karakteristik piki olan 595 cm^{-1} dalga sayısındaki pik şiddetinin azalması ve Bor elementinin oluşturduğu bağların piklerinin ortaya çıkması, Bor elementinin bu katkılama miktarından itibaren LiCoO_2 yapısı içerisinde çözünemediğini göstermektedir.

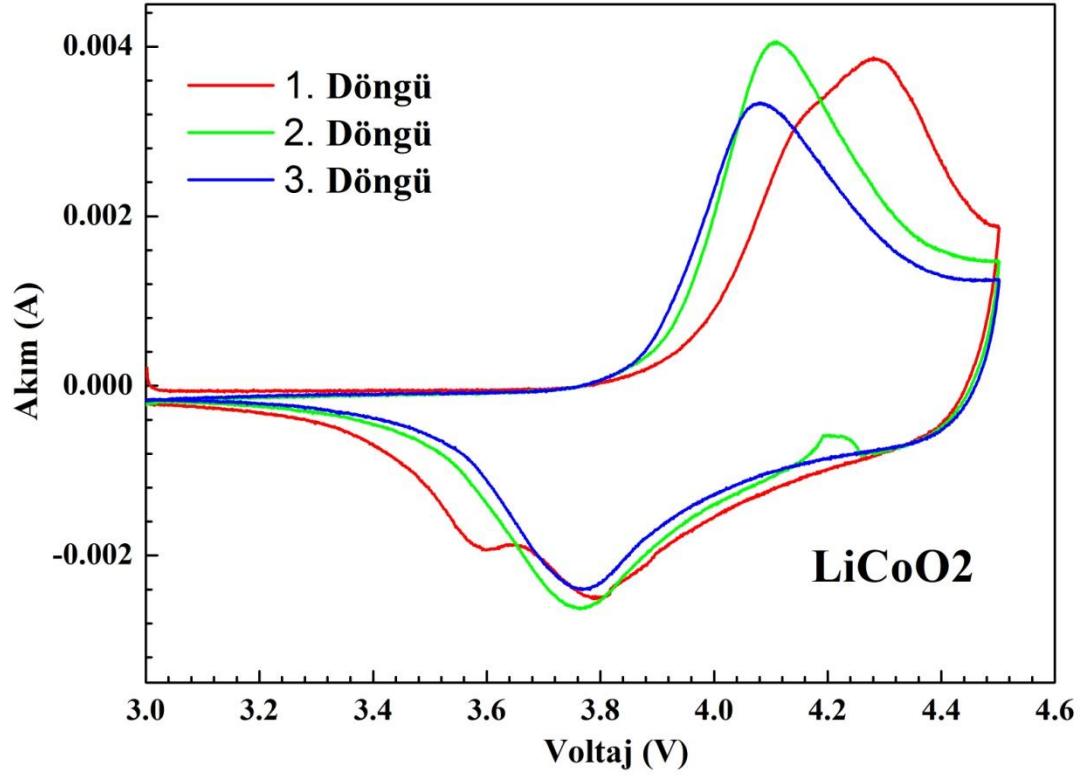


Şekil 3.30. IR modlarının frekanslarının $\text{LiCo}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_2$ içerisindeki Bor katkılama miktarına karşılık grafikleri.

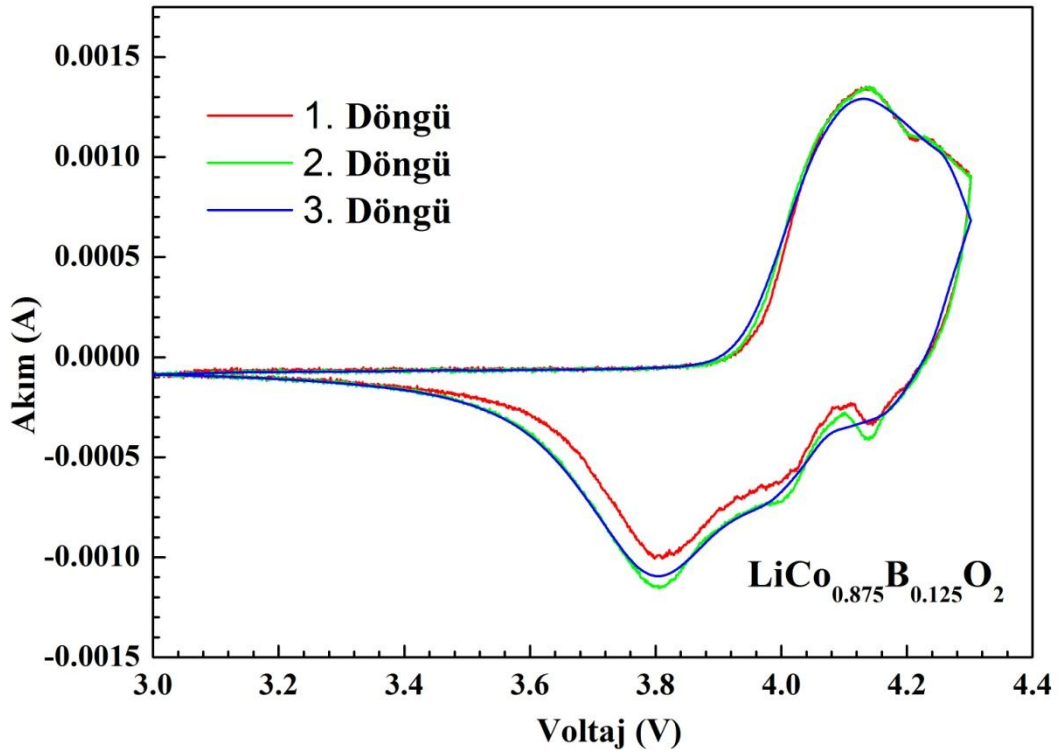
3.7. Döngüsel Voltametri (CV) Analiz Sonuçları

Üretilen LiCoO_2 , $\text{LiCo}_{0.875}\text{B}_{0.125}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.750}\text{B}_{0.250}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.625}\text{B}_{0.375}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.500}\text{B}_{0.500}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.250}\text{B}_{0.750}\text{O}_2$ ve LiBO_2 örneklerinin dönüşümlü voltametri (CV) eğrileri Şekil 3.31-36. arasındaki grafiklerde görülmektedir. Şekil 3.31.'de katkılama yapılmamış ana malzeme olan LiCoO_2 örneğinin katot olarak kullanıldığı pilin CV eğrileri görülmektedir. Gözlemlenen 4.1 V ve 3.8 V değerindeki katodik ve anodik piklerin daha önce yapılmış çalışmalarda gözlemlenen değerlerle uyduğu

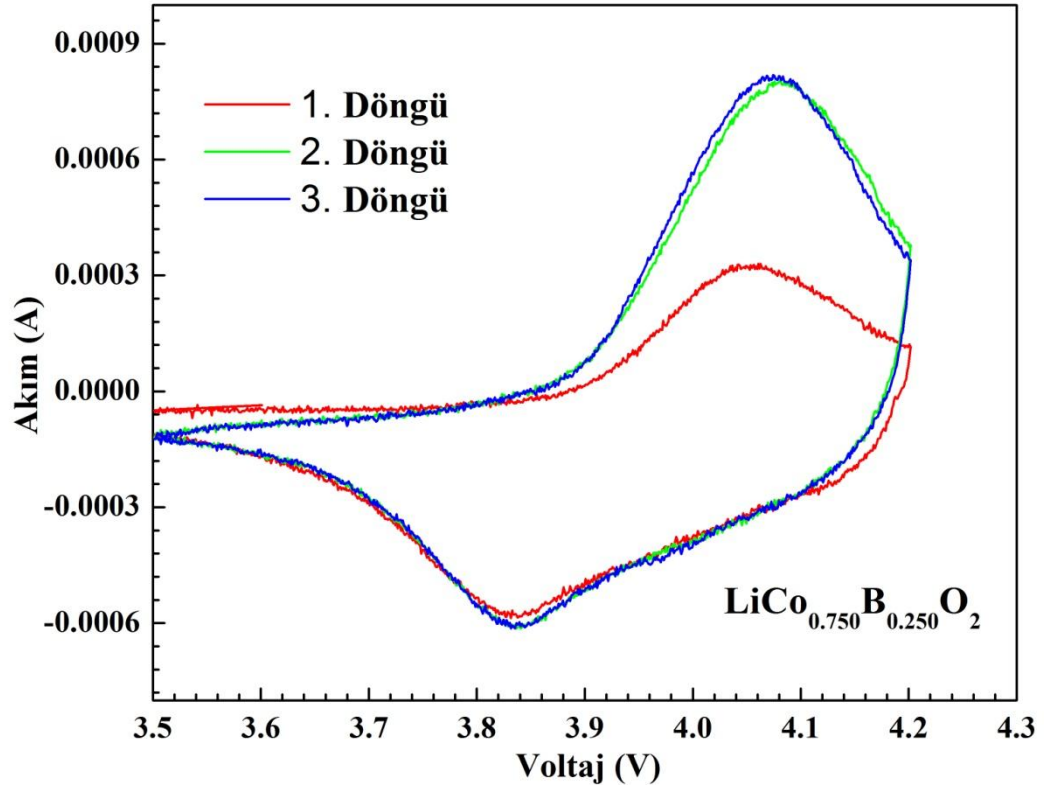
belirlenmiştir [150]. $x= 0.125$ ve 0.250 Bor katkılama ile elde edilen katot malzemelerinin döngüsel çevriminin, başka bir deyişle katodik ve anodik piklerinin gözlemlenmesinin devam ettiği görülmüştür. Bu da üretilen bu pillerin hala şarj edilebilir özelliğe sahip olduğunu göstermektedir. Katkılama değerinin 0.375 ve daha yüksek değerleri için ise akım değerleri oldukça düşük seviyeye gerilemiş ve dönüşümlü yapısını olumsuz etkilemiştir. Bu durum daha önceki bölümlerde üretilen katot malzemelerinin katkılamanın 0.375 ve daha yüksek seviyeleri için yapıda oluşan safsızlık fazları sonucu ile uyuşmaktadır. Buna göre, katot malzemesi içerisinde yabancı fazların ortaya çıkması ile Li iyonlarının pil içerisindeki katot malzemesine eklenme/ayırılma işlemlerinin engellediği, bunun sonucunda döngüsel yapının bozulduğu ve bu nedenle de pilden istenilen akımın elde edilemediği sonucuna varılmıştır [151]. Akım değerinin azalmasının bir başka sebebinin de tanecik boyutunun Bor katkılamasının artması ile giderek büyümesi ve bunun sonucunda difüzyon hızının azalması olduğu düşünülmektedir. Katkılama yapılmamış olan LiCoO_2 ve $x=0.125$ Bor katkılaması yapılmış $\text{LiCo}_{0.875}\text{B}_{0.125}\text{O}_2$ katot malzemelerinin kullanıldığı pillerden alınan CV eğrilerindeki anodik piklerde gözlemlenen dalgalanmaların katot malzemesi üzerinde gözeneğe sahip olamayan bölgelerde Li iyonlarının hapsolması sonucu böyle bir kararsızlık ortaya çıktığı düşünülmektedir. Ayrıca katot malzemesinin elektrolit içerisinde çözülmesi de bu tür dalgalanmaları oluşturabilmektedir [152]. Katot malzemesinin elektrolit içerisinde çözülmesi katot malzemesinin kristalitesinin bozulmasına dolayısı ile CV eğrilerindeki katodik ve anodik piklerin daha geniş olmasına neden olur. Bu durum $\text{LiCo}_{0.875}\text{B}_{0.125}\text{O}_2$ ve $\text{LiCo}_{0.750}\text{B}_{0.250}\text{O}_2$ katot malzemelerinin kullanıldığı pillerin CV eğrilerinde görülmektedir.



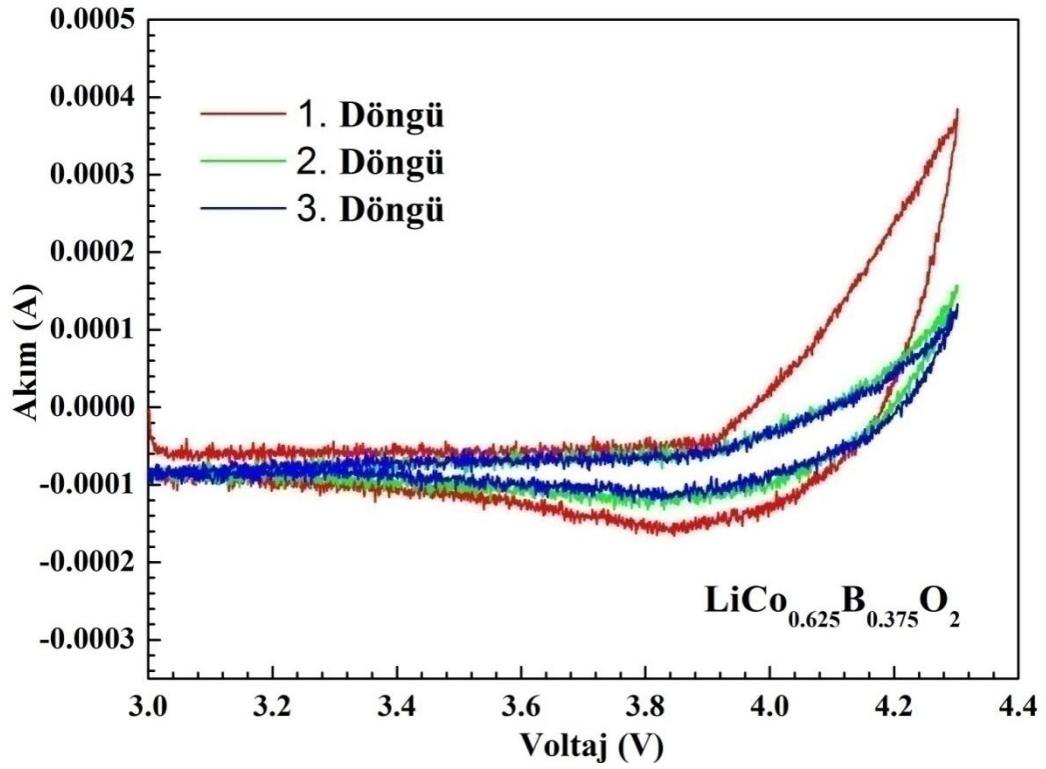
Şekil 3.31. Üretilen LiCoO_2 malzemesinin katot olarak kullanıldığı pilin CV eğrisi.



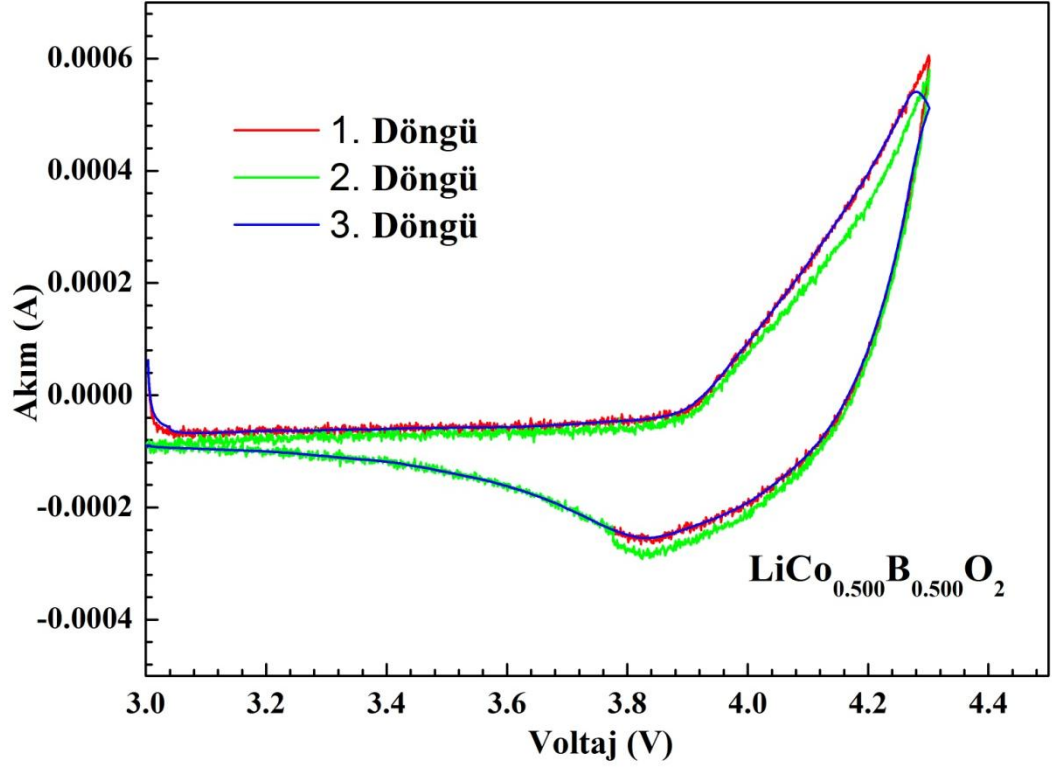
Şekil 3.32. Üretilen $\text{LiCo}_{0.875}\text{B}_{0.125}\text{O}_2$ malzemesinin katot olarak kullanıldığı pilin CV eğrisi.



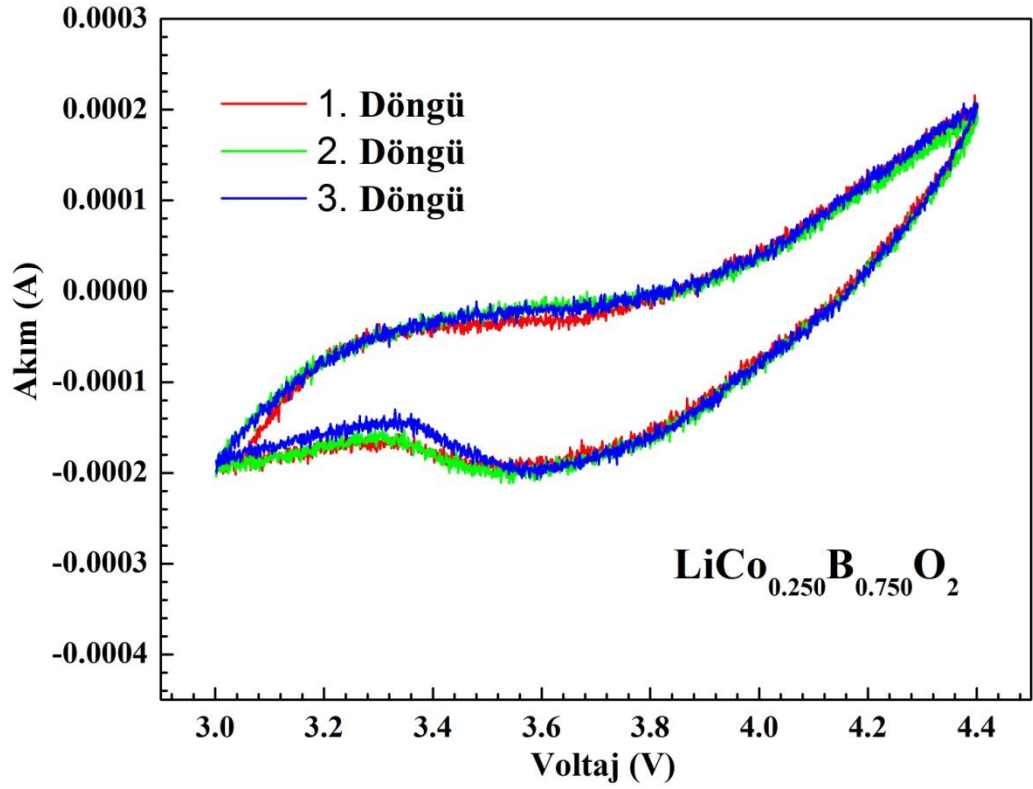
Şekil 3.33. Üretilen $\text{LiCo}_{0.750}\text{B}_{0.250}\text{O}_2$ malzemesinin katot olarak kullanıldığı pilin CV eğrisi.



Şekil 3.34. Üretilen $\text{LiCo}_{0.625}\text{B}_{0.375}\text{O}_2$ malzemesinin katot olarak kullanıldığı pilin CV eğrisi.



Şekil 3.35. Üretilen $\text{LiCo}_{0.500}\text{B}_{0.500}\text{O}_2$ malzemesinin katot olarak kullanıldığı pilin CV eğrisi.



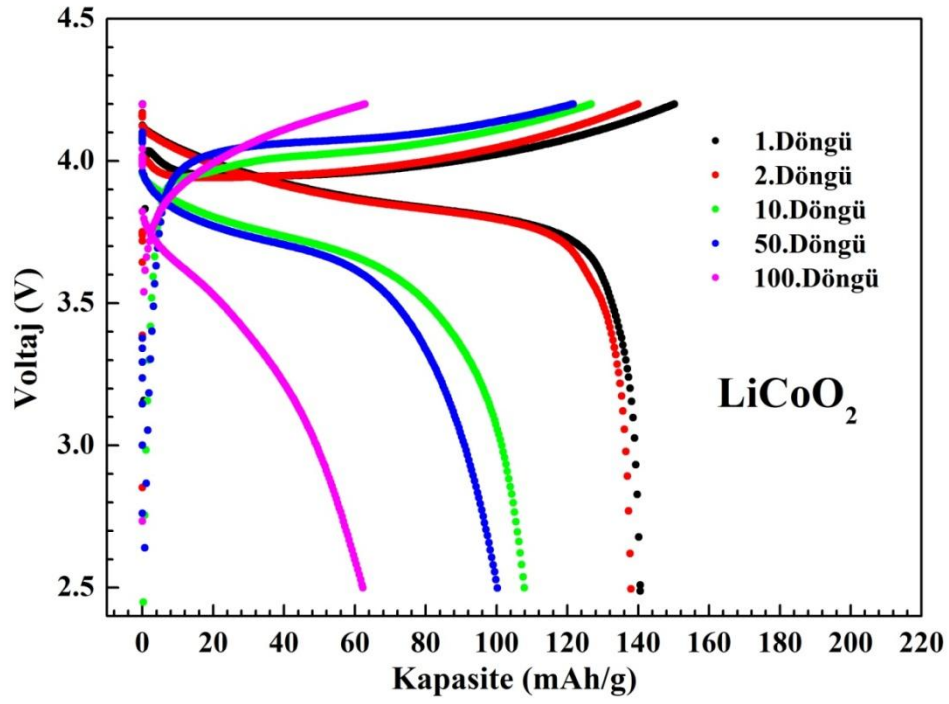
Şekil 3.36. Üretilen $\text{LiCo}_{0.250}\text{B}_{0.750}\text{O}_2$ malzemesinin katot olarak kullanıldığı pilin CV eğrisi.

3.8. Çevrim Performansı Analiz Sonuçları

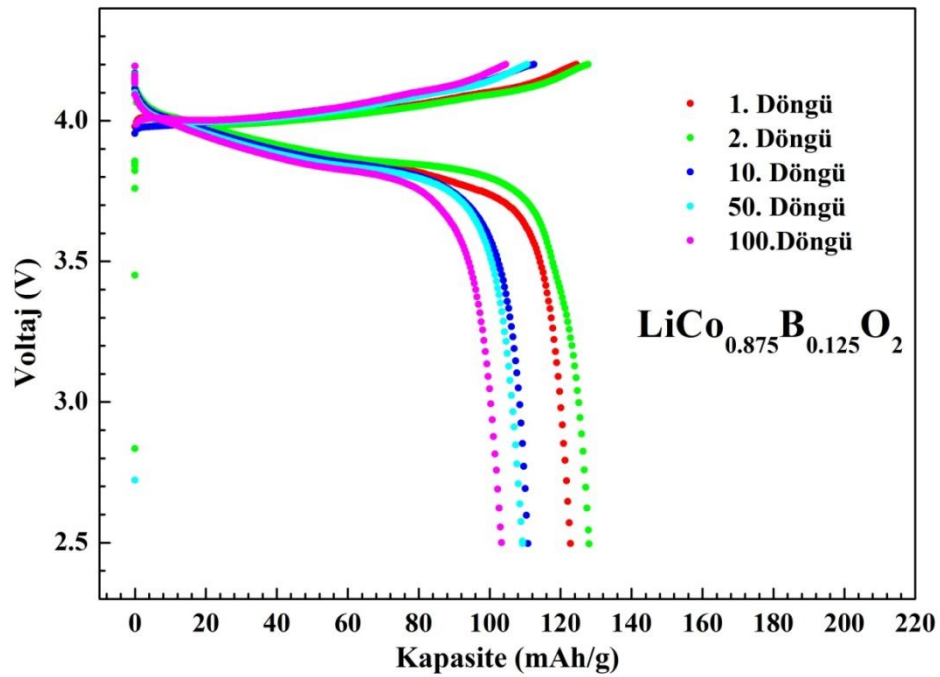
Üretilen katot malzemelerinin galvanostatik şarj-deşarj kapasitelerini ölçmek için oluşturulan CR2032 düğme piller 2.5-4.2 V aralığında 100 döngülük ölçüme alınmışlardır. Şekil 3.37.'de katkılama yapılmamış LiCoO_2 katot malzemesi kullanılarak hazırlanmış pilin şarj-deşarj eğrilerinin kapasite değişimine karşılık grafiği görülmektedir. Bulunan bu değerler yapılan önceki çalışmalarla uyum içerisinde[153]. Katkılama yapılmamış LiCoO_2 ile oluşturulan pilin 100. döngü sonunda kapasitesinde yaklaşık %57 düşüş gözlenmiştir. Şekil 3.38. ve Şekil 3.39.'da sırası ile $x=0.125$ ve 0.250 Bor katkılaması yapılmış katot malzemeleri kullanılan pillerin şarj-deşarj eğrilerinin kapasite değişimine karşılık grafiği görülmektedir. Bu sonuçlara göre ise $x=0.125$ Bor katkılanmış pilin kapasite değeri yaklaşık %8.5 daha düşük (128 mAh/g) başlamış, fakat döngü sayısının artması ile kapasite kaybının Bor katkılaması yapılmamış olan LiCoO_2 'nin kullanıldığı pile göre daha düşük olduğu(%22-27 kayıp) belirlenmiştir. Diğer piller için hesaplanan kayıp değerleri Tablo 3.6.'da verilmektedir. Bu kayıp değerleri Bölüm 3.1.'de hesaplanan birim hücre hacminin değişmesi ile de ilişkilendirilebilir. Buna göre $\text{LiCo}_{0.875}\text{B}_{0.125}\text{O}_2$ ve $\text{LiCo}_{0.750}\text{B}_{0.250}\text{O}_2$ materyallerinin hacimleri katkılama yapılamamış LiCoO_2 materyalinin hacminden daha düşüktür. Bu durumun kristal yapısını daha kararlı hale getirdiği ve kapasite kaybını azalttığı farklı çalışmalarda gösterilmiştir [154].

Tablo 3.6. Üretilen katot malzemeleri ile oluşturulmuş pillerin 100 döngü sonucunda ortaya çıkan kapasite değerleri ve oluşan kaybın % olarak değeri.

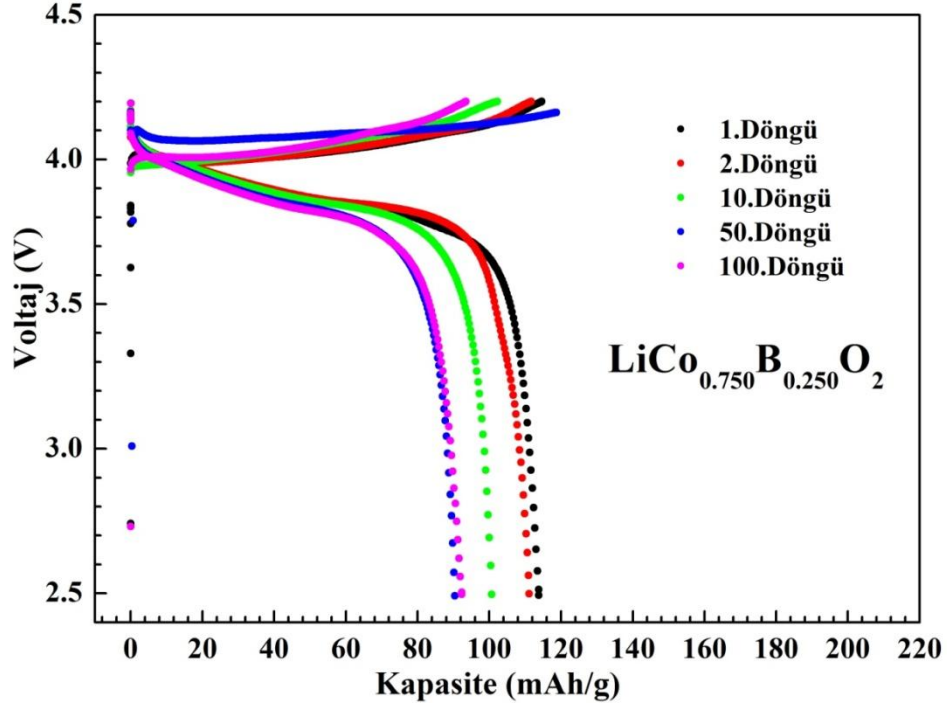
Bileşik	1.Döngü Kapasitesi (mAh/g)	100. Döngü Kapasitesi (mAh/g)	Kayıp (%)
LiCoO_2	139.352	62.532	56.4
$\text{LiCo}_{0.875}\text{B}_{0.125}\text{O}_2$	122.436	102.456	26.4
$\text{LiCo}_{0.750}\text{B}_{0.250}\text{O}_2$	115.324	90.564	22.8
$\text{LiCo}_{0.625}\text{B}_{0.375}\text{O}_2$	79.467	23.768	69.9
$\text{LiCo}_{0.500}\text{B}_{0.500}\text{O}_2$	12.342	3.322	73.1



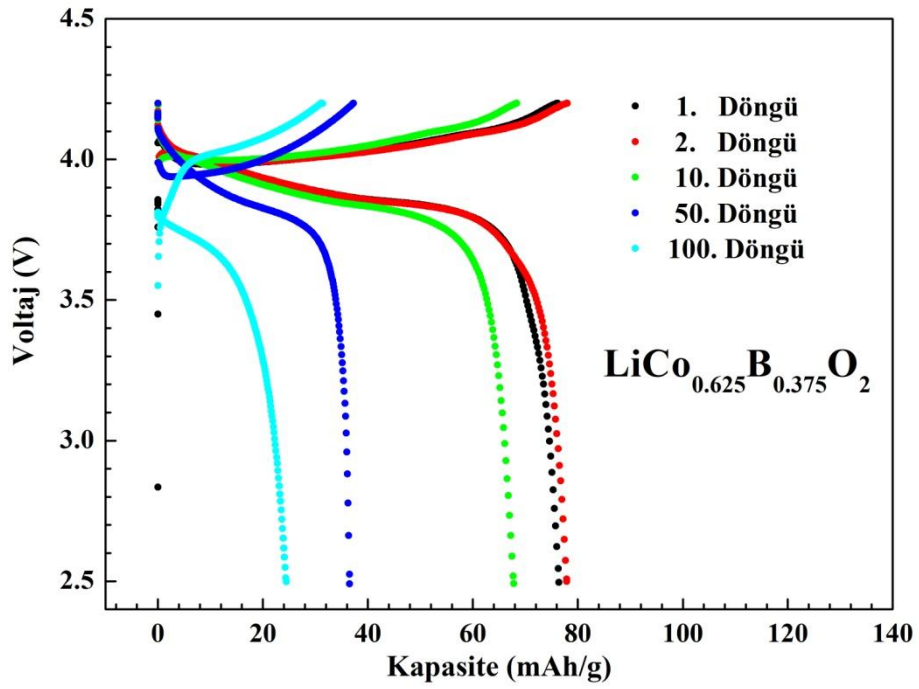
Şekil 3.37. Üretilen LiCoO_2 malzemesinin katot olarak kullanıldığı pilin kapasitesinin 2.5-4.2 V aralığındaki değişimi.



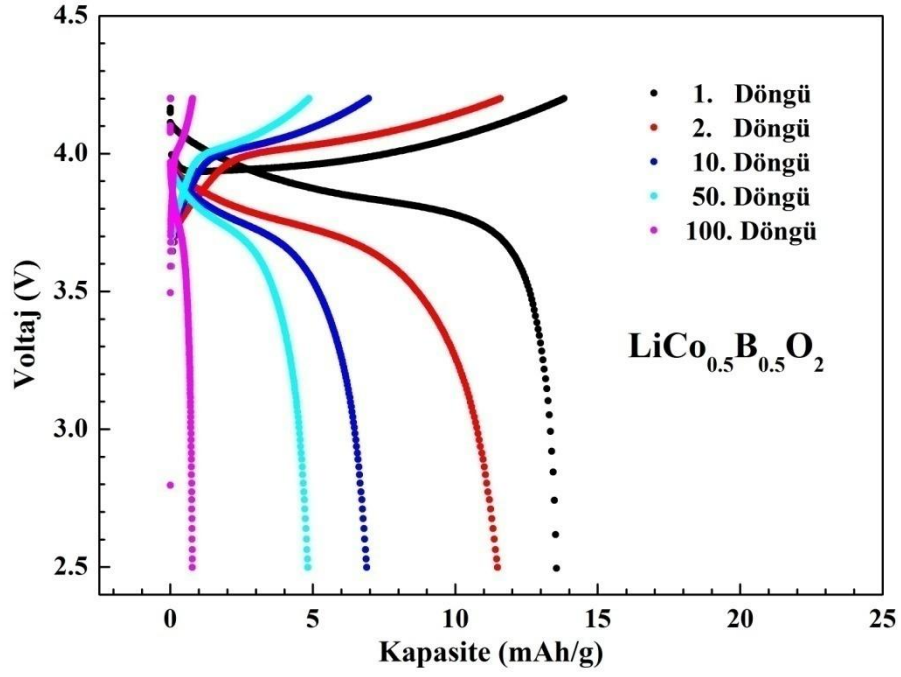
Şekil 3.38. Üretilen $\text{LiCo}_{0.875}\text{B}_{0.125}\text{O}_2$ malzemesinin katot olarak kullanıldığı pilin kapasitesinin 2.5-4.2 V aralığındaki değişimi.



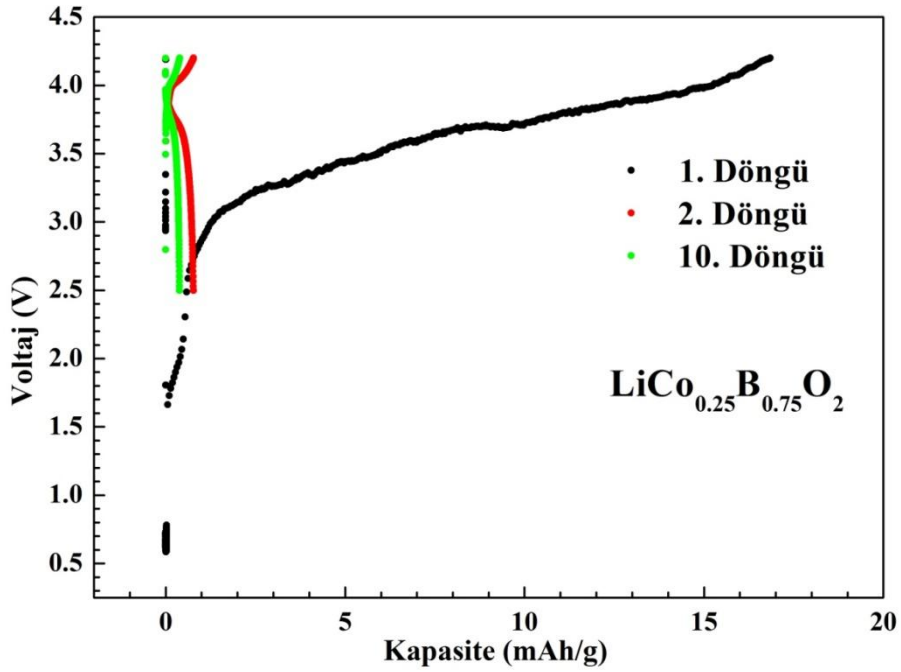
Şekil 3.39. Üretilen $\text{LiCo}_{0.750}\text{B}_{0.250}\text{O}_2$ malzemesinin katot olarak kullanıldığı pilin kapasitesinin 2.5-4.2 V aralığındaki değişimi.



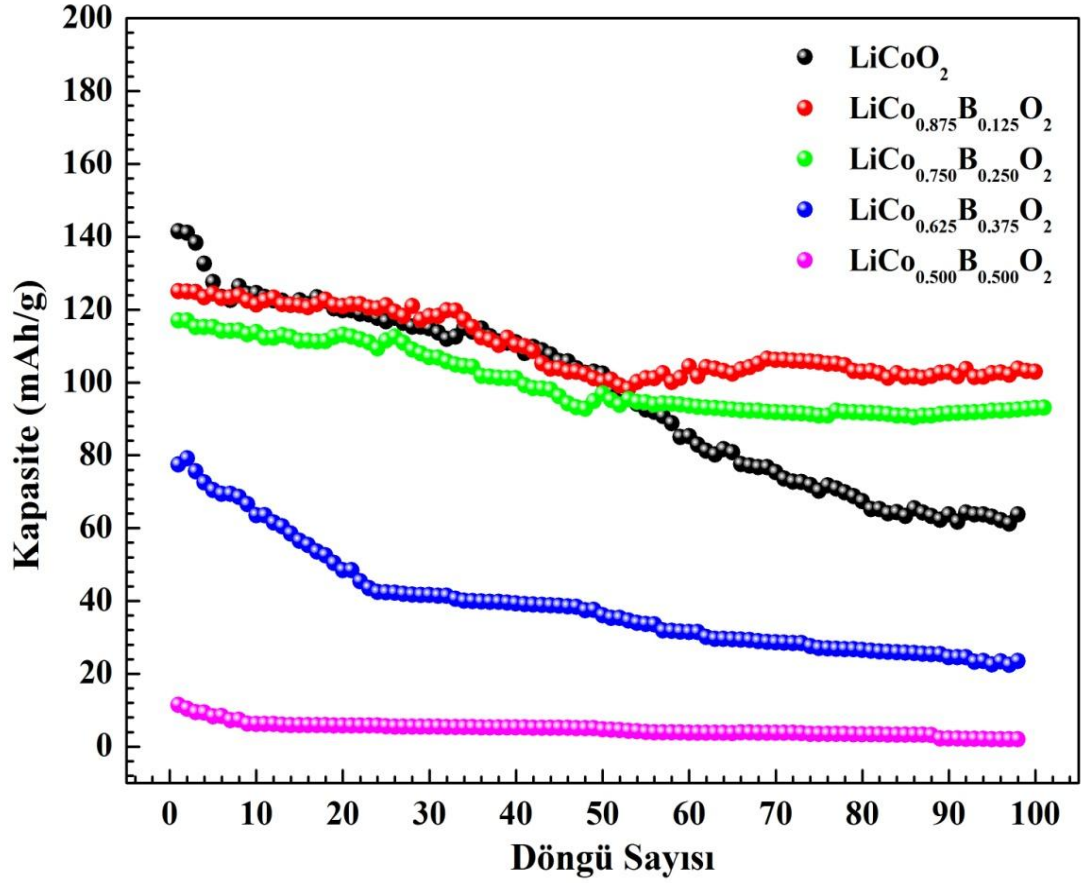
Şekil 3.40. Üretilen $\text{LiCo}_{0.625}\text{B}_{0.375}\text{O}_2$ malzemesinin katot olarak kullanıldığı pilin kapasitesinin 2.5-4.2 V aralığındaki değişimi.



Şekil 3.41. Üretilen $\text{LiCo}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_2$ malzemesinin katot olarak kullanıldığı pilin kapasitesinin 2.5-4.2 V aralığındaki değişimi.



Şekil 3.42. Üretilen $\text{LiCo}_{0.25}\text{B}_{0.75}\text{O}_2$ malzemesinin katot olarak kullanıldığı pilin kapasitesinin 2.5-4.2 V aralığındaki değişimi.



Şekil 3.43. Üretilen katot malzemeleri ile oluşturulmuş pillerin 100 döngü sonucunda kapasitelerinde ortaya çıkan değişim.

Ölçümler sonucunda elde edilen veriler ile üretilen tüm katot malzemelerinin kullanıldığı piller ile alınmış 100 döngülük kapasite değerlerinin değişimi Şekil 3.43.'de ayrıntılı olarak görülmektedir. Buna göre 0.125 ve 0.250 Bor katkılanmış katot malzemeleri ile hazırlanan pillerin başlangıç kapasiteleri Bor katkılanmamış LiCoO₂ katot malzemesi ile hazırlanmış pilin kapasitesinden düşük olmasına rağmen döngü sayısı arttıkça kapasitelerindeki düşüşün daha az olduğu görülmüştür. $x=0.375$ ve daha yüksek Bor katkılarında ise kapasitelerin başlangıçtan itibaren Bor katkılanması yapılmamış LiCoO₂ katot malzemesi ile hazırlanan pilin kapasitesinden düşük olduğu ve döngü sayısının artması ile de bu kapasite kaybının arttığı ve LiCoO₂ bileşiğinin kullanıldığı pilin kapasitesini yakalayamadığı gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar bir önceki bölümde sonuçları verilen CV eğrilerinde dönüşümlü yapının $x=0.375$ Bor katkılanması ile büyük oranda bozulması sonucuyla da uyumludur. Sonuç olarak, kapasite ölçümlerinde $x=0.375$ katkılanmaya kadar üretilen katot materyallerinin kullanıldığı pillerin raf ömürlerinin

daha uzun olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç enerji sektöründe kullanılabilecek öneme sahiptir.

4. SONUÇ ve YORUM

LiCoO_2 , $\text{LiCo}_{0.875}\text{B}_{0.125}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.750}\text{B}_{0.250}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.625}\text{B}_{0.375}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.500}\text{B}_{0.500}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.250}\text{B}_{0.750}\text{O}_2$, ve LiBO_2 katot materyalleri katıhal reaksiyon yöntemi ile başarı ile hazırlanmıştır.

Hazırlanan katot malzemelerinin kristal yapıları XRD metodu ile incelenmiş ve $\text{LiCo}_{0.875}\text{B}_{0.125}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.750}\text{B}_{0.250}\text{O}_2$ katot materyallerinin istenilen şekilde LiCoO_2 kristal yapısında olduğu belirlenmiş, fakat daha yüksek Bor katkılama miktarlarına sahip olan $\text{LiCo}_{0.625}\text{B}_{0.375}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.500}\text{B}_{0.500}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.250}\text{B}_{0.750}\text{O}_2$ katot materyallerinin LiBO_2 ve $\text{Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$ safsızlık fazlarına sahip oldukları gözlemlenmiştir. Bu duruma göre Kobalt (Co) yerine Bor (B) elementinin yapıyı bozmadan katkılanabileceği üst sınırın 0.250 ($\text{LiCo}_{0.750}\text{B}_{0.250}\text{O}_2$) olduğu görülmektedir.

Taramalı elektron mikroskopu (SEM) çalışmalarında üretilen katot malzemelerinin genellikle düzgün dağılmış homojen bir yapıya sahip olduğu, ancak Bor katkılama miktarının artması ile (özellikle $\text{LiCo}_{0.500}\text{B}_{0.500}\text{O}_2$ ve $\text{LiCo}_{0.250}\text{B}_{0.750}\text{O}_2$ örneklerinde) yüzeyde kümelenmeler olduğu görülmüştür. Bu durumun artan Bor miktarıyla oluşan safsızlık fazları nedeniyle olduğu düşünülmektedir. Artan kümeleşmelerin tanecik boyutunu arttırdığı ve bunun pil performansı için olumsuz bir sonuç yarattığı gözlemlenmiştir. Bununla birlikte Kobalt bölgelerine Bor katkılanması ile birlikte kristal yapıda oluşan mikro gerilmenin yapının bozulduğu $x=0.375$ Bor katkılanmasına kadar arttığı, bu katkılama değerinden sonra ise azaldığı gözlemlenmiştir. Bunun nedeninin, kristal yapıya yerleşen Bor elementinin Kobalt'a göre hacimce daha küçük olması nedeniyle bu bölgelerde yapısal deformasyonlara yol açmış olduğu düşünülmektedir.

Manyetizma ölçümleri (M-H ve M-T) sonucunda paramanyetik özelliğe sahip olduğu bilinen LiCoO_2 katot materyalinin bu özelliği doğrulanmış, ayrıca Co bölgelerine B katkılanması ile üretilmiş olan $\text{LiCo}_{0.875}\text{B}_{0.125}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.750}\text{B}_{0.250}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.625}\text{B}_{0.375}\text{O}_2$ malzemelerinin paramanyetik olduğu gözlemlenmiştir. Fakat bununla birlikte Bor katkılama miktarının artması ile doğru orantılı olarak bu malzemelerin düzenli bir şekilde paramanyetik fazdan diyamanyetik faza doğru geçiş yaptığı belirlenmiştir. $\text{LiCo}_{0.250}\text{B}_{0.750}\text{O}_2$ malzemesinin oda sıcaklığında diyamanyetik faza sahip olup sıcaklık düşüşü ile birlikte paramanyetik faza geçiş yaptığı belirlenmiştir. Üretilen LiBO_2 fazının ise tamamen diyamanyetik faza sahip olduğu

görülmüştür. Farklı bir durum olarak $\text{LiCo}_{0.500}\text{B}_{0.500}\text{O}_2$ malzemesinin üretilen diğer örneklerden farklı olarak ferromanyetik faza sahip olduğu anlaşılmış fakat bunun nedeni tam olarak anlaşılamamıştır. Bunlara ek olarak yapıda Co^{+3} iyonlarının Co^{+4} iyonlarından daha fazla olduğu hesaplamalar sonucunda belirlenmiş ve kristal yapının düşük spin seviyesinde (LS) olduğu manyetik alınganlık (χ) ve efektif manyetik moment ($\mu_{eff.}$) hesaplamaları ile gösterilmiştir. Manyetik özelliklere göre, yapılan çalışmada yapı içerisinde var olan Co^{+4} iyonlarının sayısının azalmasının pil potansiyelini arttırdığı bulunmuştur.

Elektriksel ölçüm sonuçlarına göre üretilen katot malzemeleri yarı iletken özelliğe sahiptir ve bu özellik B katkılama miktarı arttıkça düzenli bir şekilde artmaktadır. Bu duruma istisna sadece $\text{LiCo}_{0.500}\text{B}_{0.500}\text{O}_2$ örneğidir ki bu örneğin elektriksel direnç değeri $\text{LiCo}_{0.875}\text{B}_{0.125}\text{O}_2$ ve $\text{LiCo}_{0.750}\text{B}_{0.250}\text{O}_2$ örneklerinin direnç değerleri arasında bulunmuştur. Elektriksel dirençlerin sıcaklığın azalması ile birlikte çok hızlı artması nedeniyle sadece LiCoO_2 , $\text{LiCo}_{0.875}\text{B}_{0.125}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.750}\text{B}_{0.250}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.625}\text{B}_{0.375}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.500}\text{B}_{0.500}\text{O}_2$ örneklerinin düşük sıcaklık elektriksel direnç ölçümleri alınabilmektedir. Bunun nedeni B katkılaması ile elde edilen $\text{LiCo}_{0.250}\text{B}_{0.750}\text{O}_2$, ve LiBO_2 malzemelerinin dirençlerinin sıcaklık düşüşü ile hızla artması nedeni ile ölçüm sisteminin ölçüm sınırlarının üst sınırını aşmasıdır. Bu sonuçlara göre B katkılaması elektriksel direncin artmasına, dolayısı ile yapının giderek yalıtkan faza doğru gitmesine neden olmuştur. Genel olarak katot malzemelerinin yalıtkan özellik göstermesi beklenir ki direnç ölçümleri B katkılanmasının katot malzemesinde kullanılabileceğini göstermektedir.

FTIR spektroskopilerinden alınan sonuçlar bize kristal yapının $\text{LiCo}_{0.875}\text{B}_{0.125}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.750}\text{B}_{0.250}\text{O}_2$ için LiCoO_2 kristal yapısına uygun şekilde üretildiğini bununla birlikte $\text{LiCo}_{0.625}\text{B}_{0.375}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.500}\text{B}_{0.500}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.250}\text{B}_{0.750}\text{O}_2$ yapıları için ise aynı durumun söz konusu olmadığı, LiBO_2 yapısının da çok farklı bir kristal yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Raman spektroskopisi B katkılaması ile yapı değişimini tam olarak gösterememesine rağmen, LiBO_2 dışındaki, üretilen malzemelerinin kristal yapısının B katkılaması yapılmamış LiCoO_2 kristal yapısıyla aynı olduğunu kanıtlamıştır. Ayrıca bu sonuçla, düşük katkılamalarda Co'nun B ile yer değiştiği açıkça gözlenmiştir.

Elektrokimyasal ölçümler sonucunda, üretilen katot malzemelerinden LiCoO_2 katot malzemesinin çevrimsel voltametri ve kapasite sonuçlarının daha önce yapılmış çalışmalar ile benzer sonuçlara sahip olduğu görülmüştür. Bor katkılama yapılmış olan örneklerde katkılama miktarının artması ile çevrimsel voltametri sonuçlarına göre akım değerleri düzenli olarak azalmıştır. Kapasite değerlerinde de benzer bir durum görülmüş, belirli bir Bor katkılama miktarı ile birlikte katot malzemelerinin kapasitelerinin düştüğü gözlenmiştir. Fakat tez çalışması kapsamında alınan kapasite ölçümlerinde 100 nolu döngüye gelindiğinde, $x=0.250$ Bor katkılmasına kadar yapılan katot malzemeleri ile üretilen pillerin kapasitesi katkılama yapılmayan katot ile üretilmiş pilin kapasitesinden yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu sonuca göre; Bor katkılama yapılan $\text{LiCo}_{0.875}\text{B}_{0.125}\text{O}_2$ ve $\text{LiCo}_{0.750}\text{B}_{0.250}\text{O}_2$ katot malzemelerinin kullanıldığı pillerde döngü sayısının artmasıyla kapasite kaybı Bor katkılama yapılmamış katot malzemesinin kullanıldığı pillerden düşük olmuştur. Yapılan çalışmada özellikle pil kapasite ölçümleri en az beş farklı pil kullanılarak yapılmış ve güvenilir sonuçlar elde edilmiştir.

Bu sonuçlara göre üretilen $\text{LiCo}_{0.875}\text{B}_{0.125}\text{O}_2$ ve $\text{LiCo}_{0.750}\text{B}_{0.250}\text{O}_2$ katot malzemeleri LiCoO_2 katot malzemesi ile karşılaştırıldığında yüksek döngülerde kapasiteyi daha yüksek değerlerde koruyabildiği için LiCoO_2 yerine Lityum-iyon pillerde kullanılmaya elverişlidir. LiCoO_2 katot malzemesine yapılan daha yüksek katkılama ile oluşturulan katot materyalleri ($\text{LiCo}_{0.625}\text{B}_{0.375}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.500}\text{B}_{0.500}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.250}\text{B}_{0.750}\text{O}_2$) ise Lityum-iyon pil kullanımı için daha düşük kapasiteye sahip olduklarından verimli bir yöntem değildir. Ayrıca $x=0.125$ ve 0.250 B katkılı LiCoO_2 katot malzemeleri kullanılarak üretilen pillerin raf ömürlerinin ve dolma-boşalma işlemleri boyunca kapasite kayıplarının katkılama yapılmamış LiCoO_2 katot malzemesine göre çok daha iyi olması gelecekte B bileşenli pillerin marketlerde yerini alacağını belirtisidir.

Yapılan tez çalışmasının özellikle yerli pil üretimi çalışmalarında kullanılarak ekonomimize sağlayacağı katkı payı oldukça yüksektir.

5. KAYNAKLAR

- [1] A. Mauger, X. Zhang, H. Groult, C.M. Julien, *LiCo_{1-y}B_yO₂ as cathode materials for rechargeable lithium batteries*, **ECS Transactions**, 35 (34), 141-148 (2011).
- [2] M.C. Rao, O.M. Hussain, *Synthesis and electrochemical properties of Ti doped LiCoO₂ thin film cathodes*, **Journal of Alloys and Compounds**, 491, 503–506 (2010).
- [3] S.A. Needhama, G.X. Wang, H.K. Liua, V.A. Drozd, R.S. Liu, *Synthesis and electrochemical performance of doped LiCoO₂ materials*, **Journal of Power Sources** 174, 828–831 (2007).
- [4] S. Frangini, S. Scaccia, M. Carewska, *A voltammetric study concerning the structural stability of Li-overstoichiometric Mg-doped LiCoO₂ powders*, **Electrochimica Acta**, 48 3473/3479 (2003).
- [5] B. Ebin, G. Lindbergh, S. Gürmen, *Preparation and electrochemical properties of nanocrystalline LiB_xMn_{2x}O₄ cathode particles for Li-ion batteries by ultrasonic spray pyrolysis method*, **Journal of Alloys and Compounds** , 620, 399–406 (2015).
- [6] P. A. Marsal, R. River, K. Kordesch, L. F. Urry.” Dry Cell”, **U.S. Patent**, 2960558, (1960).
- [7] M. S. Whittingham, N.J. Fanwoodç *Preparation of Stoichiometric Titanium Disulfide*, **U.S. Patent 4007055**, (1977).
- [8] R.R. Haering, J.A.R. Stiles, K. Brandt, *Lithium Molybdenum Disulphide Battery Cathode*, **U.S. Patent 4,224,390**, (1980).
- [9] A.R. Armstrong, P.G. Bruce, *Synthesis of layered LiMnO₂ as an electrode for rechargeable lithium batteries*. **Nature**, 381, 499 (1996).

- [10] Anonymus, (2014) <http://www.batteryfacts.co.uk/BatteryHistory/Volta.html> (online giriş 10-02 -2014).
- [11] K. Mizushima , P.C. Jones , P.J. Wiseman , J.B. Goodenough , *Li_xCoO₂ (0<x<-1): A new cathode material for batteries of high energy density*, **Mater.Res. Bull.** , **15**, 783 (1980).
- [12] N. Tareda, T. Yanagi, S. Arai, M. Yoshikawa, K. Ohta, N. Nakajima, A. Yanai, N Arai. *Development of Lithium Batteris for Energy Storage and EV application*. **J. Power Source**. 100, 80-92 (2001).
- [13] Anonymus, (2014) <http://www.teslamotors.com/roadster> (online giriş 13-02-2014).
- [14] Anonymus, (2014) http://www.toyota.com.tr/cars/coming_soon/yaris_hybrid/index.tmx (online giriş 26-10-2013).
- [15] Anonymus, (2014) <http://www.concordebattery.com/lion.php> (online giriş 17-02-2014).
- [16] W. Greatbatch, C.F. Holmes, E.S. Takeuchi, S.J. Ebel, *Lithium/Carbon Monofluoride (Li/CF_x): A New Pacemaker Battery*, **Pacing and Clinical Electrophysiology**, 19,11,1836-1840 (1996).
- [17] J. Drews , R. Wolf, G. Fehrmann, R. Staub, *Development of a hybrid battery system for an implantable biomedical device, especially a defibrillator/cardioverter (ICD)*, **J. Power Source**. 80, 107-111 (1999).
- [18] Anonymus, (2014) <http://www.teslamotors.com/roadster/charging>, (online giriş 15-03-2014).

- [19] Anonymus, (2014) <http://www.arrhythmia.org/pacemaker.html> (online giriş 15-03-2014).
- [20] Anonymus, (2014) <http://787updates.newairplane.com/787-Electrical-Systems/Batteries-and-Advanced-Airplanes> (online giriş 15-03-2014).
- .
- [21] B. Scrosati, J. Garche. *Lithium batteries: Status, prospects and future*. **Journal of Power Sources**, 195,2419–2430 (2010).
- [22] Anonymus (2014) <http://www.gaston-lithium.com/tech-certificates.html> (online giriş11-04-2014).
- [23] D. Linden, T. B. Reddy. **Hendbook of Batteries**. McGraw-Hill, New York, USA, Chapter 1.13-2.22 (2001).
- [24] E.K. Aifantis, S.A. Hackney, R.V. Kumar, **High Energy Density Lithium Batteries**. WILEY-VCH VerlagGmbH&Co. KGaA, Weinheim, Germany, 13-16 p. (2010).
- [25] T. Christen, C. Ohler, *Optimizing energy storage devices using Ragone plots*, **J. Power Sources**. 110, 107-116 (2002).
- [26] M. Mellincovsky, A Kuperman, C. Lerman, I. Aharon, N. Reichbach, G. Geula, R. Nakash, *Performance assessment of a power loaded supercapacitor based on manufacturer data*, **Energy Conversion and Management**, 76, 137–144 (2013).
- [27] University of Cambridge (2005) Cambridge,
http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/batteries/battery_characteristics.php#8
(online giriş 10 Mayıs 2014).
- [28] Y. Cheng, H. Zhang, Q. Lai , X. Li, Q. Zheng, X. Xi , C. Ding. *Effect of temperature on the performances and in situ polarization analysis of*

- zincenickel single flow batteries*. **Journal of Power Sources** 249, 435-439 (2014).
- [29] C.-K. Huang, J. S. Sakamoto, J. Wolfenstine, S. Surampudi, *The Limits of Low-Temperature Performance of Li-Ion Cells*, **Journal of The Electrochemical Society**, 147 (8) 2893-2896 (2000).
- [30] W.K. Hu, M.M. Geng, X.P. Gao, T. Burchardt, Z.X. Gong, D. Noreus , N.K. Nakstad., *Effect of long-term overcharge and operated temperature on performance of rechargeable NiMH cells*, **Journal of Power Sources** 159, 1478–1483 (2006).
- [31] Z. Lia, L. Lua, M. Ouyanga, Y. Xiao., *Modeling the capacity degradation of LiFePO₄/graphite batteries based on stres coupling analysis*, **Journal of Power Sources** 196, 9757–9766 (2011).
- [32] University of Cambridge (2005) DoITPoMS Teaching and Learning Packages . University of Cambridge, Cambridge,
<http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/batteries/index.php> (online giriş 19-07-2014).
- [33] M. S. Whittingnam, *Intercalation Chemitry and Energy Storage*, **Journal of Solid State Chem.**, 29, 3, 303-310 (1979).
- [34] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough, *Li_xCoO₂ (0<x<-1): A new cathode material for batteries of high energy density*, **Materials Research Bulletin**, 15, 6, 783-789 (1980).
- [35] M.M. Thackeray, W.I.F. David, P.G. Bruce, J.B. Goodenough, *Lithium insertion into manganese spinels*, **Materials Research Bulletin**, 18, 4, 461-472 (1983).
- [36] M.M. Thackeray, *Manganese oxides for lithium batteries*, **Progress in Solid State Chemistry**, 25, 1-2, 1-71 (1997).

- [37] A. Manthiram and J. Kim, *Low Temperature Synthesis of Insertion Oxides for Lithium Batteries*, **Chemistry of Materials**, 10, 10, 2895-2909 (1998).
- [38] J.M. Tarascon, M. Armand, *Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries*. **Nature**, 414, 359-367 (2001).
- [39] H. J. Orman and P. J. Wiseman, *Cobalt(III) Lithium Oxide, CoLiO₂: Structure Refinement by Powder Neutron Diffraction*. **Acta Cryst.** C40, 12-14 (1984).
- [40] R.J. Gummow, M.M. Thackeray, *Structure and electrochemistry of lithium cobalt oxide synthesised at 400°C*. **Materials Research Bulletin**. 27, 3, 327–337 (1992).
- [41] R.J. Gummow, D.C. Liles, M.M. Thackeray, *A Reinvestigation of the Structures of Lithium-Cobalt-Oxides With Neutron-Diffraction Data*. **Materials Research and Bulletin**. 28, 1177-1184 (1993).
- [42] H. Wang, Y.-I. Jang, B. Huang, D. R. Sadoway, Y.-M. Chiang, *TEM Study of Electrochemical Cycling-Induced Damage and Disorder in LiCoO₂ Cathodes for Rechargeable Lithium Batteries*. **Journal of The Electrochemical Society**, 146 (2) 473-480 (1999).
- [43] R. Koksang, J. Barker, H. Shi, M.Y. Saidi, *Cathode materials for lithium rocking chair batteries*. **Solid State Ionics** 84,1, 1-21 (1996).
- [44] H. Tukamoto, A. R. West, *Electronic Conductivity of LiCoO₂ and Its Enhancement by Magnesium Doping*, **J. Electrochem. Soc.** 144(9): 3164-3168 (1997).
- [45] M.V. Reddy, T. W. Jie, C. J. Jafta, K. I. Ozoemenad, M. K. Mathed, A. S. Nairf, S. S. Peng, M. S. Idris, G. Balakrishna, F. I. Ezema, B.V.R. Chowdari, *Studies on Bare and Mg-doped LiCoO₂ as a cathode material for Lithium ion Batteries*, **Electrochimica Acta**, 2014(128):192-197 (2014).

- [46] A. Van der Ven, M. K. Aydinol, G. Ceder, *First-principles investigation of phase stability in Li_xCoO_2* . **Phys. Rev. B** 58, 6, 2975–2987 (1998).
- [47] J. N. Reimers., J. R. Dahn *Electrochemical and In Situ X-Ray Diffraction Studies of Lithium Intercalation in Li_xCoO_2* . **J. Electrochem. Soc.**, 139, 8, 2091-2097 (1992).
- [48] G.G. Amatucci, J.M. Tarascon, L.C. Klein, *Cobalt dissolution in LiCoO_2 -based non-aqueous rechargeable batteries*, **Solid State Ionics**, 83, 1-2, 167-173 (1996).
- [49] H. Gabrisch, R. Yazami, B. Fultz, *The Character of Dislocations in LiCoO_2* . **Electrochemical and Solid-State Letters**, 5 (6) A111-A114 (2002).
- [50] J. van Elp, J. L. Wieland, H. Eskes, P. Kuiper, and G. A. Sawatzky, *Electronic structure of CoO , Li-doped CoO , and LiCoO_2* . **Phys. Rev. B** 44, 6090–6103 (1991).
- [51] J. Molenda, A. Stokłosa, T. Bąk, *Modification in the electronic structure of cobalt bronze Li_xCoO_2 and the resulting electrochemical properties*. **Solid State Ionics**. 36, 1–2, 53–58 (1989).
- [52] D. Guyomard, J.M. Tarascon, *Rechargeable $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ /carbon cells with a new electrolyte- composition-potentiostatic studies and application to practical cells*. **J. Electrochem. Soc.**; 140 (11):3071-81 (1993).
- [53] J.M. Tarascon, E. Wang, F.K. Shokoohi, W.R. McKinnon, S. Colson, *The spinel phase of LiMn_2O_4 as a cathode in secondary lithium cells*. **J. Electrochem. Soc.**; 138 (10): 2859-64 (1991).
- [54] J.M. Tarascon, D. Guyomard, *Li metal-free rechargeable batteries based on $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ cathodes ($0 \leq x \leq 1$) and carbon anodes*. **J. Electrochem. Soc.**; 138 (10): 2864-8 (1991).

- [55] R.J. Gummow, D.C. Liles, M.M. Thackeray, *Lithium extraction from orthorhombic lithium manganese oxide and the phase transformation to spinel. Mat. Res. Bull.*; 28: 1249-56 (1993).
- [56] A.R. Armstrong, P.G. Bruce, *Synthesis of layered LiMnO_2 as an electrode for rechargeable lithium batteries. Nature*; 381 (6582): 499-500 (1996).
- [57] J. Cho, B. Park, *$\text{Li}_{2+x}\text{Mn}_{0.91}\text{Cr}_{1.09}\text{O}_4$ cathode materials for Li-ion cells. Electrochem. Solid State Lett.*; 3 (8): 355-8 (2000).
- [58] I.J. Davidson, R.S. McMillan, H. Slegers, *Electrochemistry and structure of $\text{Li}_{2-x}\text{Cr}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ phases. J. Power Sources*; 81: 406-11 (1999).
- [59] J.R. Dahn, T. Zheng, C.L. Thomas, *Structure and electrochemistry of $\text{Li}_2\text{Cr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ for $1.0 \leq x \leq 1.5$. J. Electrochem. Soc.*; 145 (3): 851-9 (1998).
- [60] A.B. Yuan, L. Tian, W.M. Xu, Y.Q. Wang, *Al-doped spinel $\text{LiAl}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ with improved high-rate cyclability in aqueous electrolyte. J. Power Sources*; 195 (15): 5032-8 (2010).
- [61] G. Amatucci, A. Du Pasquier, A. Blyr, T. Zheng, J.M. Tarascon, *The elevated temperature performance of the $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$ system: Failure and solutions. Electrochem. Acta*; 45 (1-2): 255-71 (1999).
- [62] G.G. Amatucci, N. Pereira, T. Zheng, J.M. Tarascon, *Failure mechanism and improvement of the elevated temperature cycling of LiMn_2O_4 compounds through the use of the $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ solid solution. J. Electrochem. Soc.*; 148 (2): A171-82 (2001).
- [63] G.G. Amatucci, A. Blyr, C. Sigala, P. Alfonse, J.M. Tarascon, *Surface treatments of $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ spinels for improved elevated temperature performance. Solid State Ionics*; 104 (1-2): 13-25 (1997).

- [64] E.I. Wang, M. Mass *Method of Treating Lithium Manganese Oxide Spinel*. **US5783328**, July 21, (1998).
- [65] Y. Ikeda, J. Sugiyama, O. Ofer, M. Mansson, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, E. J. Ansaldi, J. H. Brewer and K. H. Chow, *Comparative +SR study of the zigzag chain compounds NaMn_2O_4 & LiMn_2O_4* , **Journal of Physics: Conference Series** 225, 012017 (2010).
- [66] Anonymous (2014) <http://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/material-matters/electrode-materials-for-lithium-ion-batteries.html> (online giriş 25-03-2014).
- [67] A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, *Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries*. **J. Electrochem. Soc.**; 144 (4): 1188-94 (1997).
- [68] J.B. Goodenough, A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, C. Masquelier (1999), *Cathode materials for secondary (rechargeable) lithium batteries*. **US5910382**, June 8, 1999.
- [69] P.S. Herle, B. Ellis, N. Coombs, L.F. Nazar, *Nano-network electronic conduction in iron and nickel olivine phosphates*. **Nat. Mater.**; 3 (3): 147-52 (2004).
- [70] Y.G. Wang, Y.R. Wang, E. Hosono, K.X. Wang, H.S. Zhou, *The design of a LiFePO_4 /Carbon nanocomposite with a core-shell structure and its synthesis by an in situ polymerization restriction method*. **Angew Chem. Int. Ed.** 47: 7461-5 (2008).
- [71] N. Ravet, A. Abouimrane, M. Armand, *From our readers*. **Nat. Mater.**; 2: 702 (2003).

- [72] Y.K. Sun, S.M. Oh, S.T. Myung, K. Amine, B. Scrosati, **15th International Meeting on Lithium Batteries**; July 2010; Montréal, Québec, Canada; 1010 (2010).
- [73] S.Y. Chung, J.T. Bloking, Y.M. Chiang, *Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes*. **Nat. Mater.** 1(2): 123-8 (2002).
- [74] Y.G. Guo, J.S. Hu, L.J. Wan, *Nanostructured materials for electrochemical energy conversion and storage devices*. **Adv. Mater.** 20 (15): 2878-87 (2008).
- [75] S.H. Wu, M.S. Chen **15th International Meeting on Lithium Batteries**; July 2010; Montréal, Québec, Canada; 1010.
- [76] S. Nishimura, G. Kobayashi, K. Ohoyama, R. Kanno, M. Yashima, A. Yamada, *Experimental visualization of lithium diffusion in Li_xFePO_4* . **Nat. Mater.** 7 (9): 707-11 (2008).
- [77] N. Ravet, Y. Chouinard, J.F. Magnan, S. Besner, M. Gauthier, M. Armand, *Electroactivity of natural and synthetic triphylite*. **J. Power Sources** 97-8: 503-7 (2001).
- [78] C. Delacourt, P. Poizot, S. Levasseur, C. Masquelier, *Size effects on carbon-free LiFePO_4 powders*. **Electrochem. Solid State Lett.** 9 (7): A352-5 (2006).
- [79] N. Recham, J.N. Chotard, L. Dupont, *A 3.6 V lithium-based fluorosulphate insertion positive electrode for lithium-ion batteries*. **Nat. Mater.** 9 (1): 68-74 (2010).
- [80] H. Tao, Z. Feng, H. Liu, X. Kan and P. Chen, *Reality and Future of Rechargeable Lithium Batteries*, **The Open Materials Science Journal**, 5, (Suppl 1: M2) 204-214 (2011).
- [81] V.S. Kolosnitsyn, E.V. Kuzmina, E.V. Karaseva. **15th International Meeting on Lithium Batteries**; July 2010; Montréal, Québec, Canada; 1010.

- [82] X.L. Ji, K.T. Lee, L.F. Nazar, *A highly ordered nanostructured carbonsulphur cathode for lithium- sulphur batteries*. **Nat. Mater.** 8: 500-6 (2009).
- [83] C.D. Liang, N.J. Dudney, J.Y. Howe, *Hierarchically structured sulfur/Carbon nanocomposite material for high-energy lithium battery*. **Chem. Mater.** 21: 4724-30 (2009).
- [84] A. Hayashi, R. Ohtsubo, T. Ohtomo, F. Mizuno, M. Tatsumisago, *Allsolid-state rechargeable lithium batteries with Li_2S as a positive electrode material*. **J. Power Sources** 183 (1): 422-6 (2008).
- [85] Y.N. Zhou, C.L. Wu, H. Zhang, X.J. Wu, Z.W. Fu, *Electrochemical reactivity of Co- Li_2S nanocomposite for lithium-ion batteries*. **Electrochem. Acta** 52 (9): 3130-6 (2007).
- [86] M.N. Obrovac, J.R.Dahn, *Electrochemically active lithia/metal and lithium sulfide/metal composites*. **Electrochem Solid State Lett.** 5 (4): A70-3 (2002).
- [87] Y. Yang, M.T. McDowell, A. Jackson, J.J. Cha, S.S. Hong, Y. Cui, *New nanostructured Li_2S /silicon rechargeable battery with high specifi energy*. **Nano Lett.** 10: 1486-91 (2010).
- [88] C. Nan, Z. Lin, H. Liao, M.-K. Song, Y. Li, and E. J. Cairns, *Durable Carbon-Coated Li_2S Core–Shell Spheres for High Performance Lithium/Sulfur Cells*, **Journal of the American Chemical Society** 136 (12), 4659-4663 (2014).
- [89] T. Shodai, S. Okada, S. Tobishima, I. Yamabi, *Study of $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ ($\text{M}=\text{Co}$, Ni or Cu) system for use as anode in lithium rechargeable cells*. **Solid State Ionics** 86-88: 785-9 (1996).
- [90] J.O. Besenhard, J. Yang, M. Winter, *Will advanced lithium-allo anodes have a chance in lithium-ion batteries?* **J. Power Sources.** 68 (1): 87-90 (1997).

- [91] M. Winter, J.O. Besenhard, M.E. Spahr, P. Novak, *Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries*. **Adv. Mater.** 10(10): 725-63 (1998).
- [92] J.R. Dahn, T. Zheng, Y.H. Liu, J.S. Xue, *Mechanisms for lithium insertion in carbonaceous materials*. **Science** 270 (5236): 590-3 (1995).
- [93] Y.H. Liu, J.S. Xue, T. Zheng, J.R. Dahn, *Mechanism of lithium insertion in hard carbons prepared by pyrolysis of epoxy resins*. **Carbon** 34 (2): 193-200 (1996).
- [94] M. Zhang, D.N. Lei, X.M. Yin, *Magnetite/graphene composites: Microwave irradiation synthesis and enhanced cycling and rate performances for lithium ion batteries*. **J. Mater. Chem.** 20 (26):5538-43 (2010).
- [95] M. Winter, J.O. Besenhard, *Electrochemical lithiation of tin and tinbased intermetallics and composites*. **Electrochem. Acta** 45: 31-50 (1999).
- [96] A. Anani, S. Crouch-Baker, R.A. Huggins, *Kinetic and thermodynamic parameters of several binary lithium alloy negative electrode materials at ambient temperature*. **J. Electrochem. Soc.** 134: 3098- 102 (1987).
- [97] B.A. Boukamp, G.C. Lesh, R.A. Huggins, *All-solid lithium electrodes with mixed-conductor matrix*. **J. Electrochem. Soc.** 128 (4): 725-9 (1981).
- [98] J.Q. Wang, I.D. Raistrick, R.A. Huggins, *Behavior of some binary lithium alloys as negative electrodes in organic solvent-based electrolytes*. **J. Electrochem. Soc.** 133 (3): 457-60 (1986).
- [99] Y. Idota, T. Kubota, A. Matsufuji, Y. Maekawa, T. Miyasaka, *Tinbased amorphous oxide: A high-capacity lithium-ion-storage material*. **Science**, 276 (5317): 1395-7, 78 (1997).

- [100] I.A. Courtney, J.R. Dahn, *Electrochemical and in situ x-ray diffraction studies of the reaction of lithium with tin oxide composites*. **J. Electrochem. Soc.** 144 (6): 2045-52 (1997).
- [101] M.S. Park, J.H. Kim, Y.M. Kang (July 2010). **15th International Meeting on Lithium Batteries**; Montréal, Québec, Canada; 1010.
- [102] Anonymous.(2014) <http://www.sony.net/SonyInfo/News/Press/200502/05-006E/> (online giriş 23-14-2014).
- [103] A.D.W. Todd, R.E. Mar, J.R. Dahn, *Tin-transition metal-carbon systems for lithium-ion battery negative electrodes*. **J. Electrochem. Soc.** 154 (6): A597-604 (2007).
- [104] P.P. Ferguson, A.D.W. Todd, J.R. Dahn, *Comparison of mechanically alloyed and sputtered tin-cobalt- carbon as an anode material for lithium-ion batteries*. **Electrochem. Commun.** 10 (1): 25-31 (2008).
- [105] P.P. Ferguson, J.R. Dahn, *Effect of annealing on Sn₃₀Co₃₀C₄₀ prepared by mechanical attriting*. **Electrochem. Solid State Lett.** 11 (11): A187-9 (2007).
- [106] P.P. Ferguson, M.L. Martine, A.E. George, J.R. Dahn, *Studies of tin-transition metal-carbon and tin- cobalt-transition metal-carbon negative electrode materials prepared by mechanical attrition*. **J. Power Sources** 194 (2): 794-800 (2009).
- [107] M. Lazzari, B. Scrosati. *Rechargeable lithium batteries with nonmetal electrodes*. **US4464447**, August 7, (1984).
- [108] Y. Idota. *Nonaqueous Secondary battery*. **US5478671**, December 26, 1995.
- [109] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J.M. Tarascon, *Nanosized transition-metaloxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries*. **Nature**, 407 (6803): 496-9 (2000).

- [110] L. Kavan, M. Gratzel, *Facile synthesis of nanocrystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (spinel) exhibiting fast Li insertion*. **Electrochem. Solid State Lett.** 5 (2): A39-42 (2002).
- [111] T. Ohzuku, A. Ueda, N. Yamamoto, *Zero-strain insertion material of $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ for rechargeable lithium cells*. **J. Electrochem. Soc.** 142 (5): 1431-5 (1995).
- [112] M. Loveridge, M. Lain, F.M. Liu, F. Coowar, B. Macklin, M. Green, **15th International Meeting on Lithium Batteries**; July 2010; Montréal, Québec, Canada; 1010 (2010).
- [113] M. Green, E. Fielder, B. Scrosati, M. Wachtler, J.S. Moreno, *Structured silicon anodes for lithium battery applications*. **Electrochem. Solid State Lett.** 6 (5): A75-9 (2003).
- [114] H. Li, X.J. Huang, L.Q. Chen, Z.G. Wu, Y. Liang. *A high capacity nano-Si composite anode material for lithium rechargeable batteries*. **Electrochem. Solid State Lett.** 2 (11): 547-9 (1999).
- [115] J. Graetz, C.C. Ahn, R. Yazami, B. Fultz (. *Highly reversible lithium storage in nanostructured silicon*. **Electrochem. Solid State Lett.** 6 (9): A194-7 2003).
- [116] U. Kasavajjula, C.S. Wang, A.J. Appleby, *Nano- and bulk-siliconbased insertion anodes for lithium-ion secondary cells*. **J. Power Sources.** 163 (2): 1003-39 (2007).
- [117] L.F. Cui, Y. Yang, C.M. Hsu, Y. Cui, *Carbon-silicon core-shell nanowires as high capacity electrode for lithium ion batteries*. **Nano Lett.** 9 (9): 3370-4 (2009).

- [118] C.K. Chan, R. Ruffo, S.S. Hong, R.A. Huggins, Y. Cui, *Structural and electrochemical study of the reaction of lithium with silicon nanowires*. **J. Power Sources** 189 (1): 34-9 (2009).
- [119] C.K. Chan, R. Ruffo, S.S. Hong, Y. Cui, *Surface chemistry and morphology of the solid electrolyte interphase on silicon nanowire lithium-ion battery anodes*. **J. Power Sources** 189 (2): 1132- 40 (2009).
- [120] L.F. Cui, R. Ruffo, C.K. Chan, H.L. Peng, Y. Cui, *Crystalline/amorphous core-shell silicon nanowires for high capacity and high current battery electrodes*. **Nano Lett.** 9 (1): 491-5 (2009).
- [121] C.K. Chan, H.L. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, X.F. Zhang, R.A. Huggins, Y. Cui, *High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires*. **Nat. Nanotechnol.** 3 (1): 31-5 (2008).
- [122] A. Magasinski, P. Dixon, B. Hertzberg, A. Kvit, J. Ayala, G. Yushin, *High-performance lithium-ion anodes using a hierarchical bottomup approach*. **Nat. Mater.** 9 (4): 353-8 (2010).
- [123] J.M. Tarascon, D. Guyomard, *New electrolyte compositions stable over the 0-V to 5-V voltage range and compatible with the $Li_{1+x}Mn_2O_4$ Carbon Li-ion cells*. **Solid State Ionics**, 69 (3-4): 293-305 (1994).
- [124] M.S. Ding, K. Xu, S.S. Zhang, K. Amine, G.L. Henriksen, T.R. Jow, *Change of conductivity with salt content, solvent composition, and temperature for electrolytes of $LiPF_6$ in ethylene carbonate-ethyl methyl carbonate*. **J. Electrochem. Soc.** 148 (10): A1196-204 (2001).
- [125] D. R. Lide, **CRC Handbook of Chemistry and Physics**, Internet Version 2005, <<http://www.hbcpnetbase.com>>, CRC Press, Boca Raton, FL, USA. Tablo3, 182-484, Tablo 6, 157-161 (2005).

- [126] D. Aurbacha, Y.Talyosefa, B. Markovskya, E. Markevicha, E. Zinigrada, L. Asrafa, J. S. Gnanaraja, H.-J. Kim,. *Design of electrolyte solutions for Li and Li-ion batteries: a review*. **Electrochimica Acta**, 50, 2–3, 247–254 (2004).
- [127] Q.Wang, J.Sun, C. Chen,. *Thermal stability of LiPF₆/EC + DMC + EMC electrolyte for lithium ion batteries*. **Rare Metals**, 25, 6, 94–99 (2006).
- [128] M. Ue and S. Mori, *Mobility and Ionic Association of Lithium Salts in a Propylene Carbonate-Ethyl Methyl Carbonate Mixed Solvent* **J. Electrochem. Soc.** 142, 8, 2577-2581 (1995).
- [129] D.Linden, *Handbook of Batteries*, 3rd edition, McGraw-Hill, ,pp.1.3–3.24 (2002).
- [130] S.S. Zhang, *A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries*, **J. Power Sources**; 164 (1): 351-64 (2007).
- [131] H.C. Vadalia, H.K. Lee, A.S. Myerson, K. Levon, *Thermally-induced phase-separation in ternary crystallizable polymer-solutions*, **J. Membr. Sci.** 89 (1-2): 37-50 (1994).
- [132] H. Matsuyama, M. Yuasa, Y. Kitamura, M. Teramoto, D.R. Lloyd, *Structure control of anisotropic and asymmetric polypropylene membrane prepared by thermally induced phase separation*, **J. Membr. Sci.** 179 (1-2): 91-100 (2000).
- [133] G. Venugopal, J. Moore, J. Howard, S. Pendalwar, *Characterization of microporous separators for lithium-ion batteries*, **J. Power Sources**, 77 (1): 34-41 (1999).
- [134] P.P. Prosini, P. Villano, M. Carewska, *A novel intrinsically porous separator for self-standing lithium- ion batteries*, **Electrochim Acta**, 48 (3): 227-33 (2002).

- [135] V. Hennige, C. Hying, G. Hörpel, *Pyrogenic oxidic powder, production thereof and use thereof in a separator for electrochemical cell*, **US7759009B2**, July 20, 2010 (2010).
- [136] M. Kim, J.Y. Shon, Y.C. Nho, T.W. Lee, J.H. Park, *Positive effects of ebeam irradiation in inorganic particle based separators for lithiumion battery*, **J. Electrochem. Soc.** 157 (1): A31-4 (2010).
- [137] Y.-S. Lee, Y.-K. Sun, K.-S. Nahm, *Synthesis of spinel LiMn_2O_4 cathode material prepared by an adipic acid-assisted sol–gel method for lithium secondary batteries*, **Solid State Ionics** 109, 285–294 (1998).
- [138] J. Sugiyama, Y. Ikedo, H. Nozaki, K. Mukai, D. Andreica, A. Amoto, M. Menetrier, D. Carlier, C. Delmas, *Annihilation of Antiferromagnetic Order in LiCoO_2 by Excess Li*, **Physica B: Condensed Matter** 404, 5–7, 15, 769–772 (2009).
- [139] K. Mukai, Y. Ikedo, H. Nozaki, J. Sugiyama, K. Nishiyama, D. Andreica, A. Amoto, P.L. Russo, E.J. Ansaldi, J.H. Brewer, K.H. Chow, K. Ariyoshi, T. Ohzuku, *Magnetic Phase Diagram of Layered Cobalt Dioxide Li_xCoO_2* , **Physical Review Letters**, 99, 087601 (2007).
- [140] X. Zhang , C.M. Julien , A. Mauger , F. Gendron, *Magnetic analysis of lamellar oxides for Li-ions batteries*, **Solid State Ionics**, 188, 148–155 (2011).
- [141] M. Oku , *X-ray photoelectron spectrum of low-spin Co(III) in LiCoO_2* , **Journal of Solid State Chemistry**, 23, 1–2, 15, 177–185 (1978).
- [142] J.T. Hertz, Q. Huang, T. Mc Queen, T. Klimczuk, J.W.G. Bos, L. Viciu, R.J. Cava, *Magnetism and structure of Li_xCoO_2 and comparison to Na_xCoO_2* , **Phys.Rev. B77** 075119 (2008).

- [143] D.G. Kellerman, V.R. Galakhov, A.S.Semenova, Y..N. Blinovskov, and O.N. Leonidova, *Semiconductor-metal transition in defect lithium cobaltite*, **Physics of the Sol. St.** 48 548 (2006).
- [144] J. Sugiyama,, H. Nozaki, J.H. Brewer, E.J. Ansaldo, G.D. Morris, C. Delmas. *Frustrated magnetism in the two-dimensional triangular lattice of Li_xCoO_2* , **Physica B**, 374–375, 148–151 (2006).
- [145] C. Julien , S.S. Michael, S. Ziolkiewicz, *Structural and electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$ synthesized by different low-temperature techniques*, **International Journal of Inorganic Materials** 1, 29–37 (1999).
- [146] R. J. Gummov, D. C. Lilies, M. M. Tackeray, W. I. F. David, *A reinvestigation of the structures of lithium-cobalt-oxides with neutron-diffraction data* **Mater. Res. Bull.**, 27, 1177 (1993).
- [147] A. Kuhn, E. Tobschall, and P. Heitjans, *Magnetism and structure of Li_xCoO_2 and comparison to Na_xCoO_2* **Phys. Chem.** 223, 1359–1377 (2009).
- [148] L. Mendoza, R. Baddour-Hadjean,, M. Cassir, J.P. Pereira-Ramos, *Raman evidence of the formation of LT- LiCoO_2 thin layers on NiO in molten carbonate at 650C*, **Applied Surface Science** 225, 1–4, 30, 356–361 (2004).
- [149] C.M. Julien, A. Mauger, H. Groult, X. Zhang, and F. Gendron, *$\text{LiCo}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_2$ As Cathode Materials for Rechargeable Lithium Batteries*, **Chem. Mater.** 23, 208–218 (2011).
- [150] R. Alcantara, P. Lavela, and J. L. Tirado, *Structure and Electrochemical Properties of Boron-Doped LiCoO_2* **Journal of Solid State Chemistry** 134, 265-273 (1997).
- [151] J. T. Hwang, S. B. Park, C. K. Park, H. Jang, *The Sintering temperature effect on electrochemical properties of LiMn_2O_4* , **Bull. Korean Chem. Soc.**, 32, 11, 3952 (2011).

- [152] L. Xiao, Y. Guo, D. Qu, B. Deng, H. Liu, D. Tang, *Influence of particle sizes and morphologies on the electrochemical performances of spinel LiMn_2O_4 cathode materials*, **Journal of Power Sources**, 225, 286-292 (2013).
- [153] C. Julien, G.A. Nazri, A. Rougier, *Electrochemical performances of layered $\text{LiM}_{1-y}\text{M}_y'\text{O}_2$ ($M=\text{Ni, Co}$; $M_y'=\text{Mg, Al, B}$) oxides in lithium batteries*, **Solid State Ionics** 135, 121–130 (2000).
- [154] H. Chen , X. Qiu , W. Zhu, P. Hagemuller, *Synthesis and high rate properties of nanoparticled lithium cobalt oxides as the cathode material for lithium-ion battery*, **Electrochemistry Communications** 4, 488–491 (2002).
- [155] K. Momma and F. Izumi, *VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data*, **J. Appl. Crystallogr.**, 44, 1272-1276 (2011).

6. ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Erdinç ÖZ

Doğum Yeri ve Tarihi: Mazgirt/TUNCELİ , 25-08-1986

Adres: İnönü Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi

E-Posta: erdinc_oz_86@hotmail.com

Lisans: Uludağ Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü

Yayın Listesi:

- S. Demirel, E. Altin, **E. Öz**, S. Altin , A. Bayri, “An enhancement ZT and spin state transition of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ with Pb doping” , *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 627, 5 April, Pages 430–437 (2015).
- E. Altin, **E. Öz**, S. Demirel, M. Erdem “*Thermal and mechanical properties of La-Al-Sb alloys*”, *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 25, 12, 5331-5337 (2015).
- E. Altin, **E. Öz**, M. Erdem, S. Demirel, Y. Aydogdu and S. Altin, “Thermoelectric and mechanical properties of Mg–Al–Sb alloys”, *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, DOI 10.1007/s10854-014-2500-3 (2015).
- E. Altin, D. M. Gokhfeld, S. Demirel, **E. Öz**, F. Kurt, S. Altin, M. E. Yakinci “Vortex pinning and magnetic peak effect in $\text{Eu}(\text{Eu},\text{Ba})_{2.125}\text{Cu}_3\text{O}_x$ ”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, March 2014, Volume 25, Issue 3, pp 1466-1473.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR:

- **E. Öz** , S. Avcı, S. Demirel, S. Altin ,E. Altin ,M. Eyyuphan Yakıncı , Yeni Teknoloji Na-Ion Pillerde Katot Malzemelerinin Üretimi ve Özellikleri, IX National Clean Energy Symposium, 25-28 December, 2013 Konya, Turkey.

- **E. Öz**, S. Avcı , S. Demirel, E. Altın, S. Altın, Evaluation of Average Grain Size and Microstrain in $\text{LiCo}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_2$ Cathode Materials by the Williamson-Hall Method, TUCR 2014, *National Crystallographic Meeting with International Participation*, 17-22 June, 2014 Diyarbakır, Turkey.

- **E. Öz**, S. Demirel, E. Altın, S. Altın, M. Özdemir, Y . Öner, C. Boyraz, S. Avcı, Battery Performance and Structural Properties of Boron Substituted Li-ion Batteries, *International Microscopy Congress (IMC 2014)*, 7-12 September, 2014 Prague, Czech Republic.