

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Dy KATKILANMIŞ Li-İYON PİLLERDE
PİL PERFORMANSLARININ ARAŞTIRILMASI

Fizik Anabilim Dalı

YÜKSEK LİSANS TEZİ
SEBAHAT ALTUNDAĞ

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Serdar ALTIN

TEMMUZ 2020

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Dy KATKILANMIŞ Li-İYON PİLLERDE
PİL PERFORMANSLARININ ARAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SEBAHAT ALTUNDAĞ

36173612017

Fizik Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Serdar ALTIN

TEMMUZ 2020

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışması İnönü Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetimi Birimi FYL-2018-1030 nolu proje kapsamında yapılmış olup bu projelerin maddi olanakları kullanılmıştır. Projemize maddi olarak destekte bulunan İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Proje Birimi'ne;

Yüksek Lisans çalışmasının ders aşamasından itibaren tez aşamasının bitimine kadar her aşamada bana yol gösteren ve yardım eden, tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Serdar ALTIN'a;

Bilgi birikimini bizimle paylaşmaya hazır olan Sayın Prof. Dr. Ali BAYRI'ye ve Sayın Emine ALTIN'a;

Tez kapsamında DESY-Almanya'da XAFS ve Raman ölçümlerinin yapılmasında yardımcı olan Dr Erdinç Öz'e;

Yüksek Lisans eğitimimin bir kısmında TÜBİTAK-119M169 Nolu proje ile sağladığı Yüksek Lisans Bursu için TÜBİTAK'a;

Tez çalışması boyunca maddi manevi her zaman destek olan aileme,

TEŞEKKÜR EDERİM.

ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Disprozyum 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.

SEBAHAT ALTUNDAĞ



İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
ONUR SÖZÜ	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ	v
TABLolar DİZİNİ	viii
SEMBOLLER VE KISALTMALAR	ix
ÖZET	x
ABSTRACT	xi
1.GİRİŞ	1
1.1. Lityum-iyon Piller	4
1.1.1. Li Bazlı Piller İçin Katot Malzemeler	6
1.1.1.1. LiCoO ₂	10
1.1.1.2. LiMn ₂ O ₄	13
1.1.1.3. Li ₂ S	15
1.1.1.4. LiFePO ₄	16
1.1.1.5. LiNiO ₂	18
1.1.1.6. LiNiCoAlO ₂	19
1.1.1.7. LiNiMnCoO ₂	20
1.1.2. Li Bazlı Piller İçin Anot Malzemeler	22
1.2. Şarj Edilebilir Piller Temel Özellikleri	22
1.2.1. Pil Voltajı	22
1.2.2. Şarj/deşarj Potansiyel farkı	24
1.2.3. Elektrot Malzemeleri İçin Seçim Kriterleri	25
1.2.4. Elektrotların Elektrokimyasal Potansiyeli Üzerindeki Etkileri	27
1.2.5. Elektrotların Mikro yapısı	27
1.2.6. Elektronik Yapının Düzenlenmesi	28
1.3. Ticari Piller İçin Temel Kriterler	29
1.3.1. Mekanik ve Kimyasal Kararlılık	29
1.3.2. Enerji Depolama Kabiliyeti	29
1.3.3. Sıcaklık Aralığı	29
1.3.4. Kendiliğinden Deşarj	30
1.3.5. Deşarj Eğrisi	30
1.3.6. Maliyet	30
1.3.7. Güvenlik	31
1.3.8. Yeniden Şarj Edebilme	31
1.3.9. Döngü Ömrü	31
1.3.10. Şarj Süresi	31
1.3.11. Aşırı Şarj / Aşırı Deşarj Koruması	31
1.4. Elektrikli Araçlar ve Elektrikli Araçlarda Kullanılan Pil Teknolojileri	32
1.5. Lantanitlerin LiCoO ₂ Pil Performansına Etkisi	35
2. MATERYAL VE DENEYSEL YÖNTEM	39
2.1. LiCo _{1-x} Dy _x O ₂ (x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.1, 0.5, 1) örneklerinin Hazırlanması	39
2.2. LiCo _{1-x} Dy _x O ₂ (x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.1, 0.5, 1) örneklerinin Analizleri	41
2.2.1. X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi	41
2.2.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi	41
2.2.3. FTIR Spektroskopisi Ölçümleri	41

2.2.4. Raman Spektroskopisi Ölçümleri	42
2.2.5. X-ışını absorpsiyon spektroskopisi (XAFS) Ölçümleri	42
2.2.6. Sıcaklığa bağlı Manyetik Ölçümler (M-T)	43
2.3. Jeton Pil Hazırlanması	43
2.3.1. $\text{LiCo}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_2$ ($x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.1, 0.5, 1$) Örneklerinin Katot Haline Getirilmesi	43
2.3.2. Pil Bileşenlerinin Bir Araya Getirilmesi	45
2.3.3. Döngüsel Voltmetri (CV) Analizi	46
2.3.4. Çevrim Performansı Analizi	47
3. ANALİZ SONUÇLARI	49
3.1. XRD Sonuçları	49
3.2. FTIR Spektroskopisi Sonuçları	52
3.3. RAMAN Spektroskopisi Analiz Sonuçları	54
3.4. X-ışını Absorpsiyon Spektroskopisi (XAFS) Ölçüm Sonuçları	55
3.5. SEM Sonuçları	59
3.6. Manyetik Ölçüm (M-T) Analiz Sonuçları	69
3.7. Pil defromasyon Mekanizmasının Araştırılması	75
3.7.1. XRD Ölçüm Sonuçları	75
3.7.2. FTIR Ölçümü Sonuçları	76
3.7.3. Raman Ölçümü Sonuçları	77
3.7.4. XAFS Ölçüm Sonuçları	79
3.8. Döngüsel Voltametri (CV) Analiz Sonuçları	81
3.9. Çevrim Performansı Analiz Sonuçları	83
4. SONUÇ ve YORUM	88
5. KAYNAKLAR	99
6. ÖZGEÇMİŞ	103

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 :	(a) Enerjisini dışarıdan alan ve (b) pil sistemi olan yerli üretim elektrikli toplu taşıma araçları	2
Şekil 1.2 :	Patlama sonucu yanan elektrikli bir araç	3
Şekil 1.3 :	Bir Li-iyon pilin şeması	6
Şekil 1.4 :	Katot malzemesi üretmek için kullanılan farklı sentez teknikleri	10
Şekil 1.5 :	LiCoO ₂ 'nin kristal yapısı	11
Şekil 1.6 :	LiCoO ₂ 'ye ait CV grafiği	11
Şekil 1.7 :	a). 0,4 mAcm ⁻² akım yoğunluğunda 2.5 ve 4.25 V aralığında LiCoO ₂ / C pilinin şarj - deşarj eğrisi (0.2C oranına karşılık gelir). b). LiCoO ₂ 'nin 1.0 C akımında şarj- deşarj kapasitesi	12
Şekil 1.8 :	C/10 da LiMn ₂ O ₄ 'ün kapasite grafiği	13
Şekil 1.9 :	a). Spinel LiMn ₂ O ₄ 'ün kristal yapısı ve b). karşılık gelen Lityum difüzyon yolları	14
Şekil 1.10 :	Çeşitli elementler katkılanmış LiMn ₂ O ₄ 'ün kapasite grafiği	14
Şekil 1.11 :	Li ₂ S için 0,1 C 'de 12 µl/mg elektrolit eklenerek ölçülmüş kapasite eğrisi ...	15
Şekil 1.12 :	Li ₂ S'in kristal yapısı	15
Şekil 1.13 :	LiFePO ₄ 'ün 21 ve 60 ⁰ C de 1 mA/ cm ² çevrim grafiği	16
Şekil 1.14 :	LiFePO ₄ 'ün Kristal yapısı	17
Şekil 1.15 :	LiNiO ₂ kristal yapısı	18
Şekil 1.16 :	24 saat boyunca çeşitli sıcaklıklarda kalsine edilmiş LiNiO ₂ tozların a). ilk şarj- deşarj kapasitesi ve b). çevrim ile kapasite değişimleri	19
Şekil 1.17 :	LiNi _{0,8} Co _{0,15} Al _{0,05} O ₂ şarj- deşarj eğrileri	20
Şekil 1.18 :	Tesla Model S arabası	20
Şekil 1.19 :	LiNi _{1/3} Mn _{1/3} Co _{1/3} O ₂ 'nin kristal yapısı	21
Şekil 1.20 :	2.5 – 4,6 voltaj aralığında 250 mA g ⁻¹ 'de Li _{1,2} Ni _{0,2} Mn _{0,6} O ₂ , LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂ ve LiNi _{0,5} Mn _{0,5} O ₂ 'nin döngü performanslarının karşılaştırılması	21
Şekil 1.21 :	Elektrolit penceresinin bağlı enerjileri, ör., Elektrotların elektrokimyasal potansiyelleri ve elektrolitin HOMO veya LUMO'ları arasındaki ilişki	23
Şekil 1.22 :	a). İdeal bir yerleştirme(düzelt) elektrot maddesinin şarj / deşarj işleminde potansiyel histerez şeması. b). Potansiyel düşüşün çizimi şarj ile deşarj arasındaki aralık	25
Şekil 1.23 :	Yeni elektrot malzemelerinin tasarımı için mevcut öğeler	26
Şekil 1.24 :	Thomas Parker 1884 tarafından yapılmış elektrikli araba	33
Şekil 1.25 :	Çeşitli enerji taşıyıcıları için enerji depolama sisteminin ağırlığı ve hacimleri	34
Şekil 1.26.	Ana pil teknolojilerinin özgül enerjisi ve gücü	35
Şekil 2.1.	a) Ölçümlerin alındığı hassas terazi. b) Yüksek sıcaklık fırını	40
Şekil 2.2.	Örnekleri sıvıyla homojen bir şekilde karıştırmak için kullanılan mekanik karıştırıcı	44
Şekil 2.3 :	Örnekleri eşit bir şekilde sermek için kullanılan kaplama sistemi	44
Şekil 2.4 :	Kaplanan filmlerin vakumlu etüvde kurutulması işlemi	45
Şekil 2.5 :	Pil bileşenleri ve sırası	46
Şekil 2.6 :	Pil bileşenlerini bir araya getirirken kullanılan içerisinde argon gazı bulunan glove- box	46
Şekil 2.7 :	Döngüsel voltmetri ölçümü için kullanılan sistem	47

Şekil 2.8 :	Kapasite ölçümü için kullanılan sistem	48
Şekil 3.1 :	Üretilen $\text{LiCo}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_2$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.1, 0.5, 1$) örneklerinin XRD kırınım deseni	49
Şekil 3.2 :	$\text{LiCo}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_2$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$) için Rietvelt-refinement yöntemi ve Fullprof programı ile elde edilen teorik, deneysel ve ikisi arasındaki fark grafikleri	51
Şekil 3.3 :	$\text{LiCo}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_2$ örneklerinin FTIR spektrum sonuçları	53
Şekil 3.4 :	Üretilen $\text{LiCo}_x\text{Dy}_{1-x}\text{O}_2$ 'in ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.1, 0.5, 1$) örneklerinin Raman Spektroskopisi (RS) sonuçları	54
Şekil 3.5 :	Ligand K-kenar ve metal L-metal ilk(ön) kenar özelliklerinin enerjisine katkılarının şematik gösterimi	55
Şekil 3.6 :	LiCoO_2 'nin Deneysel Co K-kenarı XANES spektrumları	56
Şekil 3.7 :	$\text{LiCo}_x\text{Dy}_{1-x}\text{O}_2$ ($x= 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.1, 0.5, 1$) için Co K-kenarı ve Dy L-kenarı absorpsiyon spektrumları	58
Şekil 3.8 :	$\text{LiCo}_x\text{Dy}_{1-x}\text{O}_2$ 'nin ($x= 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.1, 0.5, 1$) Fourier dönüşümü spektrumları	59
Şekil 3.9 :	Üretilen örneklerden LiCoO_2 'nin sırasıyla (a). 5 00 kx, (b). 10 00 kx, (c). 20 00 kx, (d). 40 00 kx büyütmedeki SEM görüntüleri	60
Şekil 3.10 :	Üretilen örneklerden $\text{LiCo}_{0.99}\text{Dy}_{0.01}\text{O}_2$ 'nin sırasıyla (a). 5 00 kx, (b). 10 00 kx, (c). 20 00 kx, (d). 40 00 kx büyütmedeki SEM görüntüleri	61
Şekil 3.11 :	Üretilen örneklerden $\text{LiCo}_{0.98}\text{Dy}_{0.02}\text{O}_2$ 'nin sırasıyla (a). 5 00 kx, (b). 10 00 kx, (c). 20 00 kx, (d). 40 00 kx büyütmedeki SEM görüntüleri	62
Şekil 3.12 :	Üretilen örneklerden $\text{LiCo}_{0.97}\text{Dy}_{0.03}\text{O}_2$ 'nin sırasıyla (a). 5 00 kx, (b). 10 00 kx, (c). 20 00 kx, (d). 40 00 kx büyütmedeki SEM görüntüleri	63
Şekil 3.13 :	Üretilen örneklerden $\text{LiCo}_{0.96}\text{Dy}_{0.04}\text{O}_2$ 'nin sırasıyla (a). 5 00 kx, (b). 10 00 kx, (c). 20 00 kx, (d). 40 00 kx büyütmedeki SEM görüntüleri	64
Şekil 3.14 :	Üretilen örneklerden $\text{LiCo}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{O}_2$ 'nin sırasıyla (a). 5 00 kx, (b). 10 00 kx, (c). 20 00 kx, (d). 40 00 kx büyütmedeki SEM görüntüleri	65
Şekil 3.15 :	Üretilen örneklerden $\text{LiCo}_{0.90}\text{Dy}_{0.1}\text{O}_2$ 'nin sırasıyla (a). 5 00 kx, (b). 10 00 kx, (c). 20 00 kx, (d). 40 00 kx büyütmedeki SEM görüntüleri	66
Şekil 3.16 :	Üretilen örneklerden $\text{LiCo}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}\text{O}_2$ 'nin sırasıyla (a). 5 00 kx, (b). 10 00 kx, (c). 20 00 kx, (d). 40 00 kx büyütmedeki SEM görüntüleri	66
Şekil 3.17 :	Üretilen örneklerden LiDyO_2 'nin sırasıyla (a). 2 50 kx, (b). 5 00 kx, (c). 10 00 kx, (d). 20 00 kx büyütmedeki SEM görüntüleri	67
Şekil 3.18 :	SEM görüntülerini kullanarak elde edilen ortalama tanecik boyutları	68
Şekil 3.19 :	SEM görüntülerini kullanarak elde edilen ortalama boyutların karşılaştırılmış grafiği	69
Şekil 3.20 :	$\text{LiCo}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_2$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.1, 0.5, 1$) örneklerinin sıcaklığa karşı manyetik alınganlık (χ -T) grafikleri	70
Şekil 3.21 :	Co atomu için farklı spin durumları	71
Şekil 3.22 :	Dy katkılanması ile μ_{eff} 'in değişimi	74
Şekil 3.23 :	100 Döngüden sonra $\text{LiCo}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_2$ 'nin XRD kırınım deseni	75
Şekil 3.24 :	100 Döngüden sonra $\text{LiCo}_x\text{Dy}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.1, 0.5$)'in FTIR spektrumu	77
Şekil 3.25 :	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Dy}_{0.02}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.097}\text{O}_{0.03}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.96}\text{Dy}_{0.04}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.90}\text{Dy}_{0.1}\text{O}_2$ ve $\text{LiCo}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}\text{O}_2$ 'nin 100 döngüden sonraki Raman spektrumları	78
Şekil 3.26 :	100 döngüden sonraki (a). XANES ve (b). XAFS spektrumları	80
Şekil 3.27 :	Dy katkılı olarak üretilen LiCoO_2 pillerin CV analiz sonuçları	82
Şekil 3.28 :	$\text{LiCo}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_2$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.1, 0.5$) örneklerinin 2,8-	

	4,3 V aralığındaki kapasite değişimleri	85
Şekil 3.29 :	$\text{LiCo}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_2$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.1, 0.5$) örneklerinin 100 dögülük kapasite değişimi	86
Şekil 3.30 :	$\text{LiCo}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_2$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.1, 0.5$) örneklerinin farklı akım aralıklarında kapasite değişimi	87



TABLolar DİZİNİ

Tablo 1.1 :	Ticari Pil Elektrot Malzemelerinin Özellikleri	8
Tablo 1.2 :	LiFePO ₄ ' nin diğer lityum tabanlı sistemlerle karşılaştırılması	17
Tablo 1.3 :	EV'lerin km/mil başına maliyeti ve tahmini enerji tüketimi	34
Tablo 3.1 :	Rietvelt-refinement yöntemi ve Fullprof programı ile hesaplanmış örgü parametreleri, hacim değerleri ve Vesta programı ile hesaplanan Co-O bağ uzunlukları	52
Tablo 3.2 :	Üretilen örneklerin μ_{eff} ve Weiss Sıcaklığı(Θ) değerleri	72
Tablo 3.3 :	100 döngüden sonra LiCo _{x-1} Dy _x O ₂ 'nin örgü parametreleri ve hacim değeri	76
Tablo 3.4 :	100 Döngüden sonra LiCo _x Dy _{1-x} O ₂ 'nin Raman modları	79
Tablo 3.5 :	LiCo _{1-x} Dy _x O ₂ 'nin anodik ve katodik pik değerleri	83
Tablo 3.6 :	LiCo _{1-x} Dy _x O ₂ (x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.1, 0.5) örneklerinin 100 döngülük kapasite değerleri ve kapasite kayıpları	85

SEMBOLLER

Q	: Kapasite
n	: Elektron Sayısı
F	: Faraday Sabiti
M	: Elektroaktif Bileşenin Hücredeki Kütlesi
E_g	: Enerji Aralığı
X	: Mol Miktarı
E⁰	: Standart Potansiyel
E	: Potansiyel
k_B	: Boltzman Sabiti
R	: Elektriksel Direnç
T	: Sıcaklık (K)
e	: Elektron yükü
m	: Kütle
χ	: Manyetik Alınganlık
χ₀	: Kalıcı Manyetik Alınganlık
C	: Curie-Weiss Sabiti
θ	: Weiss Sıcaklığı
μ_{eff}	: Etkin Manyetik Moment
EV	: Elektrikli Araç
BEV	: Bataryalı Elektrikli Taşıtlar
XRD	: X-ışınımı Kırınımı
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
FTIR	: Kızıl Ötesi Spektroskopisi
XAFS	: X-ışını Absorpsiyonu
XANES	: Yakın Kenar X-ışını Soğurma İnce Yapısı
C_v	: Döngüsel Voltmetri
PVDF	: Polivinilidin Florür
NMP	: N-Metil-2-pirolidon

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Dy İLE MODİFİYE EDİLMİŞ Lİ-İYON PİLLERDE

PİL PERFORMANSLARININ ARAŞTIRILMASI

Sebahat ALTUNDAĞ

İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı

103 + xi sayfa

2020

Danışman: Prof. Dr. Serdar ALTIN

Bu tez çalışmasında, Co iyonları yerine Dy ile modifiye edilen tabakalı yapıdaki LiCoO_2 katot malzemelerinin yapısal, manyetik ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Çalışmalar boyunca $\text{LiCo}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_2$ ($x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.1, 0.5, 1$) katı hal reaksiyon tekniği ile başarılı bir şekilde üretilmiştir. Örneklerin yapısal özellikleri XRD, FTIR, Raman ve XAS ölçümleri kullanılarak analiz edilmiştir. Örneklerin örgü parametreleri açık kaynak kodlu Fullprof programı ile hesaplanmış ve birim hücre hacminin yapıdaki Dy miktarının artışı ile arttığı hesaplanmıştır. Örneklerin bağ yapısı ve Raman aktif modları Dy katkılı örneklerde araştırılmıştır. Örneklerin Co K-kenarı spektrumları ölçülmüş ve XANES ve EXAFS verileri incelenmiştir. Açık kaynak kodlu Athena programı ile örneklerin lokal yapısı belirlenmiştir.

Katot malzemesi olarak Dy ile modifiye edilmiş LiCoO_2 kullanılarak hücrelerin elektrokimyasal özellikleri ve pil performansları Cr2032 buton piller kullanılarak incelenmiştir. Örneklerin CV grafiklerinde anodik ve katodik pikler vardır ve galvanostatik testler 100 döngüye kadar incelenmiştir. Aynı zamanda oda sıcaklığında C-oranı performansları ölçülmüştür. $x=0.04$ katkılı örneğin pil performansı saf pile göre daha iyi kapasite ve kapasite azalma oranı gösterdiği bulunmuştur. Bu sonuç ticari olarak ümit vadeden bir durumdur. Pillerdeki kapasite azalma oranı ex-situ olarak FTIR, Raman, XRD ve XAS ölçümleri ile incelenmiş ve Dy katkılmasının pil hücre performansını artırmasının yapısal kararlılık ile ilişkili olduğu bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Li-iyon piller, Dy katkılı LiCoO_2 , şarj edilebilir piller

ABSTRACT

Master Thesis

AN INVESTIGATION OF BATTERY PERFORMANCE IN Li-ION BATTERIES MODIFIED BY Dy

Sebahat ALTUNDAĞ

Inonu University Natural Science Institute Physics Department

103 + xi pages

2020

Supervisor: Prof. Serdar ALTIN

In this thesis, structural, magnetic and electrochemical properties of LiCoO_2 cathode materials in layered structure modified with Dy instead of Co ions were investigated. During the study, $\text{LiCo}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_2$ where $x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.1, 0.5, 1$ were successfully fabricated by conventional solid state reaction technique. Structural properties of the fabricated samples were analyzed using XRD, FTIR, Raman and XAS measurements. The lattice parameters were calculated using Fullprof open source program and it is found that the lattice volume increases by increasing Dy content in the structure. The bond structure and Raman active modes of samples were investigated in Dy doped samples. Co K-edge spectra of the samples were measured and the XANES and EXAFS data were examined. The local structure of the samples was determined with the Athena open source program.

Cr2032 coin cells were used for the investigation of the electrochemical properties and battery performance of the cells using Dy modified LiCoO_2 as a cathode material. There are anodic and cathodic peaks in the CV charts of the samples and galvanostatic tests have been examined for up to 100 cycles. The C-rate performance of the cells was also measured at room temperature. It was found that the battery performance of the sample of $x=0.04$ exhibit better capacity and capacity fade value when compared pure LiCoO_2 which is a promising result for commercial battery fabrication. The capacity fade mechanism was also investigated by using ex-situ FTIR, RAMAN, XRD and XAS measurement and it is found that improvement of the cycling performance of the cells with the addition of Dy was related the structural stability.

Keywords: Li-ion battery, Dy substituted LiCoO_2 , rechargeable batteries

1. GİRİŞ

Son yıllarda ekonominin gelişmesi ve nüfus artışı ile birlikte enerji sıkıntısı ve çevre kirliliği ciddi bir sorun haline gelmiştir. Hem enerjinin üretilmesi, hem de üretilen enerjinin depolanması bu alandaki en önemli problemler olarak görülmektedir. Son yıllarda enerji üretimi için rüzgâr, su dalgaları ve güneş kaynaklı enerji üretim sistemlerinin (yenilenebilir enerji kaynakları) yaygınlaştığı açıkça görülmektedir. Bu yenilenebilir enerji kaynaklarının zaman ve mevsime bağlı olduğu açık bir şekilde görülmektedir. Daha verimli yenilenebilir enerji kaynaklarının elde edilmesi için kuşkusuz var olan enerji üretim ve depolama sistemleri geliştirilmeli ve geleceğin toplumsal gelişimi için yaşamsal öneme sahip gerçeklik için kullanılmalıdır. Çeşitli depolama teknolojileri arasında yüksek enerji yoğunluğuna sahip pil sistemlerinin geliştirilmesi ve uzun döngü stabilitesi, hibrit veya elektrikli otomobillerin yaygın şekilde uygulanmasına yönelik önemli bir adım ve yenilenebilir enerji teknolojilerinin geniş bir şekilde uygulanmasının benimsenmesi için de önemli bir unsurdur [1]. Sınırlı enerji kaynaklarına ilişkin mevcut kaygılar, yenilenebilir enerjileri büyük ölçekte kullanmayı ve dolayısıyla bu kesintili kaynaklardan enerji depolayabilen pillerin geliştirilmesini teşvik etme gereğini ortaya çıkarmıştır [2].

Son yıllarda enerji kaynaklarıyla ilgili endişeler, yüksek kapasiteli enerji depolama aygıtlarına olan talebi önemli ölçüde artırmıştır. Lityum metal oksitler, yüksek potansiyel, yüksek enerji yoğunluğu, iyi döngü performansı ve yüksek kapasitesi gibi özelliklerinden dolayı lityum iyon pillerde yüksek kapasiteli katot için en çok çalışılan malzemelerdir [3,4].

Piller, elektriğe ihtiyaç duyulduğunda kimyasal enerjiyi elektriksel enerjiye dönüştürülebilir bir güç kaynağı olarak kullanılabilen sistemler olarak görülebilir ve piller modern toplumda kullanılan en temel enerji depolama aygıtlarıdır [5,6]. Günümüzde Lityum iyon piller (LIB) cep telefonları, dizüstü bilgisayarlar, kameralar [7-9], elektrikli [10,11] ve hibrid araçlar, savunma sanayi ve uzay uygulamaları [12] gibi pek çok alanda kullanılmaktadır. Taşınabilir elektrokimyasal enerji depolama aygıtlarının ilk tercih kaynağı Li-iyon piller olduğundan, maliyetlerin düşürülmesi ve performanslarının artırılması farklı uygulamaları büyük ölçüde arttırabilir ve enerji depolamaya bağlı yeni teknolojileri etkinleştirebilir [9]. Elektronik cihazlarda veya hibrid elektrikli araçlarda kullanılan mevcut lityum pillerin çoğu, LiCoO_2 , LiMn_2O_4 veya $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ gibi

karışık metal analogları, aktif katot malzemeleri olarak olivin LiFePO_4 gibi geçiş metali oksitlerini kullanırlar [1]. Bununla birlikte, mevcut lityum iyon pillerinin spesifik enerjisi, elektrot malzemelerinin sınırlı spesifik şarj kapasitesinden ötürü hala pek çok uygulama için yetersizdir [13].



Şekil 1.1 : (a) enerjisini dışarıdan alan ve (b) pil sistemi olan yerli üretim elektrikli toplu taşıma araçları [17].

Petrol fiyatındaki artışlar ve sera gazı emisyonları, hibrid elektrikli araçların (HEV) geliştirilmesine ve elektrikli araçların (EV) çevremizde yaygınlaşmasına neden olmuştur [14]. Şarj edilebilir elektrokimyasal piller pazarında otomotiv endüstrinin ilgi odağı olan dinamik bir büyüme yaşanmaktadır. Bunun nedeni, hibrid ve elektrikli araçlar için enerji kaynakları olarak pillerin kullanılmasıdır [15]. Elektrikli araç teknolojisinde geliştirilen cihazların batarya sistemine sahip olup olmamalarına göre iki farklı durum söz konusudur. Bunlardan ilkinde elektrik güç kaynağını dışarıdan sağlayan ve Şekil 1.1.a' da görülen elektrikli otobüs (trambüs) örnek olarak verilebilir. Diğeri ise elektrik enerjisi araca monte edilmiş olduğu pilli araçlardır. Buna yerli üretim olarak geliştirilen Şekil 1.1.b deki otobüs

örnek verilebilir. Elektrikli araç teknolojisi özellikle toplu taşımada yaygın olarak ülkemizde de kullanılmaktadır.

Elektrikli araç teknolojisinde en önemli problemlerden biri, güvenlik gereksinimlerinin yerine getirilmesidir. Şekil 1.2’de görüldüğü gibi elektrikli araç teknolojisinde gerekli hassasiyetlerin yerine getirilmemesi ya da teknik bir hatada üretilen araçlarda ciddi hasarlar meydana gelmektedir. Bununla birlikte pil ile çalışan elektrikli araçlarda kimyasal enerjinin elektriksel enerjiye çevrilmesi sırasında oluşan ısınma problemi lityum iyon pillerde birçok güvenlik konusunu gündeme getirmektedir. Lityum-iyon dizüstü bilgisayar bataryalarının yanmasıyla ilgili olayları hepimiz görmüş ya da duymuşuzdur. Elektrikli taşıtlar benzer teknolojiye sahip piller içerdiklerinden, özellikle taşıtların kazalara eğilimli olduğu göz önünde bulundurulduğunda, güvenilir pil paketlerinin tasarlanması için pek çok çaba sarf edilmektedir. Tesla Motors, Roadster model araçta batarya paketinde, çeşitli mekanik ve elektriksel mekanizmaların yanı sıra aktif ve pasif önlemler alarak araç güvenliğini daha da artırmıştır [16].



Şekil 1.2 : Patlama sonucu yanan elektrikli bir araç [18].

Elektrikli araçlarda kullanılan batarya üretilen aracın performansı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Küçük boyut, yüksek güç yoğunluğu, yüksek gerilim, düşük kendi kendine boşalma ve düşük dirençli lityum iyon pillerin üstünlükleri güç sisteminde yaygın olarak kullanılmaktadır [19,20].

Ticari olarak en çok kullanılan katot malzemesi LiCoO_2 ’ dir. Bu katot malzemeleri üzerinde birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmaların amacı, Li iyon pillerin performansını ve kapasitesini arttırmaktır. Bu tez çalışmasında LiCoO_2 katot malzemesine Dy katkılanması yapılmış ve pil performansının artması beklenmiştir. Bu amaç ile LiCoO_2 katot

malzemesine Dy katkılanması yapılarak $\text{LiCo}_{0.99}\text{Dy}_{0.01}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.98}\text{Dy}_{0.02}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.97}\text{Dy}_{0.03}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.96}\text{Dy}_{0.04}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.90}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}\text{O}_2$, LiDyO_2 katot materyalleri üretimleri başarı ile sağlanmış ve üretilen katot materyallerin fiziksel özelliklerinin değişimini ve bu katot malzemeleri ile üretilen pillerin pil performansları incelenmiştir. Literatürde lantanit türü elementlerin pil çalışmalarına olan etkisi incelendiğinde bu tür iyonların düşük oranlarda katot malzemesinin stabilitesini artırdığı gözlenmiştir (ayrıntılar sonraki bölümlerde tartışılmıştır). Bilindiği üzere düşük oranlarda büyük iyon yarıçaplı iyonlar Li-iyon pillerin şarj-deşarj ömürlerinde artışa neden olmaktadır. Tez kapsamında özellikle Li-iyon pillerin yüksek döngülerde ortaya çıkan kapasite azalma etkisini Dy katkılanması ile azaltmak amaçlanmıştır.

Bu çalışmada kullanılan Dy_2O_3 bazik, oldukça çözünmez ve termal olarak stabil bir malzemedir. Bu malzemenin özdirenci yüksek, enerji bandı büyük ve dielektrik sabiti büyüktür. Dy_2O_3 , 1870 °C'nin altında kübik yapıda kristalleşir. Daha yüksek sıcaklıklarda monoklinik ve / veya altıgen yapılarda bulunur [21].

Bu çalışmada LiCoO_2 içine Dy katkılanması yapılarak, Co^{+3} ile Dy^{+3} 'ün yer değiştirmesiyle yüksek döngülerde ortaya çıkan olumsuzlukların azaltılması amaçlanmıştır. Co^{+3} ve Dy^{+3} 'ün elektronik konfigürasyonunun aynı olmasıyla Li iyonlarının şarjdeşarj sırasında yapı içerisinde bozunmaların engellenebileceği düşünülmüştür. Dy^{+3} 'ün iyonik yarıçapının (0,912 Å) Co^{+3} 'ün iyonik yarıçapından (0,745 Å) büyük olmasından dolayı Co^{+3} ün Dy^{+3} ile yer değiştirmesi sağlanabilir ise Li-iyonlarının hareketinin daha kolay olacağı öngörüsünün oluşmasına neden olmuştur.

1.1. Lityum-iyon Piller

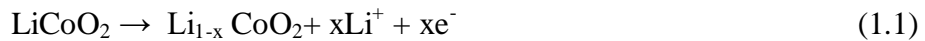
Lityum, metaller içerisinde en hafif, en yüksek voltaja ve en yüksek enerji yoğunluğuna sahip bir elementtir. Lityum pillere ilgi 1958'de Herris'in çalışmasıyla başlamıştır. Bu çalışma, 1970'lerde çeşitli primer lityum pillerinin geliştirilmesi ve 1990 lı yıllarda ticarileştirilmesine yol açmıştır [22].

Pillerin performansını sınırlayan önemli bir unsur, pozitif elektrotun aktif elementidir ve aynı zamanda en pahalı kısmıdır [23]. Lityum iyon pillerde yaygın olarak kullanılan pozitif elektrot malzemelerinden biri 1980'lerde Goodenough ve Mizushima tarafından geliştirilen lityum kobalt oksitir [24].

Bir lityum iyon şarj edilebilir pil, bir katot, bir anot, organik elektrolit ve bir ayırıcı içerir [25]. Anot, karbon grafit, iletken, bağlayıcı ve katkı maddelerinin bir karışımı ile kaplanmış bir bakır levhadır. Benzer şekilde katot, aktif katot materyali, elektrik iletkeni, bağlayıcı ve ek maddeler karışımı ile kaplanmış bir alüminyum levhadır. Başlangıçta pil şarj işlemi sırasında anot yüzeyinde katı elektrolit fazlar (SEI) tabakasının oluşumu ile birlikte katottan gelen lityumun bir kısmı tüketilir ve bu durum, mevcut LIB'lerin spesifik enerji ve enerji yoğunluğunu belirgin bir şekilde azaltır [26]. Şarj ve deşarj sırasında lityum iyonları bir elektrottan diğerine (elektrolit ile) geçerek her iki malzemede yapısal değişikliklere neden olur [27].

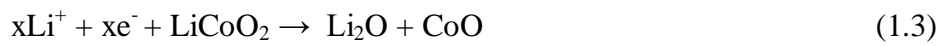
Lityum iyon pillerin performansı, parçacık büyüklüğü, morfolojisi ve kristal yapısı gibi parametrelere bağlı olarak değişim göstermektedir. Özellikle, elektrotların üretildiği aktif parçacıkların boyutu, şarj yoğunluğu ve voltaj, hız kapasitesi (farklı C-oranı), şarj/deşarj kapasitesi gibi elektrot ve pil parametreleri ile ilişkilidir [28].

Bir batarya, (daha yüksek bir potansiyelde) pozitif elektrot ve aralarında iyon iletken fakat elektriksel olarak yalıtkan elektrolit bulunan (daha düşük bir potansiyelde) negatif elektrottan oluşur. Şarj sırasında, pozitif elektrot, indirgeme reaksiyonuna sahip anottur ve negatif elektrot, oksidasyon reaksiyonuna sahip katottur (Şekil 1.3). Deşarj sırasında, reaksiyon tersine çevrilir ve bu nedenle pozitif ve negatif elektrotlar, sırasıyla katot ve anot elektrotları olur [29]. LiCoO₂ için şarj – deşarj tepkimesi aşağıdaki gibidir.



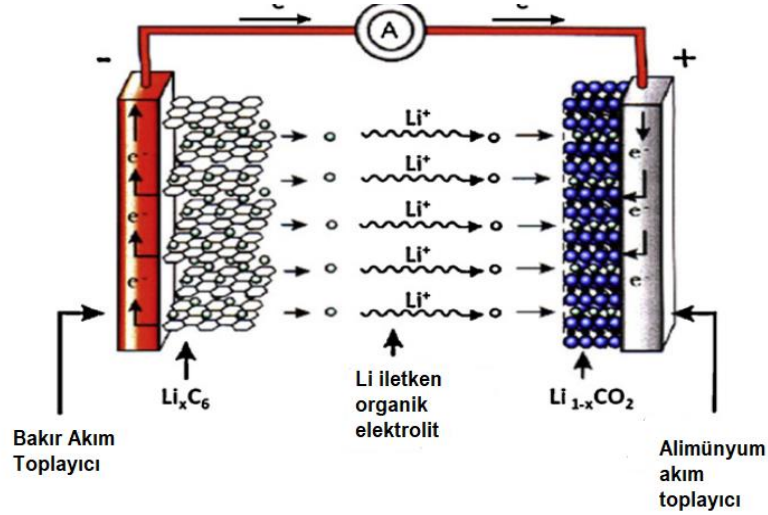
şeklindedir.

Genel tepkime;



dir.

Şarj sırasında Li⁺ iyonları çıkarılır ve Co⁺³'ün Co⁺⁴'ya oksidasyonu gerçekleşir [30].



Şekil 1.3 : Bir Li-iyon pilin şeması [31].

Pillerin spesifik enerji ve enerji yoğunluğunu artırmaya yönelik olarak yeni pil kimyasallarının araştırılması ve var olan lityum iyon pil (LIB) kimyasallarının sürekli geliştirilmesi gerekmektedir [26].

Pil kapasitesini uzatmak için, pilin çalışma ömrünü korurken, pillerin çalışma voltaj aralığını artırmak gerekir [32]. Artık lityum pil teknolojisindeki atılımların hem elektrot hem de elektrolit bileşenleri için yenilikçi kimyasallar gerektirdiği evrensel olarak kabul görmüştür. Amaç, anot ve ortak versiyonlarda kullanılan katot tarafından sunulanlardan daha yüksek performansa sahip materyalleri tanımlamaktır. Gerçekten de lityum iyon pillerin kimyası, doksanların başlarında piyasaya sürülmesinden bu yana tutarlı bir şekilde değişmemiştir. Çoğu üretim, bir lityum tuzunun bir sıvı çözeltisi ile ayrılan bir grafit anoduna ve bir lityum kobalt oksit katoduna dayanır. Genel olarak, herhangi bir cihazın performansı doğrudan, üzerinde oluşturulduğu malzemelerin özelliklerine bağlıdır; Bu aynı zamanda lityum piller için de geçerlidir. Bu nedenle, şarj edilebilir lityum piller için önümüzdeki adımlar sadece elektrot ve elektrolit malzemelerindeki atılımla sağlanabilir [31].

1.1.1. Li Bazlı Piller İçin Kullanılacak Katot Malzemelerin Özellikleri

Li bazlı katot malzemelerinde bulunması gereken bazı özellikler aşağıdaki gibidir:

1. Malzeme kolayca indirgenebilir / oksitlenebilir bir iyon olmalı, örneğin; bir geçiş metali içermelidir.
2. Malzeme, lityum ile tersine çevrilebilir bir şekilde reaksiyona girebilmelidir.

3. Yüksek serbest reaksiyon enerjisine sahip malzeme lityum ile reaksiyona girebilmelidir.
4. Katot malzemesi lityum iyonun giriş çıkışına engel olmayacak şekilde hızlı tepki verebilmelidir.
5. Malzeme iyi bir elektriksel iletken, tercihen bir metal olmalıdır. Malzemenin iyi bir elektriksel iletken olması elektrokimyasal reaksiyon sırasında elektronların kolay eklenmesini veya çıkarılmasını sağlar. Ayrıca, katot aktif madde, elektrolit ve elektronik iletken (karbon karası gibi) arasındaki üçlü temas noktalarından ziyade katot aktif madde ve elektrolit arasındaki tüm temas noktalarında reaksiyona izin verir ve toplam enerji yoğunluğundan uzaklaşan pasif iletken seyrelticilerin ihtiyacını da en aza indirir.
6. Malzeme kararlı olmalıdır, diğer bir deyişle yapıyı değiştirecek veya başka bir şekilde bozacak aşırı deşarj ve aşırı şarj maruz kalmamalıdır.
7. Malzeme düşük maliyetli olmalıdır.
8. Malzeme çevreye duyarlı olmalıdır [33].

Lityum-iyon piller daha fazla güç üretebilen veya daha fazla enerji depolayabilen ve aynı şekilde pili az ya da çok kararlı hale getiren çeşitli malzeme kombinasyonlarını kullanan bir kimyasal ailesi içerir [5]. Günümüz lityum şarj edilebilir piller genellikle bir grafit anodu ve katotlardan herhangi birini bir havasız ortamda lityum kobaltat (Li_xCoO_2), lityum mangan spinel ($\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$), lityum demir fosfat (Li_xFePO_4) (Olivin) ve lityum nikellat (Li_xNiO_2) arasında birleştirerek yapılırlar [34]. Bazı Li bazlı katot malzemenin avantajları ve dezavantajları Tablo 1.1' de gösterilmiştir. Katot olarak en yüksek çalışma voltajı LiMnO_2 de elde edilirken, en yüksek kapasite $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ katot malzemesi kullanılarak elde edilmiştir. Anot malzemelerinde ise grafen tipi karbon türevleri halen tercih edilebilir özelliğini kaybetmemiştir.

Li-iyon piller için katot malzemeleri olarak araştırılan birkaç materyal vardır. Katot malzemeleri, voltaja karşı sınıflandırıldığında tipik olarak: ~2 V civarı potansiyele karşı 2-D tabakalı katot malzemedeki TiS_2 ve MoS_2 ile elde edilir, ~3V potansiyel fark MnO_2 ve V_2O_5 katot malzemelerinde elde edilirken, ~4V civarında potansiyel farka sahip LiCoO_2 , 2-D tabakalı yapıya sahip LiNiO_2 ve 3-D spinel LiMn_2O_4 ve olivin LiFePO_4 türü katot malzemelerinde elde edilmektedir. ~5 V civarındaki potansiyel fark ise LiMnPO_4 , LiCoPO_4 ve $\text{Li}_2\text{M}_x\text{Mn}_{4-x}\text{O}_8$ (M= Fe, Co) spinel malzemelerde elde edilmektedir. Genel

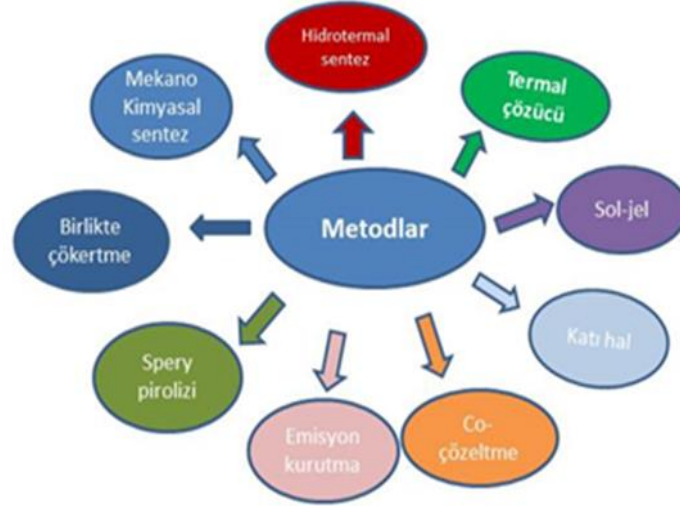
olarak depolanan enerji pilin çalışma voltajıyla orantılı olduğundan yüksek katot voltajı istenir. Bununla birlikte yüksek voltaj katot malzemelerinin seçiminde elektrolit kararlılığı göz önünde bulundurulmalıdır [15].

Tablo 1.1 : Ticari Pil Elektrot Malzemelerinin Özellikleri [35].

Elektrot	Potasyel vs. Li/Li^+ (V) _A	Spesifik Kapasite, (mAh/g)	Avantajlar	Dezavantajlar
Pozitif Elektrotlar				
LiCoO_2	3.9	140	Performans	Co'nun düşük kapasitesi, maliyet ve kaynak sınırlamaları
$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	3.8	180–200	Yüksek kapasite ve voltaj, mükemmel hız performansı	Ni ve Co'nun güvenlik, maliyet ve kaynak sınırlamaları
$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	3.8	160–170	Yüksek gerilim, makul güvenlik	Ni ve Co'nun maliyet ve kaynak sınırlamaları
LiMn_2O_4	4.1	100–120	Mn'nin düşük maliyeti, yüksek gerilim, makul güvenlik, performans başına mükemmel oran	Sınırlı çevrim ömrü, düşük kapasite
LiFePO_4	3.45	170	Mükemmel güvenlik,	Düşük voltaj ve kapasite,

				döngü ve hız özelliği, düşük maliyet ve Fe bolluğu, düşük toksisite	düşük enerji yoğunluğu
Negatif Elektrotlar					
Grafit	0.1	372	Uzun çevrim ömrü		Nispeten düşük enerji yoğunluğu, Elektrolit ara yüz oluşumuna bağlı verimsizlikler
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	1.5	175	"Sıfır gerginlik" malzemesi, iyi döngü verimi ve verimlilik		Yüksek voltaj, düşük kapasite (düşük enerji yoğunluğu)

Katot malzemelerini kontrol edilebilir parçacık büyüklüğüne ayarlamak ve kristal boyutunun sentetik modifikasyonu yoluyla elektrokimyasal performansını arttırmak için önemli çabalar sarf edilmiştir [36]. Bu çalışmalarda; katı hal reaksiyon, sol-gel metodu, hidrotermal sentez, birlikte çökeltme, emülsiyon kurutma, sprej piroliz ve daha birçok teknik katot malzemelerini üretmek için kullanılmıştır (Şekil 1.4).

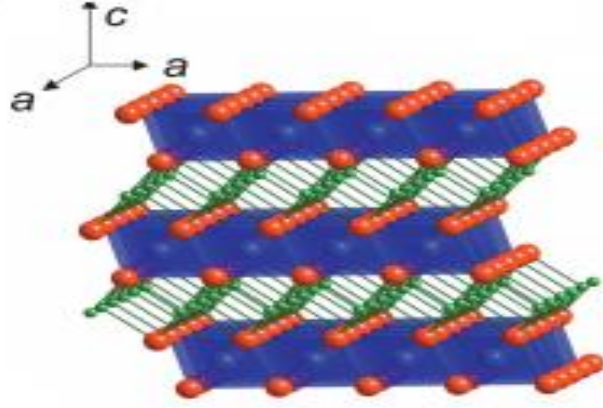


Şekil 1.4 : Katot malzemesi üretmek için kullanılan farklı sentez teknikleri [37].

Şekil 1.4’de verilen yöntemlerin önemli olanları incelendiğinde katı hal reaksiyon yöntemi bilinen en klasik yöntem olup katı haldeki başlangıç tozlarının uygun oranlarda karıştırılıp ısıtılması prensibine dayanmaktadır. Sol-jel yönteminde ise asetatlı karbonatlı başlangıç malzemeler sıvı içerisinde katı hal reaksiyon yöntemine göre çok daha düşük sıcaklıklarda ısıtılması gerektiren ve nano boyutlu malzeme üretiminde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir [38]. Mekanokimyasal yöntem de reaksiyon bilyeli değirmende tozların mekanik aktivasyonu ile gerçekleştirilir [39]. Sprey piroliz yönteminde ise çözelti halindeki metal tuzlarından aerosol oluşumu ve bunu takiben bozunma/redüksiyon kademelerini kapsayan bir işlem dizisi olarak bilinir [40].

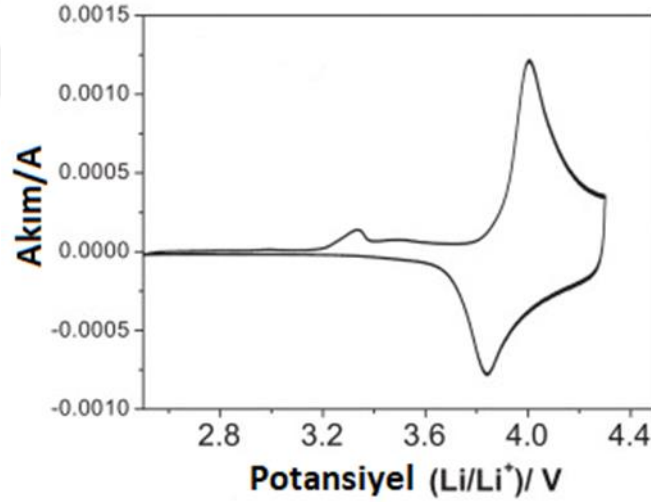
1.1.1.1. LiCoO₂

Katmanlı interkalasyon bileşiği lityum kobalt oksit (LiCoO₂), lityum iyon pillerinde kullanılan temel katot malzemesidir [41]. LiCoO₂, iyi bir hız kapasitesi (yüksek C-oranı) ve yüksek döngülerde sabit kapasitesi nedeniyle lityum-iyon pillerde aktif katod maddesi olarak kullanılmaktadır [42]. Şekil 1.5’te de görüldüğü gibi tabakalı yapıda olan LiCoO₂, katmanlı kaya tuzu α -NaFeO₂ tipi yapıda kristalleşir ve $a = 2.815 \text{ \AA}$ ve $c = 14.049 \text{ \AA}$ parametreleriyle R3m uzay grubuna aittir [43].



Şekil 1.5 : LiCoO₂'nin kristal yapısı [44].

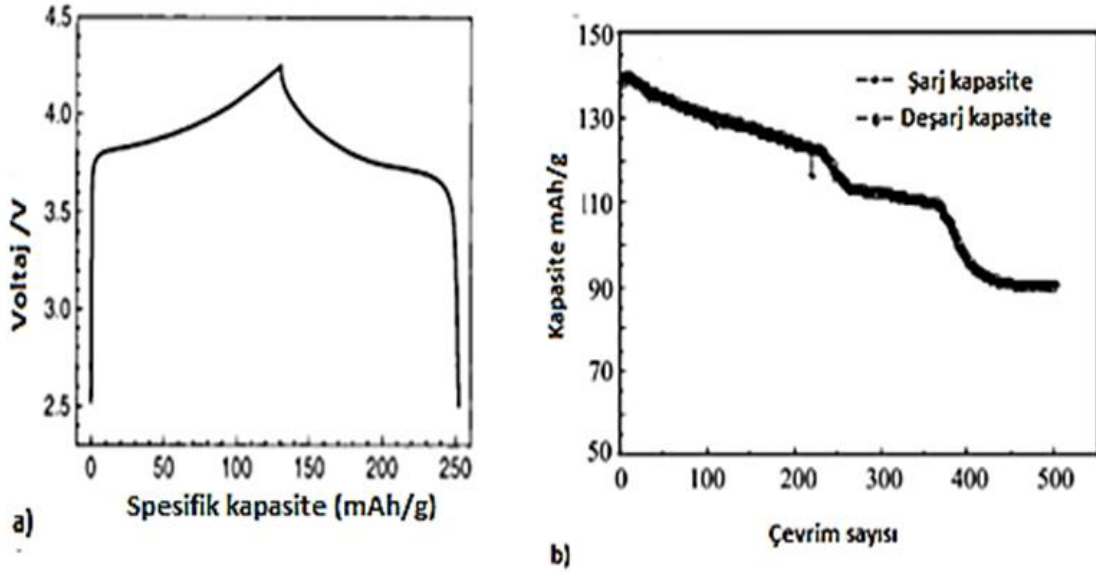
LiCoO₂ pilinin CV grafiği oda sıcaklığında 0.058 mVs⁻¹ tarama hızında 2.5-4.3 V aralığında olduğu Şekil 1.6'da gösterilmektedir. Elde edilen anodik ve katodik pikler pilin çalışma voltaj bölgesini ve şarj edilebilir özellikte olduğunu açıkça göstermektedir.



Şekil 1.6 : LiCoO₂'ye ait CV grafiği [45].

Şekil 1.7. a oda sıcaklığında bir LiCoO₂ / C pilinin 2.5 ve 4.25V arasındaki tipik bir yük şarj/deşarj eğrisini, 0,4 mAcm⁻² sabit bir akım yoğunluğunda (0.2C oranına karşılık gelen) göstermektedir. Pil katot-aktif oksidin ağırlığına dayalı olarak 140 mAhg⁻¹ tersinir bir kapasite sunmaktadır. Bu pilin mükemmel döngüselliğinin kanıtı, döngü numarasına karşı kapasiteyi gösteren Şekil 1.7. b'de gösterilmektedir. Bu sonuçlar, mevcut sentez yolu ile hazırlanan LiCoO₂'nin yüksek kapasiteye sahip olduğunu ve iyi bir tekrarlanabilirlik sergilediğini ve dolayısıyla lityum-iyon pilleri için bir katot malzemesi olarak çok iyi olduğunu göstermektedir. Görüldüğü gibi 200 döngüden sonra pil kapasitesinde ani bir

düşüş ve daha sonra da 400 döngülerde kapasite değerinin başlangıç değerine göre çok azaldığı görülmektedir.



Şekil 1.7 : a). 0,4 mAc^m⁻² akım yoğunluğunda 2.5 ve 4.25 V aralığında LiCoO₂ / C pilinin şarj - deşarj eğrisi (0.2C oranına karşılık gelir) [46]. **b).** LiCoO₂'nin 1.0 C akımında şarj-deşarj kapasitesi [47].

1991 yılında Sony tarafından ilk defa ticarileştirilmesinden bu yana, lityum iyon piller, yüksek çalışma voltajı, yüksek verimlilik, enerji yoğunluğu ve uzun süreli çevrim ömrü nedeniyle elektrikli aletler ve kişisel bilgisayarlar gibi taşınabilir elektronik cihazlar için güç kaynakları olarak giderek daha önemli bir rol oynamıştır [48].

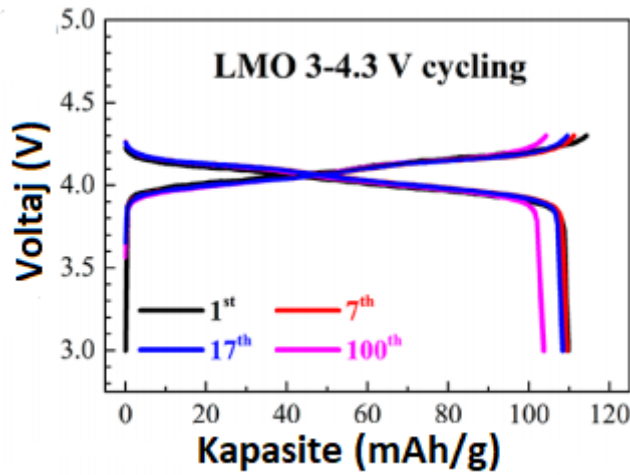
Li_xCoO₂ bileşiğinde Li iyonlarının hareketi sırasında bazı yapısal dönüşümler ortaya çıkmaktadır. x=0.5 olduğunda, hegzagonal yapıdan monoklinik yapıya kristalografik faz değişimi gözlemlenir ve c-ekseninde % 2.6 hacim genişlemesi olur. Bu da kobalt çözünmesine neden olur ve pillerde belirgin kapasite azalmasına ve mekanik yetmezlik gibi problemleri ortaya çıkartır. LiCoO₂ tabanlı elektrotun gerçek kapasitesi, 4,2 V' tan daha fazla şarj edilerek artırılabilir, ancak daha yüksek voltajlarda meydana gelen yapısal değişikliklerden de kaçınılmalıdır. Son zamanlarda LiCoO₂ partiküllerini TiO₂, Al₂O₂ ve ZrO₂ gibi stabil seramik bileşiklerle kapsülleyerek elde edilmiştir. Bu tekniğin bir avantajı da aktif LiCoO₂ çekirdeğini elektrolitten koruyan ve zararlı yan reaksiyonları engelleyen bir dış kabuğun oluşmasıyla ortaya çıkan bir "bariyer etkisi" ile ilgilidir [49].

LiCoO₂ birçok katoda oranla Tablo 1.'de görüldüğü gibi 3,9 luk V değeri ile 140 mAh/g 'lık yüksek kapasitesiyle yüksek performans sağladığı için ticari olarak birçok

alandaki kullanılmaktadır. Fakat LiCoO_2 'den oksijen kaybı $200\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleşirken, etilen karbonat: dietil karbonat (EC: DEC) çözücüsü ile reaksiyonun $130\text{ }^\circ\text{C}$ kadar düşük sıcaklıklarda başlaması [50] ve Co'nun kapasitesinin düşük olması, maliyetinin fazla olması, kaynakların sınırlı olması bu katodun dezavantajlarıdır.

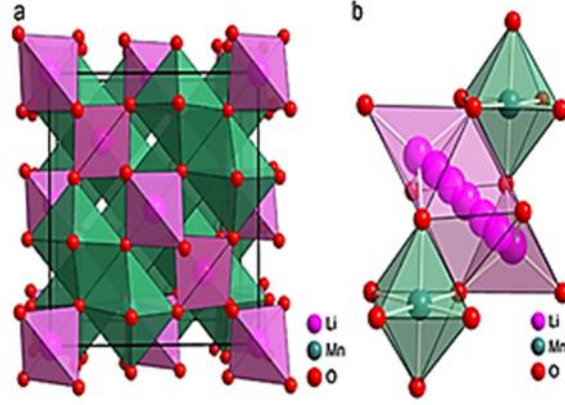
1.1.1.2. LiMn_2O_4

İlk olarak 1983 yılında Lityum mangan (spinel LiMn_2O_4) bir katot malzemesi olarak lityum-iyon pillerde kullanılmaya başlamıştır ve o zamandan beri bu alandaki bilimsel çalışmaların bir parçası olmaya devam etmektedir. Halen kullanılmakta olan LiCoO_2 ile karşılaştırıldığında, ucuz, toksik olmayan, lityum elektroduna (3.0-4.5 V) göre yüksek potansiyele ve 148 mAh g^{-1} teorik kapasitesine sahiptir [51]. Şekil 1.8'de görüldüğü gibi belli bir döngüden sonra kapasite azalması oldukça azdır. Bununla birlikte, spinel LiMn_2O_4 'ün, şarj / deşarj etme sırasında özellikle oda sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda ($>55^\circ\text{C}$) yüksek kapasite kaybı en önemli dezavantajdır [52].



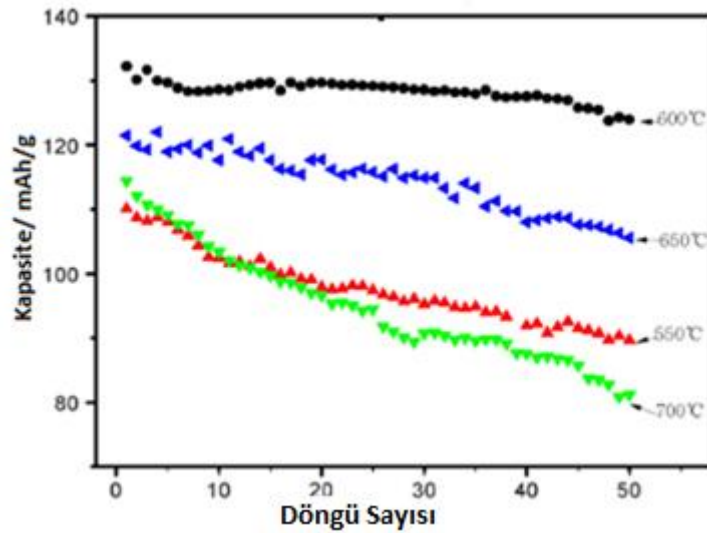
Şekil 1.8 : 3-4.3 V aralığında LiMn_2O_4 'ün kapasite grafiği [53].

LiMn_2O_4 'ün kristal yapısı incelendiğinde spinel yapıda ve uzay grubu $\text{Fd}3\text{m}$. Mn iyonları oksijenler için oktahedral bir koordinasyona sahiptir (Şekil 1.9) [54].



Şekil 1.9 : a) Spinel LiMn₂O₄'ün kristal yapısı ve b) karşılık gelen Lityum difüzyon yolları [55].

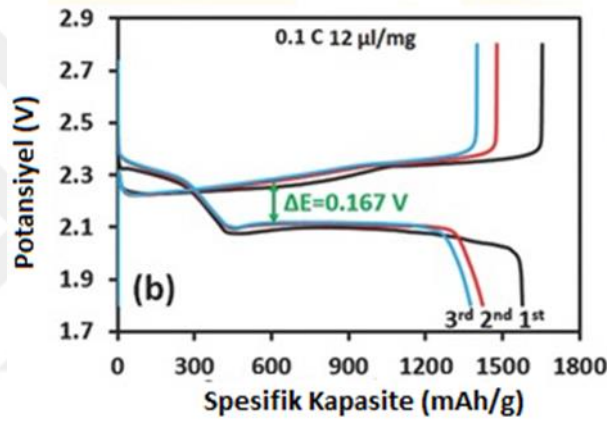
Mn, Co ve Ni'ye kıyasla ucuz ve çevreye duyarlıdır (toksik değildir) ve bu nedenle, spinel LiMn₂O₄ katotları lityum-iyon hücreleri için cazip hale gelmiştir. Çevrim ömrünün sınırlı olması, Tablo 1'de görüldüğü gibi LiCoO₂'ye kıyasla daha düşük kapasitesinin olması ve yüksek sıcaklıklarda ciddi oranda kapasite kaybının olması LiMn₂O₄'ün dezavantajlarıdır [35]. Bu dezavantajları yok etmek veya azaltmak için farklı elementler eklenerek LiMn₂O₄'nin kapasite kaybı azaltılmaya çalışılmaktadır [55]. Yapılan çalışmalarda Gd, Yb, Dy ve Tb katkılı LiMn₂O₄ katot malzemeleri hazırlanarak piller üretilmiş ve özellikle Gd ve Dy katkılanması ile kapasite artışı gözlenmiştir (Şekil 1.10). Bu durum genelde kristal yapı kararlılığı ile ilişkilendirilmektedir.



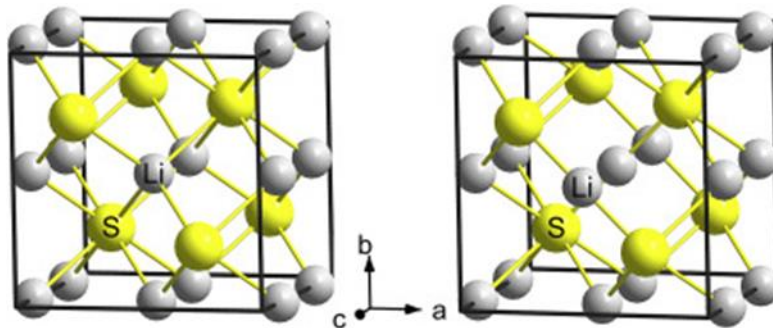
Şekil 1. 10 : Çeşitli elementler katkılanmış LiMn₂O₄'ün kapasite grafiği [53].

1.1.1.3. Li₂S

Lityum sülfür (Li₂S), şarj edilebilir lityum piller için ümit vaat eden katot aktif maddelerden biridir. Bunun nedeni 1170 mAh/g gibi yüksek teorik kapasiteye sahip olmasıdır (Şekil 1. 11) [57, 58]. Geleneksel şarj edilebilir pillerden biri olan LiCoO₂ katot malzemesinin kapasite değeri ile karşılaştırıldığında ($\sim 272 \text{ mAh g}^{-1}$) 5 kat daha yüksek bir değere sahip olduğu açıkça görülmektedir. Buna ek olarak sülfür doğada kolayca bulunabilen, çevre dostu, doğal olarak bol ve ucuz bir element olmasına rağmen Lityumun ticari ve sınırlı bir miktarda olması uygulamadaki en önemli engellerdendir [59].



Şekil 1.11 : Li₂S için 0,1 C 'de 12 µl/mg elektrolit eklenerek ölçülmüş kapasite eğrisi.

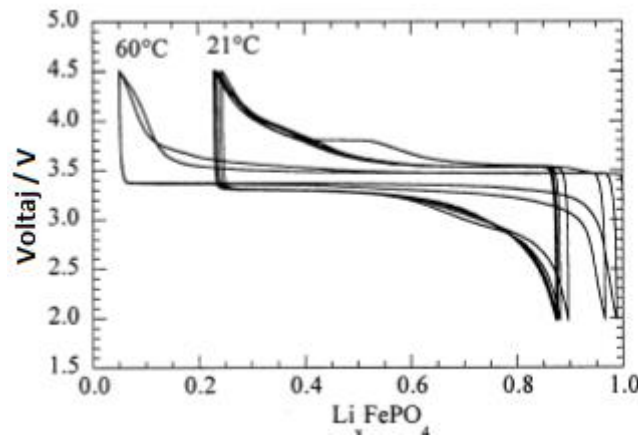


Şekil 1.12 : Li₂S'in kristal yapısı [60].

Şekil 1.12’de görüldüğü gibi Li_2S ’nin kristal yapısı incelendiğinde FM-3M simetrisinde ve $a = 5.716 \text{ \AA}$ değerinde kübik yapıya sahiptir. Pil çalışmalarında Li_2S geniş bir çalışma sıcaklık aralığı, uzun çevrim ömrü, düşük maliyet ve kolayca temin edilebilir olması gibi avantajlara sahipken, şarj / deşarj döngüleri sırasında meydana gelen elementel S ve polisülfür büzülmesinin zayıf elektriksel iletkenliği nedeniyle de yaygın bir şekilde ticarileştirilmemiştir [61].

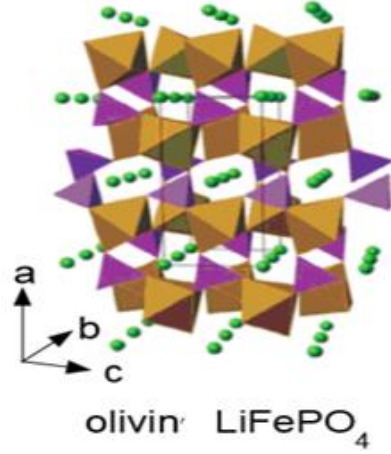
1.1.1.4. LiFePO_4

Son yıllarda, lityum geçiş metali fosfatları, şarj edilebilir lityum piller için ümit vaat eden katotlar olarak ortaya çıkmıştır [62]. Son on yılda farklı elektronik cihazlarda daha yüksek performans ve daha ucuz şarj edilebilir piller için artan bir talep vardır. Olivin LiFePO_4 , ilk olarak Goodenough ve ark. tarafından 1997 yılında, lityum-iyon aküler için en umut verici katot malzemelerinden biri olarak kabul edilmiştir [63]. Olivin fosfatlar, Li iyon aküler için geniş aralıktaki sıcaklıklarda kararlılığından dolayı geniş çapta araştırılmış katot materyalleridir. Lityumlu demir fosfat (LiFePO_4), 170 mAh/g teorik spesifik şarj kapasitesine ve 3.5 V de $\text{Fe}^{2+/3+}$ redoks çiftine ve bir olivin yapısına sahiptir [64]. Aslında LiFePO_4 bazlı pillerin en büyük avantajı Şekil 1.13’te gösterildiği gibi kapasite değerinin düşük ve yüksek sıcaklıklardan çok etkilenmemesidir. Bu durum LiFePO_4 pillerin hem uzay çalışmalarında hem de savunma sanayi çalışmalarında tercih sebebidir.



Şekil 1.13 : LiFePO_4 ’ün 21 ve 60°C de 1 mA/ cm^2 çevrim grafiği [65].

Bu malzemede yüzey alanını artırmak ve dolayısı ile akım taşıma kapasitelerini geliştirmek için farklı yöntemler üzerine çalışmalar devam etmektedir [55]. LiFePO_4 ’nun kristal yapısı Şekil 1.14’de görüldüğü gibi uzay grubu Pnma simetrisinde $a = 10.3290 \text{ \AA}$, $b = 6.0065 \text{ \AA}$ ve $c = 4.6908 \text{ \AA}$ birim hücre parametrelerine sahiptir [66].



Şekil 1.14 : LiFePO₄'ün kristal yapısı [67].

Li-iyon pil ailesinden olan LiFePO₄ güvenlik, yüksek çevrim ve kullanım ömrü ile yüksek performansından dolayı yüksek güçlü otomotiv uygulamaları için en uygun teknolojilerden biri olarak kabul edilmiştir [68].

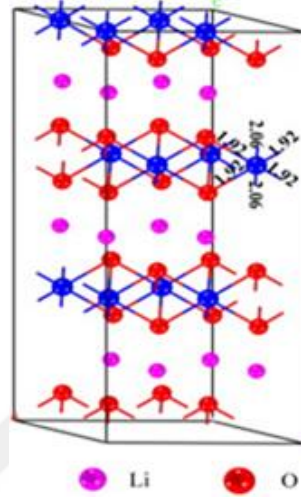
Tablo1.2. de görüldüğü gibi diğer katotlara oranla daha güvenli, çevre dostu, yüksek çevrim ömrü ve de ekonomik olması gibi avantajları varken [69] düşük voltaj ve kapasite, düşük enerji yoğunluğu gibi dezavantajları da mevcuttur [35].

Tablo1.2 : LiFePO₄' nin diğer lityum tabanlı sistemlerle karşılaştırılması [69].

Teknoloji	LiFePO ₄	LiCoO ₂	LiMn ₂ O ₄	Li(NiCo)O ₂	Li ₂ S
Güvenlik	En güvenli	Sabit değil	Kabul edilebilir	Sabit değil	Güvenli
Çevreye Duyarlılık	En çevre dostu	Çok tehlikeli	Kabul edilebilir	Çok tehlikeli	Sülfür nedeni ile zararlı
Çevrim Ömrü	En iyi	Kabul edilebilir	Kabul edilebilir	Kabul edilebilir	Kabul edilebilir
Güç/Ağırlık yoğunluğu	Kabul edilebilir	İyi	Kabul edilebilir	İyi	En iyi
Uzun Dönemde Maliyet	En ekonomik	Yüksek	Kabul edilebilir	Yüksek	-
Sıcaklık Aralığı	Çok iyi 20°C...+70°C	İyi -20°C...+55°C	+55°C üzerinde performans çok düşer	İyi -20°C...+55°C	İyi -20°C...+65°C

1.1.1.5. LiNiO₂

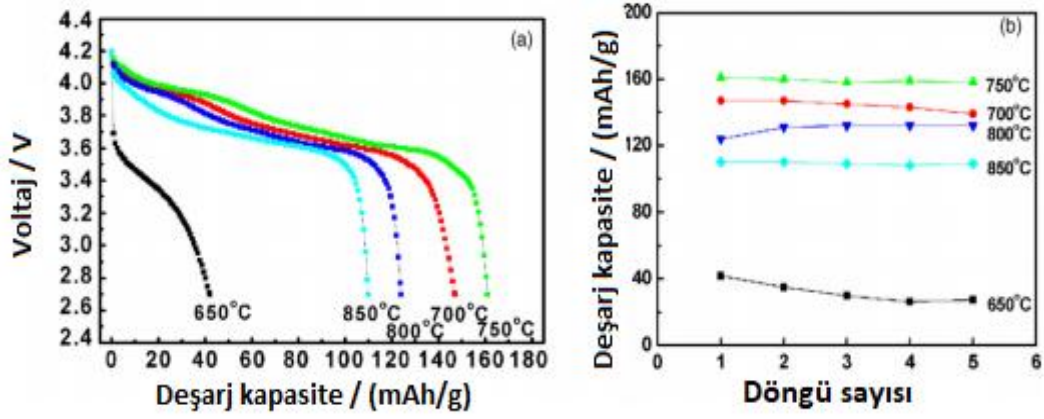
LiNiO₂ 1954 yılında üretilmiştir [70]. Kristal yapısı incelendiğinde Şekil 1.15'te de görüldüğü gibi trigonal simetride ve rombohedral yapıdadır. Birim hücre parametreleri a=2.878 ve c=14.19 Å olarak verilmektedir [71].



Şekil 1.15 : LiNiO₂ kristal yapısı [62].

LiNiO₂, düşük maliyeti ve yüksek özgül kapasitesi (221 mAh g⁻¹) nedeniyle lityum iyon aküleri için umut verici bir katot malzemesi olarak kabul edilmektedir [60]. Küçük bant aralığı nedeniyle (<1.0 eV), LiNiO₂'nin elektronik iletkenliği diğer geleneksel katot malzemelerinden de daha büyüktür. Yüksek performansa sahip olma potansiyeli nedeni ile elektrikli araçlar gibi geniş konvansiyonel uygulamalarda ümit vadetmektedir. [61].

Her ne kadar nikel bazlı katotlar ticari kullanım için şu anda uygulanabilir olsa da, bunların en büyük dezavantajları, özellikle yüksek sıcaklıklarda organik elektrolit çözeltilerindeki zayıf çözünürlüklerdir [42] ve şarjlı durumda zayıf çevrim ömrü gibi çeşitli problemler vardır [60]. LiNiO₂ üretim sıcaklığı pil performansını ciddi bir şekilde etkilemektedir. Şekil 1.16'da farklı sıcaklıklarda üretilen malzemelere ait voltaj-kapasite grafikleri görülmektedir. Dolayısı ile üretim şartlarının performans beklentisini sağlaması için dikkatli seçilmesi gerekmektedir.

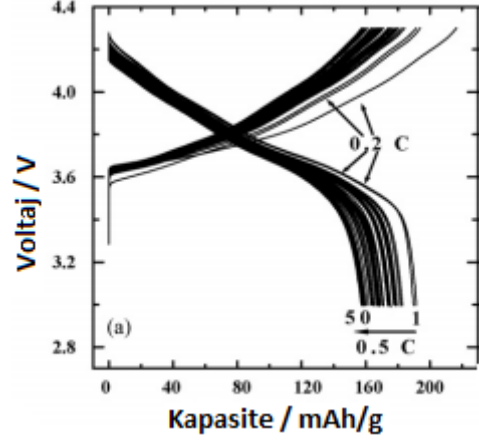


Şekil 1. 16 : 24 saat boyunca çeşitli sıcaklıklarda kalsine edilmiş LiNiO₂ tozların a). İlk şarj- deşarj kapasitesi ve b). Çevrim ile kapasite değişimleri [42].

1.1.1.6. LiNi_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05}O₂

Karbon emisyon probleminden dolayı elektrikli ve hibrit araçlar için artan talep ile birlikte, şarj edilebilir piller otomotiv endüstrisinin vazgeçilmez bileşenlerinden birisidir. Lityum iyon akülere olan talep 2013'te yaklaşık 49 GWh'den 2016'da yaklaşık 70 GWh' ye çıkmış ve büyük ölçüde otomotiv endüstrisinin talebi ile 2020'ye kadar 96 GWh'den fazla bir artışa ulaşması beklenmektedir [75].

LiNi_{1-x-y}Co_xAl_yO₂ malzemelerin farklı oransal bileşenleri yanında LiNi_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05}O₂ farklı bir öneme sahiptir. Çünkü güvenlik gereksinimlerini karşılayan, termal kararlılığı geliştiren ve yüksek deşarj kapasitesine sahip piller için ümit vaat eden katot malzemelerinden birisi olarak görülmektedir [76]. LiNi_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05}O₂'nın kristal yapısı, rombohedral R-3m uzay grubuna aittir ve hücre parametreleri a = 2.862(3) Å c=14.171(7) Å'dir. Şekil 1.17'de görüldüğü gibi bu materyal, çalışma için önerilen voltaj aralığında (2.5-4.33 V) herhangi bir yapısal faz geçişini ortaya çıkarmaz [77]. LiNi_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05}O₂ 180–200 (mAh/g) kapasiteye sahiptir.



Şekil 1.17 : $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ şarj-deşarj eğrileri [78].

Özellikle son yıllarda elektrikli araç teknolojisinin hızla ilerlemesi ile birlikte Tesla gibi otomotiv firmaları, yapısal kararlılığı ve düşük maliyetlerinden dolayı bu malzemeyi pil katot malzemesi olarak tercih etmektedirler. Şekil 1.15'te gösterildiği gibi tamamen elektrik gücü ile çalışan bir araç olan Tesla model S bu tür araçlara bir örnek olarak verilebilir.

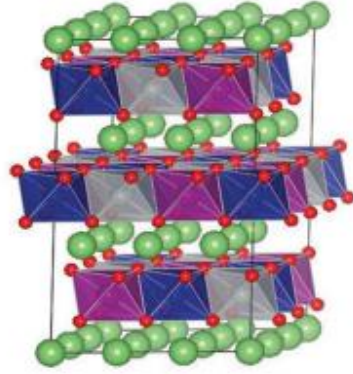


Şekil 1.18 : Tesla Model S arabası [79].

1.1.1.7. $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$

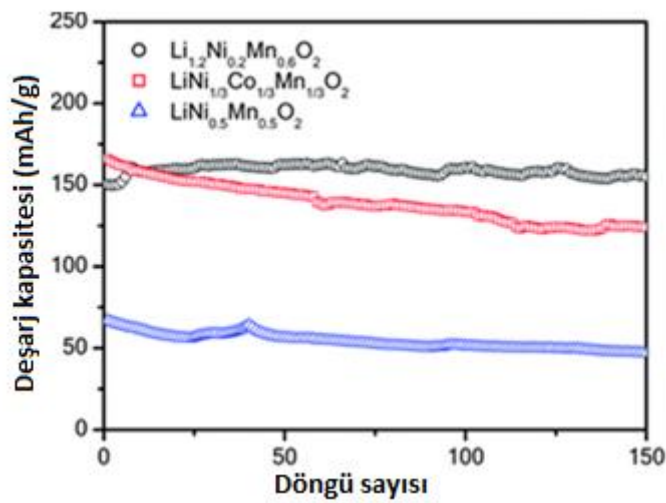
2001 yılında Ohzuku ve Makimura Li $[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}] \text{O}_2$ materyalinin yüksek döngülerde mükemmel kararlılığa sahip olduğunu öne sürdüğünden, birçok araştırmacı, x, y, z'nin çeşitli ayarlanmış değerleri ile Li $[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z] \text{O}_2$ materyaline odaklanmıştır [80].

Lityum iyon piller için katmanlı $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 < x, y < 1$) katot malzemeleri, yüksek kapasiteleri, mükemmel güvenlik performansı ve LiCoO_2 katot malzemeleriyle karşılaştırıldığında daha düşük maliyeti nedeniyle geniş çapta çalışılmıştır. Şu anda, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, yaygın olarak kullanılan LiCoO_2 'nin yerini alan en önemli katot materyallerinden biri olarak kabul edilmektedir. Bununla birlikte, 155 mAh g^{-1} kapasitesi, özellikle elektrikli araçlar için (EVs) artan kapasite ihtiyaçlarını karşılamak için hala çok düşüktür.



Şekil 1.19 : $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 'nin kristal yapısı [81].

Bilindiği üzere $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ alfa- NaFeO_2 yapısında R3m uzay grubuna sahiptir ve hücre parametresi $a=2.8768 \text{ \AA}$ ve $c=14.1859 \text{ \AA}$ olarak verilmektedir (Şekil 1.19) [82]. Üretilen pillerin kapasite değişimlerinin, oransal değişimlere güçlü bir şekilde bağlı olduğu Şekil 1.20'de görülmektedir.



Şekil 1.20 : 2.5– 4.6 voltaj aralığında 250 mA g^{-1} 'de $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ve $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 'nin döngü performanslarının karşılaştırılması [83].

1.1.2. Li Bazlı Piller İçin Anot Malzemeler

Düşük maliyet, yüksek kararlılık ve güvenlik nedeniyle, grafit anot ticari lityum-iyon pillerde büyük başarı elde etmiştir. Bununla birlikte, düşük teorik özgül kapasitesi (372 mAh g^{-1}) LIB'lerin tüm enerji yoğunluğunu sınırlar [84]. Lityum bileşikleri, 372 mAh g^{-1} teorik spesifik kapasiteye karşılık gelen LiC_6 stokiometrisine kadar kararlı fazlara sahiptir. Kalay ve silikon bazlı malzemelerin spesifik kapasite değerleri konveksiyonel grafitlerden daha yüksektir. Ne yazık ki, tüm bu malzemeler genellikle büyük mekanik gerilim üreten ve şarj / deşarj döngüleri sırasında elektrodu toz haline getirilmesi sırasında büyük hacim genişlemesi ile yapısal bozunum sonucu kapasite değişimine neden olur [85]. Oksit bazlı Li-Ti-O anot malzemeleri şu anda ticarileşen ve yüksek yapısal kararlılığa sahip diğer bir anot malzemesi olarak verilebilir.

1.2. Şarj Edilebilir Pillerin Temel Özellikleri

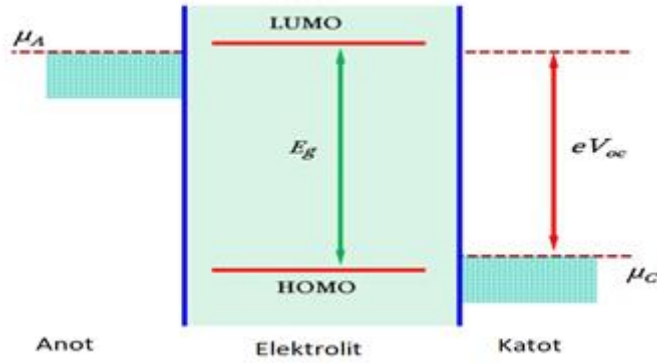
1.2.1. Pıl Voltajı

Pıl voltajı, anot, katot ve elektrolit dahil olmak üzere tüm sistemin uyumluluğu ile belirlenir. Özellikle, anot kimyasal potansiyeli (μ_A) ve katot kimyasal potansiyeli (μ_C) arasındaki fark, açık devre voltajı olarak da bilinen çalışma voltajı olarak adlandırılır, V_{OC} :

$$V_{OC} = \frac{(\mu)_A - (\mu)_C}{e} \quad (1.4)$$

Burada e , elektronik yükün büyüklüğüdür. Deneysel olarak pıl ilk üretildiğinde elde edilen voltaj değerine karşılık gelirken teorik olarak da Şekil 1.21.a'da gösterildiği gibi, en yüksek dolu moleküler orbitalden (HOMO) en düşük boş moleküler orbital (LUMO) enerjisi arasında ki enerji elektro elektrokimyasal özellikleri ile belirlenmektedir. Anod ve katot, anodun kimyasal potansiyeli μ_A 'sı LUMO'nun altında kalacak ve katodun kimyasal potansiyeli μ_C 'si HOMO'nun üzerinde olacak şekilde belirlenir; aksi takdirde, elektrolit anot üzerinde indirgenecek veya katot üzerinde oksitlenerek bir pasif katı elektrolit interfaz (SEI) filmi oluşturacaktır. Bu SEI filminin elektrot boyunca Li iyonlarının difüzyonuna izin verdiği ve tekdüze bir elektrik alanının altında yer aldığını ve aşırı potansiyel ve konsantrasyon polarizasyonunu azalttığını belirtmek gerekir. SEI ayrıca elektrokimyasal olarak aktif parçacıkların birikmesini önleyebilir ve elektrotlarda tekdüze bir kimyasal bileşimi koruyabilir. Örneğin, SEI, lityum iyonlarının eklenmesi ve ekstraksiyonu sırasında grafitten iyonların hareketini etkili bir şekilde önleyebilir. Bununla birlikte, SEI filmi

bataryanın iç direncini arttırır ve katottan Li iyonlarının bir kısmını tüketerek hem güç hem de kapasite kaybına neden olur [86].



Şekil 1.21 : a). Elektrolit penceresinin bağlı enerjileri, ör., Elektrotların elektrokimyasal potansiyelleri ve elektrolitin HOMO veya LUMO'ları arasındaki ilişki [87].

Pil kimyası ve bileşenlerindeki tüm malzemeler, performans ve kararlılığı değerlendirmek için çeşitli elektrokimyasal yöntemlere başvurulmuştur. Örneğin, denge halindeki birçok pil sisteminin gerçek voltajı, Gibbs'in serbest enerji ilişkisinden türetilen Nernst denklemiyle belirlenir:

$$\Delta G = -nFE \quad (1.5.)$$

Herhangi bir reaksiyon için;



Burada elde edilecek sistemin voltajı şöyle ifade edilebilir;

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c + [D]^d}{[A]^a + [B]^b} \quad (1.7)$$

Burada E^0 standart elektrot potansiyelidir, R gaz sabiti, T= sıcaklıktır (K), F Faraday sabiti, n oksidasyon / indirgeme reaksiyonuna katılan elektron sayısı ve [A] - [D] her türün konsantrasyonlarıdır.

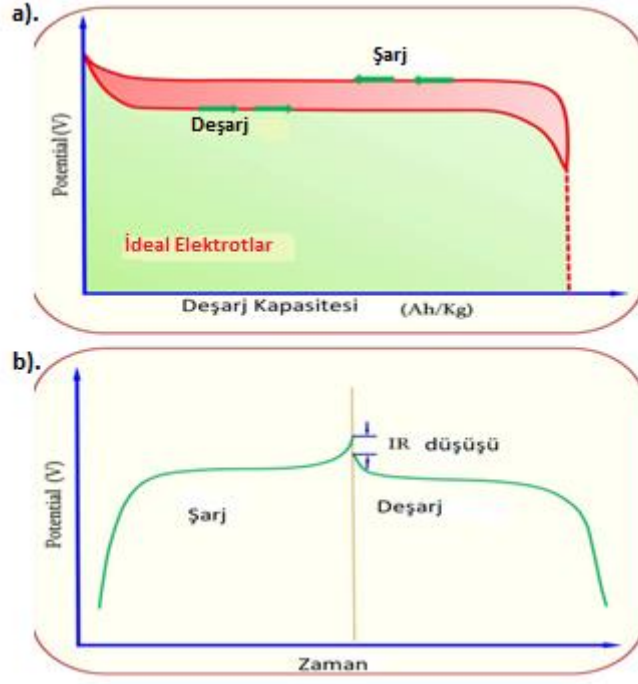
Üretilen gerçek voltaj, istenmeyen durumlardan ve kimyasallardan kaynaklanan voltaj kaybından dolayı daima teorik voltajdan daha düşük olacaktır. Deşarj sonrası pilin

voltaj profilini, kullanılan kimyasal, sıcaklık, iç empedans, kinetik(C-oranları) şarj durumu ve pilin kullanım ömrünü etkiler [88].

1.2.2. Şarj/Deşarj Potansiyel Farkı

Histerezis, elektrot malzemelerinin tüm şarj / deşarj ölçümleri arasında potansiyel fark her zaman gözlenir ve bunlar iki şekilde açıklanabilir. İlk olarak, elektrot materyallerinin iç direncinden kaynaklanan polarizasyon nedeniyle şarj potansiyelinin deşarj potansiyelinden daha büyük olduğu şeklindedir (Şekil 1.22.a) [87]. Bu polarizasyon, açık devre voltajının altındaki deşarj potansiyelini azaltır ve elektrot üzerindeki kimyasal reaksiyonu tersine çevirmek için şarj potansiyelini artırır. Buna ek olarak, iç direnç düşüşü şarj sonu ile deşarjın başlangıcı arasında bir düşüşe neden olur (Şekil 1.22.b). İkincisi, potansiyel elektrotlar arasında elektrokimyasal faz geçişlerinin arkasındaki itici güçtür [89]. Genel olarak, yük değişimi sırasında faz geçişleri, Li iyonlarının çıkışı ve geçiş metali iyonlarının d orbitallerinden elektronların sürüklenmesiyle birlikte oluşur. Benzer şekilde, Li iyonları ve elektronlar deşarj sırasında birim hücredeki pozisyonlarına tekrar yerleşir. Bu tersinir faz geçişinde karşılık gelen enerji değişikliklerinin farklı olduğunu belirtmek gerekir. Deşarj aşaması sırasında, Li iyonları karşı elektrotun ara boşluğuna girer ve elektronlar geçiş metalinin d orbitaline yerleşir, bunu bir enerji düşüşü ve faz kararlılığı izler. Bunun tersi durumunda, iyonlar daha fazla enerji tüketir ve elektronlar düşük enerjili durumdan daha yüksek enerjili duruma geçmelidir. Özellikle, şarj sırasında harcanan enerji deşarj sırasında verilen enerjiden biraz daha yüksektir. Bu enerji farkı, yük ve deşarj eğrileri arasındaki potansiyel boşluğundan kaynaklanır. Böylece, daha yüksek bir potansiyel, şarj işlemi sırasında elektrotta bir faz geçişi ile sonuçlanır. Şarj/deşarj geçişinde voltaj düşüşü elektrolitin, elektrot malzemelerinin ve diğer bağlayıcıların direnci dahil olmak üzere iç direncin değişmesinden kaynaklanır [87].

Voltaj düşüşünün dezavantajları enerji tüketimi, pilin veriminin azalmasına ve açığa çıkan ısıdan kaynaklanan güvenlik sorunları olarak sıralanabilir. Bu istenmeyen durumların bir şekilde üstesinden gelmek için farklı çalışmalar yapılmaktadır. Laboratuvarlarda veya fabrikalarda araştırılan yaklaşımlar arasında, aktif bileşenlerin yüzeyinde iletken bir kaplama yapılması gibi öneriler mevcuttur [90] ve bu durumda bağlantı elemanlarının performansı ve iletkenliği arttırabilir.



Şekil 1.22 : a). İdeal bir yerleştirme(düzelt) elektrot maddesinin şarj / deşarj prosedüründe potansiyel histerez şeması. Bu elektrokimyasal potansiyel, yük ve deşarj prosedürleri arasındaki faz geçişlerinin enerji farkından kaynaklanır. b). Potansiyel düşüşün çizimi şarj ile deşarj arasındaki aralık. İç dirençler temel olarak IR düşüşünü indükler ve bu da güvenlik sorunlarına yol açan yan etkilere neden olur [87].

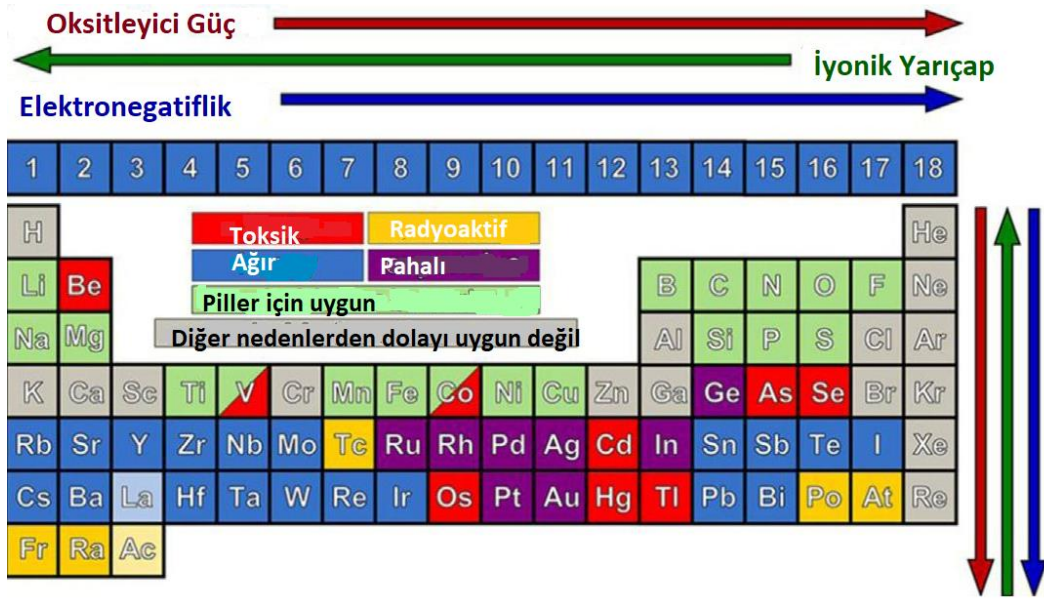
1.2.3. Elektrot Malzemeleri İçin Seçim Kriterleri

Lityum-iyon piller için elektrot malzemelerinin çeşitli seçim kriterleri, toplumsal, ekonomik ve teknik hususlar dahil olmak üzere önerilmiştir. Seçilen malzemeyi inceleyecek olursak, doğal bollukta olmalı, diğer endüstriyel uygulamalarla rekabet edebilmeli, işlenmesi kolay olmalı, kullanım ve geri dönüşüm için çevre dostu ve düşük maliyetli olmalıdır. Teknolojik olarak elektrot materyalleri, istenen elektrokimyasal potansiyelde ve yüksek döngülerde yüksek depolama kapasitesi sunması gerekmektedir.

Elektrot malzemelerinin teorik kapasitesi, Denklem 1.8 ile ifade edilir ve tasarlanan malzemelerin reaktif elektron sayısı ve molar ağırlığına bağlıdır:

$$C_t = \frac{nF}{3,6 \times M} \quad (1.8)$$

Denklem 1.8'de n, formül birimi başına reaktif elektronların sayısıdır, M, malzemelerin mol ağırlığıdır ve F, Faraday sabitidir. Elektronların sayısı, anot kafes içinde barındırılan Li iyonlarının sayısı ile ilişkilidir.



Şekil 1.23 : Yeni elektrot malzemelerinin tasarımı için mevcut elementler. Renkli kareler düşük kapasiteleri, yüksek maliyetleri, toksisiteyi veya radyoaktiviteleri nedeniyle tavsiye edilmez. Toksikiteye rağmen, V ve Co gibi bazı geçiş metalleri aktif olarak araştırılmaktadır [91].

Şekil 1.23'te piller için elektrot malzemeleri seçiminde önemli kriterler olan oksitleyici güç, elektronegatiflik ve iyonik yarıçapa bağlı olarak periyodik tablodaki elementlerin sıralanışı verilmiştir. Burada dikkat edileceği gibi en düşük iyonik yarıçaplı element Li iyonlarıdır ve belirli bir itici kuvvet altında kolaylıkla hareket ettirilebilirler. Dolayısı ile Li iyonlarının şarj edilebilir pillerde tercih edilmesinin en önemli sebebi bu olarak görülmektedir.

Hafif elementler (periyodik tablonun ilk sütunundaki dört element) yüksek özgül kapasitelerinden dolayı elektrot malzemeleri olarak tercih edilirler. Geçiş metali oksitlerinin katot materyalleri olarak avantajları, değişken valans durumlarının daha fazla elektron depolama sahası oluşturmasını kolaylaştırır. Dahası, elektronegatiflik ve iyonizasyon enerjileri, geçiş metali iyonları ve ligandlar arasındaki bağ tiplerini belirler. Elektrot malzemeleri olarak kullanılmak üzere mevcut ve potansiyel elementler, Şekil 1.23'te farklı renklerle işaretlenmiştir. Nb ve Sn gibi bazı elementlerin önemli kimyasal performansa sahip oldukları son zamanlarda doğrulanmıştır.

Elektronegatiflik, elektrotların elektrokimyasal potansiyelini etkileyen önemli bir faktördür. Elektronegatiflik, bir atomun veya bir fonksiyonel grubun elektronları kendisine (veya elektron yoğunluğunu) çekmesi eğilimini tanımlar. Bu özellik, aynı satırda artan atomik sayı ile yoğunlaşmaktadır. Elektronegatiflikteki fark, geçiş metal iyonları ve anyonlar veya anyonik ligandlar arasında oluşan kimyasal bağların karakterini belirlemektedir. Elektronegatiflikteki daha büyük bir fark, iyonik bir bağ oluşumunu daha küçük farklılıklar da kovalent bağ olduğunu göstermektedir. Daha fazla iyonik bağa sahip malzemeler tipik olarak sıkı istiflenmiş yapılar oluşturur, oysa daha fazla kovalent bağa sahip olanlar zayıf bir şekilde paketlenmiş bir yapı oluştururlar. Yapı yoğunluğu, malzemelerin sadece kristal veya faz dengesini etkilemekle kalmaz, aynı zamanda malzemelerin elektrokimyasal potansiyeli ile değişim gösteren Li iyonlarının özgül bölge enerjisini de etkiler.

1.2.4. Elektrotların Elektrokimyasal Potansiyeli Üzerindeki Etkileri

Elektrotların elektrokimyasal özellikleri, seçilen malzemelerin iç doğası ile belirlenir. Bu özelliklerle mikro yapıları sentez veya işleme yöntemleri ve koşulları ile de büyük ölçüde değişebilir. Örneğin, seçilen kristal belirli kristalografik yönelimler boyunca anot içine girer; böylece, bu yönelimlerin girişini açığa çıkarmak, iyon taşıma ve hız kabiliyetini artırır [92]. Kristal yapı malzemelerin doğal bir özelliği olmasına rağmen, kristal parametreleri katkılamalarla modifiye edilebilir. Ni^{2+} 'nın V_2O_5 'e girişi, eş zamanlı olarak arttırılmış döngüsel kararlılık ve özgül kapasite ile sonuçlanmıştır. Dopant atomların veya boşlukların tanıtılması, kristal alanını önemli ölçüde etkileyebilir, böylece geçiş metali bileşiklerindeki elektronik yapıyı ve elektrokimyasal potansiyeli ayarlanabilir.

1.2.5. Elektrotların Mikroyapısı

Akım değişimi üretilen malzemelerin yüzey alanı ile doğrudan ilişkilidir. Bu bağlamda üretilen elektrot malzemelerinin tanecik boyutları pil performansını doğrudan etkileyen bir durum olarak karşımıza çıkmaktadır. Son yıllarda nano-boyutlu malzemelerin üretim teknolojilerinin geliştirilmesi ile birlikte pil çalışmalarında da bu tür üretim teknikleri hızla denenmeye başlanmıştır [93]. Bu kapsamlı çalışmalar sonucunda nanomateryallerin faydaları aşağıdaki gibi sıralanabilir:

(i) Mikrometre boyutunda imkansız olmasa bile, kristal yapısını bozmadan nanoyapılı elektrotlar içinde lityum-iyon ekleme ve ekstraksiyon(ayırma) reaksiyonunun

tersine çevrilebilirliğinin artırılması sağlanmıştır, (ii) Li-iyon ekleme ve ekstraksiyon reaksiyonlarına eşlik eden Li iyonlarının ve elektronların difüzyon veya geçiş mesafesindeki azalma ve (iii) Elektrotların elektrokimyasal potansiyeli etkileyen anodu işgal eden Li iyonlarının serbest enerjisindeki değişimi etkiler. Li-ion pillerde kullanılan yaygın olarak ticarileştirilmiş bir katot malzemesi olan LiCoO_2 , mikrometre büyüklüğündeki partiküller ile 3,9 V'de (Li / Li^+) bir elektrokimyasal potansiyele veya deşarj platosuna sahiptir. Bununla birlikte, deşarj potansiyel platosu, LiCoO_2 partiküllerinin boyutunun 6 nm'ye düşmesiyle ortadan kalkmıştır. Bu durum ise istenen bir sonuç olarak karşımıza çıkmaktadır.

Sonuç olarak tanecik boyutlarının değiştirilmesi mikro yapı, kristal yapı ve elektronik yapı gibi üç farklı sınıflandırmada incelenmelidir. Mikroyapı seviyesinde, azaltılmış parçacık boyutu Li-iyon geçişinin yolunu kısaltır ve böylece farklı akımlardaki kayıplar ortadan kaldırılır. Küçük boyutlu parçacıklar geniş bir yüzey alanına ve dolayısıyla yüksek bir yüzey enerjisine sahiptir. Kristal yapıda Co-O'nun bağ uzunluğu, parçacık boyutundaki azalma ile artar.

1.2.6. Elektronik Yapının Düzenlenmesi

Mikroyapı ve kristal yapı, elektrotların potansiyelleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir, bu da iyon depolanması için potansiyel konumların etrafındaki yerel atomik çevreye bağlıdır. Elektronik yapı, sergilenen potansiyel malzeme profilleri için belirleyici bir faktör olabilir. Bu nedenle, kristal alan teorisi (CFT) tanıtılmalıdır; bu, çevreleyici bir yük dağılımı (anyon komşuları) tarafından üretilen statik bir elektrik alan nedeniyle, genellikle d veya f orbitalleri olan elektron orbital durumlarının dejenereliğinin bozulmasını tanımlayan bir modeldir. Daha sonra, moleküler orbital teorisi (MOT) ile birleştirildiğinde, bu daha gerçekçi ve karmaşık bir ligand alan teorisine (LFT) yol açabilir. d orbitalleri ve liganddaki elektronların benzer yükleri birbirini itmesi gibi geçiş metali kation merkezleri ve bir tetrahedron veya oktahedron içindeki ligandlar arasındaki etkileşim, d veya f orbitallerinin bölünmesini indükleyecektir. Böylece, ligandlara daha yakın olan d elektronları, d orbitallerinin enerjisinin bölünmesine yol açan, bundan çok daha yüksek enerjiye sahip olacaktır. Bu bölünme aşağıdaki faktörlerden etkilenir: (i) metal iyonun doğasından; (ii) daha büyük bir bölmeye yol açan daha yüksek bir oksidasyon durumuna sahip olan metalin oksidasyon halinden; (iii) metal iyonu etrafındaki ligandların düzenlenmesi ve (iv) metal iyonunu çevreleyen ligandların doğasından.

Ligandların daha güçlü bir etkisi de yüksek ve düşük enerjili d grupları arasında daha büyük bir farka yol açmasıdır.

1.3. Ticari Piller İçin Temel Kriterler

Ticari bir batarya sistemi için malzemelerin özelliklerini ve reaksiyonlarını gösteren bir dizi kriterler vardır.

1.3.1 Mekanik ve Kimyasal Kararlılık:

Malzemeler, mekanik özelliklerini, kimyasal yapılarını, bileşimlerini ve yüzeylerini zamana ve yüksek sıcaklığa bağlı olarak mümkün olduğunca muhafaza etmelidirler. Bu özellik enerjinin temel güvenilirlik özelliği ile ilgilidir. Başlangıçta, ticari sistemler, doğada bulunan materyallerden türetilmiştir. Günümüzde sentetik malzemeler uzun ömürlü ve mükemmel kararlılık ile üretilebilmektedir. Bir batarya üretildiğinde reaktifler veya aktif kütleler ile pil bileşenleri çalışma ortamında zaman içinde kararlı olmalıdır. Bu bakımdan, pillerin tipik olarak orijinal montajından 9 ay sonra tüketiciye ulaştığına dikkat edilmelidir. Mekanik ve kimyasal kararlılık sınırlamaları, elektrolit, geri döndürülemez faz değişiklikleri ve korozyon, aktif maddelerin izolasyonu ve deşarj edilen durumda malzemelerin yerel, zayıf iletkenliği vb. reaksiyonlardan kaynaklanmaktadır.

1.3.2 Enerji Depolama Kabiliyeti:

Reaktanlar, Wh / L veya Wh / kg olarak ölçülen iyi bir voltaj ve akım seviyesi sağlamak için yeterli enerji içeriğine sahip olmalıdır. Buna ek olarak, reaktantlar, W / L veya W / kg cinsinden ölçülen faydalı elektrik oranlarını sağlayabilmelidir. Bu, pil reaksiyonunun kinetiğinin hızlı olduğu ve önemli kinetik engelleri olmadığı anlamına gelmektedir. Karbon-çinko ve Ni-Cd sistemleri, sırasıyla şarj edilemeyen birincil ve şarj edilebilir piller ikincil piller için depolama ve boşaltma kapasitelerini belirlerler.

1.3.3. Sıcaklık Aralığı:

Piller için çalışma sıcaklık aralığı üretilen pillerin kullanılma alanlarını doğrudan etkileyen bir parametredir. Örnek olarak askeri uygulamalar için, operasyonel sıcaklık aralığı -50 ila 85 ° C arasındadır. Esasen aynı sıcaklık aralığı otomotiv uygulamaları için de geçerlidir. Genel amaçlı bir tüketici bataryası için, çalışma sıcaklığı aralığı ~0-40 °C'dir ve depolama sıcaklıkları -20 ila 85 °C arasındadır.

1.3.4. Kendiliğinden Deşarj:

Batarya kullanımda değilken, kendi kendine deşarj performans kaybına yol açar. Pilde kabul edilebilir bir enerji kaybı oranı, uygulamaya ve sistemin kimyasına bağlıdır. İnsanlar, bir pilin istenen görevi yerine getirmesini beklerler. Li-MnO₂ birincil pilleri, rafta 8 yıl sonra bile enerjilerinin % 90'ını korurlar bu durum ise pilin kendi deşarjının düşük olduğunu göstermektedir. Bazı askeri piller 20 yıllık bir depolama ömrüne sahiptir ve hala nominal kapasite ile çalışır. Öte yandan, tekrar şarj edilebilir piller, çalışma koşullarında elektriksel olarak geri yüklenebilir ve genellikle depolamada daha hızlı kapasite kaybına neden olabilirler. Şarj edilebilir Ni-MH pili bir ayda kapasitesinin% 30'unu kaybeder. Bunlara ek olarak yapılan çalışmalarda sıcaklık değişiminin kendiliğinden deşarj durumunu ciddi oranda etkilediği de bulunmuştur.

1.3.5. Deşarj Eğrisi:

Düz bir deşarja karşı eğimli bir değişim gözlenmesi üretilen pillerin kullanım amacına bağlıdır. Elektronik bir cihazın çalışması için, düz, değişmeyen bir deşarj voltajı tercih edilir. Şarj durumunu belirlerken uygulamalarda eğimli bir deşarj tercih edilir. Bu, maliyetin etkisi ile biraz değişebilir. Bir el feneri içinde sabit bir parlaklık tercih edilmesine rağmen, kullanıcı düşük maliyeti nedeniyle eğimli bir deşarj ile karbon çinko seçebilir [94].

1.3.6. Maliyet:

Yenilenebilir enerji araçlarının yüksek enerji ve güç yoğunluklarına sahip olması için gerekli olan piller, düşük maliyetli ve uzun çevrim ömürlü olmalıdır. Li-ion pillerin maliyeti, piyasadaki diğer ikincil pillere kıyasla çok yüksek kalmaktadır. Yüksek maliyet, aynı zamanda ham malzeme maliyetinden ve üretim sürecinden de etkilenmektedir.

Günümüzde araştırmacılar, bakım ve üretme maliyetlerini düşürmenin yanı sıra yüksek güç ve iyi verimlilik sağlayan bir pil üretmenin yollarını aramaktadırlar. Elektrolit gibi sulu bir çözeltinin kullanıldığı Li-ion pil üretiminin maliyeti etkili bir şekilde aşağıdaki gibi azaltılabilir:

- i. Pahalı Li tuzları (LiPF₆) yerine, ucuz Li tuzları (örneğin LiNO₃, LiOH, Li₂SO₄) kullanılabilir.
- ii. Su bazlı elektrolitler için pahalı ayırıcı yerine uygun olan ucuz bir ayırıcı kullanılabilir.
- iii. Glove-box sistemine ihtiyaç duyulmayacak bir sistem üretilir [95].

1.3.7. Güvenlik:

Tüm ticari piller, normal çalışma ortamında güvenli olmalı ve farklı kullanım koşullarında herhangi bir tehlike oluşturmamalıdır. Pil veya batarya sızıntı yapmamalı, hava teması olmamalı veya patlamamalıdır.

1.3.8. Yeniden Şarj Edebilme:

Şarj edilebilir pil sistemleri günlük hayatta bir gereksinim olarak karşımıza çıkmaktadırlar. Aktif materyaller, akım akışının (şarj) tersine çevrilmesi için orijinal koşullarına (kristal yapı, kimyasal bileşim vb.) tam olarak geri dönebilecek kapasitede olmalıdır. Akım tersine çevrilerek yeniden şarj edildikten sonra, elektrot malzemeleri, voltaj seviyesini korurken aynı deşarj oranını sağlayabilmelidir. Yapılan çalışmalarda çok az kimyasal sistemin bu özelliği sergilediği bulunmuştur.

1.3.9. Döngü Ömrü:

Bir kimyasal sistemin yeniden şarj edilmesi ve ticari bir şarj edilebilir sistem olarak nitelendirilebilmesi için güç sağlaması yeterli değildir. Ticari bir pilin, enerjisini tamamen boşaltabilmesi ve ardından en az 300 kez tamamen şarj edebilmesi ve kapasitesinin % 20'den fazlasını kaybetmemesi gerekir. Bu çok sağlam bir sistem ve geri dönüşümlü elektrot reaksiyonlarını gerektirir. Şarj-deşarj döngüsü sırasında aktif maddelerin kaybına yol açan hiçbir yan reaksiyon olmamalıdır.

1.3.10. Şarj Süresi:

Bir bataryayı şarj etmek için gereken süre, kullanımla tamamen ilgilidir. Kolaylık sağlaması amacıyla, birçok tüketici uygulaması için 15 dakikada şarj edilmesi kabul edilir. Bununla birlikte hızlı şarj, elektrot reaksiyonlarının sağlamlığına bir baskı yapar ve kısaltılmış çevrim ömrüne yol açabilir. Pillerin çoğunun tamamen şarj olması 3-8 saat sürer ve gerekli döngü ömrünü korur. Daha yavaş şarj hızı, atomların ve moleküllerin malzemede doğru pozisyonlarını bulmalarına olanak verir.

1.3.11. Aşırı Şarj / Aşırı Deşarj Koruması:

Bir pil termodinamik voltaj seviyelerinin dışında zorlandığında, reaksiyon yolu kararsız hale gelir; Geri dönüşümsüz yeni reaksiyonlar meydana gelebilir ve yeni bileşikler

oluşabilir. Bu olaylar aktif maddeye zarar verir ve ya kapasiteyi azaltır ya da sistemi çalışmaz hale getirir. Ek olarak, aşırı şarj / aşırı deşarj koşulları altında güvensiz pil koşulları oluşabilir. Ni-Cd, Ni-MH ve kurşun asidi, bir oksijen rekombinasyon mekanizmasına dayanan yerleşik bir aşırı yüklenme ve fazla deşarj özelliğine sahiptir. Pil tasarımları genellikle pil sisteminin korunmasını sağlamak için her elektrotun kapasitelerinin oranını kullanır. Şarj ve deşarj voltaj limitlerini güvenli sınırlar içinde kontrol etmek için elektronik kontroller yapmak da mümkündür. Li iyon sistemindeki lityum-kobalt oksit katodu, elektronik yollarla aşırı voltaj ve aşırı deşarjdan korunmaktadır. Çalışma aralığı dışındaki voltaj değişiklikleri, kristal yapısında geri dönüşü olmayan değişikliklere ve pil işlemlerine zarar verebilir [94].

1.4. Elektrikli Araçlar ve Elektrikli Araçlarda Kullanılan Pil Teknolojileri

Otomobillerin icat edilmesinden bu yana bir asırdan fazla süredir insanların yaşam tarzı değişmiş ve ilk üretilen araçlardan günümüze kadar birçok değişiklik ve yenilik ortaya atılmıştır. Otomobiller, mobil özgürlüğü sağlayarak küresel ekonomik gelişmeyi desteklemiş ve insan yaşam standardını artırmıştır. Bununla birlikte enerji, çevre ve trafik güvenliğindeki büyük zorluklar göz önünde bulundurulduğunda, yeniçağda bu hareketlilik özgürlüğünün sürdürülebilirliği tartışma konusu olmuştur. Bu sorunların üstesinden gelmek için elektrikli araçların (EV) geliştirilmesi hızlandırılmıştır [96].

İskoç girişimci Robert Anderson, 1832 ve 1839 yılları arasında ilk elektrikli aracı icat etmiştir. 1880'de başlayarak, 1865 yılında Frenchmen Gaston Plant'in ilk şarj edilebilir enerji akümülatörleri ve 1881'de Camille Faure tarafından icat edilmesiyle, bu araçlar 1867'de Alman mühendis tarafından oluşturulan benzinle çalışan araçlara kıyasla büyük ilgi toplamıştır [97]. 1884 yılında Thomas Parker (1843-1915), iki yıl önce kurulmuş olan Elwell-Parker Ltd şirketi tarafından üretilen şarj edilebilir pillerle beslenen daha başarılı bir elektrikli otomobil yapmıştır (Şekil 1. 24). 1890'da Londra Metrosu'nu elektrikli hale getirdi ve Liverpool ile Birmingham'daki havai tramvayları kurdu. 1896'da üretilen elektrikli otobüsünde bir seri / paralel motor kontrol sistemi ve hidrolik frenler vardı [98].

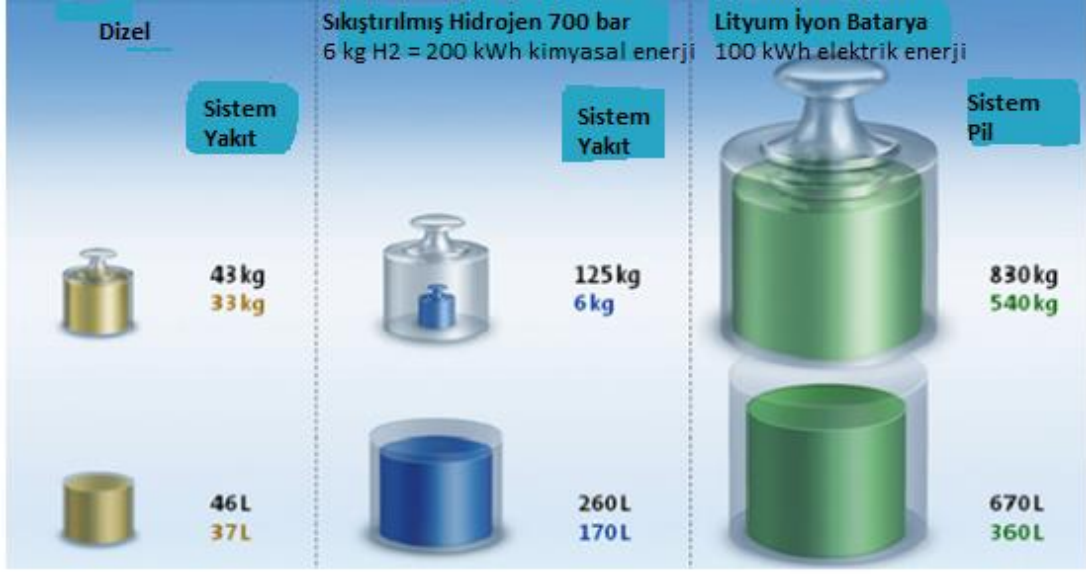


Şekil 1.24 : Thomas Parker tarafından yapılmış elektrikli araba 1884 [98].

Dünyanın ilk pil yakıtlı elektrikli aracı olan 1966 GM Electrovan, General Motors tarafından tasarlanmış ve geliştirilmiştir. 1990'ların sonlarında bu teknoloji büyük ölçekli bir küresel kalkınma programı çerçevesinde yeniden canlandırılmış ve yeniden hayata geçirilmiştir. Bu çabalar, Chevrolet Equinox'a dayanan mevcut bir GM HydroGen4 pil yakıtlı otomobili geliştirmiştir.

Ayrıca 1990'larda, saf bataryalı elektrikli taşıtlar (BEV'ler) geliştirmek için büyük çabalar harcanmıştır. Bu otomobiller büyük ölçekli tanıtım projelerine yerleştirilmiştir. Örneğin Aachen bölgesindeki " Avrupa Elektrikli Araç Filosu Tanıtımı " projesi ile 90 Wh kg⁻¹ nominal pil paketi yoğunluğu ve 26 kW saat enerji tüketimli ZEBRA pillerle donatılmış Opel Impuls araç ile 120-150 km'ye kadar hıza çıkılmış ve toplamda aynı batarya ile 400000 km yol katedilmiştir [99].

Giderek artan küresel ısınma tehdidi, aşırı petrol bağımlılığı ve yakıt fiyatlarındaki artış elektrikli araçların (EV) gelişimini hızlandıran nedenlerden sadece birkaçıdır [101]. Elektrikli araçlarda yaygın kullanılan başlıca pil teknolojileri Tablo 1.3'te görüldüğü gibi Pb-asit (Kurşun-Asit), NiCd (Nikel Kadmiyum), NiMH (Nikel Metal Hidrat) ve Li-ion (Lityum İyon) pillerdir (Şekil 1.25-Şekil 1.26) [102]. Ancak lityum iyon piller performans açısından henüz istenilen düzeye ulaşmamıştır. Lityum iyon pillerin güvenliği ve performansı doğrudan pil yönetim sistemine bağlıdır. Pil yönetim sistemi kısaca veri toplama, veri yorumlama ve dengeleme işlemlerinin yapıldığı ünitelerdir. Pil yönetim sisteminin en önemli görevi pil şarj durumunu izleyerek pilin şarj/deşarj işleminin dengeli bir şekilde gerçekleşmesini sağlamaktır. Böylece pil yönetim sistemi pilin aşırı şarj/deşarj durumunun önüne geçerek pil performansını arttırmaktadır [103].

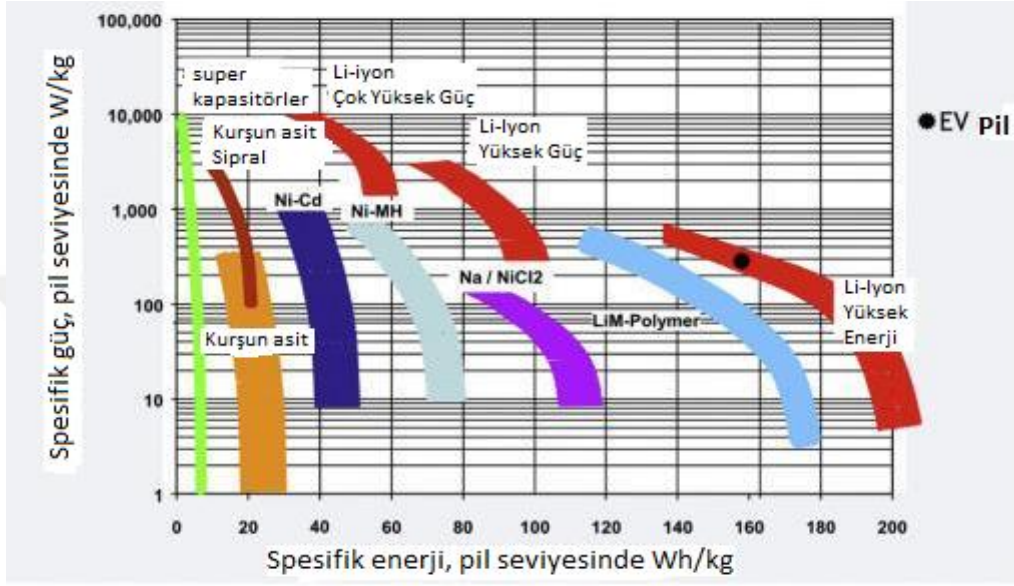


Şekil 1.25 : Çeşitli enerji taşıyıcıları için enerji depolama sisteminin ağırlığı ve hacimleri [100].

Tablo 1.3 : Elektrikli araçların km/mil başına maliyeti ve tahmini enerji tüketimi [104].

EV Modeli	Pil Gücü	Gittiği Mesafe km	Wh/km (mil)	Enerji maliyeti
BMW i3	22kWh	135 (85)	165 (260)	\$0.033 (\$0.052)
GM Spark	21kWh	120 (75)	175 (280)	\$0.035 (\$0.056)
Fiat 500e	24kWh	135 (85)	180 (290)	\$0.036 (\$0.058)
Honda Fit	20kWh	112 (70)	180 (290)	\$0.036 (\$0.058)
Nissan Leaf	30kWh	160 (100)	190 (300)	\$0.038 (\$0.06)
Mitsubishi MiEV	16kWh	85 (55)	190 (300)	\$0.038 (\$0.06)
Ford Focus	23kWh	110 (75)	200 (320)	\$0.04 (\$0.066)
Smart ED	16.5kWh	90 (55)	200 (320)	\$0.04 (\$0.066)
Mercedes B	28kWh (31.5)*	136 (85)	205 (330)	\$0.04 (\$0.066)

Tesla S 60	60kWh	275 (170)	220 (350)	\$0.044 (\$0.07)
Tesla S 85	90kWh	360 (225)	240 (380)	\$0.048 (\$0.076)



Şekil 1.26 : Ana pil teknolojilerinin spesifik enerjisi ve pil gücü [105].

EV'lerin üretim maliyeti, esas olarak bataryaların maliyeti nedeniyle içten yanmalı(benzinli) motorlu araçlardan (ICEV'ler) daha yüksektir. EV'lerin yakıt ekonomisi, tüketilen enerji birimi başına kilometre cinsinden ölçüldüğünde, ICEV'lerden çok daha iyidir, ancak EV'lerin gidebileceği toplam yol uzunluğu ICEV'lerden tam şarjla çok daha düşüktür ve akım enerji yoğunluğu ile sınırlıdır. Bir EV'yi tamamen şarj etmek için geçen süre, ICEV'ye yakıt ikmali yapmaktan çok daha uzundur. Deşarj olan EV'lere enerji depolayabilmek için her eve özel şarj cihazlarının kurulumu neredeyse imkansızdır. Bu nedenle, EV'lerin ICEV'lere kıyasla maliyet açısından dezavantajlı olduğu görülmektedir [106].

1.5. Lantanitlerin LiCoO₂ Pil Performansına Etkisi

La-katkılı LiCoO₂'nin pil performansı; LiCo_{1-x}La_xO₂ = (x= 0.0, 0.04, 0.08, 0.12, 0.16, 0.20) örnekleri hazırlanmış ve pil ölçümleri incelenmiştir. La-katkılı örnekler için başlangıç deşarj kapasitesinin aynı akım oranında azaldığı ve katkısız LiCoO₂'nin ilk deşarj kapasitesi 175 mAhg⁻¹ iken La katkılı LiCoO₂'nin başlangıç deşarj kapasitesi 170

mAhg⁻¹ değeri gözlemlenmiştir. Yapılan çalışmada deşarj kapasitesindeki azalmanın La katkılanmasına bağlı olduğu ve aktif LiCoO₂ miktarını etkin bir şekilde azalttığı gözlemlenmiştir. Burada, La-katkılı malzeme için artan döngülerdeki kapasite kaybının daha düşük olduğu bulunmuştur. Yani saf LiCoO₂ kullanılarak üretilen pillerde yüksek döngülerde kapasite kaybı % 5 iken La katkılı malzemelerde sadece % 3 olarak elde edilmiştir. Sonuç olarak La-katkılanması ile deşarj kapasitesinde bir azalma olmasına rağmen La-katkılı pillerde kapasite kaybının daha az olarak belirlenmiştir [107].

Eu katkılı LiCoO₂'nin pil performansı; Yapılan çalışmada 3.0 ila 4.5 V voltaj aralığı ve 0,1 C hızında seçilmiş ve ilk deşarj kapasitesi, sırasıyla 0, 1, 3, 5 ve % 10 mol Eu-katkılı LiCoO₂ kompozisyonları için 201, 199, 197, 193 ve 189 mAhg⁻¹ olduğu bulunmuştur. Deşarj kapasitesinden 30. döngüdeki kapasitede azalması, 0, 1, 3, 5 ve % 10 mol Eu-katkılı LiCoO₂ kompozisyonları için sırasıyla 28, 22, 14, 08 ve 16 mAhg⁻¹ olmuştur. Kapasite azalması hızı sırasıyla 0, 1, 3, 5 ve % 10 mol Eu-katkılı LiCoO₂ kompozitleri için sırasıyla döngü başına 0,93, 0,73, 0,47, 0,27 ve 0,53 mAhg⁻¹ olarak bulunmuştur. Kapasite azalma oranı önce Eu içeriğindeki artışla azalır ve daha sonra % 10 mol oranına kadar Eu içeriği ile artar. Bu değişimin nedeni Eu katyonuna bağlı artan elektrik iletkenliği ile ilişkili olabilir. % 10 mol bileşiğine sahip olan Eu katkılı LiCoO₂ bileşiği, katyon karıştırmadan dolayı geri dönüşümlü kapasitedeki azalmayı göstermektedir. Yukarıdaki sonuçlar,% 5 mol oranına sahip Eu-katkılı LiCoO₂ bileşiğinin, saf LiCoO₂ ile karşılaştırıldığında yüksek döngülerde kapasite kaybının daha az olduğu göstermektedir [108].

Gd, Dy, Tb, Yb Katkılı LiMn₂O₄'nin pil performansı; Yapılan çalışmada LiMn_{2-x}RE_xO₄ (x=0,05) (RE= Gd, Dy, Tb, Yb) için pil performansları incelenmiştir. 10 C'deki katotlar için deşarj kapasitesi (LiMn₂O₄: 85,6 mAhg⁻¹; LiMn_{1,95}Gd_{0,05}O₄: 91,9 mAhg⁻¹; LiMn_{1,95}Dy_{0,05}O₄: 88,3 mAhg⁻¹; LiMn_{1,95}Yb_{0,05}O₄: 85,3 mAhg⁻¹; LiMn_{1,95}Tb_{0,05}O₄: 67,1 mAhg⁻¹) 1 C (LiMn_{1,95}Gd_{0,05}O₄: 43,8 mAhg⁻¹; LiMn_{1,95}Dy_{0,05}O₄: 41,0 mAhg⁻¹; LiMn₂O₄: 31,7 mAhg⁻¹; LiMn_{1,95}Tb_{0,05}O₄: 26,4 mAhg⁻¹; LiMn_{1,95}Yb_{0,05}O₄: 22,2 mAhg⁻¹)' deki LiMn₂O₄ katot malzemesinden daha yüksek değerlere sahip olduğu görülmüştür.

Şarj-deşarj performansı, terbium (Tb) ve iterbium (Yb) haricinde saf LiMn₂O₄'e kıyasla lantalit katkılılar ile iyi bir performans göstermiş ve performans sırası: Gd> Dy> Tb> Yb şeklinde elde edilmiştir. Bu performans değişiminin nedenlerinden birisi katkılı elementlerinin iyonik çaplarındaki değişim olarak görülebilir. Lantanit elementlerinin atomik yarıçaplarının artmasıyla, lantanit katkılı LiMn₂O₄'ün deşarj kapasitesinin (deşarj

kararlılığının) arttığı gözlenmiştir. 20 devirden sonra deşarj kapasitesi değerleri $\text{LiMn}_{1.95}\text{Gd}_{0.05}\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{1.95}\text{Dy}_{0.05}\text{O}_4$, LiMn_2O_4 , $\text{LiMn}_{1.95}\text{Tb}_{0.05}\text{O}_4$ ve $\text{LiMn}_{1.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_4$ için sırayla 43.6 mAhg^{-1} , 39.7 mAhg^{-1} , 31.8 mAhg^{-1} , 26.2 mAhg^{-1} ve 22.3 mA hg^{-1} 'dir ve kapasite değişimleri (kapasite stabilitesi) sırasıyla% 42.8,% 42.8,% 35.9,% 35.1 ve% 24.2 karşı gelmektedir [109].

Ce Katkılı $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 'nin pil performansı; Elde edilen Ce katkılı $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ örneklerin XRD verileri incelenmiştir. Bu XRD verilerine göre Ce katkılı örneklerde herhangi bir safsızlık fazı görülmemiştir. Bu da gösteriyor ki Ce $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ yapısının içine tamamen girmesinden kaynaklanıyor ve yapıyı bozmuyor. $\text{LiNi}_{1/3-x}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ce}_x\text{O}_2$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03$) örneklerinin SEM görüntüleri incelendiğinde ise Ce katkılmasıyla örneklerin tane boyutlarında herhangi bir değişiklik olmadığı fakat $x=0$ ve $x=0,01$ 'de tam homojen değil iken $x=0,02$ ve $x=0,03$ 'te yapı daha homojen bir hale gelmiştir.

$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 'nin başlangıç deşarj kapasitesinin yaklaşık 151 mAh/g olduğu, ancak deşarj kapasitesinin 30 döngüden sonra hızla 140 mAh/g 'ye düştüğü incelenmiştir. Bu nedenle kapasite kaybı 30 döngüden sonra yaklaşık % 7.28'dir. Bununla birlikte, Ce katkılı $\text{LiNi}_{1/3-x}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ce}_x\text{O}_2$ sisteminde, kapasite kaybı sırasıyla% 0,01, 0,02 ve 0,03 sırasıyla% 8.55, % 5.69, % 11.56'dır. $\text{LiNi}_{1/3-x}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ce}_x\text{O}_2$ sisteminde yüksek deşarj kapasitesine ve iyi döngüsel stabiliteye ulaşmak için en uygun yapı Ce $x=0,02$ katkılmasıyla elde edilmiştir [110].

Ce Katkılı LiFePO_4 'ün pil performansı; $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ce}_x\text{PO}_4 / \text{C}$ ($x = 0.00, 0.05, 0.10$ ve 0.15) bileşiklerin başlangıçtaki şarj / deşarj eğrileri $2.3\text{--}4.2 \text{ V}$ voltaj aralığında 0.2 C 'deki değerlerinde incelenmiştir. ($x = 0.00, 0.05, 0.10$ ve 0.15) bileşiklerin başlangıçtaki spesifik deşarj kapasitesi sırasıyla $147.6, 151.8, 155.4$ ve 149.7 mAhg^{-1} 'dir. Katkılanan tüm örneklerin daha iyi elektron iletimi ile iyi korelasyona sahip olduğu ve katkısız LiFePO_4/C 'ye kıyasla daha yüksek kapasite ve daha düşük polarizasyon sergilediği gözlenmiştir. LiFePO_4/C 'nin Ce-katkılması yapılarak deşarj kapasitesi ve döngü performansının belirgin bir şekilde arttığı gözlenmiştir. Tüm Ce-katkılı $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ce}_x\text{PO}_4/\text{C}$ ($x = 0.00, 0.05, 0.10$ ve 0.15) örneklerin elektrokimyasal performanslarının karşılaştırıldığında, özellikle $\text{LiFe}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{PO}_4/\text{C}$ 'nin LiFePO_4 göre performansı önemli ölçüde artırılmıştır [63].

Er katkılı LiFePO₄'ün pil performansı; LiFePO₄'e Er elementi ekleyerek LiEr_{0.02}Fe_{0.98}PO₄ pil performansları incelenmiştir. Katkılı LiEr_{0.02}Fe_{0.98}PO₄/C katot ve katkısız LiFePO₄/C katodu sırasıyla 149 ve 136 mAhg⁻¹ deşarj kapasitesine sahiptir. Bu fark açıkça Er elementinin katkısıyla ilişkilidir, bu da LiFePO₄ malzemesinin morfolojisini optimize etmede ve dolayısıyla elektrokimyasal sürecinin kinetiğini geliştirmede rolünü teyit eder. 0.1 ile 2 C arasında değişen kapasite ve deşarj oranları arasındaki ilişkiye bakıldığında LiEr_{0.02}Fe_{0.98}PO₄/C katotunun deşarj kapasitelerinin katkısız LiFePO₄'e göre çok daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu çalışmada Er-katkılanması yapılarak saf malzemeye göre mevcut kapasitenin üzerine çıkılmıştır [111].

Literatürde Li-iyon pillerde kullanılan farklı katot malzemelerine lantanit grubu elementlerin katkılanması ve elde edilen sonuçlar incelendiğinde lantanit katkılı LiCoO₂, LiMn₂O₄ ve LiFePO₄ için pil performansında gözle görülür bir gelişme göze çarpar. Lantanit katkılı LiCoO₂ ve LiMn₂O₄ sistemlerinin kapasitelerinde biraz düşme olsa da pil stabilitesi katkısız LiCoO₂ ve LiMn₂O₄'e göre çok daha iyidir. Lantanit katkılı LiFePO₄'lerde ise hem kapasite artmış hem de pil stabilitesinin iyi olduğu sonucuna varılmıştır.

Sonuç olarak düşük oranlı lantanit katkılanmalarının Li-iyon pillerin özellikle döngü ömürlerinin artışında önemli bir role sahip olduğu görülmektedir. Dolayısı ile bu tür iyonların katot malzemeleri üzerine etkisi araştırılarak yüksek döngü ömürlerinde çalışan kararlı pillerin geliştirilmesi teknolojik çalışmalar açısından büyük bir öneme sahiptir. Tez çalışması ile birlikte bu alandaki en önemli katot malzemelerinden birisi olan LiCoO₂ malzemesine farklı oranlarda lantanit grubu elementlerden olan Dy katkılanarak üretilen malzemelerin kimyasal, fiziksel ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiş ve pil performanslarına etkisi araştırılmıştır.

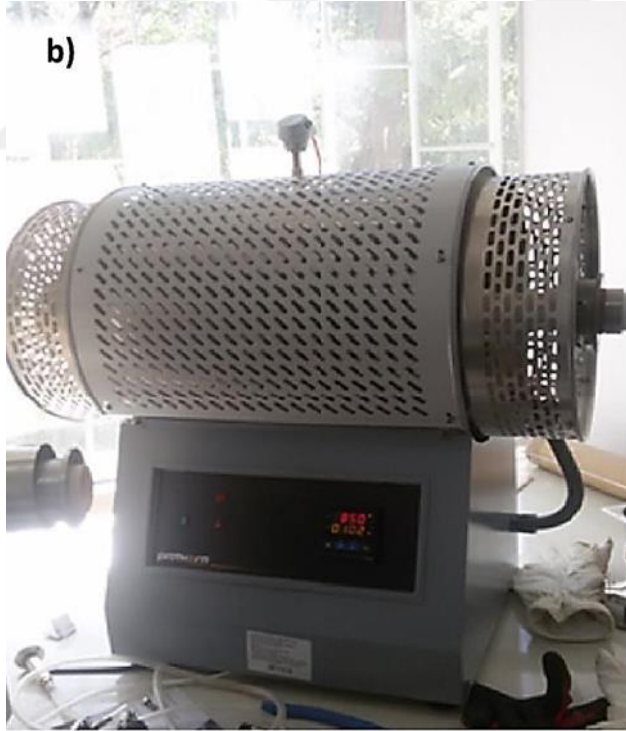
2. MATERYAL VE DENEYSEL YÖNTEM

Tez çalışması kapsamında lityum iyon pillerde katot malzemesi olarak kullanılan LiCoO_2 'de Co elementi yerine lantanit grubu elementlerinden birisi olan Dy katkılanması yapılarak $\text{LiCo}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_2$ sistemi ($x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.1, 0.5, 1$) örnekleri katı hal reaksiyon tekniğine göre hazırlanmıştır. Dy katkılanması yapılan LiCoO_2 'nin yapısal, manyetik ve elektrokimyasal özellikleri x-ışını kırınım analizi (XRD), taramalı elektron mikroskopu analizi (SEM), FTIR (Kızılötesi) spektroskopisi, Raman spektroskopisi, X-ışını absorpsiyon spektroskopisi (XAFS) ve manyetik ölçümleri yapılarak incelenmiştir. Ayrıca üretilen saf ve katkılı malzemelerden jeton pil yapılarak pilin şarj-deşarj ve kapasite ölçümleri alınarak pil performansları incelenmiştir. Üretim, karakterizasyon ve pil performans ölçümlerinin detayları ilerleyen kısımlarda verilecektir.

2.1. $\text{LiCo}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_2$ ($x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.1, 0.5, 1$) Örneklerinin Hazırlanması

Lityum iyon pillerde katot malzemesi olarak $\text{LiCo}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_2$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.1, 0.5, 1$) numuneleri hazırlanmıştır. Üretilen örnekler katı hal reaksiyon tekniği kullanılarak elde edilmiştir.

Li_2O , Dy_2O_3 ve Co_3O_4 kimyasal bileşikleri uygun oranlarda hassas terazide tartıldıktan (Şekil 2.1 a) sonra bir agat havanda homojen bir karışım elde edilene kadar yaklaşık bir saat karıştırma işlemi uygulanmış ve daha sonra yüksek sıcaklık fırınında hava ortamında $900\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta 16 saatlik ısıtma işlemi tabii tutulmuşlardır (Şekil 2.1 b). $\text{LiCo}_{x-1}\text{Dy}_x\text{O}_2$ 'de $x=1$ hariç diğer örnekler $900\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ısıtma işlemi tabii tutulurken $\text{LiCo}_{x-1}\text{Dy}_x\text{O}_2$ 'de $x=1$ örneği için $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ısıtma işlemi uygulanmıştır. Malzemelerin üretiminde seçilen sıcaklık ve zaman parametreleri literatürde yapılan çalışmalar incelenerek ve tez kapsamında yapılan ön denemelerde elde edilen veriler kullanılarak belirlenmiştir



Şekil 2.1 : a) Ölçümlerin alındığı hassas terazi. b) Yüksek sıcaklık fırını.

2.2. $\text{LiCo}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_2$ ($x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.1, 0.5, 1$) örneklerinin Analizleri

2.2.1. X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi

X-ışını Kırınımı yöntemi (XRD), malzemelerin kristal yapı analizlerinde kullanılan en temel tekniklerden birisi olup tek dalga boylu x-ışınının örnek yüzeyine düşürülmesi ile Bragg kırınım şartının sağlanması prensibine dayanır.

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 ($\lambda=1.5405 \text{ \AA}$) radyasyonu kullanılarak yapılmıştır. Ölçümler $2\theta=2-80^\circ$ 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. Kristal yapı parametreleri açık kaynak kodlu Fullprof programı ile hesaplanmıştır.

2.2.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) odaklanmış bir elektron demeti ile örnek yüzeyini tarayarak görüntü elde eden bir elektron mikroskobu cihazıdır. Elektronlar örnekteki atomlarla etkileşime girerek örnek yüzeyi hakkında bilgi verir.

Üretilen örneklerin yüzey görüntüleri 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 mikroskobuyla alınmıştır.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi yapılan numunelerdeki tanecik boyutları ise açık kaynak kodlu ImageJ programı yardımıyla istatistiksel olarak belirlenmiş ve ortalama boyutlar hesaplanmıştır.

2.2.3. FTIR Spektroskopisi Ölçümleri

FTIR (Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi) organik ve inorganik bileşiklerde bulunan fonksiyonel grupları, bir dizi dalga boyunda kızılötesi radyasyon

emilimlerini ölçerek tanımlamak için kullanılan araçsal bir tekniktir. Bu teknik, kızılötesi radyasyonun dalga boyuna karşı numune materyali tarafından absorpsiyonunu ölçer. Kızılötesi absorpsiyon bantları moleküler bileşenleri ve yapıları tanımlar.

Bir malzeme kızılötesi radyasyonla ışınladığında, emilen IR radyasyonu genellikle molekülleri daha yüksek titreşim durumuna uyarır. Belirli bir molekül tarafından emilen ışığın dalga boyu, hareketsiz ve uyarılmış titreşim durumları arasındaki enerji farkının bir fonksiyonudur. Numune tarafından emilen dalga boyları, moleküler yapısının karakteristiğidir.

Üretilen örneklerin FTIR ölçümleri alınmadan önce sonuçların daha güvenilir olması için toz halindeki numuneler potasyum bromür (KBr) ile karıştırılmıştır. Karışımdaki numune miktarının %5'i geçmemesine dikkat edilmiştir. Karışım homojen şekilde karıştırıldıktan sonra 4 ton basınç altında 1 cm çapında peletler hazırlanmıştır. Ölçümler İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi'nde Perkin Elmer marka Spectrum One model FTIR cihazı ile 400-2000 cm^{-1} aralığında yapılmıştır.

2.2.4. Raman Spektroskopisi Ölçümleri

Raman spektroskopisi malzemelerin yapısal özelliklerinin aydınlatılmasında kullanılan temel bir yöntemdir. Raman spektroskopisi, molekül içindeki bağların bu bağlar üzerine düşürülen ışığı esnek olmayan şekilde saçması prensibine göre çalışmaktadır. Raman spektroskopisi malzeme biliminin yanında, inorganik, organik ve biyolojik sistemlerin kalitatif ve kantitatif analizinde de kullanılmaktadır.

Toz halindeki örneklerin Raman ölçümleri Almanya DESY Laboratuvar'ında RIGAKU marka Senterra model cihazda 532 nm dalga boylu lazer ile 20 mW güç ve 20 mm lens açıklığı kullanılarak alınmıştır.

2.2.5. X-ışını absorpsiyon spektroskopisi (XAFS) Ölçümleri

X-ışını absorpsiyon spektroskopisi (XAFS), seçilmiş atomik türler etrafındaki yapısal parametrelerin, elektronik yapının bir açıklamasını elde etmesini, niceliksel olarak belirlenmesini sağlayan deneysel bir tekniktir.

XAFS ölçümleri Hamburg DESY hızlandırıcı merkezi PETRA III biriminde P64 nolu beamline da alınmıştır. Si (111) DCM (double crystal monochromator) kullanılan ölçümde, yaklaşık 1x1 mm boyutunda beam için, 0.4-0.6 eV çözünürlükte alınan data PIPS floresant dedektör kullanılarak toplanmış ve ölçümler örneklerin içerisi inert gaz ile doldurulmuş (1 bar) iyonizasyon çemberinin arasına yerleştirilerek alınmıştır. Örnek içerisinde bulunan Co elementinin K kenar (edge) (7708.9 eV) spektrumu -200 ile +1000 eV enerji aralığında 3 tekrarla ve her tekrar için 60 saniye ölçüm zamanı belirlenerek elde edilmiştir.

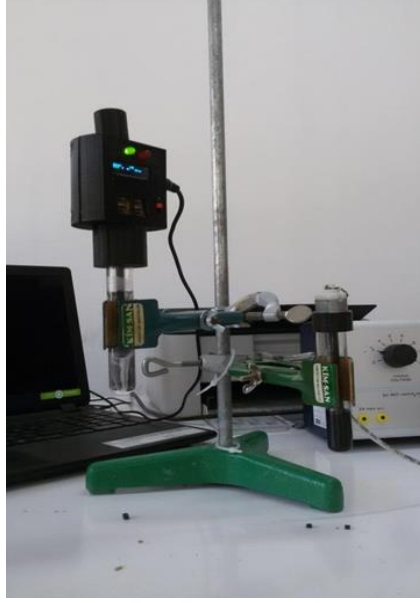
2.2.6. Sıcaklığa Bağlı Manyetik Ölçümler (M-T)

Üretilen malzemelerin manyetizasyon-sıcaklık (M-T) ölçümleri, İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi'nde (İBTAM) bulunan QUANTUM DESIGN PPMS cihazının VSM ataçmanı ile gerçekleştirilmiştir. Bu ölçüm için üretilen materyallerin ağırlıkları hassas terazide belirlenmiş ve materyallerin en, boy ve kalınlık değerleri ölçülmüştür, χ -T ölçümleri emu/mol Oe-K cinsinden 5-300 K sıcaklık aralığında 1000 Oe manyetik alan altında alınmıştır. Elde edilen veriler kullanılarak örneklerdeki etkin manyetik moment Curie-Weiss yasasıyla belirlenmiştir.

2.3. Jeton Pil Hazırlanması

2.3.1. $\text{LiCo}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_2$ ($x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.1, 0.5, 1$) Örneklerinin Katot Haline Getirilmesi

Isıl işleme tabi tuttuğumuz $\text{LiCo}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_2$ (LiCoO_2 , $\text{Li-Co}_{0.99}\text{Dy}_{0.01}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.98}\text{Dy}_{0.02}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.97}\text{Dy}_{0.03}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.96}\text{Dy}_{0.04}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}\text{O}_2$, LiDyO_2) için %80 oranında, iletkenliğin geliştirilmesi için "Carbon Black" ve malzememizi bir arada tutulması için PVDF (bağlayıcı)'den ise %10 oranında olacak şekilde alınarak tartım yapılmıştır. Bu üç malzeme bir agat havanda homojen bir karışım elde edilene kadar yaklaşık bir saat kadar öğütülmüştür. Ardından karışımdan bir çamur elde etmek için katı haldeki karışım bir tüp içerisine alınmış ve her 0,5 mg numune için 1,5 ml NPM(n-metil pirolidin) eklenerek mekanik karıştırıcı ile 3 saat karıştırılmıştır (Şekil 2.2) ve böylece numune NPM içerisinde çözdürülmüş ve homojen bir çözelti hazırlanmıştır.



Şekil 2.2 : Örnekleri sıvıyla homojen bir şekilde karıştırmak için kullanılan mekanik karıştırıcı.

Elde ettiğimiz çamuru bir alüminyum folyo üzerine eşit kalınlıkta yaymak için “doctor blade” kullanılarak 50 μm kalınlık ayarı seçilmiş ve “doctor blade” sabit hızlı stepper motor kontrollü Şekil 2.3’te verilen laboratuvarımızdaki kaplama cihazının üzerine Al folyo yerleştirip kalın film elde edilmiştir.



Şekil 2.3 : Örnekleri eşit bir şekilde sermek için kullanılan kaplama makinası.

Üzeri kaplanmış bu folyo yaklaşık 24 saat boyunca vakumlu etüvde 110 C⁰ sıcaklıkta bağlayıcıların uzaklaştırılması için kurutma işlemine tabi tutulmuştur (Şekil 2.4). Elde edilen filmler 1 cm çapında kesilerek disk formuna getirilmiştir. Bu şekilde Cr2032 pil hücresi için katot üretimleri tamamlanmıştır.



Şekil 2.4 : Kaplanan filmlerin vakumlu etüvde kurutulması işlemi.

2.3.2. Pil Bileşenlerinin Bir Araya Getirilmesi

Elde edilen katot malzemeleri Cr2032 hücresi kullanılarak pil üretmek için glove-box içerisine alındıktan sonra Şekil 2.5'teki gibi sırasıyla pil bileşenleri yerleştirilmiş ve özel olarak üretilen hidrolik pres yardımıyla yaklaşık 1000 psi basınç uygulanarak pil haline getirilmiştir. Şekil 2.6'daki Inert marka Itab model glove içerisinde pil bileşenlerinin bir araya getirilmesinin nedeni pil bileşenlerinin oksijene duyarlı olmasıdır.



Şekil 2.5 : Pil bileşenleri ve sırası.

Burada anot malzemesi olarak Li-cip kullanılmış ve membrane için ise $0.05 \mu\text{m}$ gözenek genişliğine sahip $25 \mu\text{m}$ kalınlıklı üç tabakalı polypropylene-polyethylene-polypropylene membran ve elektrolit olarak ise 1M LiPF_6 çözeltisi pil üretiminde kullanılmıştır.



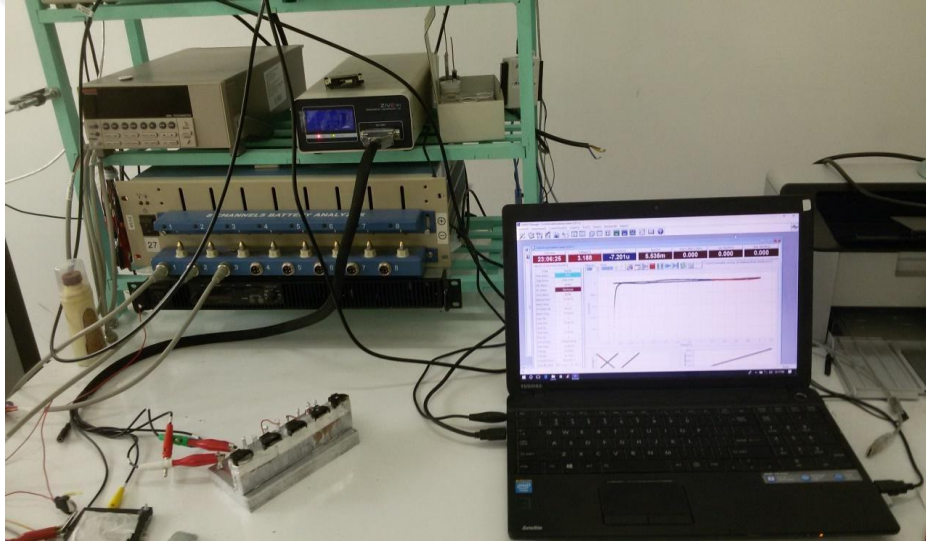
Şekil 2.6 : Pil bileşenlerini bir araya getirirken kullanılan içerisinde argon gazı bulunan glove- box.

2.3.3. Döngüsel Voltmetri (CV) Analizi

Voltmetri, Volt-am(pero)-metri kelimesinden türetilmiş olup, elektrokimyasal bir hücreye uygulanan potansiyelin sonucu olarak kimyasal değişim nedeniyle hücreden geçen akımın ölçüldüğü tekniklerin genel adıdır. Elde edilen akım-potansiyel eğrisine

voltamogram adı verilmektedir. Hücrede elektrolizin ortaya çıkmasına neden olan potansiyel, uyarıcı sinyal olarak nitelendirilebilir ve sinyalin zamana bağlı olarak değişmesi sinyalin dalga şeklini verir. Bu uygulamada potansiyel taraması ileri yönde belli bir potansiyel değerine ulaştıktan sonra yine doğrusal olarak azalacak biçimde ters çevrilirse, bu tekniğin adı dönüşümlü voltametri olur. Dönüşümlü voltametrinde ileri ve geri yöndeki potansiyel tarama hızları aynı tutulabildiği gibi, istenildiğinde farklı tarama hızları da kullanılabilir. Ayrıca ileri ve geri yöndeki tarama bir kez yapılabildiği gibi, birçok kez de yapılabilir.

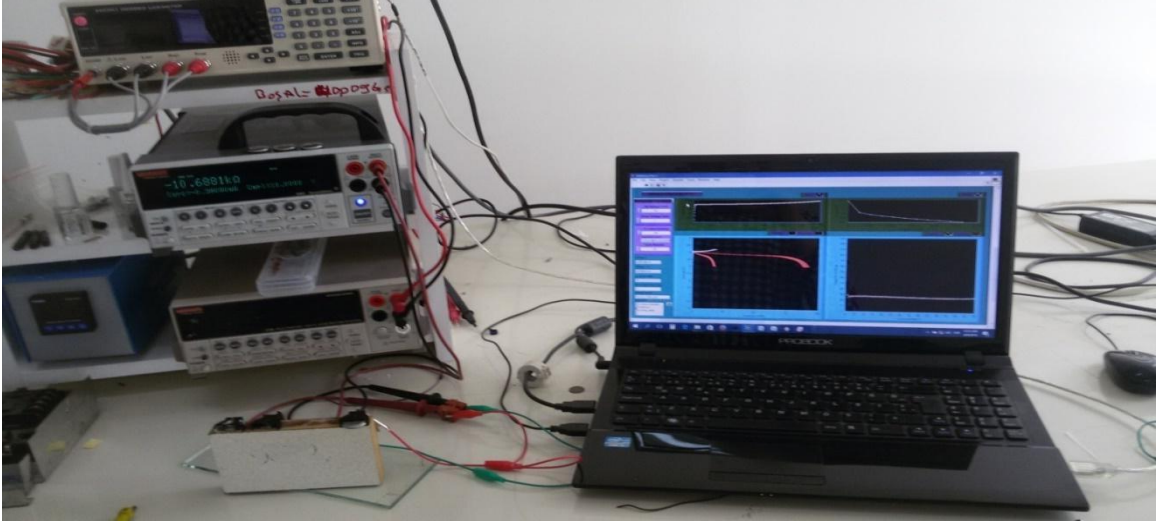
Şekil 2.7’de görüldüğü gibi voltametri ölçümleri İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde var olan Zive marka SP1 model cihaz ile 2-4,2 V potansiyel aralığının da 0.01 mV/s tarama hızında yapılmıştır.



Şekil 2. 7 : Döngüsel voltmetri ölçümü için kullanılan sistem.

2.3.4. Çevrim Performansı Analizi

Üretilen Cr2032 pillerin döngü ömürleri sabit akım altında belirli bir voltaj değerine kadar şarj ve deşarj olarak belirli bir sayıda tekrarlanması ile elde edilmektedir. Şarj deşarj işlemlerinde farklı akımlar uygulanarak süreler göre voltaj değişimleri incelenmiş ve C-oranları (C-rate) belirlenmiştir.



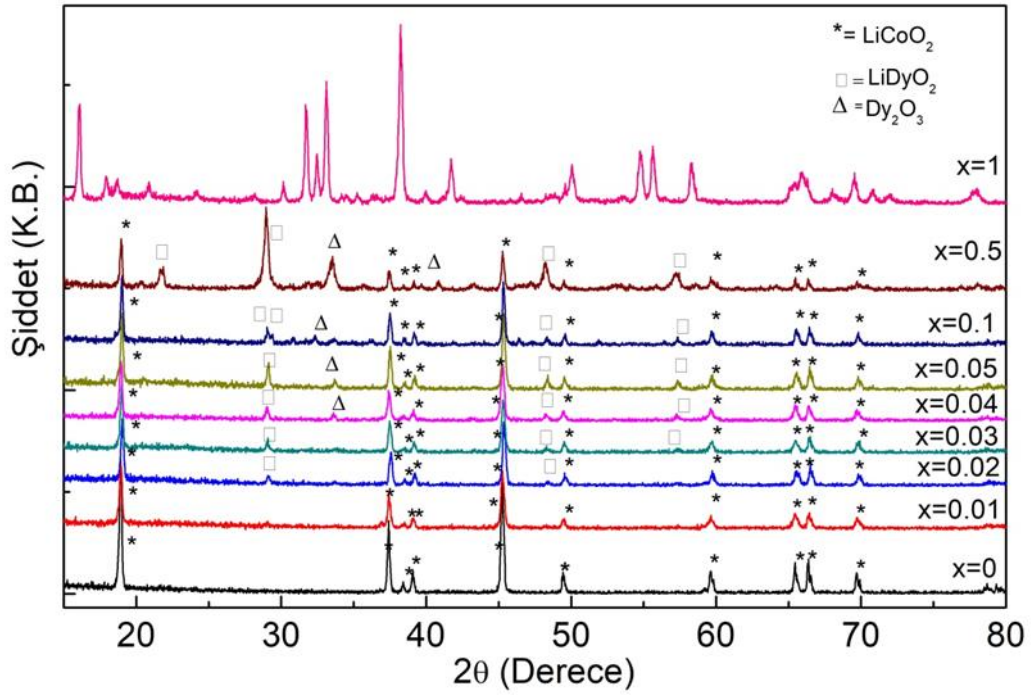
Şekil 2.8 : Kapasite ölçümü için kullanılan sistem.

Pillerin şarj-deşarj döngüleri, Şekil 2.8’de görüldüğü gibi İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi’nde ki Uygulama ve Araştırma Laboratuvarı bünyesinde, MTI-BST8 marka pil analiz cihazı ile test edilmiştir. Test sırasında 4.2 -2.8 V voltaj aralığında şarj vedeşarj işlemleri 100 kez tekrarlanmıştır.

3. ANALİZ SONUÇLARI

3.1. XRD Sonuçları

Katı hal reaksiyon yöntemi ile üretilen ve 900°C'de ısıl işleme tabi tutulmuş $\text{LiCo}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_2$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.1, 0.5, 1$) örneklerin x-ışını kırınım sonuçları Şekil 3.1'de gösterilmektedir. Katkısız olarak üretilen LiCoO_2 tozlarında herhangi bir safsızlık fazı gözlenmemiştir ve kristal yapısı literatür ile uyumludur [112]. Bilindiği gibi LiCoO_2 iki farklı simetride kristallenmekte olup bunlar düşük sıcaklık (LT) ve yüksek sıcaklık (HT) fazı olarak isimlendirilmektedir. Burada, LT- LiCoO_2 fazının simetrisi $Fd3m$ iken HT- LiCoO_2 fazının simetrisinin $R3m$ olduğu belirtilmelidir [113]. Kristal yapının değişmesi ile birlikte elektrokimyasal özellikler de değişmektedir. Burada pil üretimlerinde istenilen faz HT- LiCoO_2 'dir.



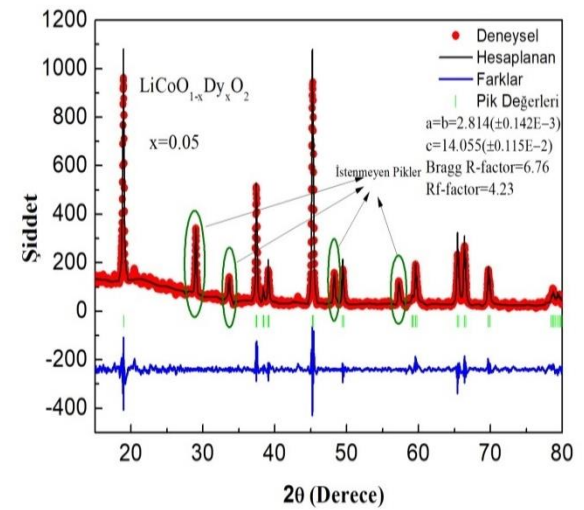
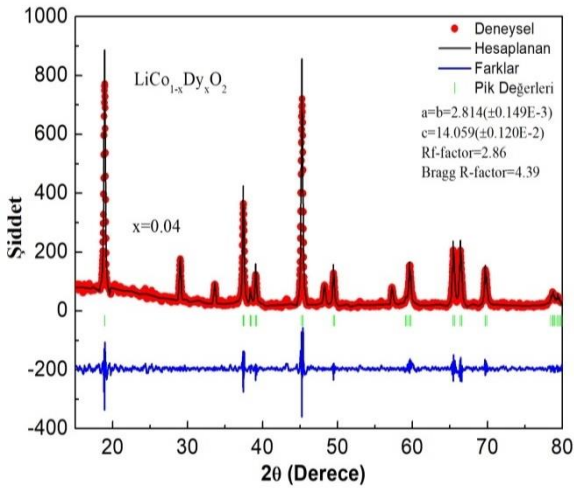
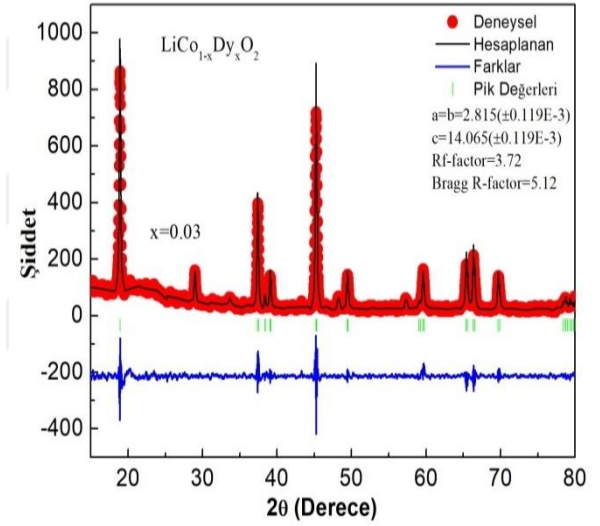
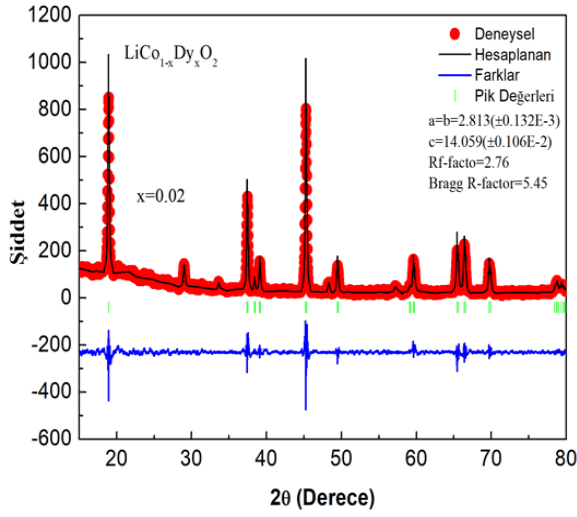
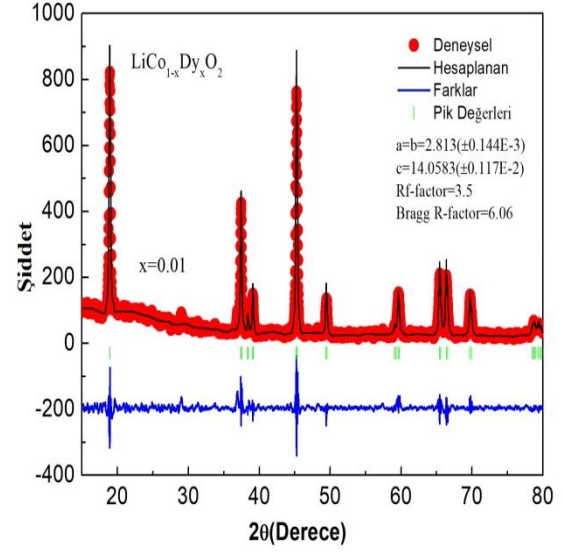
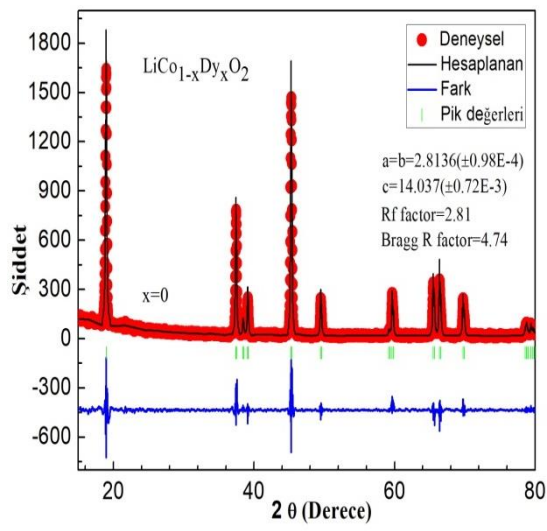
Şekil 3.1 : Üretilen $\text{LiCo}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_2$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.1, 0.5, 1$) örneklerinin XRD kırınım deseni.

900°C'de kalsine edilen örnekler için XRD verileri, altıgen $\alpha\text{-NaFeO}_2$ yapısı ile saf HT- LiCoO_2 fazının üretildiğini göstermektedir [113] ve herhangi bir safsızlık fazına rastlanmamıştır. $x=0.02$ 'ye kadar olan Dy katkılanması ile LiCoO_2 fazında herhangi bir safsızlık fazının ortaya çıkmaması Dy'nin yapı içerisinde çözüldüğünü gösterir. $x=0.02$ 'den itibaren ise yeni pikler yani safsızlık pikleri ortaya çıkmaya başlamıştır ve bu

da Dy^{+3} 'ün kristal yapıya artık giremediğinin bir göstergesidir. Dy^{+3} katkılanmasıyla birlikte pik şiddetlerinin azalması yapının kristalitesinin azaldığı ve tanecik boyutlarının değiştiğinin bir göstereir. $x < 0.5$ 'e kadar olan Dy ile katkılanmış olan örneklerde ana faz $LiCoO_2$ iken $x \geq 0.5$ olduğunda ise $LiCoO_2$ ana faz olmaktan çıkmış ve ikincil faz olmuştur. Şekil 3.1'de de görüldüğü gibi bu çalışmada Dy katkılanması ile birlikte $LiCoO_2$, $LiDyO_2$ ve Dy_2O_3 fazları elde edilmiştir. Katkılama miktarı artışı ile birlikte $LiCoO_2$ fazı yerini $LiDyO_2$ fazına bırakmıştır.

Üretilen örneklerin birim hücre parametreleri Fullprof açık kaynak kodlu program yardımı ile $LiCoO_2$ 'nin cif dosyası kullanılarak Rietvelt-refinement yöntemine göre hesaplanmıştır ve Şekil 3.2'de $LiCoO_2$ 'nin deneysel, teorik hesaplanan ve deneysel ve teorik hesaplama arasındaki fark grafikleri gösterilmektedir. Saf $LiCoO_2$ 'nin deneysel verileriyle olması gereken veriler hemen hemen aynıdır. $x=0,05$ 'e kadar olan Dy katkılı örneklerde Rf-factor değerinin 5'ten küçük olması hesaplanan a, b, c , değerlerindeki hata payının çok az olduğunu göstermektedir. $x=0,05$ 'ten sonraki Dy katkılanmalı örneklerde ise Rf-factor değeri 5'ten büyük olduğu için güvenilir sonuç vermemektedir.

Fullprof programı yardımıyla elde edilen örgü parametreleri, c/a ve hacim değerleri Tablo 3.1'de verilmiştir. Burada c/a oranı literatürde ki HT- $LiCoO_2$ fazının c/a oranı değeri ile uyumludur [114]. Tabloda katkılama parametrelerine bağlı olarak elde edilen parametreler incelendiğinde a-parametresi genel olarak sabit iken c-parametresinin arttığı bulunmuştur. Bu durum HT- $LiCoO_2$ 'deki tabakalar arasındaki uzaklığın artması anlamına gelmektedir. Aslında burada elde edilen değerler elektrokimyasal açıdan incelendiğinde üretilen pil hücresi içinde Li iyon hareketinin daha rahat bir şekilde gerçekleşeceği yorumu yapılabilir. Tabi burada oluşan safsızlık fazlarının etkisinin ne olacağı deneysel gözlem sonucunda daha net olacaktır. Bu durum pil ölçüm sonuçlarında detaylı olarak tartışılacaktır.



Şekil 3.2 : LiCo_{1-x}Dy_xO₂ (x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05) için Rietvelt-refinement yöntemi ve Fullprof programından ile elde edilen teorik, deneysel ve deney- teori arasındaki fark grafikleri.

Tablo 3.1 : Rietvelt-refinement yöntemi ve Fullprof programı ile hesaplanmış örgü parametreleri, hacim değerleri ve Vesta programı ile hesaplanan Co-O bağ uzunlukları.

Materyal	a (Å)	c (Å)	c/a	V(A ⁻³)	Co-O uzunluğu (Å)	Bağ
LiCoO₂	2,8136	14,037	4,9889	96,2346	1,921	
LiCo_{0,99}Dy_{0,01}O₂	2,813	14,0583	4,9976	96,3391	1,921	
LiCo_{0,98}Dy_{0,02}O₂	2,813	14,059	4,9978	96,3439	1,921	
LiCo_{0,97}Dy_{0,03}O₂	2,815	14,065	4,9964	96,5221	1,923	
LiCo_{0,96}Dy_{0,04}O₂	2,814	14,059	4,9960	96,4124	1,922	
LiCo_{0,95}Dy_{0,05}O₂	2,814	14,055	4,9946	96,3850	1,922	

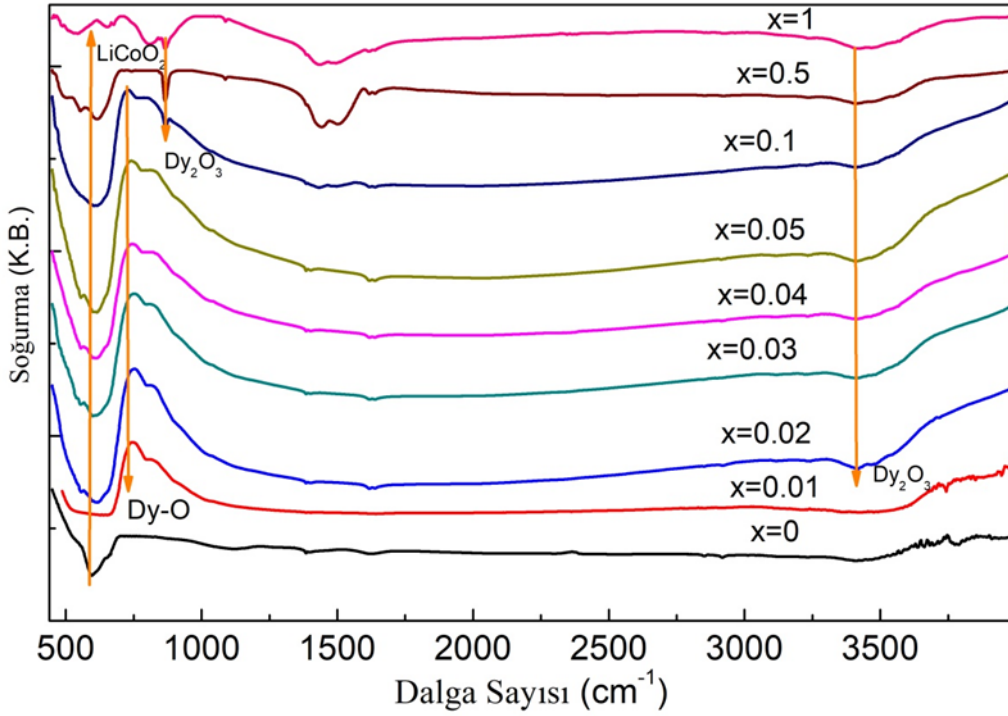
Tablo 3.1.' de de görüldüğü gibi a ve c parametreleri ve dolayısıyla hacim Dy katkılmasıyla artmıştır. Bunun nedeni katkılama iyonu olan Dy⁺³'ün iyonik yarıçapı (0.912 Å) ve katkılanan iyon Co⁺³'ün iyonik yarıçapı (0.745 Å) göz önüne alınarak değerlendirilebilir. Burada Dy⁺³ iyonlarının iyonik yarıçapının Co⁺³ iyonlarına göre daha büyük olması özellikle a parametresinin değişmeyip c-parametresinin artışı Dy iyon yarıçapından kaynaklandığı düşüncesi ile açıklanabilir. Burada Co-O bağ uzunluklarının da yaklaşık aynı kalması tabakalar arasındaki uzaklığın arttığını ve Li-iyonlarının birim hücredeki serbestlik derecesinin de arttığının bir göstergesi olarak düşünülebilir.

Burada diğer bir bakış açısı olarak katkılama iyonlarının birim hücredeki iyonların birbirlerinden uzaklaşmasını sağlaması aynı zamanda bağlanma enerjilerini de etkileyecektir. K. Sun ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada LiCoO₂'de c ekseninin genişlemesiyle elektrostatik bağlanma enerjisinin azaldığı ifade edilmiştir [115]. Dolayısı ile bu durum şarj-deşarj işlemleri boyunca Li iyonlarının daha kolay hareket etmelerine ve dolayısı ile pil ömrünün artışına neden olabilir.

3.2. FTIR Spektroskopisi Sonuçları

900⁰C' de ısıtıl işlem uygulanmış Dy katkılı LiCoO₂ örneklerin bağ yapıları hakkında bilgi edinmek için FTIR ölçümleri yapılmış ve örnekler standart KBR (%2 oranında) ile karıştırılarak saydam renkte tabletler üretilmiştir. Tablet formunda saf LiCoO₂ ve Dy katkılanmış olan LiCo_{0,99}Dy_{0,01}O₂, LiCo_{0,98}Dy_{0,02}O₂, LiCo_{0,97}Dy_{0,03}O₂,

$\text{LiCo}_{0.96}\text{Dy}_{0.04}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.90}\text{Dy}_{0.1}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}\text{O}_2$, LiDyO_2 örneklerinin FTIR spektroskopisi ölçüm sonuçları ve ortaya çıkan IR modlarının Dy katkı miktarına bağlı değişimi Şekil 3.3'te görülmektedir.



Şekil 3.3 : $\text{LiCo}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_2$ örneklerinin FTIR spektrum sonuçları.

LiCoO_2 R3m uzay grubuna, D_{3d}^5 spektroskopik simetriye sahiptir. Teoride faktör-grup analizine göre, raman spektrumunda (A_{1g} & E_g) iki mod aktiftir ve LiCoO_2 kristalinin kızılötesi spektrumunda dört mod aktiftir [116].

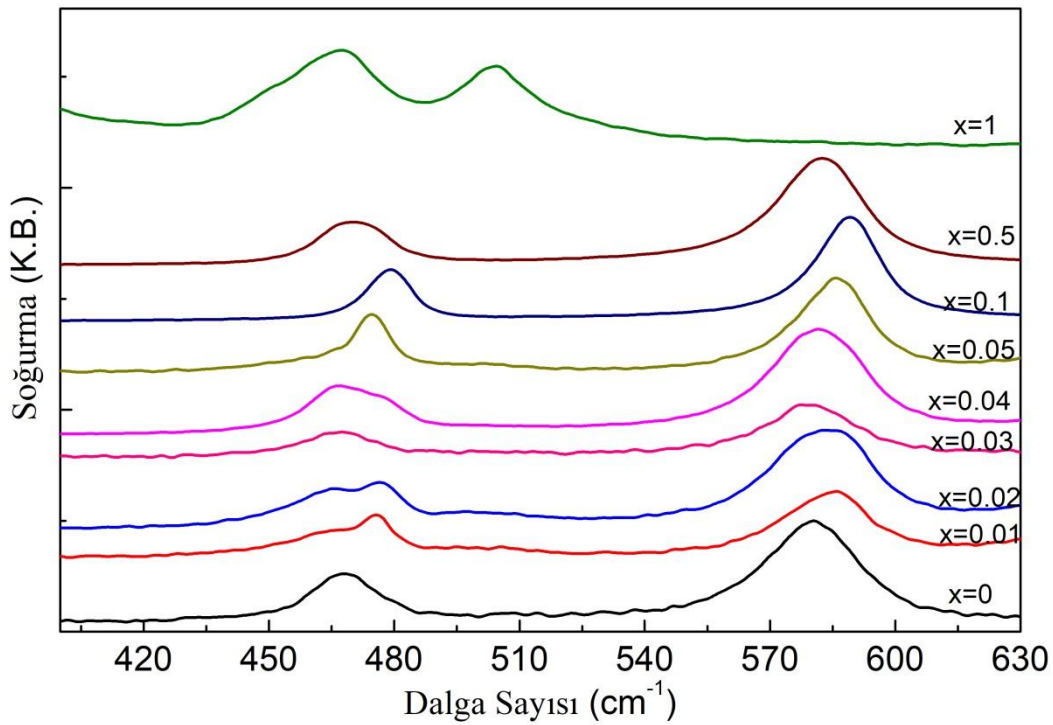
LiCoO_2 'ye ait $x=0.1$ 'e kadar olan piklerin büyüklüğünün artması Co^{+3} ile Dy^{+3} 'ün yer değiştirdiğinin göstergesidir. 510 cm^{-1} civarındaki dalga boyunun LiCoO_2 'ye [113] aitken Dy^{+3} ilavesiyle 730 cm^{-1} civarındaki dalga boyunun Dy-O titreşim bandından geldiği [117] ve 900 cm^{-1} [118] ve 3396 cm^{-1} [119] civarındaki dalga boylarında Dy_2O_3 'e ait olduğu bilinmektedir.

Sonuç olarak katkılanma ile birlikte Dy fazına ait titreşim modlarının oluştuğu ve bunun beklenen bir sonuç olduğu görülmektedir.

3.3. RAMAN Spektroskopisi Analiz Sonuçları

Üretilen $\text{LiCo}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_2$ 'in ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.1, 0.5, 1$) örneklerinin Raman Spektroskopisi (RS) sonuçları Şekil 3.4.'de gösterilmektedir. Altıgen LiCoO_2 'nin Raman spektrumu, sırasıyla 595 ve 485 cm^{-1} civarındaki iki Raman bandıyla karakterize edilmektedir. Ayrıca, bu bantlar esas olarak Co-O gerdirme (A_{1g}) ve O-Co-O bükülme (E_g) titreşimlerini içeren oksijen titreşimlerine atfedilmiştir [120].

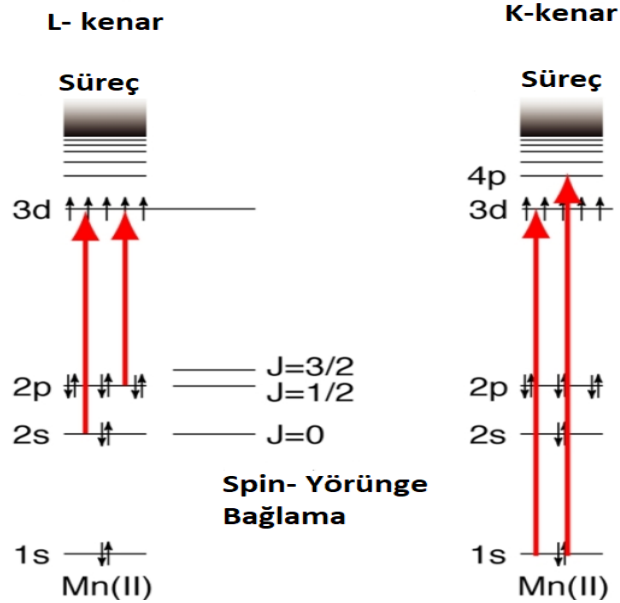
$x=0.5$ 'e kadar olan Dy ile katkılanan örneklerde her hangi farklı bir pik oluşmamaktadır. Bu da Dy ilavesinin raman sonuçlarında yeni pik oluşumuna izin vermediğini göstermektedir. $x=1$ 'de yapı tamamen değiştiği için ve Co olmadığından 485 ve 595 cm^{-1} 'deki pikler gözlenmemiş ve farklı pikler ortaya çıkmıştır. Şekil 3.4.'de çok küçük kaymalar olduğu gözlenmektedir. Bu durum Co^{+3} iyonları ile Dy^{+3} iyonlarının yer değiştirmesi ile açıklanabilir. $x=1$ katkılı örneğe ait Raman piklerinin açıkça Dy-O'dan kaynaklandığı görülmektedir. N. D. Sharme ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada 464 ve 585 cm^{-1} deki piklerin Dy-O'dan kaynaklandığı açıkça belirtilmektedir [121]. Bu durumda katkılama ile birlikte 485 cm^{-1} civarındaki LiCoO_2 aktif modunun genişlemesinin katkılanmadan kaynaklandığı açıkça gözlenmektedir.



Şekil 3.4 : Üretilen $\text{LiCo}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_2$ 'in ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.1, 0.5, 1$) örneklerinin Raman Spektroskopisi (RS) sonuçları.

3.4. X-ışını Absorpsiyon Spektroskopisi (XAFS) Ölçüm Sonuçları

X-ışını absorpsiyon spektroskopisi (XAS), incelenen atomların etrafındaki lokal elektronik ve kristal yapıların analizinde kullanılan bir tekniktir ve pillerde elektrot materyallerindeki elektrokimyasal davranışlarının araştırılmasında kullanılmaktadır. Atomik veya moleküler yapıda olan bir materyalin X-ışını absorpsiyon spektrumları, incelenen atom veya iyonların karakteristiği olan spesifik X-ışını foton enerjilerindeki keskin artışlar ile karakterize edilirler. Diğer bir deyişle incelenen iyon ya da atom elektron bombardımanı altında kor seviyesindeki elektronun uyarılması için gerekli enerji sağlandığında ortaya çıkar. Absorpsiyondaki bu ani artışlar absorpsiyon kenarları olarak adlandırılır ve bir elektronu LUMO (uyarılmış elektronik durum)'ya veya sürekliliğe çıkarmak için gerekli enerjiye karşılık gelir ve böylece bir fotoelektron üretir. Absorpsiyon süreksizliği, elektron 1s çekirdek seviyesinden geldiğinde K-kenarı ve 2s veya 2p elektronundan geldiğinde L-kenarı olarak bilinir. Şekil 3.5 tipik bir enerji seviyesi diyagramını göstermektedir. L-kenar spektroskopisi, genel olarak, K-kenar spektroskopisine göre metal kümenin elektronik, yapısal ve spin hal değişimlerine daha duyarlıdır [122].

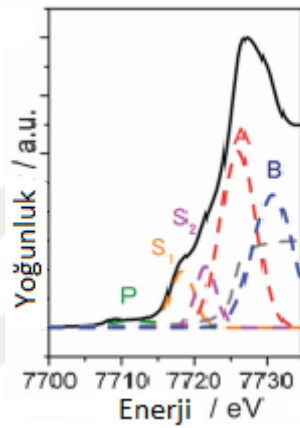


Şekil 3.5 : Ligand K-kenar ve metal L-metal ilk(ön) kenar özelliklerinin enerjisine katkılarının şematik gösterimi.

Geçiş metali K- ve L-kenarı X-ışını absorpsiyonu yakın-kenar yapıları (XANES) spektroskopisi, redoks iyonlarının pik kayma değerlerini belirlemek için yaygın olarak

kullanılmaktadır. Ancak XANES spektrumlarında elde edilen karmaşık veriler lokal elektronik yapı çevreleyen iyonlarla etkileşimlerden dolayı açıklanması zor hale gelir. Bu durum incelenen örneklerin kristal yapısının iyi bilinmesi ile aşılabılır.

LiCoO₂ için Co metali temel alınarak incelenen XANES spektrumları, CoO₂ katmanının simetrisi, kristal alanı ve değeriği değışip değışmediğini belirlemek için kullanılır. Özellikle pil malzemelerinde Li iyon hareketi sırasında birim hücredeki Co iyonlarının hem simetrisi hem de değeriği değıştiğı için XANES spektrumu sıklıkla kullanılmaktadır.

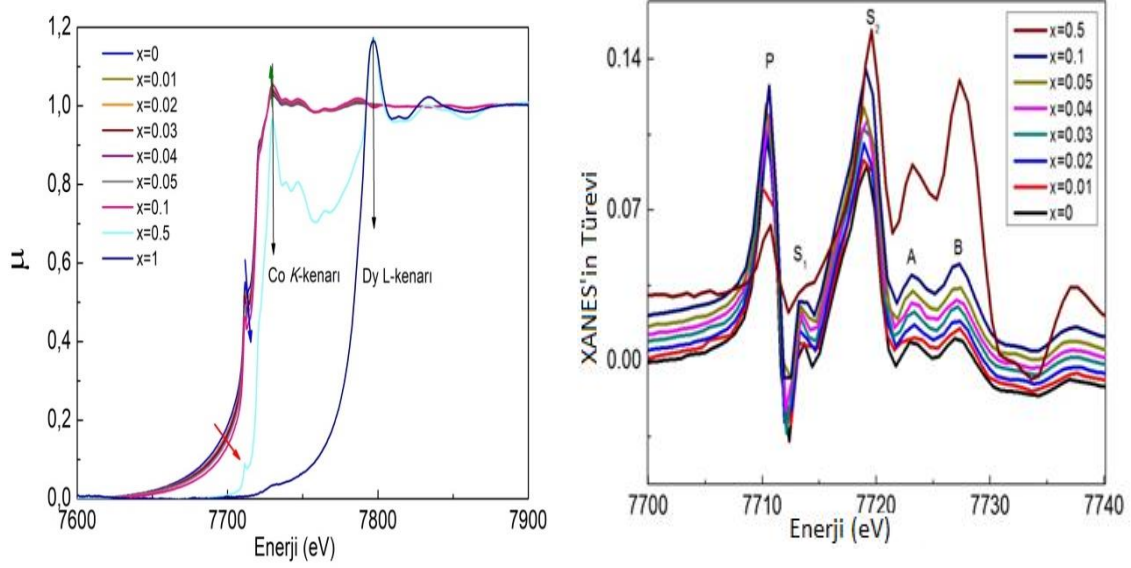


Şekil 3.6 : LiCoO₂'nin Deneysel Co K-kenarı XANES spektrumları (Saf örnek siyah çizgiyle gösterilmektedir).

Şekil 3.6.'da LiCoO₂'ye ait XANES spektrumu gösterilmektedir. Aslında Şekil 3.6.'da LiCoO₂'ye ait XANES spektrumu farklı renklerde verilen ve farklı isimlendirilen piklerin toplamından oluşmaktadır. Co K-kenarı XANES spektrumlarının tepe noktaları, E_F'nin üzerindeki iletim bantlarına simetriye izin verilen geçişlerden kaynaklanır. LiCoO₂ için, 1.3 eV ile hesaplanan enerji aralığı (E_g), 2.1 eV ve 2.7 eV deneysel ile karşılaştırılacak şekilde geniş aralıklı bir yarı iletken olarak isimlendirilebilir. Bant çoğunlukla Co t_{2g}- gibi d-durumlarından oluşan değerlik bandı arasında yer alır ve iletim bandı, esas olarak biraz hibridize p-durumları ile Co e_{2g}- benzeri d-durumlarından (=toplam -d-t_{2g}) oluşur. Malzemelerin iletim bantları da dahil olmak üzere, soğurulan maddelerin elektronik durumları, kristal yapıları, özellikle de absorbe edilen atomların etrafındaki ortamdan etkilenir. Şekil 3.6'daki XANES spektrumu incelendiğinde K-kenar spektrumunda Co⁺³ iyonunun 1s yörüngesindeki 1 elektron 3d⁶ seviyesi dipole izinsiz olduğu için 4p¹ seviyesine uyarılır ve bu durum dipol izinsiz olduğu için şiddet değeri dipol izinsiz geçişlere göre çok yüksektir. Diğer bir deyişle ana pikler (LiCoO₂'de A+B) son

duruma ($1s^1c 3d^6 4p^1$) yol açan tamamen dipole izin verilen $1s \rightarrow 4p$ geçişine karşılık gelir, burada c, $1s$ 'lik bir çekirdek-boşluktur. Küçük pikler (S_1 ve S_2) ise Co^{3+} iyonlarının kristal içerisinde oksijen iyonları ile bağ yapmaları sonucunda ekstra bir elektrondan dolayı Co^{+2} yapı içerisinde oluşabilir ve $1s^2$ deki bir elektronun $4p$ seviyesine geçişi yine dipol izinli hale gelir ve son durum ($1s^1 c 3d^7 L 4p^1$) şeklinde yazılabilir. Burada L bir ligand boşluğu olarak isimlendirilebilir. P olarak isimlendirilen pik ise, bir $1s$ elektronunun, Co^{3+} iyonunda düşük spin durumunun (t_{2g}^6, e_g^0) boş bir $3d$ orbitaline elektrik dipol-yasak geçişini temsil eder ve yasak bir geçiş olduğu için şiddeti çok düşüktür [123].

Şekil 3.7.a'da $LiCo_xDy_{1-x}O_2$ ($x= 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.1, 0.5, 1$) iyonları için Co K-kenarı ve Dy L-kenarı yakın-kenar X ışınları spektrumlarını (XANES) verilmektedir. $x=0.1$ 'e kadar Dy ile katılanmış $LiCoO_2$ 'lerde Co K-kenarına ait 7720 eV'de tek bir ana pik oluşmuştur ve katkısız $LiCoO_2$ literatürle uyumludur [124]. Dy elementinin K ve L kabuğu enerjileri Co'a göre daha büyüktür. $x=1$ için Dy L-kenarı 7800 eV'da ana bir pik oluşmuştur. $x=0.5$ 'te ise Co ve Dy iyonları eşit olduğundan Co K-kenarı ve Dy L- kenarın ait pikler görülmektedir. Hesaplamalarda kullanılan atomik orbitaller Li için $1s \rightarrow 3p$, Co için $1s \rightarrow 3d$ ve Dy için $2s \rightarrow 4f$ dir. $3d$ -bant için yüksek yoğunluklu durumlar nedeniyle çoğu oktahedral geçiş metali sistemlerinde ana pikin $\sim 1-3\%$ yoğunluğa sahip küçük pikler olarak görülebilirler. Şekil 3.8'de görüldüğü gibi $x=0,5$ 'e kadar olan örneklerde 7712 eV'de küçük çatallaşmalar oluşmuştur. Fakat Co'nun enerjisinin büyük olması bu piklerin oluşumunu engellemiştir.



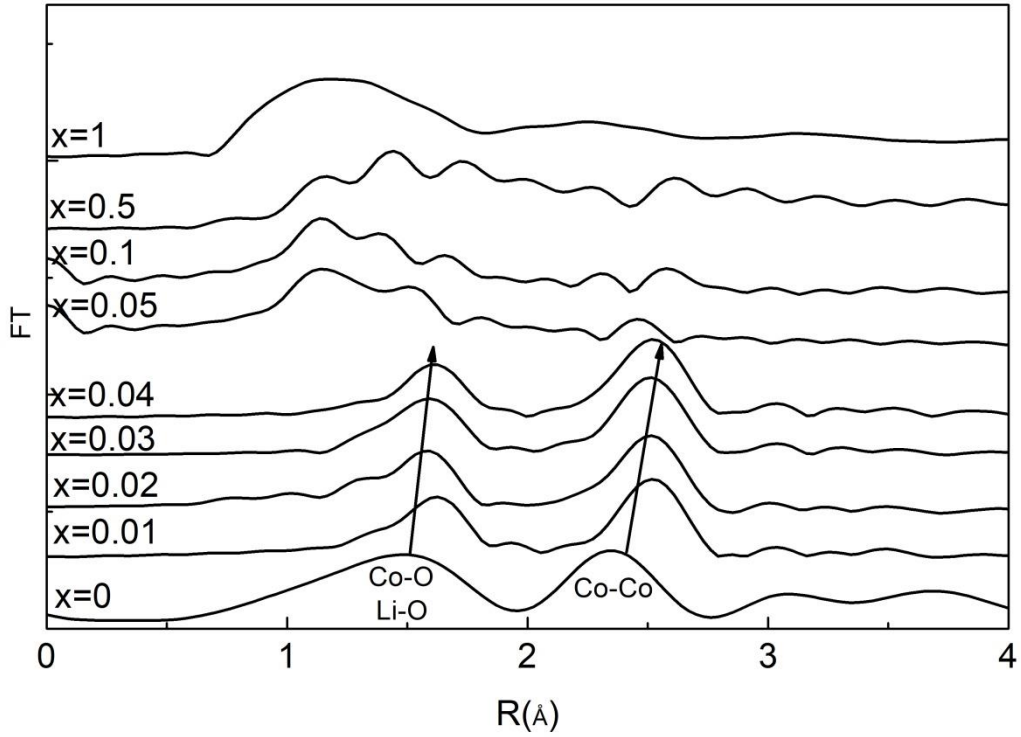
Şekil 3. 7 : $\text{LiCo}_x\text{Dy}_{1-x}\text{O}_2$ ($x= 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.1, 0.5, 1$) için Co K-kenarı ve Dy L-kenarı soğurma spektrumları.

Şekil 3.7.b'de ise Dy katkılanmasına bağlı olarak XANES spektrumundaki değişimleri daha görsel belirlemek için grafiklerin türevi hesaplanmıştır. Burada görüldüğü gibi 7700-7740 eV enerji bölgesinde 5 adet pik elde edilmiştir. Bu pikler önceki bölümde açıklanan T. Okumura ve arkadaşlarının yaptığı çalışmadaki sonuçlar ile benzerlik göstermektedir. Burada Dy katkılanmasının bu enerji bölgesinde Dy=0.5 değerine kadar benzerlik gösterdiği açıktır.

Sonuç olarak Dy katkılanması ile birlikte saf örneğin XANES spektrumunda piklerde düşük azalmalar ve sağa kaymalar gözlenmiştir ve yüksek Dy katkılanmalarında bu değişim daha belirli hale gelmektedir. Bu durum Dy iyonlarının sayısının katkılama ile birlikte artması ile ilişkilidir.

Şekil 3.8'de $\text{LiCo}_x\text{Dy}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.1, 0.5, 1$) örnekleri için Co-kenarındaki Fourier dönüşümü (FT) spektrumlarını gösterir. Şekil 3.8'de görüldüğü gibi LiCoO_2 örneklerinde iki ana pik oluşmuştur. Bu piklerden 1.5 Å pikinin Li-O ve Co-O bağlarına [125] ve 2.35 Å'daki pikin Co-Co bağına ait olduğu [126] bilinmektedir. Li-O, Co-O bağının ve Co-Co bağları CoO_6 yapısının bozulmasından kaynaklanmaktadır. $x=0.04$ 'e kadar Dy katkılanmasıyla Li-O, Co-O bağında 0.1 Å ve Co-Co bağında ise 0,2 Å'luk bir kayma olurken $x=0,04$ 'ten sonraki katkılanmalarda Co'm azalmasıyla yapı tamamen değişmiş ve yine Co-Co bağı 4 Å'da yok olmaya başlamıştır. $x=1$ 'de yani

LiDyO₂'nin yapısında sadece geniş bir pik elde edilmiştir. Bu durumun aslında Li-O ve Dy-O yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir.

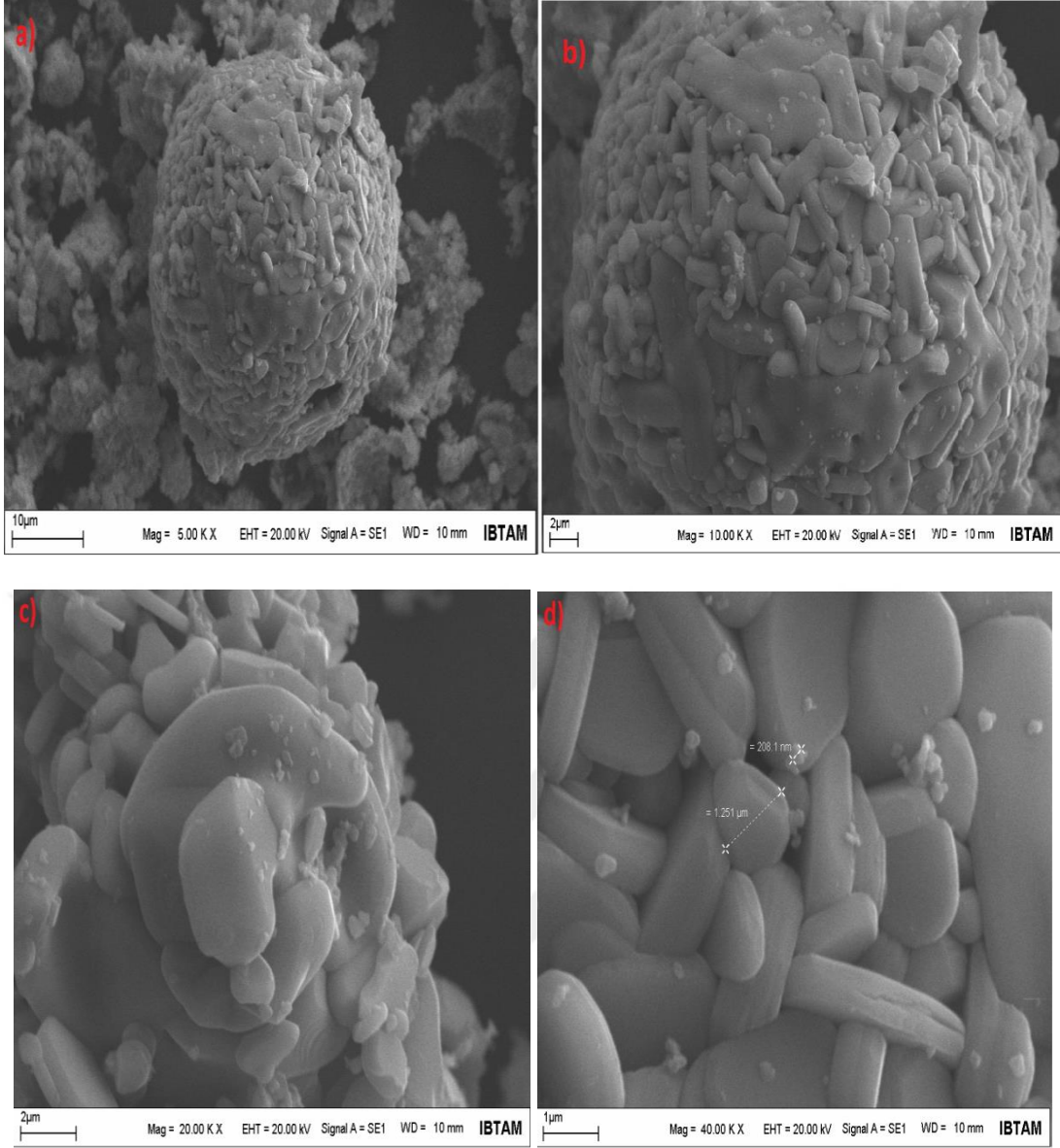


Şekil 3.8 : LiCo_xDy_{1-x}O₂'nin (x= 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.1, 0.5, 1) Fourier dönüşümü spektrumları.

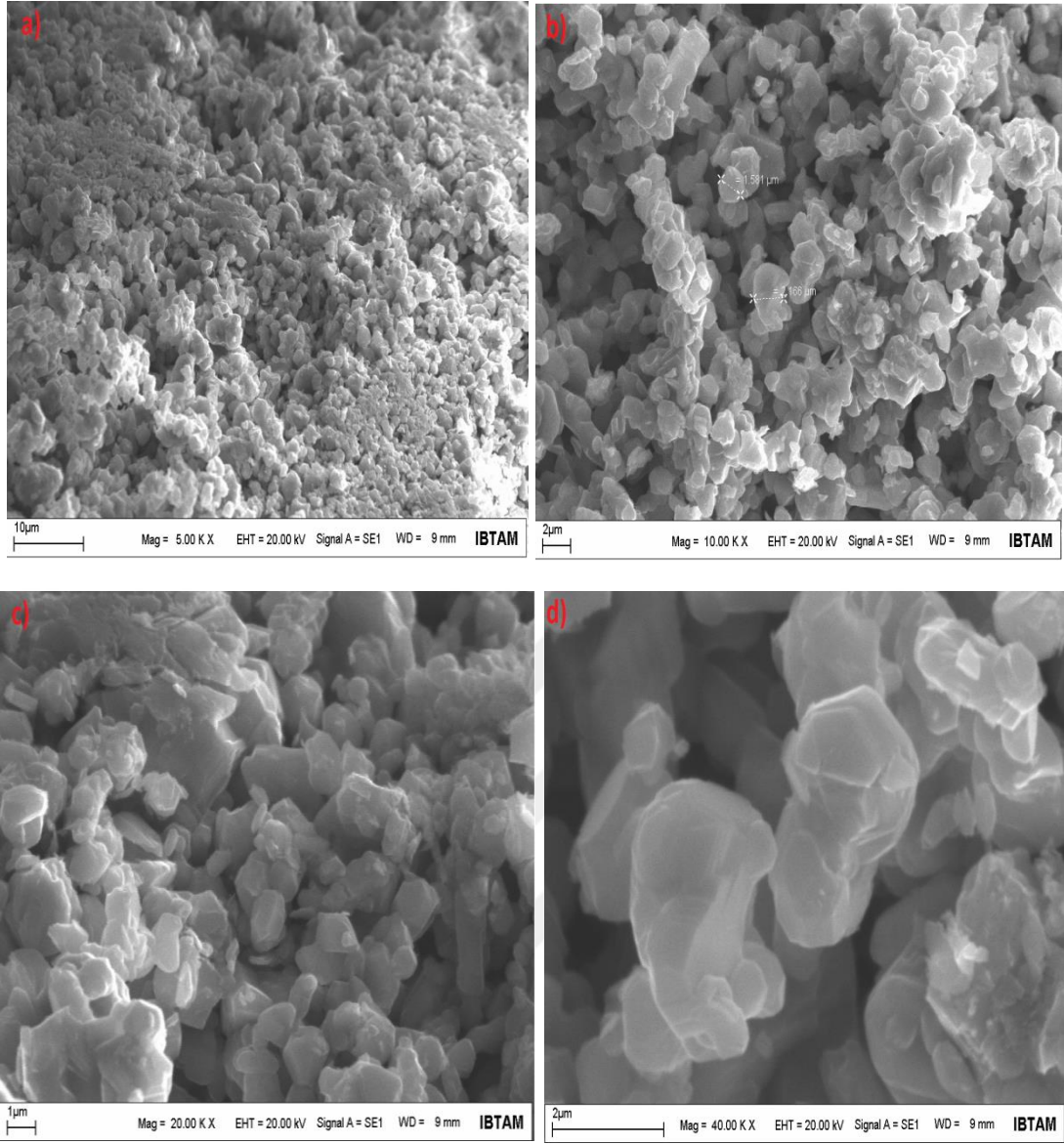
3.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analiz Sonuçları

Üretilen LiCoO₂, LiCo_{0.99}Dy_{0.01}O₂, LiCo_{0.98}Dy_{0.02}O₂, LiCo_{0.97}Dy_{0.03}O₂, LiCo_{0.96}Dy_{0.04}O₂, LiCo_{0.95}Dy_{0.05}O₂, LiCo_{0.90}Dy_{0.1}O₂, LiCo_{0.5}Dy_{0.5}O₂, LiDyO₂ toz halindeki örneklerin yüzey oluşumları 1 00- 40 00 kx büyütmedeki SEM ile incelenmiştir.

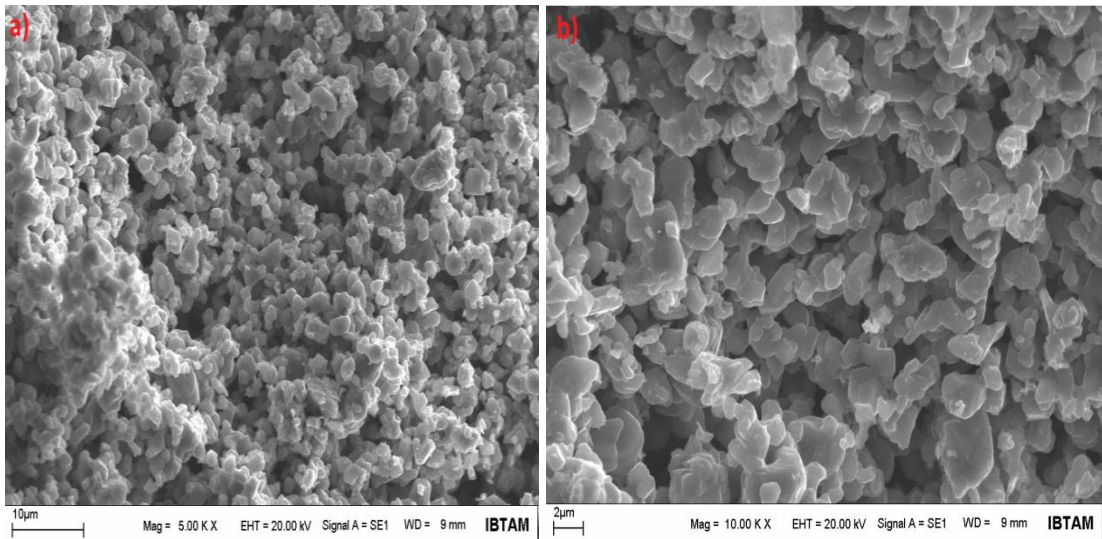
Şekil 3.9'da verildiği gibi üretilen saf örneğe ait yüzey oluşumları incelendiğinde küresel toparlanmalar gözlenmektedir ve elde edilen sonuçlar literatür ile uyumludur [127]. Aşağıdaki şekillerden de görüldüğü gibi x=0.05'e kadar olan Dy katkılı örneklerde tane boyutlarında çok bir değişim yokken x=0.05 ten sonra önemli bir oranda tane boyutu artmıştır ve tane boyutu büyümeye başladıkça karışım homojenleşerek eriğik hale gelmiştir. Bunun elektrokimyasal performans üzerinde etkisi olabilir [128]. Buna sonraki bölümlerde bakılacaktır.

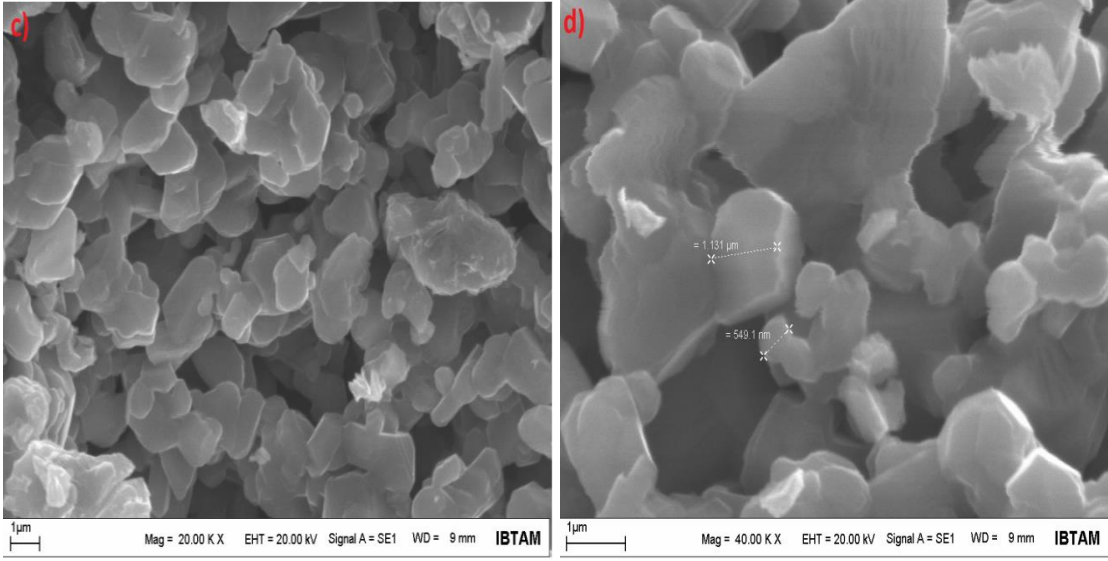


Şekil 3.9 : Üretilen örneklerden LiCoO_2 'nin sırasıyla **(a)**. 5 00 kx, **(b)**. 10 00 kx, **(c)**. 20 00 kx, **(d)**. 40 00 kx büyütmedeki SEM görüntüleri.

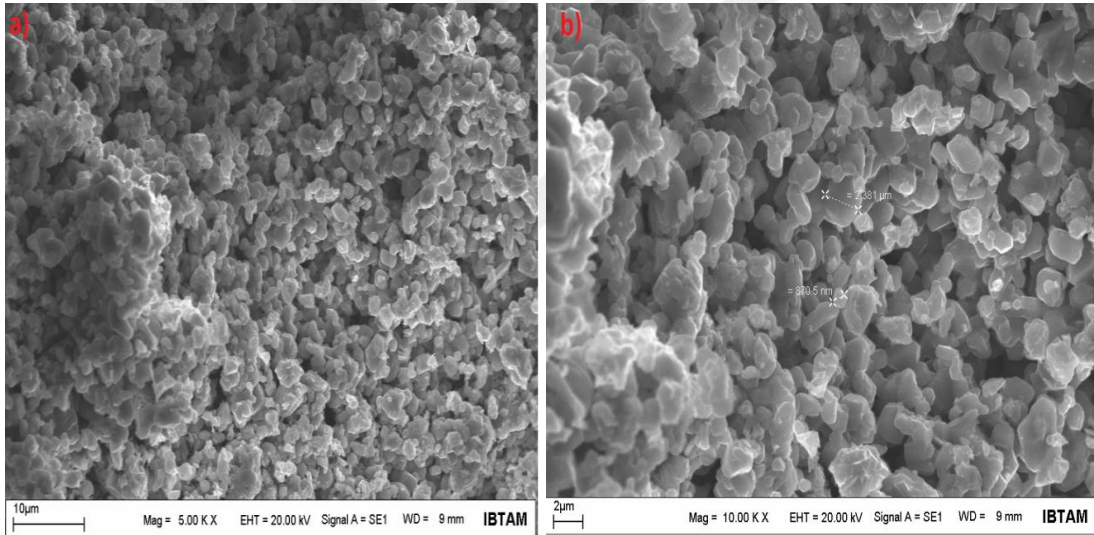


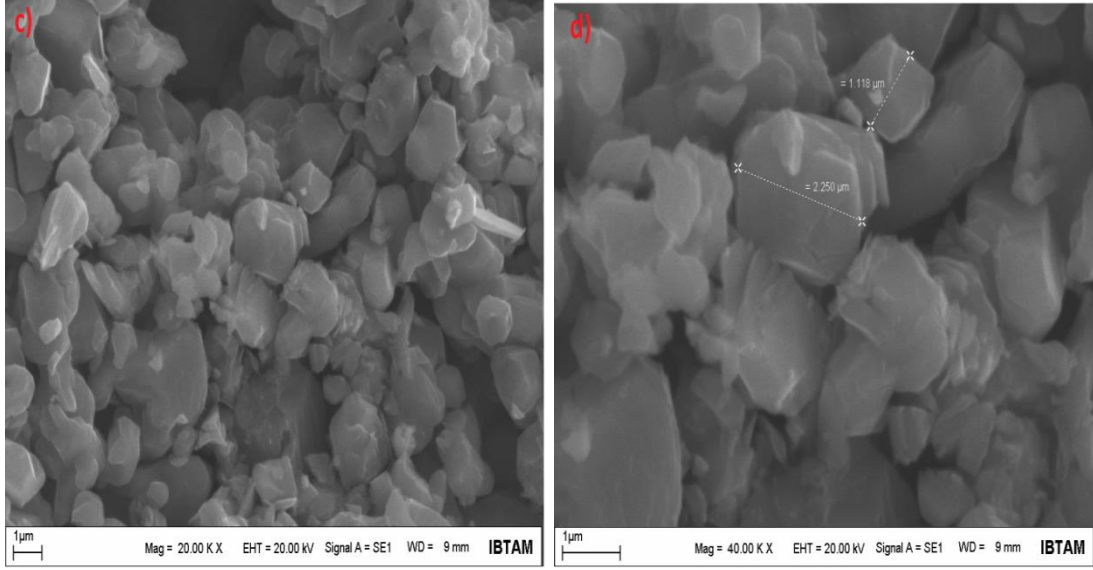
Şekil 3.10 : Üretilen örneklerden $\text{LiCo}_{0.99}\text{Dy}_{0.01}\text{O}_2$ 'nin sırasıyla **(a).** 5 00 kx, **(b).** 10 00 kx, **(c).** 20 00 kx, **(d).** 40 00 kx büyütmedeki SEM görüntüleri.



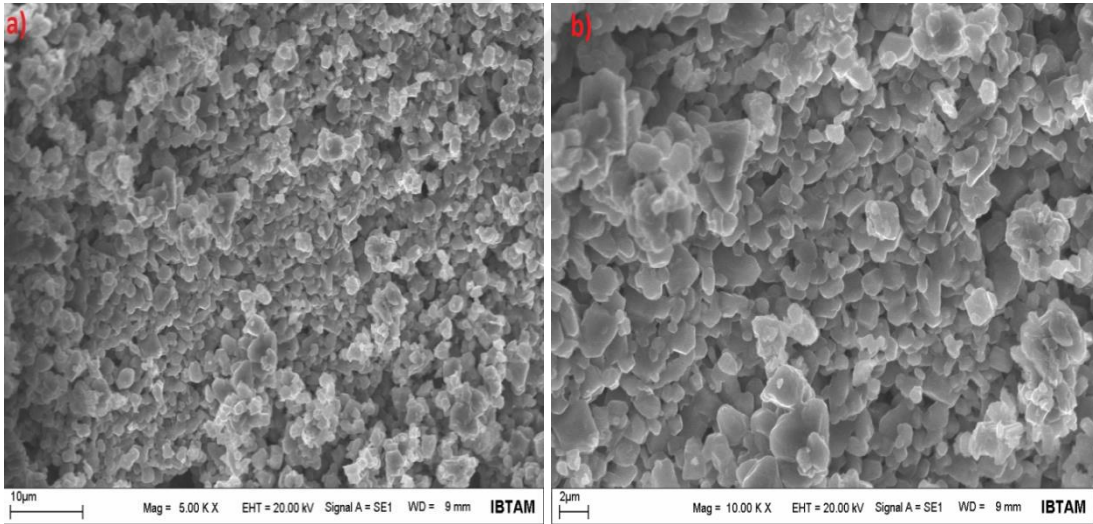


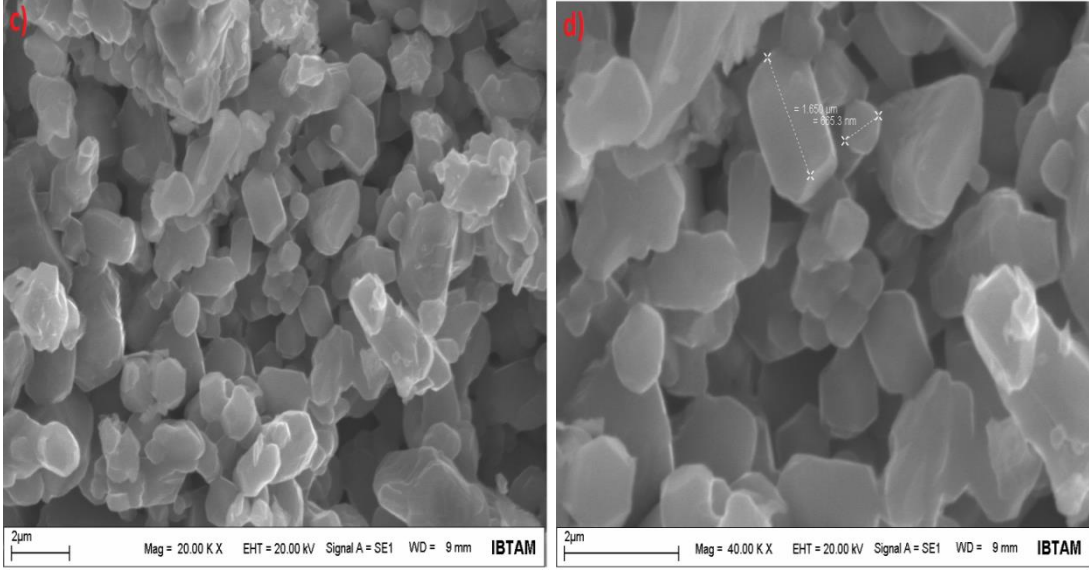
Şekil 3.11 : Üretilen örneklerden $\text{LiCo}_{0.98}\text{Dy}_{0.02}\text{O}_2$ 'nin sırasıyla (a). 5 00 kx, (b). 10 00 kx, (c). 20 00 kx, (d). 40 00 kx büyütmedeki SEM görüntüleri.



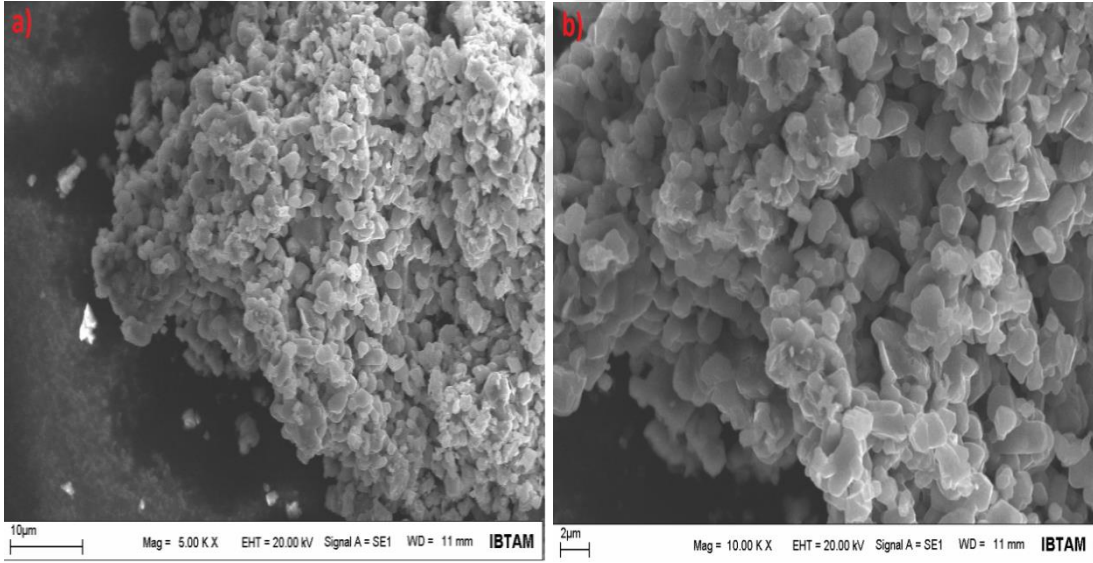


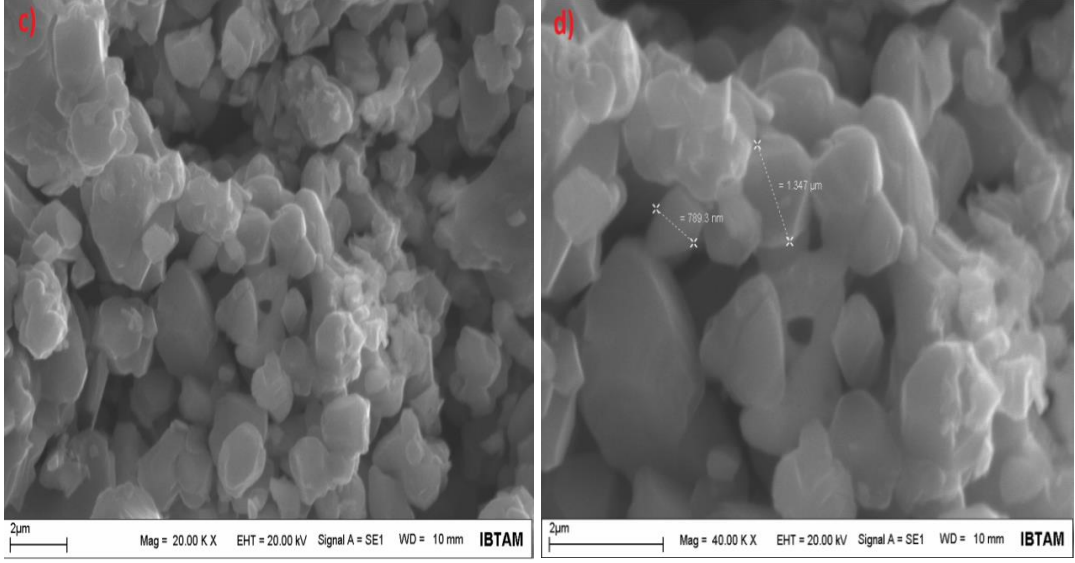
Şekil 3.12 : Üretilen örneklerden $\text{LiCo}_{0.97}\text{Dy}_{0.03}\text{O}_2$ 'nin sırasıyla (a). 5 00 kx, (b). 10 00 kx, (c). 20 00 kx, (d). 40 00 kx büyütmedeki SEM görüntüleri.



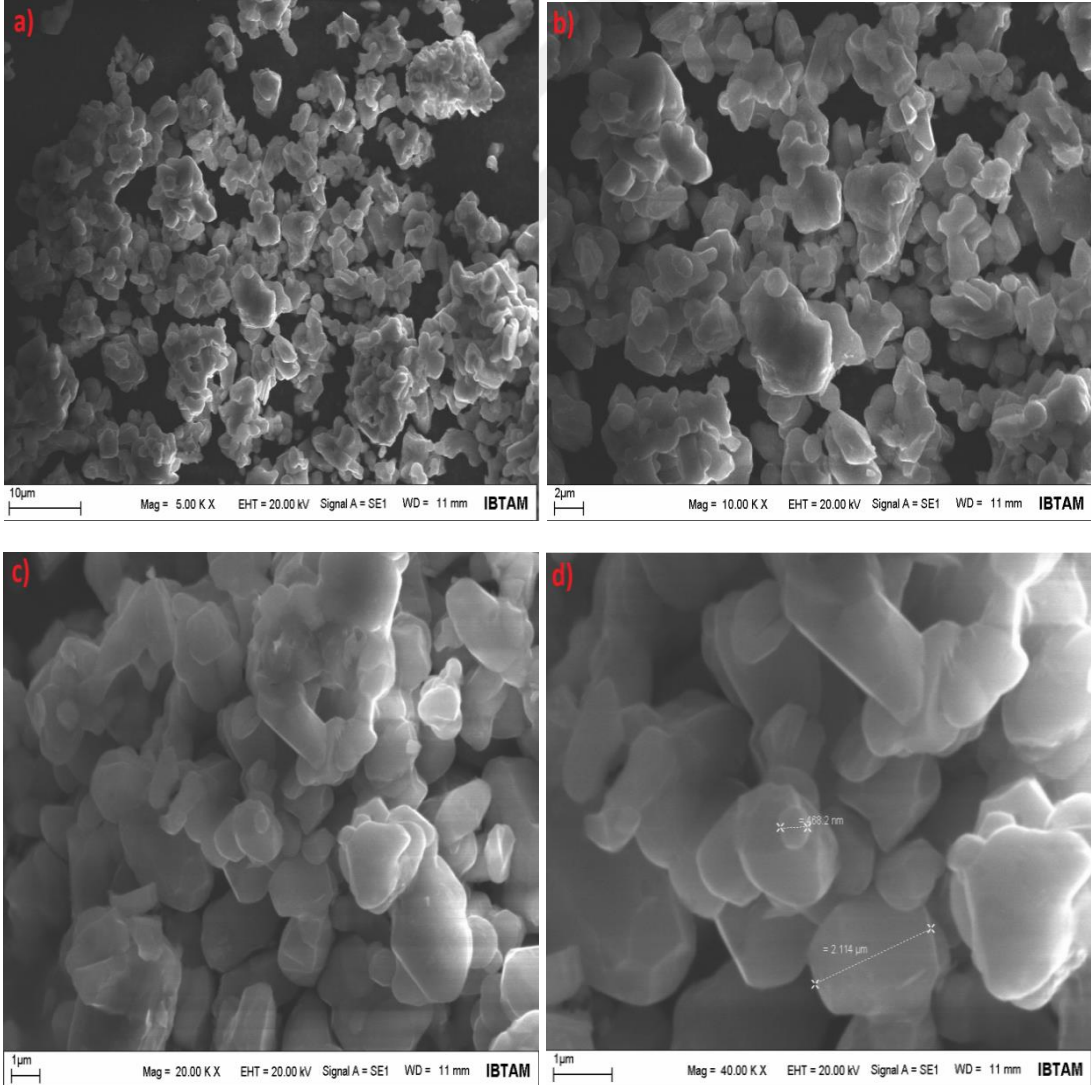


Şekil 3.13 : Üretilen örneklerden $\text{LiCo}_{0.96}\text{Dy}_{0.04}\text{O}_2$ 'nin sırasıyla (a). 5 00 kx, (b). 10 00 kx, (c). 20 00 kx, (d). 40 00 kx büyütmedeki SEM görüntüleri.

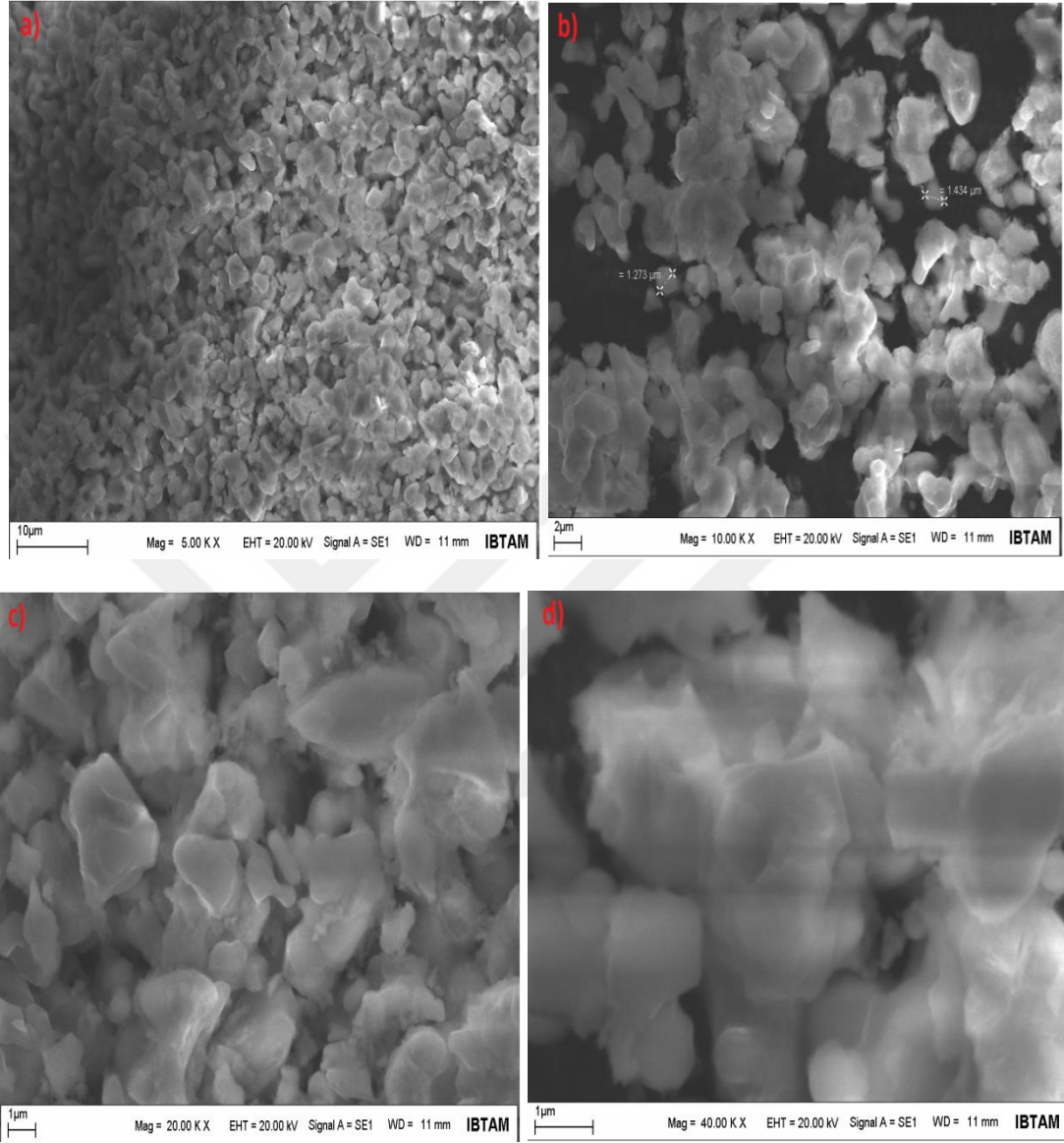




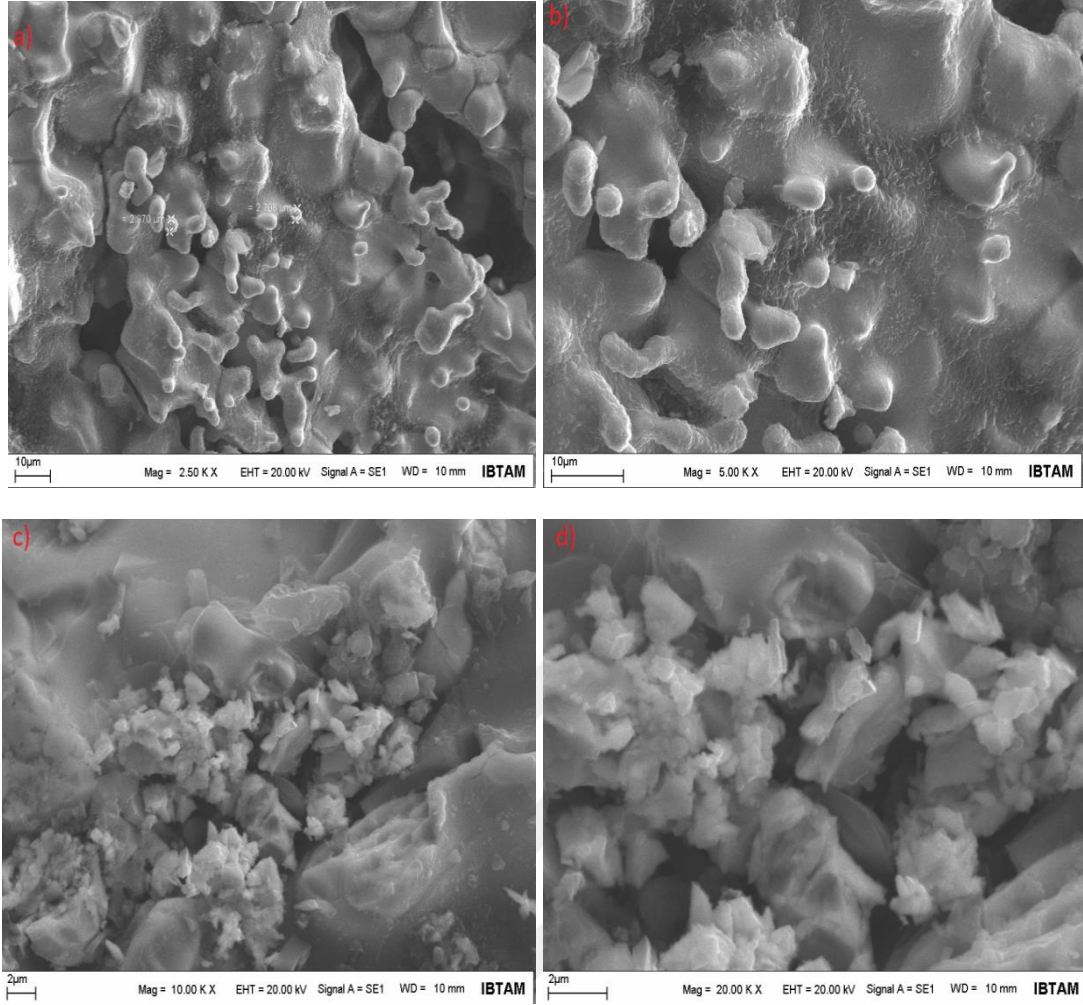
Şekil 3.14 : Üretilen örneklerden $\text{LiCo}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{O}_2$ 'nin sırasıyla (a). 5 00 kx, (b). 10 00 kx, (c). 20 00 kx, (d). 40 00 kx büyütmedeki SEM görüntüleri.



Şekil 3.15 : Üretilen örneklerden $\text{LiCo}_{0.90}\text{Dy}_{0.1}\text{O}_2$ 'nin sırasıyla **(a)**. 5 00 kx, **(b)**. 10 00 kx, **(c)**. 20 00 kx, **(d)**. 40 00 kx büyütmedeki SEM görüntüleri.



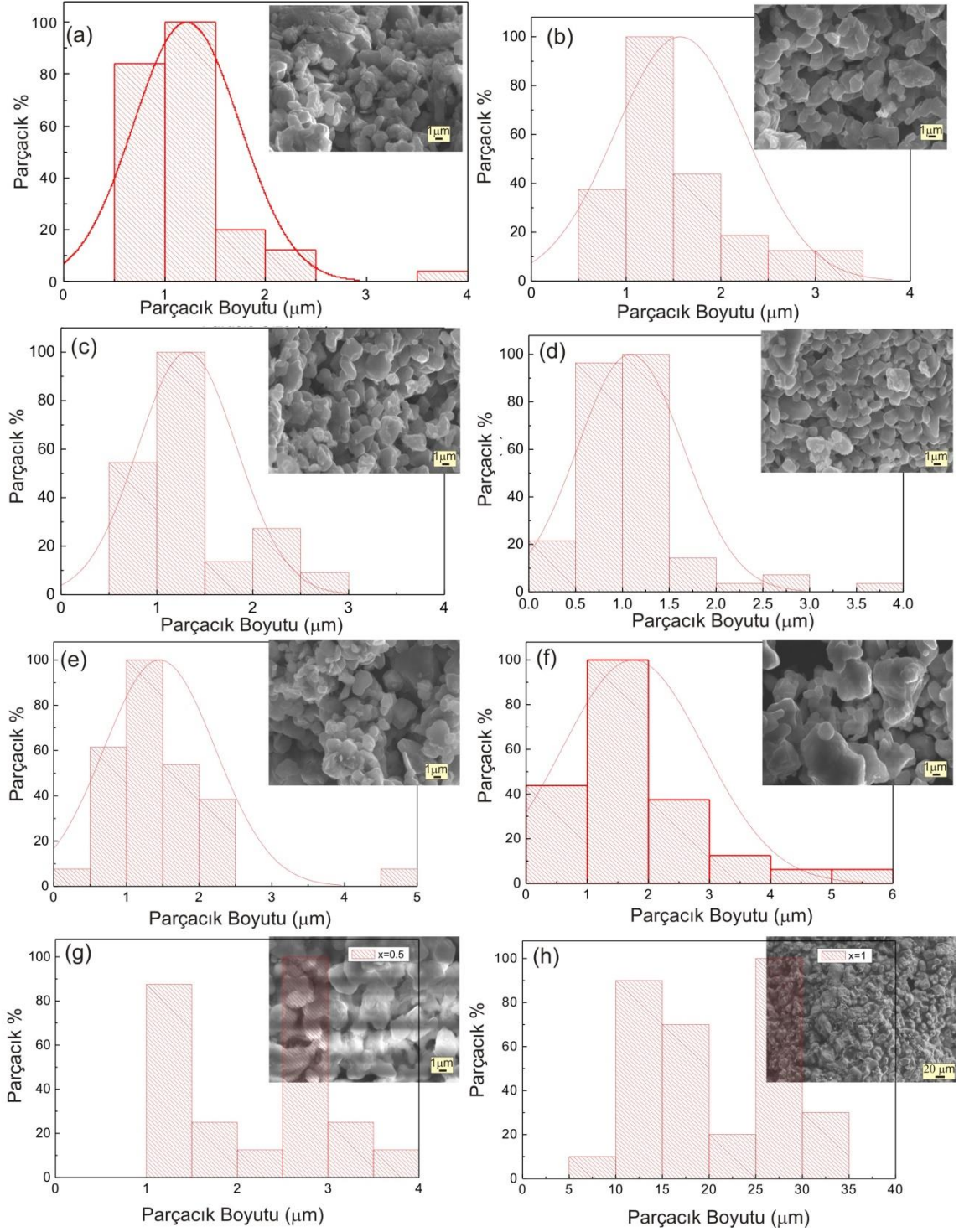
Şekil 3.16 : Üretilen örneklerden $\text{LiCo}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}\text{O}_2$ 'nin sırasıyla **(a)**. 5 00 kx, **(b)**. 10 00 kx, **(c)**. 20 00 kx, **(d)**. 40 00 kx büyütmedeki SEM görüntüleri.



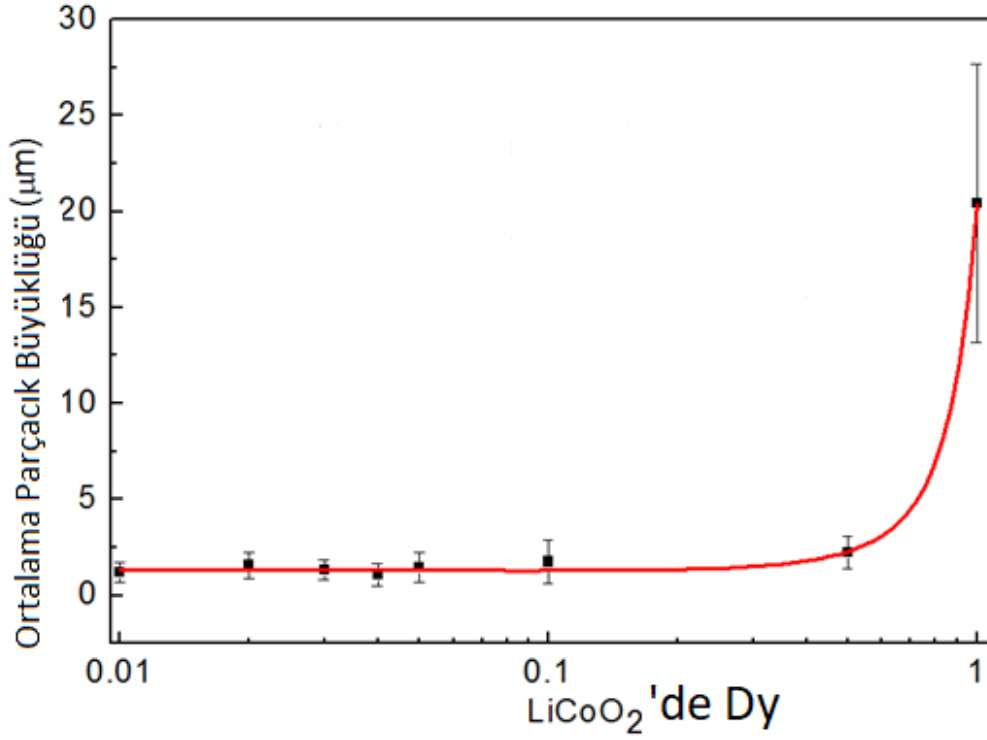
Şekil 3.17 : Üretilen örneklerden LiDyO_2 'nin sırasıyla **(a)**. 2 50 kx, **(b)**. 5 00 kx, **(c)**. 10 00 kx, **(d)**. 20 00 kx büyütmedeki SEM görüntüleri.

Katkılama ile birlikte üretilen örneklerin yüzey oluşumları Şekil 3.9-3.17 arasında verilmiştir. Düşük katkılmalarda yüzey oluşumları benzer sonuçlar gösterirken, yüksek katkılmalarda tanecik boyutlarında artış gözlenmektedir.

Tane boyutlarının değişimini detaylı incelemek için açık kaynak kodlu Image-J programı kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.18.'de $\text{LiCo}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_2$ 'nin parçacık büyüklükleri grafik üzerinde karşılaştırılmıştır. Şekil 3.18'de görüldüğü gibi Dy katkılı LiCoO_2 'nin $x=0.1$ ' e kadar parçacık büyüklüğü hemen hemen sabitken $x=0.1$ 'den sonra parçacık büyüklüğü artmıştır.



Şekil 3.18 : SEM görüntülerini kullanarak elde edilen ortalama tanecik boyutları $\text{LiCo}_{x-1}\text{Dy}_x\text{O}_2$ için sırasıyla a). $x=0,01$ b). $x=0,02$ c). $x=0,03$ d). $x=0,04$ e). $x=0,05$ f). $x=0,1$ g). $x=0,5$ için h). $x=1$ verilmiştir.

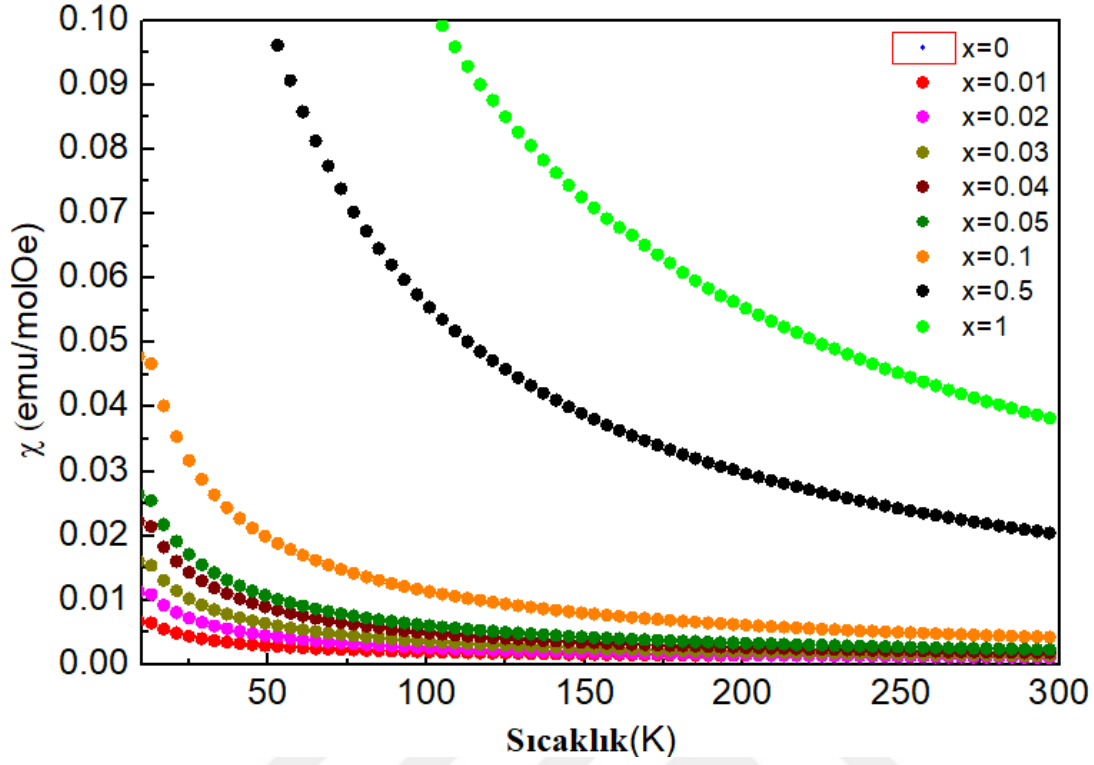


Şekil 3.19 : SEM görüntüleri kullanılarak elde edilen ortalama tanecik boyutlarının fit eğrisi.

Yüzey inceleme çalışmaları sonucunda açıkça görülmüştür ki Dy katkılanması ile tanecik boyutları artmıştır ve bu durumun diğer sonuçlara etkisi ileriki bölümlerde tartışılacaktır.

3.6. Manyetik Ölçüm (χ -T) Analiz Sonuçları

Katı hal reaksiyon yöntemi ile üretilen $\text{LiCo}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_2$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.1, 0.5, 1$) örneklerinin manyetik özellikleri 1 kOe sabit manyetik alan altında 300-10 K sıcaklık aralığında alınmıştır. Üretilen örneklerin χ -T ölçüm sonuçları Şekil 3.14.'te verilmiştir. LiCoO_2 yapısı için yapılan literatürdeki çalışmalarda, yapının yüksek sıcaklıklarda paramanyetik ve paramanyetizmanın doğası gereği düşük sıcaklıklara doğru d-yörüngesindeki elektronların spinlerinin düzenli bir duruma doğru geçişin olduğu (Curie-Weiss tipi davranış) gözlenmiştir. Şekil 3.20.'de de görüldüğü gibi elde edilen deneysel sonuçlarda benzer bir durum gözlenmiş ve literatür ile uyumlu sonuçlar elde edilmiştir [129]. Üretilen örneklerde Dy katkılanması ile birlikte oda sıcaklığında manyetik alınganlık değerinin arttığı gözlenmiştir. Dy katkılı örneklerde χ -T grafiklerinin (Şekil 3.14.) $x=0.1$ Dy katkılanmasına kadar manyetik alınganlıktaki artış çok fazla değil iken yüksek Dy katkılanmalarında eğrinin oda sıcaklığındaki değeri en az 100 kat artmıştır. Genel olarak bütün örnekler paramanyetik davranış sergilemişlerdir.

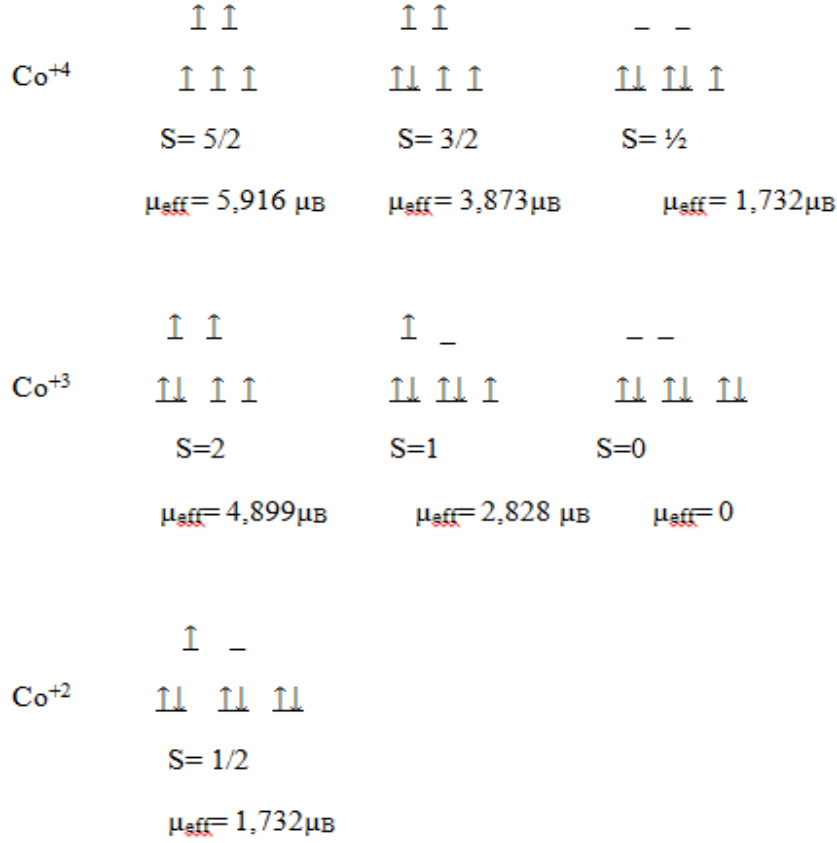


Şekil 3.20 : $\text{LiCo}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_2$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.1, 0.5, 1$) örneklerinin sıcaklığa karşı manyetik alınganlık (χ -T) grafikleri.

Üretilen örneklerin χ -T grafikleri azalan sıcaklıkla artan bir değişim gösterdiği için manyetik davranışları Curie-Weiss yasası ile açıklanabilir:

$$\chi = \frac{N\mu_{\text{eff}}^2}{3k_B(T - \Theta_p)} + \chi_0 \quad (3.1)$$

Denklem 3.1'de N, avagadro sayısı; μ_{eff} , Bohr manyetonu cinsinden manyetik momenti, k_B Boltzmann sabiti, T mutlak sıcaklık, Θ paramagnetik Curie sıcaklığı ve χ_0 ise sıcaklıktan bağımsız manyetik alınganlık değeridir [129]. Elde edilen deneysel χ -T grafikleri Labview programında hazırlanan program yardımı ile Denklem 3.1'e göre fit edilmiş ve elde edilen sonuçlar Tablo 3.4'de verilmiştir [130].



Şekil 3.21 : Co atomu için farklı spin durumları.

Burada saf ve katkılı örneklere ait etkin manyetik moment değerlerinin açıklanabilmesi için LiCoO_2 'nin birim hücre yapısının ve Co iyonlarındaki son yörünge elektronlarının davranışlarının iyi anlaşılması gerekmektedir. LiCoO_2 bileşiği yük denkliliği açısından incelendiğinde Li iyonları +1, O iyonları -2 ve dolayısı ile Co iyonlarının +3 değerlikte olması beklenir. Bu durumda +3 değerlikli Co iyonları düşük spinli durumda d-yörüngesindeki enerji seviyeleri $t_{2g}^3 e_g^0$ şeklinde tanımlanır. Fakat literatürde yapılan çalışmalar LiCoO_2 'ye ait elde edilen μ_{eff} değerinin sıfırdan farklı olduğunu göstermektedir [131]. LiCoO_2 'nin manyetik davranışının açıklanabilmesi için Co iyonlarının olası manyetik durumunun detaylı incelenmesi gerekmektedir. Co iyonlarının farklı değerliklerde oktahedral bir kristal alan içerisinde enerji seviyeleri ve bunların olası spin durumları Şekil 3.21.'de verilmiştir ve farklı spin değerleri için etkin manyetik moment;

$$\mu_{\text{eff}} = 2\sqrt{s(s+1)} \quad (3.2)$$

denklemini kullanılarak teorik olarak hesaplanmıştır. Burada yörünge açısal momentini (l)'den gelen katkı oktahedral simetri için ihmal edilmiştir. Bu durumda Co^{+3} $\mu_{\text{eff}}=0$ magnetik değeri 0 olduğundan yüksek sıcaklıklardaki Co^{+3} , Co^{+4} ve Co^{+2} için yüksek spin (HS), orta

spin (IS) ve düşük spin (LS) değerleri incelenmiştir. Yaptığımız çalışmada saf örneğe ait deneysel olarak elde edilen çalışmada μ_{eff} değeri $0.684 \mu_B$ olarak bulunmuştur. Bu durum LS durumundan yüksek ve ara spin durumu (IS) için beklenen $2.828 \mu_B$ değerinden de oldukça düşük bir değerdedir. Dolayısı ile saf malzemeye ait manyetik davranışın açıklanabilmesi için iki farklı yaklaşım ortaya atılabilir. İlk olarak LiCoO_2 içerisindeki Co^{+3} iyonlarının belirli bir kısmının (x) LS geri kalanın ise IS durumunda olduğunu varsayarsak ve ikisinin toplamının $0.684 \mu_B$ olduğunu göz önüne alırsak Co^{+3} iyonlarının % 24'ünün IS durumunda olduğunu buluruz. Diğer bir durum ise bazı Co^{+3} iyonlarının Co^{+2} ve Co^{+4} , de dönüşmesidir. Yani LiCoO_2 'nin kimyasal formülü $\text{Li}^{+1}\text{Co}_x^{+3}\text{Co}_y^{+4}\text{Co}_z^{+2}\text{O}_2^{-2}$ şeklinde yazabiliriz.



denklemindeki gibi eşit oranda Co^{+4} ve Co^{+2} oluşur. Bu durumda etkin manyetik moment hesapladığımızda ve Co^{+2} ve Co^{+4} lerin LS konfigürasyonunda olması durumunda $0.684 \mu_B$ değerinin elde edilmesi için Co^{+3} iyonlarının yaklaşık % 40'ının Co^{+2} ve Co^{+4} e dönüşmesi gerekmektedir.

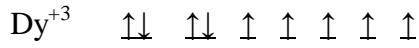
Buraya kadar ki hesaplamalarımızda üretilen örneklerin saf ve kusursuz olması durumunu incelenmiştir. Diğer bir olasılık ise yapı içerisinde stokiometrik olmayan fazların oluşması ve oksijen iyonlarının kısmi oksidasyonu ile açıklanabilir ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}^{1-}$) [132,133].

Her üç olasılıkta mümkün olmakla birlikte özellikle yapısal kusurların % 24 - 40 arasında bir spin geçişine sebep olması durumunda XRD kırınım deseninde bu durumu gösteren bir bilgi elde edilmelidir. Örnek olarak örgü parametrelerinin saf malzeme ile örtüşmemesi gerekir. Dolayısı ile yaptığımız çalışmada spin geçişi temelli yaklaşımların daha doğru olduğu düşünülmektedir.

Tablo 3.2 : Üretilen örneklerin μ_{eff} ve Weiss Sıcaklığı(Θ) değerleri.

Numune	μ_{eff}	Weiss Sıcaklığı(Θ)
LiCoO₂	0,684	229,57 K
LiCo_{0,99}Dy_{0,01}O₂	1,145	31,9797 K
LiCo_{0,98}Dy_{0,02}O₂	1,582	17,527 K
LiCo_{0,97}Dy_{0,03}O₂	1,857	19,166 K
LiCo_{0,96}Dy_{0,04}O₂	2,129	14,268 K
LiCo_{0,95}Dy_{0,05}O₂	2,426	20,053 K
LiCo_{0,90}Dy_{0,1}O₂	3,2762	17,1051 K
LiCo_{0,5}Dy_{0,5}O₂	7,1546	13,279 K
LiDyO₂	9,8230	15,479 K

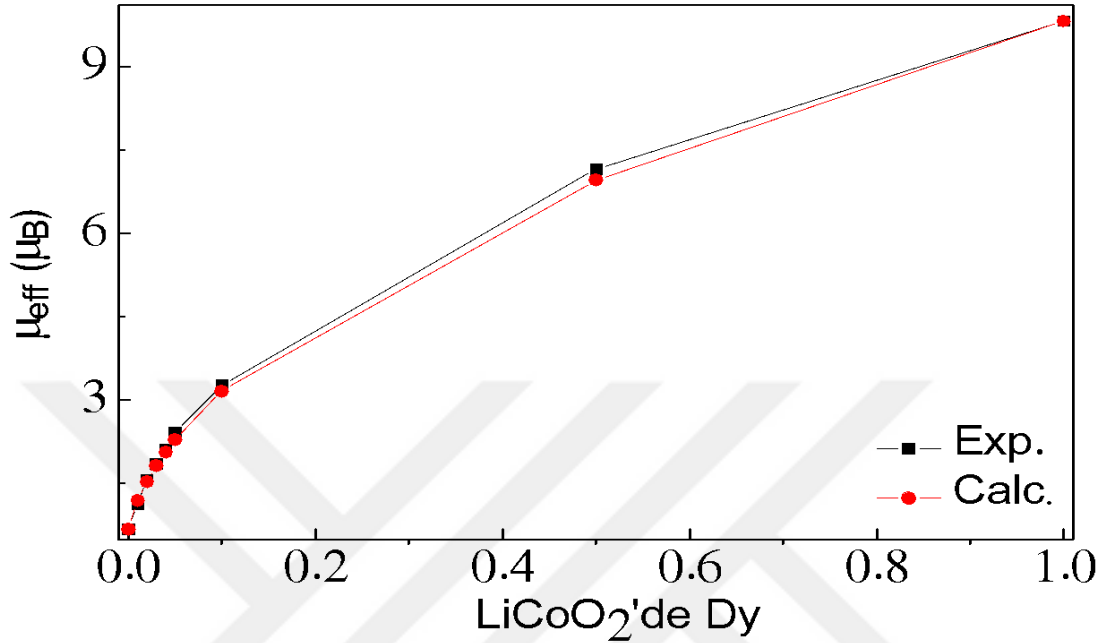
Dy katkılanması ile birlikte Tablo 3.2’de de gözlemlendiği gibi etkin manyetik moment hızla artmaktadır. Bu artışı açıklamak için Dy iyonlarının doğasının iyi anlaşılması gerekir. Katkılanan Dy iyonları Dy₂O₃ formunda ve +3 değerliktedir. Dy⁺³,nin atom numarası 66 olduğunda 4f grubundadır. Dolayısıyla spin durumu 5/2 dir. Spin durumu;



şeklindedir. Atom numarası düşük olan elementlerde spin diziliminde yarıлма olurken Dy⁺³ 4f grubunda (yani atom hacmi büyük) olduğundan perdeleme etkisiyle kristal içerisinde yarıлма olmadan serbest iyon gibi spin dizilimi olur. Diğer bir deyişle kristal alan altında enerji seviyelerindeki yarıлма ihmal edilebilecek seviyededir. Denklem 3.2’ye göre Dy⁺³,ün etkin manyetik moment değeri sadece spin katkısı kullanılarak hesaplandığında 5,91 μ_B olarak bulunmaktadır. Yaptığımız çalışmada LiDyO₂’ye ait etkin manyetik moment değerinin 9,823 μ_B olarak bulunması aslında bu değere başka bir parametrenin de katkısı olduğunu göstermektedir. Burada lantanit iyonlarında etkin manyetik moment hesaplamalarında s ve l nin toplamı $j=s+l$ şeklinde hesaplanmaktadır [134]. Bu durumda etkin manyetik moment değeri;

$$\mu_{\text{eff}} = g_j \sqrt{j(1+j)} \quad (3.4)$$

ile hesaplanır. Teorik olarak Dy^{+3} μ_{eff} değeri $10.2-10.6 \mu_B$ olarak kabul edilmektedir [135]. Dy^{+3} 'ün Denklem (3.3) ve Denklem (3.4) arasındaki bu farkın temel nedeni spin-orbital etkileşmesinden ve değişmesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.22 : Dy katkılanması ile μ_{eff} 'in değişim.

Deneyel olarak elde edilen Dy katkılı örneklerle ait etkin manyetik momentin değişimi Şekil 3.22'de verilmiştir. Burada etkin manyetik momentin ilk olarak hızlı bir şekilde arttığı daha sonra artışın yavaşlayarak $9.823 \mu_B$ değerine yakınsadığı bulunmuştur. Teorik olarak katkılamaya bağlı etkin manyetik momentin değişimini bu sistem için revize ettiğimizde [136]

$$\mu_{eff}^2 = [(1-x) \mu_{eff}^2(Co^{+3}) + x \mu_{eff}^2(Dy^{+3})] \quad (3.5)$$

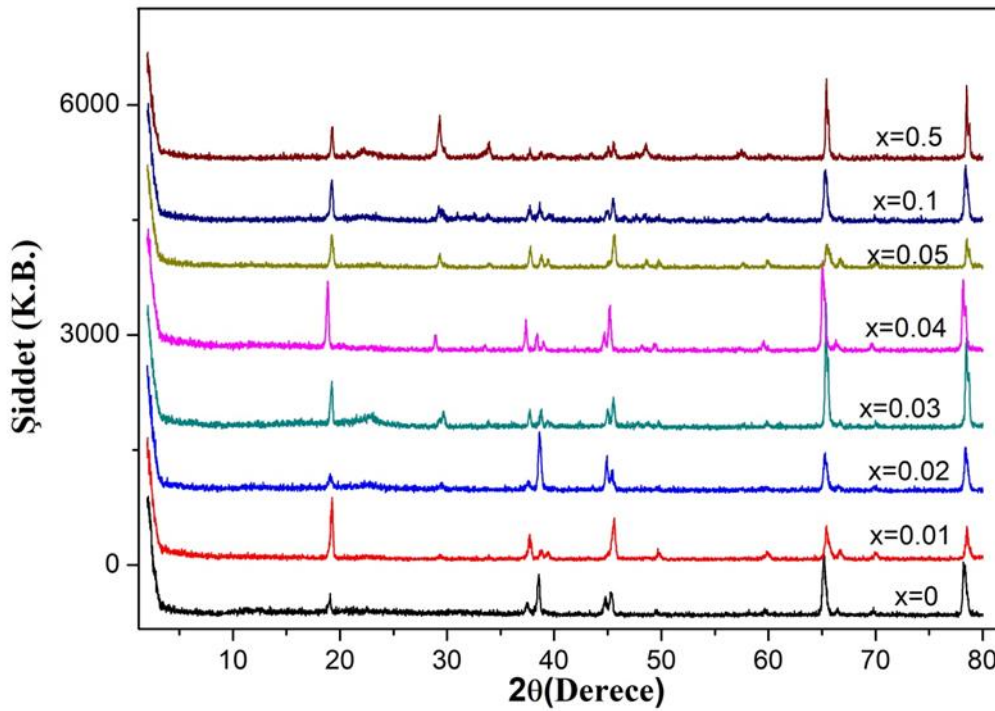
elde edilir. Burada $\mu_{eff}(Co^{+3})$ ve $\mu_{eff}(Dy^{+3})$ değerleri deneyel olarak elde edilen $0.684 \mu_B$ ve $9.823 \mu_B$ olarak seçilmiştir. Burada x değeri katkılama miktarını göstermektedir. Bu durumda Denklem 3.5'e göre elde edilen etkin manyetik moment değeri Şekil 3.16'da verilmektedir. Deneyel ve teorik olarak elde edilen etkin manyetik moment değerlerini incelediğimizde birbirleri ile örtüştüğü gözlenmektedir.

Ayrıca Tablo 3.4'e göre Weiss Sıcaklığı katkılama miktarına göre 229.57 K ve 15.479 K arasında değişmektedir. Literatürde Weiss sıcaklığının azalması ferromagnetik özelliğin azalması anlamına gelmektedir [137].

3.7. Pil Deformasyon Mekanizmasının Araştırılması

3.7.1. XRD Ölçüm Sonuçları

Üretilen örnekler katot haline getirilerek Cr2032 hücresinde aktif katot malzemesi olarak kullanılmış ve 100 döngüden sonra piller açılarak katot kısmı ayrılmış ve XRD ölçümleri alınmıştır. Bilindiği gibi katot elektrotları süper karbon, Dy katkılı LiCoO_2 ve PVDF içermektedir. Süper karbon ve PVDF XRD kırınım deseninde 30° civarında yayvan bir pik vermektedir. Bu davranış amorf malzemelerin özelliğidir. 100 döngüden sonra şarj-deşarj olan $\text{LiCo}_x\text{Dy}_{1-x}\text{O}_2$ ($x= 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.1, 0.5, 1$) için XRD kırınım desenleri Şekil 3.23.'de verilmiştir.



Şekil 3.23 : 100 Döngüden sonra $\text{LiCo}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_2$ 'nin XRD kırınım deseni.

Kırınım desenindeki pikler incelendiğinde 78.5° ve 65.2° pikler elektrotta kaplama malzemesi olarak kullanılan Alüminyum folyodan kaynaklanmaktadır. 100 döngüden önceki ve 100 döngüden sonraki XRD kırınım desenleri karşılaştırdığımızda fazların LiCoO_2 ile uyum içinde olduğu görülmektedir. Şekil 3.23'de en şiddetli pik olan 19.1° 'deki pik değerlerinde katkılı örneklerde 100 döngüden önceki XRD pikleri ile karşılaştırıldığında yaklaşık ortalama 0.2° 'lik bir kayma olduğu görülmektedir. Bu durum örgü parametrelerinin ve yapı içerisinde oluşan stresin açık bir göstergesidir. Ayrıca

piklerdeki kaymanın Li'nin geri gelmemesinden dolayı birim hücrede oluşan stresten kaynaklandığı düşünülmektedir.

XRD kırınım desenlerinden elde edilen $\text{LiCo}_{x-1}\text{Dy}_x\text{O}_2$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.1$)'in örgü parametreleri ve hacim hesaplamaları Tablo 3.3.' te ayrıntılı olarak verilmiştir. Burada saf örnekteki örgü parametrelerinin değiştiği açıkça görülmektedir. Bu değişimi birim hücrenin hacmine bakarak inceleyecek olursak 100 döngüden önce birim hücrenin hacmi $96,2346 \text{ \AA}^3$ iken 100 döngüden sonra bu değer $96,18 \text{ \AA}^3$ değerine düşmüştür. Dy katkılı örneklerde ise bu değişimin çok daha büyük olduğu görülür. Fakat $x=0.04$ katkılı örnekte ise diğerlerinin aksine açık bir birim hücre hacminde artış olması ilginç bir sonuç olarak karşımıza çıkmaktadır. Sonuçlar pil performans analizleri ile birlikte değerlendirildiğinde beklenen bir sonuç olarak karşımıza çıkmaktadır. Çünkü pillerde istenilen şey yüksek döngülerde birim hücrede meydana gelen deformasyonun azaltılmasıdır.

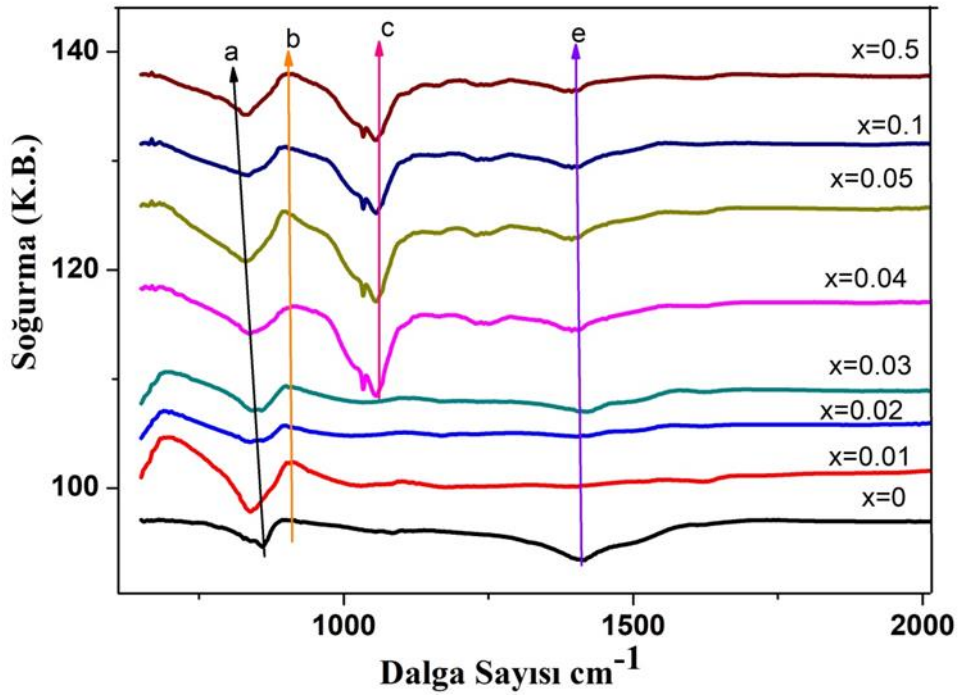
Tablo 3.3 : 100 döngüden sonra $\text{LiCo}_{x-1}\text{Dy}_x\text{O}_2$ 'nin örgü parametreleri ve hacim değeri.

Materyal	a(Å)	c(Å)	c/a	V(Å ⁻³)
LiCoO₂	2,81617	14,00266	4,972	96,18
LiCo_{0,99}Dy_{0,01}O₂	2,8072	13,833	4,928	94,41
LiCo_{0,98}Dy_{0,02}O₂	2,80502	13,8473	4,9366	94,21
LiCo_{0,97}Dy_{0,03}O₂	2,8037	13,8504	4,94	94,26
LiCo_{0,96}Dy_{0,04}O₂	2,8189	14,074	4,9927	96,85
LiCo_{0,95}Dy_{0,05}O₂	2,7966	13,906	4,9724	94,19
LiCo_{0,9}Dy_{0,1}O₂	2,8066	13,8354	4,9296	94,38

3.7.2. FTIR Ölçümü

Şekil 3.23'de 100 döngüden sonra $\text{LiCo}_x\text{Dy}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.1, 0.5, 1$)'in FTIR ölçüm sonuçları gösterilmektedir. 860 cm^{-1} (a) civarındaki pikin O-Co-O bağından kaynaklandığı ve LiCoO_2 'ye ait olduğu bilinmektedir [138]. 900 cm^{-1} (b) civarındaki pikin Dy^{+3} 'e ait olup, Dy_2O_3 'ten kaynaklanmaktadır [139]. 1060 cm^{-1} (c) civarındaki pik [140] ve 1400 cm^{-1} (d) civarındaki pik LiCoO_2 'den kaynaklanmaktadır [141].

Şekil 3.24’de görüldüğü gibi katkısız LiCoO_2 ’nin 100 döngüden önceki yapısına göre deformasyona uğradığı ve yeni piklerin ortaya çıktığı görülmektedir. 100 döngüden sonraki katkısız LiCoO_2 ve Dy katkılı örnekleri karşılaştırdığımızda ise $x \geq 0,03$ ’ten itibaren Dy-O bağının ortaya çıktığı görülmektedir. Burada Şekil 3.23’deki (c) bandının ortaya çıkması LiCoO_2 ’nin farklı bir titreşim moduna geçtiği ve ilk olarak bu bandın $x=0.04$ ’de ortaya çıkması pil performans analizleri ile birlikte incelendiğinde performansı artıran bir titreşim moduna karşılık geldiğini göstermektedir.

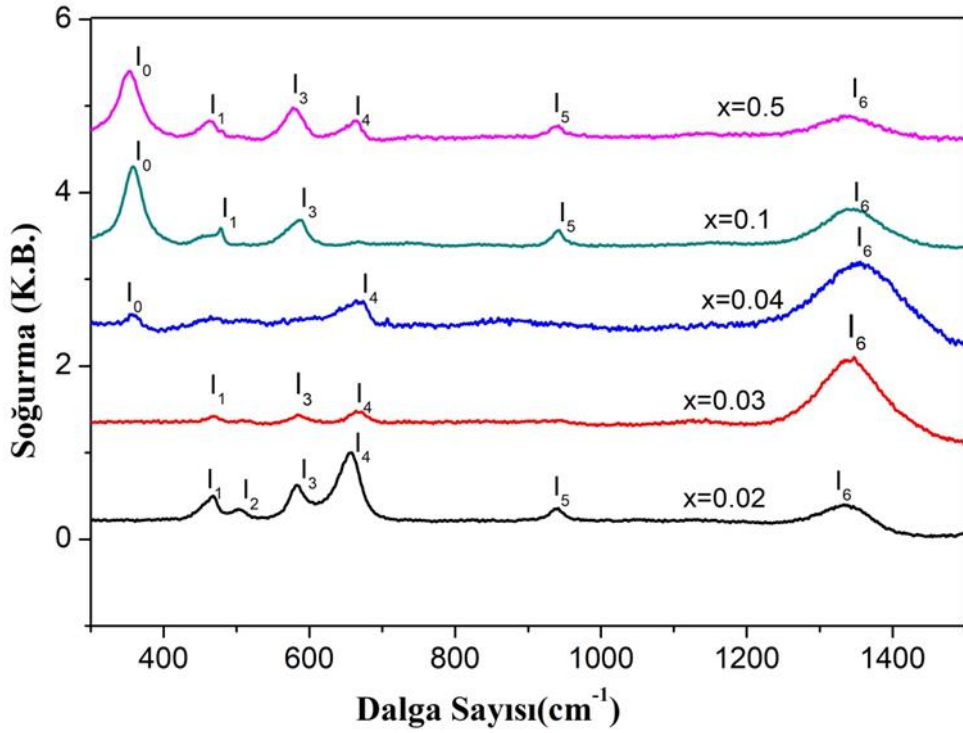


Şekil 3.24 : 100 Döngüden sonra $\text{LiCo}_x\text{Dy}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.1, 0.5$)’in FTIR spektrumu.

3.7.3. Raman Ölçümü

Şekil 3.25’de ise 100 döngüden sonraki raman ölçüm sonuçlarını gösterilmektedir. Bu sonuçlara göre ilk üretilen örneklerin raman modları incelendiğinde raman aktif modların değiştiği gözlenmektedir. 595 ve 1117 cm^{-1} ’deki LiCoO_2 piklerinin bu deformasyondan dolayı kayarak sırasıyla 650 ve 1330 cm^{-1} ’e kaydığı görülmektedir. 100 döngüden sonra katot deformasyona uğradığından Li iyonların geçişinin azalmasıyla Dy-O bağlı yeni piklerin ortaya çıktığı söylenebilir.

$\text{LiCo}_x\text{Dy}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0.02, 0.03, 0.04, 0.1, 0.5$) için 100 döngüden sonraki Raman modları ayrıntılı olarak Tablo 3.4.'te verilmiştir. I_2, I_4, I_5 , LiCoO_2 yapısına aitken I_0, I_1, I_3 modu ise Dy katkılmasıyla ortaya çıkmış Dy_2O_3 yapısına aittir. 306 cm^{-1} [142] Dy elementine ait olan pikin $350 \text{ cm}^{-1}(I_0)$ civarına kaydığı görülmektedir. $464 (I_1)$ ve $585 (I_3)$ cm^{-1} 'deki modların Dy_2O_3 'e [143] ve Co_2O_3 'e (Dy_2O_3 ve Co_2O_3 pikleri üst üste binmiştir.) ait olduğu, $589 \text{ cm}^{-1}(I_3)$ [144], $500 \text{ cm}^{-1} (I_2)$ [145] ve $660 \text{ cm}^{-1} (I_4)$ civarındaki pikin LiCoO_2 'ye ait olduğu bilinmektedir [146] ve son olarak $1350 \text{ cm}^{-1} (I_6)$ civarındaki mod süper karbon'dan kaynaklanmaktadır [147]. I_1 ve I_3 modlarının Co_2O_3 'ten kaynaklandığını söylemiştik. Bunun nedeni harcanan Li iyonlarının geri gelmemesinden kaynaklanmaktadır.



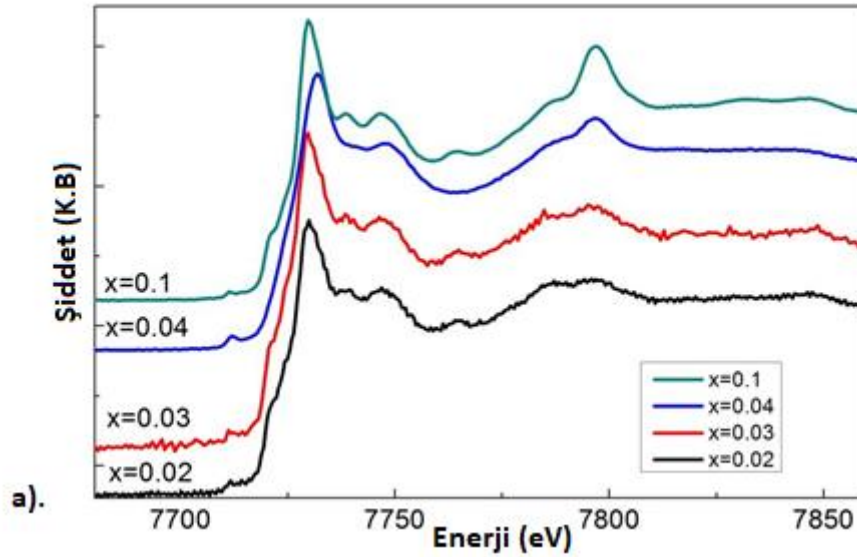
Şekil 3.25 : $\text{LiCo}_{0.98}\text{Dy}_{0.02}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.97}\text{Dy}_{0.03}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.96}\text{Dy}_{0.04}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.90}\text{Dy}_{0.1}\text{O}_2$ ve $\text{LiCo}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}\text{O}_2$ 'nin 100 döngüden sonraki Raman spektrumları.

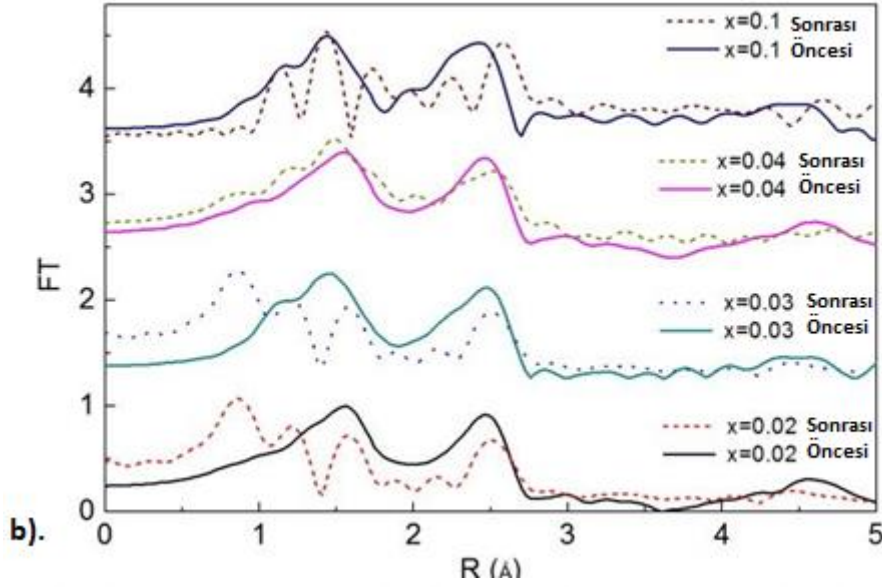
Tablo 3.4 : 100 Döngüden sonra $\text{LiCo}_x\text{Dy}_{1-x}\text{O}_2$ 'nin Raman modları.

Mod	x=0.02	x=0.03	x=0.04	x=0.1	x=0.5
I ₀	-	-	356 cm ⁻¹	358 cm ⁻¹	352 cm ⁻¹
I ₁	466 cm ⁻¹	466 cm ⁻¹	-	478 cm ⁻¹	462 cm ⁻¹
I ₂	503 cm ⁻¹	-	-	-	-
I ₃	581 cm ⁻¹	583 cm ⁻¹	-	585 cm ⁻¹	579 cm ⁻¹
I ₄	657 cm ⁻¹	665 cm ⁻¹	663 cm ⁻¹	-	661 cm ⁻¹
I ₅	942 cm ⁻¹	-	-	942 cm ⁻¹	942 cm ⁻¹
I ₆	1337 cm ⁻¹	1343 cm ⁻¹	1353 cm ⁻¹	1347 cm ⁻¹	1335 cm ⁻¹

3.7.4. XAFS Ölçümü

$\text{LiCo}_{0.02}\text{Dy}_{0.98}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.03}\text{Dy}_{0.97}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.04}\text{Dy}_{0.96}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.1}\text{Dy}_{0.9}\text{O}_2$ örneklerini 100 döngüden sonraki XANES ve XAFS spektrumları sırası ile Şekil 3.26 a ve b'de verilmektedir.





Şekil 3.26 : 100 döngüden sonraki (a)XANES ve (b) XAFS spektrumları.

XANES spektrumu incelendiğinde ana pikin konumunun değişmesi daha önceki bölümlerde tartışıldığı gibi Co iyonlarının valans durumunun değişimi ile ilgilidir. Burada ana pikin sağa kayması Co^{2+} iyonlarının yapı içerisinde oluştuğunun bir göstergesidir. Sonuçlar dikkatle incelendiğinde $x=0.04$ katkılı örneğin ana pikinin diğer örneklere kıyasla daha yüksek enerji bölgesinde oluşması burada var olan Co^{2+} iyonlarının sayısının diğer örneklere göre çok daha az olduğunun açık bir göstergesidir.

Şekil 3.26.a'da $\text{LiCo}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.97}\text{Dy}_{0.03}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.96}\text{Dy}_{0.04}\text{O}_2$ ve $\text{LiCo}_{0.90}\text{Dy}_{0.1}\text{O}_2$ örneklerinin 100 döngüden sonraki XANES spektrumları verilmiştir. 100 döngüden önceki ve 100 döngüden sonraki verileri karşılaştırdığımızda $\text{LiCo}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.97}\text{Dy}_{0.03}\text{O}_2$ ve $\text{LiCo}_{0.90}\text{Dy}_{0.1}\text{O}_2$ örneklerinde ana pikte 0,44 eV'lik bir azalma olurken $\text{LiCo}_{0.96}\text{Dy}_{0.04}\text{O}_2$ örneğinde 1,86 eV'lik bir artma olmuştur. Örneklerin genelinde ana piklerin aynı olması yani herhangi kayma olmaması bize Co_2O_3 'ün etkisinin olmadığını gösterir.

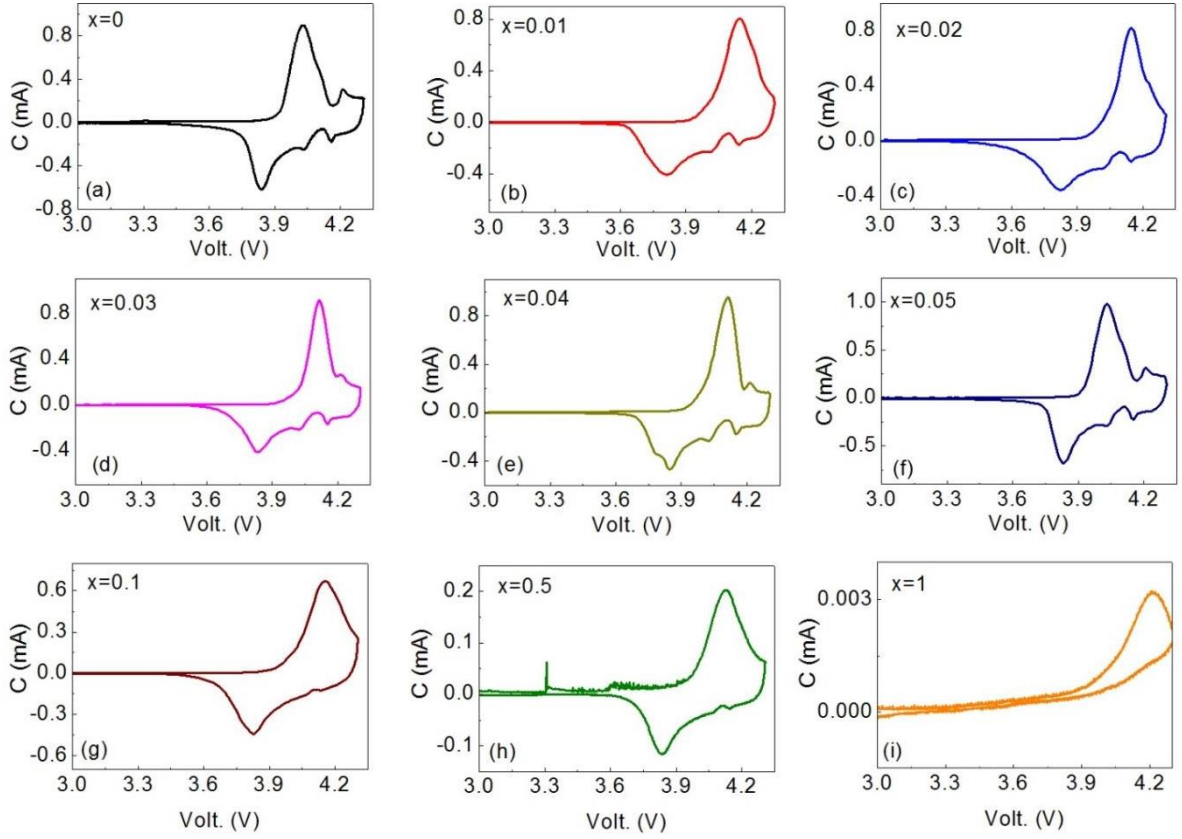
Şekil 3.26.b'de verilen XAFS spektrumunda 100 döngüden sonraki XAFS ile ilk üretilen örneklerin XAFS spektrumları karşılaştırıldığında 1,5 Å'daki Li-O ve Co-O bağına ait olan ve 2,35 Å'daki Co-Co bağına ait pikin daha ayrıntılı pikler elde edilmiş ve normalde tek pik olarak görülen 1,5 Å'daki Co-O ve Li-O bağı 100 döngüden sonra üç ayrı Co-O ve Li-O bağı oluşmuştur. Bu durum yapısal deformasyonun bir göstergesidir.

3.8. Döngüsel Voltametri (CV) Analiz Sonuçları

Üretilen katot malzemeleri kullanılarak CR2032 pilleri üretilmiştir ve bu pillerin şarj edilebilir pil özelliğinin belirlenmesi CV deneyi ile belirlenmektedir. Bilindiği gibi LiCoO_2 kristal yapısı içerisinde 1 tane Li konumu mevcuttur ve CV ölçümü boyunca yapı içerisinde Li iyonlarının ayrılması ile birlikte oluşturulan pil hücrelerinde elektronlar akıma neden olur. Şarj işlemi boyunca ise sisteme verilen enerji sonucunda bir kritik değere gelindiğinde ters yönde bir akım oluşur bu durum Li iyonlarının LiCoO_2 hücredeki konumuna geri yerleşebilmesi için gerekli enerji değeri olarak düşünülebilir. Bu durum aslında bir faz dönüşümü olarak da düşünülebilir ve döngüsel voltametri, faz dönüşümlerinin saptanması için daha hassas bir tekniktir. Üretilen LiCoO_2 , $\text{LiCo}_{0.99}\text{Dy}_{0.01}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.98}\text{Dy}_{0.02}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.97}\text{Dy}_{0.03}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.96}\text{Dy}_{0.04}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.90}\text{Dy}_{0.1}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}\text{O}_2$, LiDyO_2 örneklerinin dönüşümlü voltmetri (CV) grafikleri Şekil 3.16.'da elde edilen anodik ve katodik pik değerleri ile verilmektedir. Katkısız ($x=0$) LiCoO_2 anodik taramada iki pik oluşturduğu ve bu pikler 4.02 ve 4.21 V'da olduğu gözlenmektedir. Katodik taramada ise üç pikin olduğu ve bu piklerden de ilk ana pikin 3.85 V'da, diğer piklerin ise 4.03 ve 4.16 V'da olduğu gözlenmektedir. Literatür taramalarına baktığımızda LiCoO_2 katot malzemesinde ilk şiddetli pil Li iyonlarının yapıdan ayrılması/girmesi ve diğer pikler ise yüksek voltajlarda yapısal olarak düzenli/düzensiz faz geçişi ile açıklanmaktadır [148]. Bu durum aynı zamanda CV ölçümü boyunca hegzagonal/ortorombik faz geçişi ile de ilişkilendirilmektedir [149].

Dy katkılanması ile LiCoO_2 yapısındaki anodik ve katodik piklerin saf malzeme ile benzer özellikler gösterdiği görülmektedir. Bu da bize düşük katkılı üretilen pillerin şarj edilebilir olduğunu gösteriyor. $x=0.1$ 'e kadar olan Dy katkılanmasıyla elde edilen LiCoO_2 örneklerin CV piklerinde ise herhangi bir değişiklik olmadığı görülmektedir. Yani $x=0.1$ 'e kadar olan pillerin performansında önemli bir azalma olmaması beklenen bir durumdur. $x=0.1$ ve sonrasındaki Dy katkılanmalarında piklerin şiddetlerinin azalması veya hiç görülmemesi LiCoO_2 yapısına katkılanmış Dy elementinin Li iyonlarının yapı içerisindeki hareketini engellediğini açıkça göstermektedir. $x=1$ katkılı örnekte ise şarj edilebilir bir özellik elde edilmemiştir.

Akım değerleri $x=0.05$ 'e kadar olan örneklerde benzer değerlerde iken $x=0.05$ 'ten sonra ise Dy katkılanması arttıkça akım değeri ciddi bir şekilde azalmıştır. Bu durum Li iyon hareketinin yüksek katkılanmalarda engellendiğinin açık bir delildir.



Şekil 3.27 : Dy katkılı olarak üretilen LiCoO_2 pillerin CV analiz sonuçları.

Aslında LiCoO_2 kristal yapısı iki farklı simetriye sahiptir ve bunlar ortorombik simetride düşük sıcaklık fazı (LT) ve hegzagonal simetride yüksek sıcaklık fazı (HT) olarak isimlendirilir. Burada istenilen HT- LiCoO_2 fazının eldesidir ve $800\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde yüksek saflıkta elde edilebilmektedir [150]. $900\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kalsine edilmiş $\text{LiCo}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_2$ ($x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.1, 0.5, 1$) değerleri HT- LiCoO_2 karakteristiği gösterdiği ve $900\text{ }^\circ\text{C}$ deki LiCoO_2 'nin NaFeO_2 yapısında olduğunu söyleyebiliriz. $\text{LiCo}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_2$ 'de anodik ve katodik tersinirliğin iyi olduğu Şekil 3.16'da görülmektedir. Ayrıca oluşan bu piklerin yerleri ayrıntılı olarak Tablo 3.5'te verilmektedir. Katkılamanın artışı ile birlikte CV deki piklerin azalması aslında ana pikin genişlemesi ile ilgilidir. Bu durum yüksek voltaj piklerinde ortaya çıkan hegzagonal/ortorombik veya düzenli/düzensiz faz geçişlerinin katkılamının artışı ile ortadan kalktığını göstermektedir [148, 150, 151].

Tablo 3.5 : LiCo_{1-x}Dy_xO₂'nin anodik ve katodik pik değerleri.

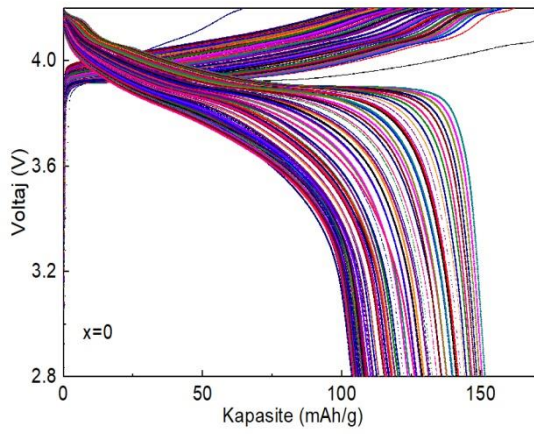
X	Anodik Pik(eV)		Katodik Pik(eV)		
0	4,02	4,21	4,16	4,03	3.85
0,01	4,15	-	4,14	4,03	3.81
0,02	4,15	-	4,15	4,03	3.81
0,03	4,11	4,22	4,15	4,03	3.83
0,04	4,12	4,21	4,16	4,03	3.84
0,05	4,03	4,21	4,16	4,03	3.84
0,1	4,16	-	-	-	3.83
0,5	4,13	-	-	-	3.84
1	4,21	-	-	-	-

3.9. Çevrim Performansı Analiz Sonuçları

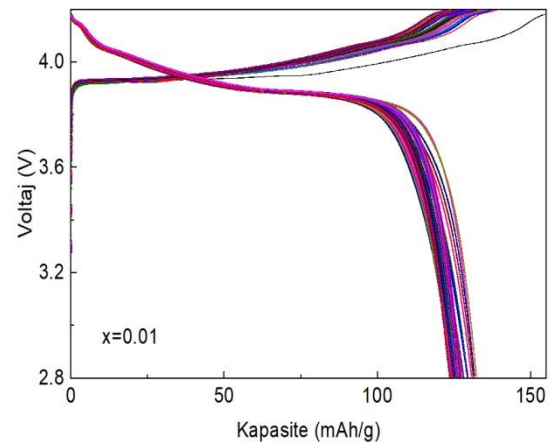
Hazırlanan katot malzemelerinin kapasitelerini ölçmek için 4.3 -2.8 V aralığında 100 döngülük şarj- deşarj ölçümü yapılmıştır. Yapılan ölçüm sonuçları Şekil 3.28'de verilmiştir. Bu sonuçlara göre katkısız LiCoO₂'nin literatürle uyumlu olduğu görülmektedir [152]. LiCoO₂ örneğinin ilk kapasitesi 143 mAh/g iken 100 döngüden sonra kapasitesi 102 mAh/g olarak ölçülmüştür. Yani LiCoO₂'nin kapasitesinde yaklaşık % 30 bir azalma görülmektedir. Dy katkılması yapılan LiCo_{1-x}Dy_xO₂ (x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.1, 0.5) sisteminde katkılama miktarı az olan örneklerde kapasitenin saf LiCoO₂'ye yakın olduğu ve kapasite kaybının az olduğu görülmektedir. Dy katkılama miktarı arttıkça kapasitede ciddi bir şekilde bir düşüş görülmektedir. Bu sonuçlar SEM ve XRD sonuçlarıyla da uyumludur.

SEM sonuçlarında Dy katkılması arttıkça taneciklerin birbirine yapıştığı ve tanecikler arasındaki boşluğun azaldığı görülmektedir. Tanecikler arasındaki boşlukların azalması Li iyonların geçişini zorlaştırdığı için pillerin performansının düştüğü görülmektedir. XRD sonuçlarında ise bu performansların nasıl olabileceği safsızlık fazı bakılarak tahmin edilebilir. x=0.01'den itibaren safsızlık fazlarının görülmesi ile kapasitenin azaldığını söyleyebiliriz.

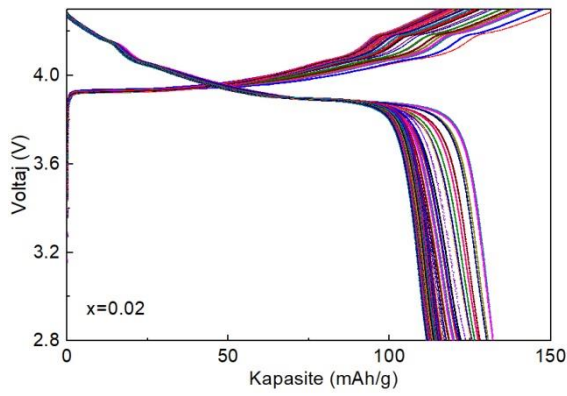
a).



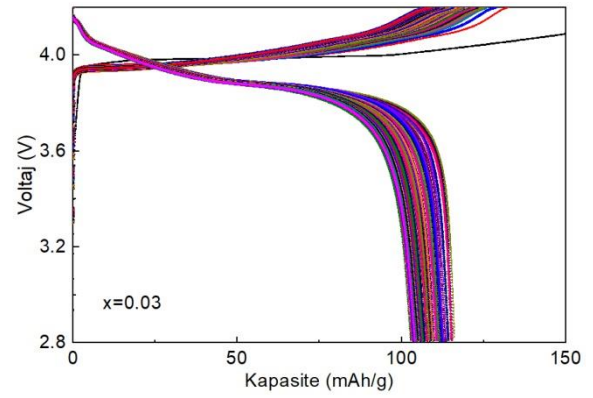
b).



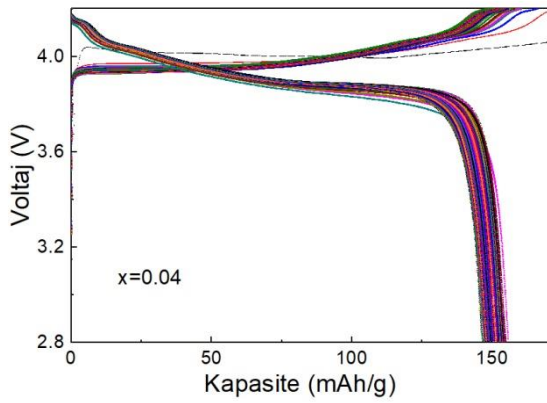
c).



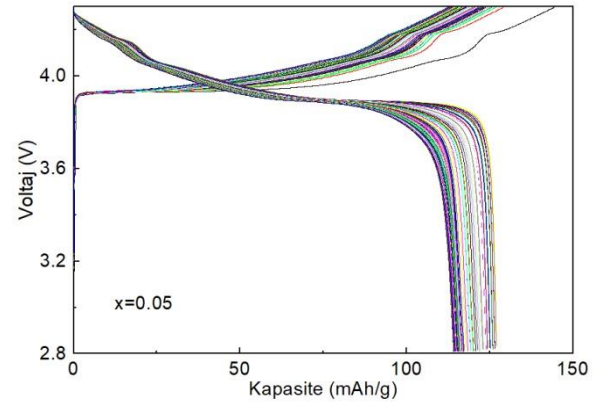
d).



e).

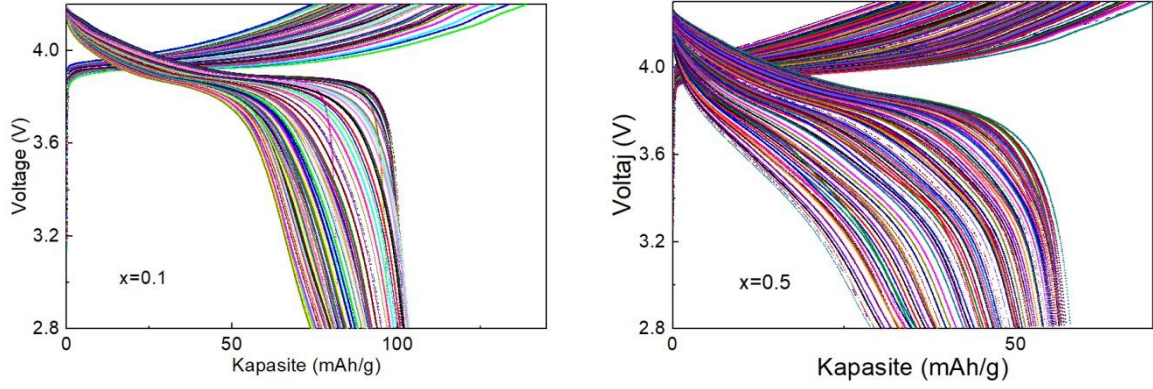


f).



g).

h).



Şekil 3.28 : $\text{LiCo}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_2$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.1, 0.5$) örneklerinin 2,8- 4,3 V aralığındaki kapasite değişimleri.

$\text{LiCo}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_2$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.1, 0.5$) sisteminin 1. , 25. , 50. , 100. döngüden sonraki deşarj kapasiteleri ve kapasite kayıpları Tablo 3.6'da karşılaştırılmıştır. Kapasite kayıpları;

$$\text{Kapasite kaybı} = \frac{C_1 - C_n}{C_1}$$

ile hesaplanmıştır.

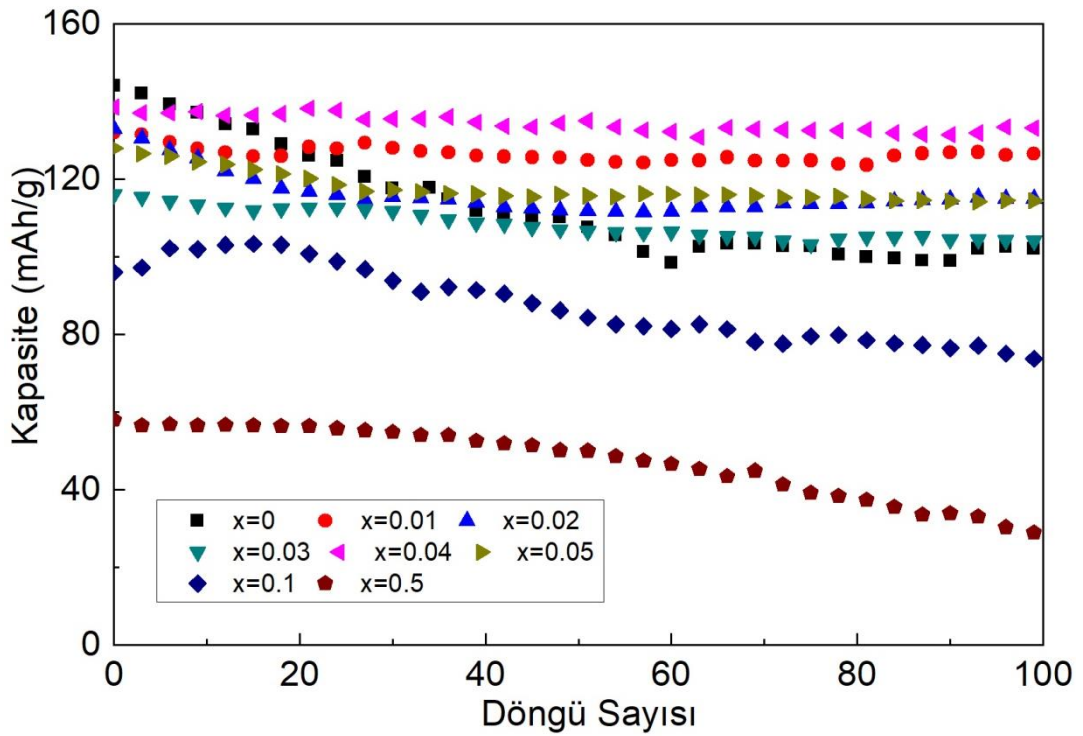
Tablo 3.6 : $\text{LiCo}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_2$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.1, 0.5$) örneklerinin 100 döngülük kapasite değerleri ve kapasite kayıpları.

Örnekler	1. Döngü kapasite	25. Döngü kapasite	50. Döngü kapasite	100. Döngü	Kapasite kaybı $\frac{C_1 - C_n}{C_1}$
LiCoO_2	143,869	124,714	107,607	102,121	0,2867
$\text{LiCo}_{0,99}\text{Dy}_{0,01}\text{O}_2$	131,659	127,852	125,994	126,493	0,04
$\text{LiCo}_{0,98}\text{Dy}_{0,02}\text{O}_2$	132,048	116,008	112,017	114,926	0,13
$\text{LiCo}_{0,97}\text{Dy}_{0,03}\text{O}_2$	115,152	112,614	106,492	104,066	0,096
$\text{LiCo}_{0,96}\text{Dy}_{0,04}\text{O}_2$	129,185	131,148	127,444	126,815	0,0183
$\text{LiCo}_{0,95}\text{Dy}_{0,05}\text{O}_2$	127,9568	118,7584	116,2105	114,3535	0,1063
$\text{LiCo}_{0,90}\text{Dy}_{0,1}\text{O}_2$	82,1301	98,8112	85,9558	73,7551	0,102
$\text{LiCo}_{0,5}\text{Dy}_{0,5}\text{O}_2$	58,068	56,5290	49,1875	28,1997	0,5143

Burada C_1 1. döngüdeki kapasite C_n ise son döngüdeki (100. döngü) kapasiteyi gösterir. Dy katkısıyla 1. döngüde kapasitede azalma olsa da $x=0.05$ 'e kadar olan Dy katkılı

örneklerin kapasite kayıplarında bir azalma olmuştur. $x=0.05$ 'ten sonra ise kapasite kaybı artmıştır. $\text{LiCo}_{0.96}\text{Dy}_{0.04}\text{O}_2$ katodunun 100 döngüden sonra kapasitesinin % 98'ini koruduğu görülmektedir.

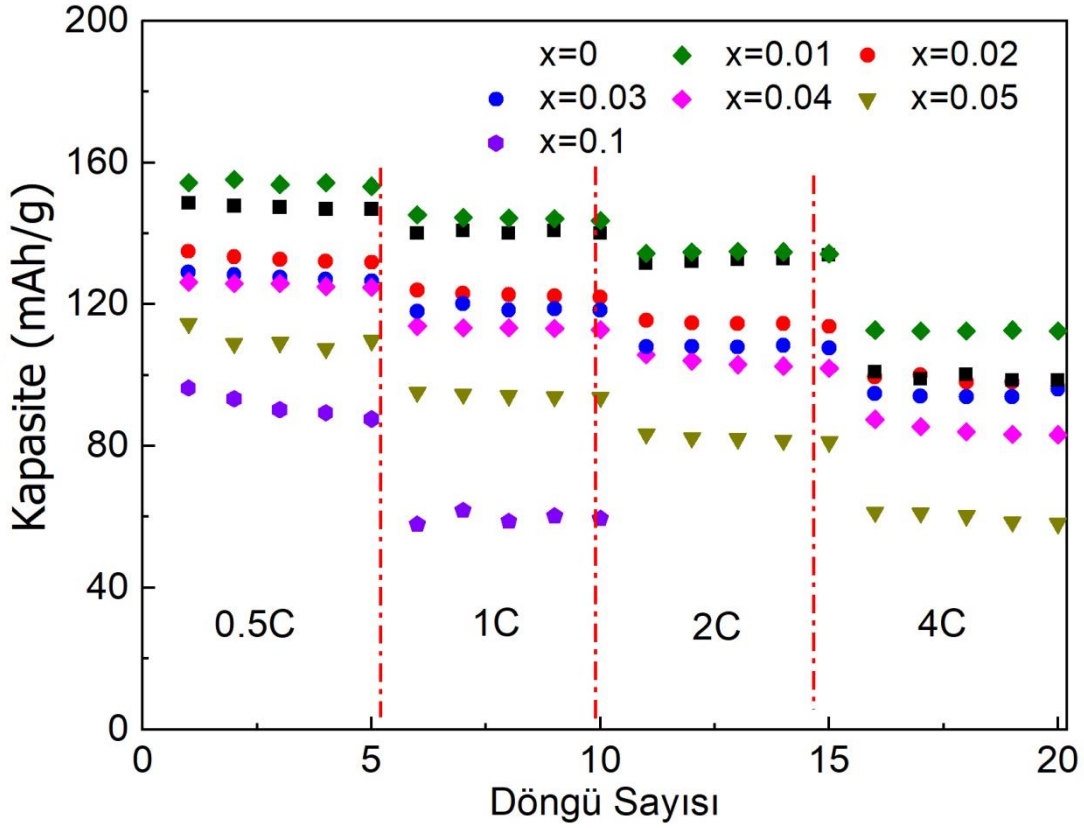
LiCoO_2 , $\text{LiCo}_{0.99}\text{Dy}_{0.01}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.98}\text{Dy}_{0.02}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.97}\text{Dy}_{0.03}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.96}\text{Dy}_{0.04}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.90}\text{Dy}_{0.1}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}\text{O}_2$ örneklerinin kapasite-döngü grafikleri Şekil 3.29'da ayrıntılı olarak karşılaştırılmıştır. Düşük oranda Dy katkılı örneklerin kapasitelerinin katkısız LiCoO_2 yakın olduğu görülmektedir. Ayrıca Dy katkılı bütün örneklerin kapasite stabilitesinin LiCoO_2 'ye göre daha iyi olduğu görülmektedir. Hem kapasitenin yüksekliğine hem de kapasite stabilitesine bakacak olursak düşük Dy katkılı örneklerin iyi performans gösterdiği görülmektedir. Yüksek kapasite ve yüksek kapasite stabilitesinden dolayı $\text{LiCo}_{0.96}\text{Dy}_{0.04}\text{O}_2$ katodu diğerlerine oranla çok daha iyi performans göstermektedir.



Şekil 3.29 : $\text{LiCo}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_2$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.1, 0.5$) örneklerinin 100 döngülük kapasite değişimi.

Farklı C oranlarında pil performansı ticari uygulamalar için önemlidir. Şekil 3.30'da LiCoO_2 , $\text{LiCo}_{0.99}\text{Dy}_{0.01}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.98}\text{Dy}_{0.02}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.97}\text{Dy}_{0.03}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.96}\text{Dy}_{0.04}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.90}\text{Dy}_{0.1}\text{O}_2$ örneklerinin farklı tarama hızlarında kapasiteleri

ölçülmüştür. En iyi kapasitenin $x=0.01$ katoduna ait olduğu görülmektedir. C oranları arttıkça bütün katotların kapasitelerinin düştüğü görülmektedir. Bunun nedeni tarama hızı arttıkça difüzyon hızı da artar. Bununla birlikte, 1C'den daha yüksek veya daha düşük C oranlarının pillerde farklı tepkilere neden olabileceği dikkate alınmalıdır.



Şekil 3.30 : $\text{LiCo}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_2$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.1, 0.5$) örneklerinin farklı akım aralıklarında kapasite değişimi.

4. SONUÇ ve YORUM

$\text{LiCoO}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_2$ ($x= 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.1, 0.5$) örnekleri katı hal reaksiyon yöntemiyle ve 900°C 'de 24 saat ısıtılarak başarılı bir şekilde üretilmiştir.

Hazırlanan örnekleri XRD kırınım desenleri incelenmiş ve $\text{LiCo}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_2$ 'de $x=0.02$ katkılamaya kadar olan örneklerde herhangi bir safsızlık fazı rastlanmamıştır. Bununla birlikte $0.02 \leq x \leq 0.05$ katkılamaları için ana faz LiCoO_2 olarak kalmış fakat minör safsızlık fazları gözlenmiştir. $x \leq 0.05$ 'ten sonra ise anafaz değişmiş ve LiCoO_2 minör faz olarak gözlenmiştir.

Dy katkılı LiCoO_2 örneklerinin bağ yapılarını öğrenmek için FTIR ölçümleri alınmıştır. Bu sonuçlara göre Dy katkılamasıyla Dy-O bağı $x=0.01$ 'de başlayarak kendini göstermiştir. Fakat $x=0.1$ 'den Dy-O bağına ait piklerin şiddetinin artmasıyla Co^{+3} bağlarının Dy^{+3} ile yer değiştirdiğini söyleyebiliriz. Raman sonuçları da FTIR sonuçlarını desteklemektedir. Dy katkılaması arttıkça Dy-O bağına ait pik şiddetleri artarken LiCoO_2 'ye ait pik şiddetleri azalmıştır.

XANES sonucuna göre $x=0.1$ 'e kadar olan örneklerde Dy katkılamasında ve LiCoO_2 'de tek bir ana pik oluşurken $x= 0.5$ 'de Dy ve Co elementlerinin eşit miktarda örnek içerisinde bulunmasıyla Co-K kenarı ve Dy-L kenarı spektrumları birlikte gözlenmiştir. Co K- kenarının enerjisi 7720 eV iken Dy K- kenarı enerjisi çok yüksek olduğu için bu enerji aralığında gözlenmemiştir. Bununla birlikte enerjisi Co K-kenarı'na yakın olan Dy L- kabuğu enerjisine bağlı piklerin varlığı tespit edilmiştir. XAS verileri açık kaynak kodlu Athena programı ile incelenerek metal etrafındaki iyonlara ait bağların uzunluklarını belirleyen fourier dönüşümleri yapılmıştır. Co- kenarındaki Fourier dönüşüm (FT) spektrumlarına göre ise $x=0.05$ 'e kadar sağa doğru bir kayma olsa da yapıda Co-Co ve Co-O bağlarına ait pik görülmektedir. Fakat $x \geq 0.05$ 'te Co-Co bağı yok olmaya başlamış ve Co miktarı azalmasıyla yapı tamamen değişmiştir.

$\text{LiCo}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_2$ ($x= 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.1, 0.5$) örneklerinin taramalı elektron mikroskopuna (SEM) bakıldığında LiCoO_2 örneğinin yüzey formasyonunun literatürle uyumlu olduğu ve taneciklerin küçük yapıda olduğu gözlemlenmiştir. Dy katkılaması ile birlikte $x=0.05$ 'e kadar tane boyutları hemen hemen benzer olduğu fakat $x=0.1$ 'den büyük katkılamalarda tane boyutları LiCoO_2 'ye oranla çok fazla artmıştır. Tane boyutunun büyümesi yüzey alanı ile ilişkili olduğu için pil performansına etkisi vardır.

Manyetik ölçüm sonuçlarına (χ -T) göre LiCoO₂ örneklerinin Dy katkılmasıyla manyetik alınganlığın arttığı gözlemlenmiştir. LiCo_{1-x}Dy_xO₂ örneklerinin μ_{eff} ve Currie Weiss sıcaklık değerlerine bakıldığında μ_{eff} değeri Dy katkılması arttıkça artmaktadır. μ_{eff} değerinin artmasının nedeni Dy elementinin son yörüngesindeki f-elektronlarından kaynaklanmaktadır. Dy katkılmasıyla Currie Weiss sıcaklığının azaldığı gözlemlenmiştir. Currie Weiss sıcaklığının azalmasının ferromagnetizma özelliğini azalttığı söylenebilir.

Örneklerin yapısal ve manyetik özellikleri incelendikten sonra Dy katkılı örnekler Cr2032 pil hücrelerinde katot malzemesi olarak kullanılmıştır ve elektrokimyasal ve pil performans testleri yapılmıştır. Döngüsel voltmetri (CV) sonuçlarına göre LiCoO₂ literatür ile uyumlu bir katodik iki anodik pik oluşturmuştur. $x=0.05$ 'e kadar olan Dy katkılmasıyla CV değerlerinin uyumlu olduğu ve $x=0,05$ 'den sonra bir anodik ve bir katodik pik gözlemlenmiş, ayrıca akım değerleri azalmıştır. $x=0,5$ 'e kadar olan Dy katkılı anotlarda tersinirliğin olması bu örneklerin şarj edilebilir olduğunu göstermektedir. $x=0,05$ 'den sonra akım değerlerinin azalması Li iyon hareketinin de azaldığını göstermektedir. $x=1$ 'de ise herhangi bir tersinirlik gözlemlenmemiştir. Dolayısıyla $x=1$ örneğinin şarj edilebilir olmadığı söylenebilir.

4,3- 2,8 V aralığında LiCo_{1-x}Dy_xO₂ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.1, 0.5, 1$) örneklerinin 100 döngülük şarj-deşarj eğrileri incelendiğinde katkısız LiCoO₂'nin literatür ile uyumlu olduğu ve $x=0,05$ 'e kadar olan Dy katkılı LiCoO₂ örneklerinin 100 döngüde kapasitesilerinin LiCoO₂'ye benzer olduğu görülmektedir. Pil performans analizlerine göre en yüksek kapasite ile döngü kaybının en az olduğu yapı $x=0.04$ katkılı örneklere ait olduğu bulunmuştur. Çünkü $x=0,04$ 'ün kapasitesinde herhangi bir azalma olmadığı yani ilk döngüden itibaren sabit kaldığı görülmektedir. $x=0.1$ ve $x=0.5$ örneklerinin kapasitelerinde ciddi bir düşüş görülmektedir.

LiCo_{1-x}Dy_xO₂ örneklerinin 100 döngüden sonra kapasite değerlerine bakıldığında $x=0,05$ 'e kadar Dy katkılanmış örneklerin kapasitesinde çok az bir azalma olurken, yüksek katkılama ile kapasite değerlerinde ciddi azalmalar bulunmuştur. Özellikle saf LiCoO₂'ye kıyasla yüksek kapasitesi ile kapasite kararlılığından dolayı LiCo_{0,96}Dy_{0,04}O₂ katodu tercih edilebilir.

Şarj edilebilir pillerde pil ömrünü etkileyen en önemli problem katot malzemesindeki yapısal değişimlerdir. Bu amaçla üretilen pillerin 100 döngü sonunda pil hücreleri açılarak katot malzemeleri çıkarılmış ve XRD, XAS, FTIR ve Raman ölçümleri ile yapısal

değişimleri tekrar incelenmiştir. Analizler sonucunda hem kristal ve bağ yapılarının deformasyona uğradığı hem de Co iyonlarında değerlik azalmasının olduğu açık bir şekilde bulunmuştur. Bunlara ek olarak $x=0.04$ katkılı örneklerde ise hem yapısal deformasyonun hem de Co iyonlarının valans durumundaki değişimin daha az olduğu bulunmuştur. Bu sonuç bize Dy katkılmasının Co iyonlarının değerlik değişiminin bir kritik sayı için durdurduğu sonucunu çıkarır. Burada Dy iyonlarının yarıçapının Co iyonlarına göre büyük olması Li iyonlarının yapı içerisinde yüksek döngülerde bile daha rahat difüzyon olduğu sonucuna götürmektedir.

Sonuç olarak bu tez kapsamında Dy katkılı LiCoO_2 'nin yapısal, manyetik özelliklerinin yanında pil performansları incelenmiştir ve elde edilen sonuçlara göre düşük katkılı LiCoO_2 pillerinin özellikle de $\text{LiCo}_{0.96}\text{Dy}_{0.04}\text{O}_2$ 'nin pil performansının iyi olması ticari olarak kullanılabilirliğini göstermektedir.

5. KAYNAKLAR

- [1] **Chen, Ma, Y. & Ma, P. & Z. & Cao, J. & Wang, Y. & Sun, G.** (2017). Synthesis and characterization of ϵ -VOPO₄ nanosheets for secondary lithium-ion battery cathode, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 27 377–381
- [2] **Palacm M. R.** (2009). Recent advances in rechargeable battery materials: a chemist's perspective, *Chem. Soc. Rev.*, 38, 2565–2575 | 2565
- [3] **Soltanmohammad S. & Asgari S.** (2010). Characterization of LiCoO₂ Nanopowders Produced by Sol-Gel Processing, *Article in Journal of Nanomaterials* Article ID 104012, 8 pages
- [4] **Abdul Aziz N. A. & Abdullah T. K. & Mohamad A. A.** (2016). Synthesis of LiCoO₂ Prepared by Sol-gel Method, *Procedia Chemistry* 19, 861 – 864
- [5] **Reid G. & Julve J.** (2016) Second Life-Batteries As Flexible Storage For Renewables Energies, *Engelplatz 4 D-07743 Jena*
- [6] **Manthiram A.** (2009). Materials for High-energy Density Batteries, *Energy Environ. Sci.*, 3, 174–189
- [7] **Barré A. & Deguilhem B. & Gérard M. & Grolleau S. & Riu D. & Suard F.** (2013). A review on lithium-ion battery ageing mechanisms and estimations for automotive applications, *Journal of Power Sources* 24,1 680e689681
- [8] **Pinna E. G. & Ruiz M. C. & Ojeda M. W. & Rodriguez M. H.** (2017) Cathodes of spent Li-ion batteries: Dissolution with phosphoric acid and recovery of lithium and cobalt from leach liquors, *Hydrometallurgy* 167, 66–71
- [9] **Yang X. & Mu D. & Shen L. & Zuo Z. & Wu B. & Zhou H.** (2015). Improvement of the cycling performance of LiCoO₂ with assistance of cross-linked PAN for lithium ion batteries, *Journal of Alloys and Compounds* 639 (2015) 458–464
- [10] **Yamaguchi S. & Yoshizawa-Fujita M. & Takeoka Y. & Rikukawa M.** (2016). Effect of a pyrrolidinium zwitterion on charge/discharge cycle properties of Li/LiCoO₂ and graphite/Li cells containing an ionic liquid electrolyte, *Journal of Power Sources* 331 (2016) 308e314309
- [11] **Nitta N. & Wu F. & Lee J. T. & Yushin G.** (2015). Li-ion battery materials: present and future, *Materials Today* Volume 18, Number 5
- [12] **Basu, R. N. & Ghosh P. & Mahanty S.** (2009) Lanthanum-doped LiCoO₂ cathode with high rate capability, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 1654–1661
- [13] **Cha J. J. & Cui Y. & Hong S. S. & Jackson A. & McDowell M. T. & Yang Y.** (2010). New Nanostructured Li₂S/Silicon Rechargeable Battery with High Specific Energy, *Nano Lett.* 2010, 10, 1486–1491
- [14] **Ji Y. & Zhang Y. & Wang C.-Y.** (2013). Li-Ion Cell Operation at Low Temperatures, *Journal of The Electrochemical Society*, 160 (4) A636-A649 (2013)

- [15] **Molenda J.** (2011). Li-ion batteries for electric vehicles, *ANNALES UNIVERSITATIS MARIAE CURIE – SKŁODOWSKA LUBLIN – POLONIA* VOL. LXVI, 1, 2 SECTIO AA 2011
- [16] **Kassatly S.** (2010), The Lithium-Ion Battery Industry For Electric Vehicles, *Master Thesis*, Bachelor of Engineering in Mechanical Engineering American University of Beirut
- [17] 20 Nisan 2018, <https://www.motas.com.tr/images/news/trambuslerozsan-azadi2017-6320-max.jpg>
- [18] 12 Mayıs 2018, <http://www.aljazeera.com.tr/haber/malatyada-trambus-yangini>
- [19] **Cheng J. – L. & Lix.-H & Wang Z.-X. Guo H.- J.** (2017). Mechanism for capacity fading of 18650 cylindrical lithium ion batteries, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 27(2017) 1602–1607
- [20] **Ashwin T. R. & Chung Y. M. & Wang J.** (2016). Capacity fade modelling of lithium-ion battery under cyclic loading conditions, *Journal of Power Sources* 328 (2016) 586e598
- [21] **Abu-Zied B. M. & Asiri A. M.** (2014). Synthesis of Dy₂O₃ nanoparticles via hydroxide precipitation: effect of calcination temperature, *JOURNAL OF RARE EARTHS*, Vol. 32, No. 3, Mar. 2014, P. 259
- [22] **Schalkwijk W. V & Scrosati B.** (2006). Advances in Lithium Ion Batteries, *Journal of Power Sources* 162 (2006) 809–812
- [23] **Julien C. M. & Mauger A. & Zaghbi K. & Groult H.** (2014). Comparative Issues of Cathode Materials for Li-Ion Batteries, *ISSN 2304-6740*, Canada
- [24] **Wu L. & Lee W. H. & Zhang J.** (2014). First principles study on the electrochemical, thermal and mechanical properties of LiCoO₂ for thin film rechargeable battery, *Materials Today: Proceedings* 1 (2014) 82 – 93
- [25] **Ra a D. –İ. & Han K.-S.** (2006). Used lithium ion rechargeable battery recycling using Etoile-Rebatt technology, *Journal of Power Sources* 163 (2006) 284–288
- [26] **Lee H.-W. & Li Y. & Seh Z. W. & Sun J. & Sun Y. & Zheng G. & Cui Y.** (2016). Lithium Sulfide/Metal Nanocomposite as a High-Capacity Cathode Prelithiation Material, *Adv. Energy Mater.* 2016, 6, 1600154
- [27] **Lewandowska R. & Okada M. & Numata T.** (2014). Raman Spectroscopy Applied to the Lithium-ion Battery Analysis, Tokyo 101-0063, Japan
- [28] **Pavoni F. H. & Sita L. E. & Santos C. S. & Scarminio J. & Silva P. R. C. & Silva S. P.** (2018). LiCoO₂ particle size distribution as a function of the state of health of discarded cell phone batteries, *Powder Technology* 326 (2018) 78–83
- [29] **Young K. & Wang C. & Wang L. Y. & Strunz K.** (2013). Electric Vehicle Battery Technologies, *Power Electronics and Power Systems*, 978-1-4614-0134-6_2

- [30] **Pollet B. G. & Staffell I. & Shang J. L.** (2012). Current status of hybrid, battery and fuel cell electric vehicles: From electrochemistry to market prospects, *Electrochimica Acta* 84 (2012) 235–24
- [31] **Scrosati B. & Garche J.** (2010). Lithium batteries: Status, prospects and future, *Journal of Power Sources* 195 (2010) 2419–2430
- [32] **Taguchi N. & Akita T. & Tatsumi K & Sakaebe H.** (2016). Characterization of MgO-coated-LiCoO₂ particles by analytical transmission electron microscopy, *Journal of Power Sources* 328 (2016) 161e166
- [33] **Whittingham M. S.** (2004), Lithium Batteries and Cathode Materials, *Chem. Rev.* 2004, 104, 4271–4301
- [34] **Doh C. –H. & Veluchamy A.** (2010). Thermo-chemical process associated with lithium cobalt oxide cathode in lithium ion batteries, *Central Electrochemical Research Institute, India*
- [35] **Kam K. C. & Doeff M. M.** (2012). Electrode Materials for Lithium Ion Batteries, *Acc. Chem. Res.* 2018, 51, 89–96
- [36] **Zhou X. & Chen M. & Bai H. & Su C. & Feng L. & Guo J.** (2014). Preparation and electrochemical properties of spinel LiMn₂O₄ prepared by solid-state combustion synthesis, *Vacuum* 99 (2014) 49e55
- [37] **Bensalah N. & Dawood H.** (2016). Review on Synthesis, Characterizations, and Electrochemical Properties of Cathode Materials for Lithium Ion Batteries, *J Material Sci Eng* 2016, 5:4
- [38] 23 Haziran 2018, <https://image1.slideserve.com/1974596/malzeme-proses-laboratuvar-n.jpg>
- [39] **Zhang, J. –L. & Hong, G.-Y.** (2017), Nonstoichiometric Compounds, China, (2017) Pages 329-354
- [40] 2 Temmuz 2018, <https://www.hielscher.com/tr/sonochemical-effects-on-sol-gel-processes.htm>
- [41] **Needham S.A. & Wang G. X. & Liu H. K. & Drozd V. A. & Liu R. S.** (2017). Synthesis and electrochemical performance of doped LiCoO₂ materials, *Journal of Power Sources* 174 (2007) 828–831
- [42] **Oh S. & Lee J. K. & Byuna D. & Chob B. W. & Chob W.-L. &** (20004). Effect of Al₂O₃ coating on electrochemical performance of LiCoO₂ as cathode materials for secondary lithium batteries, *Journal of Power Sources* 132 (2004) 249–255
- [43] **Hussain O. M. & Rao M. C.** (2010). Synthesis and electrochemical properties of Ti doped LiCoO₂ thin film cathodes, *Journal of Alloys and Compounds* 491 (2010) 503–506
- [44] **Menga Y. S. & Dompablo M. E. A.** (2009). *First principles computational materials design for energy storage materials in lithium ion batteries* Energy Environ. Sci., 2009, 2, 589–609 | 589

- [45] Reddya M. V. & Jiea T. W. & Jaftad C. J. & Ozoemenad K. I. & Mathed M. K. & Balak-rishnah G. & Idrisg M. S. & Nairf A. S & Pengg S. S. & Ezemai F. I. & Chowdaria B. V. R. (2014). Studies on Bare and Mg-doped Li-CoO₂ as a cathode material for Lithium ion Batteries, *E lectrochimica Acta* 128 (2014) 192–197
- [46] Huang B. & Jang Y-I. & Chiang Y-M. & Sadoway D. R. (1998). Electrochemical evaluation of LiCoO₂ synthesized by decomposition and intercalation of hydroxides for lithium-ion battery applications, *JOURNAL OF APPLIED ELECTROC-HEMISTRY* 28 (1998) 1365±1369
- [47] Wang H. & Deng Z. & Chen M. (2009). Effects of SrO/Li₂O/La₂O₃/Ta₂O₅/TiO₂-coating on electrochemical performance of LiCoO₂, *JOURNAL OF RARE EARTHS*, Vol. 27, No. 2, Apr. 2009, p. 234
- [48] Carvalho D. V. & Loeffler N. & Kim G-T. & Passerini S. (2015). High Temperature Stable Separator for Lithium Batteries Based on SiO₂ and Hydroxypropyl Guar Gum, *Membranes* 2015, 5, 632-645; doi:10.3390
- [49] Aboulaich A. & Ouzaouit K. & Faqir H. & Kaddami A. & Benzakour I. & Akalay I. (2016), Improving thermal and electrochemical performances of LiCoO₂ cathode at high cut-off charge potentials by MF₃ (M=Ce, Al) coating, *Materials Research Bulletin* 73 (2016) 362–368
- [50] Lutey A. H. A. & Fortunato A. & Carmignato S. & Fiorini M. (2017). High speed pulsed laser cutting of LiCoO₂ Li-ion battery electrodes, *Optics and Laser Technology* 94 (2017) 90–96
- [51] Potapenko A. V. & Chernukhin S. I. & Kirillov S. A. (2015). A new method of pretreatment of lithium manganese spinels and high-rate electrochemical performance of Li[Li_{0,033}Mn_{1,967}]O₄, *Mater Renew Sustain Energy* (2015) 4:40
- [52] Liu, Q. & Wang, S. & Tan, H. & Yang, Z. & Zeng, J. (2013). Preparation and Doping Mode of Doped LiMn₂O₄ for Li-Ion Batteries, *Energies* 2013, 6, 1718-1730; doi:10.3390/en6031718
- [53] Ben, L. & Chen, B. & Chen, Y. & Gong, Y. & Gu, L. & Huang, X. & Yang, X. & Yu, H. (2017). Unusual Spinel-to-Layered Transformation in LiMn₂O₄ Cathode Explained by Electrochemical and Thermal Stability Investigation, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2017, 9, 35463–35475
- [54] Eriksson, T. (2001) LiMn₂O₄ as a Li-Ion Battery Cathode, (Doctoral Thesis) ACTA UNIVERSITATIS UPSALIENSIS, UPPSALA
- [55] Zhang, T. & Li, D. & Tao, Z. & Chenn, J. (2013). Understanding electrode materials of rechargeable lithium batteries via DFT calculations, *Materials International* 2013;23(3):256–272
- [56] Dressel, C. B. & Jha, H. & Eberle, A.-M. & Gasteiger H. A. & Fassler, T. F. (2016). Electrochemical performance of lithium-sulfur batteries based on a sulfur cathode obtained by H₂S gas treatment of a lithium salt, *Journal of Power Sources* 307 (2016) 844e848

- [57] **Takeuchi, T. & Kageyama, H. & Ogawa, M. & Mitsuhara, K. & Nakanishi, K. & Ohta, T. & Sakuda, A. & Kobayashi, H. & Sakaebe, H. Ogumi, Z.** (2016). Preparation of Li_2S - FePS_3 composite positive electrode materials and their electrochemical properties, *Solid State Ionics* 288 (2016) 199–203
- [58] **Wu, H.-L. & Shin, M. & Liu, Y.-M. & See K. A. & Gewirth, A. A.** (2017) Thiol-based electrolyte additives for high-performance lithium-sulfur batteries, *Nano Energy* 32 (2017) 50–58
- [59] 11 Temmuz 2018, <https://www.researchgate.net/publication/295397544/figure/fig3/AS:331570272587778@1456063921075/left-Crystal-structure-of-Li2S-a-5716-A-Fm-3m-anti-CaF2-structure-type-in.png>
- [60] **Walus, S. & Barchasza, C. & Bouchet, R. & Martina, J.-F. & Leprêtre, J.-C. & Alloin, F.** (2015). Non-woven carbon paper as current collector for Li-ion/ Li_2S system: Understanding of the first charge mechanism, *Electrochimica Acta* 180 (2015) 178–186
- [61] **Tao, H. & Feng, Z. & Liu, H. & Kan, X. & Chen, P.** (2011). Reality and Future of Rechargeable Lithium Batteries, *The Open Materials Science Journal*, 2011, 5, (Suppl 1: M2) 204-214
- [62] **Ong, S. P. & Wang, L. & Kang, B. & Ceder, G.** (2008). Li-Fe-P-O₂ Phase Diagram from First Principles Calculations, *Chem. Mater.* 2008, 20, 1798–1807
- [63] **Wang Li Zhao, X. & Li, Y. & Zhi, X. & Wang, Y. & Zhao, N. & Liang, G.** (2016). Effect of Ce^{3+} doping on the properties of LiFePO_4 cathode material, *JOURNAL OF RARE EARTHS*, Vol. 34, No. 2, Feb. 2016, P. 174
- [64] **Phani Dathar, G. K. & Sheppard, D. & Stevenson, K. J. & Henkelman, G.** (2011) Calculations of Li-Ion Diffusion in Olivine Phosphates, *Chem. Mater.* 2011, 23, 4032–4037
- [65] **Whittingham, M. S.** (2004), *Lithium Batteries and Cathode Materials*, 4271 Chem. Rev. 2004, 104,4271–4301
- [66] **Morganz, D. & Van der Ven, A. & Cede, G.** (2004). Li Conductivity in Li_xMPO_4 M = Mn, Fe, Co, Ni... Olivine Materials, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 7 ~2! A30-A32 ~2004!
- [67] **Julien, C. M. & Mauger, A. & Zaghbi, K. & Groult, H.** (2014). Comparative Issues of Cathode Materials for Li-Ion Batteries, *Inorganics* 2014, 2, 132-154;
- [68] **Ji, W. & Cai, L. & Men, Q. & Sun, G. & Zhang, X.** (2016). Build and test research of a coaxial hybrid-power gas engine heatpump system based on LiFePO_4 battery, *Procedia Engineering* 146 (2016) 431 – 440
- [69] 16 Temmuz 2018, <http://www.aspilsan.com/medya/images/image017.png>
- [70] **Kobayashi, Y. & Tabuchi, M. & Miyashiro, H. & Kuriyama, N.** (2017). A new design of highly reversible LiNiO_2 : Defect formation in transition metal site, *Journal of Power Sources* 364 (2017) 156e162

- [71] **Oudenhoven, J. F. M. & Baggetto, L. & Notten, P. H. L.** (2011). All-Solid-State Lithium-Ion Microbatteries: A Review of Various Three-Dimensional Concepts, *Adv. Energy Mater.* 2011, 1, 10–33
- [72] 18 Temmuz 2018, <https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S0038109810006952-gr1.jpg>
- [73] **G. Hua, W. Liua, Z. Penga, Ke Dua, Y. Cao,** (2012). Synthesis and electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ prepared from the precursor $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{OOH}$, *Journal of Power Sources* 198 (2012) 258–263
- [74] **Kong, F. & Longo, R. C. & Liang, C. & Yeon, D.-H. & Cho, K. & Park, J.-H. & Doo, S.-G. & Zheng, Y.** (2017). CT-MEAM interatomic potential of the Li-Ni-O ternary system for Li-ion battery cathode materials, *Computational Materials Science* 127 (2017) 128–135
- [75] **Baraia, A. & Ashwina, T. R. & Iraklisa, C. & McGordona, A. & Jennings, P.** (2017). Scale-up of lithium-ion battery model parameters from cell level to module level – identification of current issues, *Energy Procedia* 138 (2017) 223–228
- [76] **Meng, H. & Zhou, P. & Zhang, Z. & Tao, Z. & Chen, J.** (2017) Preparation and characterization of $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ with high cycling stability by using AlO_2^- as Al source, *Ceramics International* 43 (2017) 3885–3892
- [77] **Bobrikov, I. A. & Samoylova, N. Y. & Ivanshina, O. Y. & Vasin, R. N. & Sumnikov, S. V. & Kornieieva, K. A. & Balagurov, A. M.** (2018). Abnormal phase-separated state of $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ in the first charge: Effect of electrode compaction, *Electrochimica Acta* 265 (2018) 726e735
- [78] **Kim, H.-B. & Park, B. -C. & Myung, S. -T. & Amine, K. & Prakash, J. & Sun, Y. K.** (2008). Electrochemical and thermal characterization of AlF₃-coated $\text{Li}[\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}]\text{O}_2$ cathode in lithium-ion cells, *Journal of Power Sources* 179 (2008) 347–350
- [79] 25 Temmuz 2018, <http://teslaturk.com/wp-content/uploads/2015/01/tesla-model-s-supercharger-2013-12-27-03-720x340.jpg>
- [80] **Pan, C. -C. & Zhu, Y. -R. & Yang, Y. -C. & Hou, H. -S. & Jing, M. -J. & Song, W. -X. & Yang, X. -M. & Ji, X.- B.** (2016). Influences of transition metal on structural and electrochemical properties of $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$ ($0.6 \leq x \leq 0.8$) cathode materials for lithium-ion batteries, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 26(2016) 1396–1402
- [81] **Park, M. S.** (2014) First-principles study of native point defects in $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ and Li_2MnO_3 , *Cite this: Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, 16, 16798
- [82] **Chen, Y. & Zhang, Y. & Chen, B. & Wang, Z. & Lu, C.** (2014). An approach to application for $\text{LiNi}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_2$ cathode material at high cutoff voltage by TiO_2 coating, *Journal of Power Sources* 256 (2014) 20e27

- [83] **Wang, J. & Yao, X. & Zhou, X. & Liu, Z.** (2011). Synthesis and electrochemical properties of layered lithium transition metal oxides, *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 2544-2549
- [84] **Jiang, N. & Li, B. & Ning, F. & Xia, D.** (2018). All boron-based 2D material as anode material in Li-ion batteries, *Journal of Energy Chemistry* 000 (2018) 1–4
- [85] **Chen, J.** (2013) Recent Progress in Advanced Materials for Lithium Ion Batteries, *Materials* 2013, 6, 156-183;
- [86] **Yao, X. & Huang, B. & Yin, J. & Peng, G. & Huang, Z. & Gao, C. & Liu, D. & Xu, X.** (2016). All-solid-state lithium batteries with inorganic solid electrolytes: Review of fundamental science, *Chin. Phys.B* Vol.25,No.1 (2016) 018802
- [87] **Liu, C. & Neale, Z. G. & Cao, G.** (2016). Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries, *Materials Today* Volume 19,Number 2 March 2016
- [88] **Lundgren, C. A. & Xu, K. & Jow, T. R. & Allen, J. & Zhang, S. S.** , *Lithium-Ion Batteries and Material*, Publisher: Springer Berlin Heidelberg
- [89] **Tang, M. & Carter, W. C. & Chiang, Y. –M.** (2010). Electrochemically Driven Phase Transitions in Insertion Electrodes for Lithium-Ion Batteries: Examples in Lithium Metal Phosphate Olivines, *Annu. Rev. Mater. Res.* 2010. 40:501–29
- [90] **Su, L. & Jing, Y. & Zhou, Z.** (2011). Li ion battery materials with core–shell nanostructures, *Cite this: Nanoscale*, 2011, 3, 3967
- [91] **Melot, B. C. & Tarascon, J. M.** (2013). Design and Preparation of Materials for Advanced Electrochemical Storage, *ACCOUNTS OF CHEMICAL RESEARCH* 1226–1238 ' 2013 ' Vol. 46, No. 5
- [92] **Zhang, L. & Li, N. & Wu, B. & Xu, H. & Wang, L. & Yang, X.-Q. & Wu, F.** (2015). Sphere-Shaped Hierarchical Cathode with Enhanced Growth of Nanocrystal Planes for High-Rate and Cycling-Stable Li-Ion Batteries, *Nano Lett.* 2015, 15, 656–661
- [93] **Bruce, P. G. & Scrosati, B. & Tarascon, J.- M.** (2008). *Nanomaterials for Rechargeable Lithium Batteries*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 2930 – 2946
- [94] **Winter, M. & Brodd, R. J.** (2004). What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?, *Chem. Rev.*2004, 104, 4245–4269
- [95] **Alias, N. & Mohamad, A. A.** (2015). Advances of aqueous rechargeable lithium-ion battery: A review, *Journal of Power Sources* 274 (2015) 237e251
- [96] **Chan, C. C.** (2012) The Rise & Fall Of Electric Vehicles in 1828–1930: Lessons Learned, 0018-9219/\$31.00 2012 *IEEE*

- [97] **Martínez-Laoa, J. & Manzano-Agugliaro, F. & Montoyaa, F. G. & Montoyac, M. G.** (2017) Electric vehicles in Spain: An overview of charging systems, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 77 (2017) 970–983
- [98] **Guarnieri, M.** (2012). *Looking Back to Electric Cars, via 8 Febbraio, 2* – 35122 Padova
- [99] **Eberle U. & Helmolt, R.-V.** (2010), Sustainable transportation based on electric vehicle concepts: a brief overview, *Energy Environ. Sci.*, 2010, 3, 689–699 | 689
- [100] **Johnen, T. & Helmolt, R.- V. & Eberle, U.** (2009) *Brennstoffzellenfahrzeuge und elektrische Antriebssysteme bei General Motors und Opel*, Technischer Kongress 2009
- [101] **Muralidhar Sharma, K. V. & Kulkarni, M. R. & Veerendra, G.P. & Karthik N.** (2016). Trends and Challenges in Electric Vehicles, *IJIRSET*.2016.0505281, Vol. 5, Issue 5, May 2016
- [102] **Khaligh, A. & Li, Z.** (2010). Battery, Ultracapacitor, Fuel Cell, and Hybrid Energy Storage Systems for Electric, Hybrid Electric, Fuel Cell, and Plug-In Hybrid Electric Vehicles: State of the Art, *IEEE TRANSACTIONS ON VEHICULAR TECHNOLOGY*, VOL. 59, NO. 6, JULY 2010
- [103] **Bowkett, M. & Thanapalan, K. & Stockley, T. & Hathway, M. & Williams, J.** (2013). Design and Implementation of an Optimal Battery Management System for Hybrid Electric Vehicles, Pontypridd CF37 1DL, United Kingdom
- [104] 22 Haziran 2018, BU-1003: Electric Vehicle (EV) (2016), http://batteryuniversity.com/learn/article/electric_vehicle_ev
- [105] **Andwaria, A. M. & Pesiridisa, A. & Rajooc, S. & MartinezBotasd, R. & Esfahanian V.** (2017). A review of Battery Electric Vehicle technology and readiness levels, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 78 (2017) 414–430
- [106] **Nian, V. & Hari, M. P. & Yuan, J.** (2017). The prospects of electric vehicles in cities without policy support, *Energy Procedia* 143 (2017) 33–38
- [107] **Farid, G. & Murtaza, G. & Umair, M. & Arif, H. S. & Ali, H. S. & Muhammad, N. & Ahmad, M.** (2018). Effect of La-doping on the structural, morphological and electrochemical properties of LiCoO₂ nanoparticles using Sol-Gel technique, *Mater. Res. Express* 5 (2018) 055044
- [108] **Valanarasu, S. & Chandramohan, R. & Somasundaram, R. M. & Srikumar, S. R.** (2011). Structural and electrochemical properties of Eu-doped LiCoO₂, *J Mater Sci: Mater Electron* (2011) 22:151–157
- [109] **Costa, C. M. & Gören, A. & Ferdoy, S. & Lanceros-Mendez, S. & Ram, P. & Sharma, R. K. & Silva, M. M. & Singhal R. & Sharma R. K.** (2016). Improved performance of rare earth doped LiMn₂O₄ cathodes for lithium-ion battery applications, *New J. Chem.*, 2016, 40, 6244–6252

- [110] **Zhong S. & Wang Y. & Liu J. & Wan K. & Lü F.** (2011) Synthesis and electrochemical properties of Ce-doped $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ cathode material for Li-ion batteries, *JOURNAL OF RARE EARTHS*, Vol. 29, No. 9, Sep. 2011, P. 891
- [111] **Göktepe, H. & Patat, Ş. & Ülgen, A. & Şahan, H.** (2011). Synthesis and Electrochemical Properties of Carbon-Mixed $\text{LiEr}_{0.02}\text{Fe}_{0.98}\text{PO}_4$ Cathode Material for Lithium-ion Batteries, *J. Mater. Sci. Technol.*, 2011, 27(9), 861-864.
- [112] **Qian, X. & Cheng, X. & Wang, Z. & Huang, X. & Guo, R. & Mao, D. & Chang, C. & Song, W.** (2009). The preparation of LiCoO_2 nanoplates via a hydrothermal process and the investigation of their electrochemical behavior at high rates, *To cite this article: Xi Qian et al 2009 Nanotechnology 20 115608*
- [113] **Balasooriya, N. W. B. & Bandaranayake, P. W. S. K.** (2007) Electrochemical Properties of $\text{LiCo}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_2$ and its Performances in Rechargeable Lithium Batteries, *Sri Lankan Journal of Physics*, Vol. 8 (2007) 47-58
- [114] **Kang, S. G. & Kang, S. Y. & Ryu, K. S. & Chang, S. H.** (1999). Electrochemical and structural properties of HT- LiCoO_2 and LT- LiCoO_2 prepared by the citrate sol-gel method, *Solid State Ionics* 120 (1999) 155–161
- [115] **Soltanmohammadand S. & Asgari, S.** (2010). Characterization of LiCoO_2 Nanopowders Produced by Sol-Gel Processing, *Journal of Nanomaterials Volume* 2010, Article ID 104012,
- [116] **Rao, M. C. & Hussain, O. M.** (2009). Growth and characterization of tetravalent doped LiCoO_2 thin film cathodes, *India Journal of Engineering & Materials Sciences Vol.* 16. October 2009, pp.335-340
- [117] **Chandrasekhar, M. & Nagabhushana, H. & Sudheerkumar K. H. & Dhananjaya, N. & Sharma, S. C. & Kavyashree, D. & Shivakumara, C. & Nagabhushana, B. M.** (2014). Comparison of structural and luminescence properties of Dy_2O_3 nanopowders synthesized by co-precipitation and green combustion routes, *Materials Research Bulletin* 55 (2014) 237–245
- [118] **Kumar, D. & Rao, S. M. & Singh, S. P.** (2017). Structural, optical and thermoluminescence study of Dy^{3+} ion doped sodium strontium borate glass, *Journal of Non-Crystalline Solids* 464(2017) 51-55
- [119] **Shaaban, K. H. S. & Saddeek, Y. B. & Aly, K.** (2018). Physical properties of pseudo quaternary $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{SiO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{Dy}_2\text{O}_3$ glasses, *Ceramics International* 44 (2018) 3862-3867
- [120] **Gross, T. & Hess, C.** (2014). Raman diagnostics of LiCoO_2 electrodes for lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources* 256 (2014) 220e225
- [121] **Sharma, N. D. & Singh, J. & Vijay, A. & Samanta, K. & Dogra, S. & Bandyopadhyay, A. K.** (2016). Pressure-Induced Structural Transition

Trends in Nanocrystalline Rare-Earth Sesquioxides: A Raman Investigation, *J. Phys. Chem. C* 2016, 120, 11679–11689

- [122] **Yano, J. & Yachandra, V. K.** (2009). X-ray absorption spectroscopy, *Photosynth Res.* 2009 Dec; 102(2-3): 241–254
- [123] **Okumura, T. & Yamaguchi, Y. & Shikano M. & Kobayashi, H.** (2012). Correlation of lithium ion distribution and X-ray absorption near-edge structure in O3- and O2-lithium cobalt oxides from first-principle calculation, *Materials Chemistry Cite this: J. Mater. Chem.*, 2012, 22, 17340
- [124] **Ohzono, H. & Kouno, M. & Miyake, H. & Ohyama, H.** (2001). Chemical Analysis for Fe in LiCoO₂ by XAFS Analysis, *ANALYTICAL SCIENCES* 2001, VOL.17 SUPPLEMENT
- [125] **Nakai, I. & Takahashi, K. & Shiraishi, Y. & Nakagome, T.** (1997). XAFS Characterization of Li Deintercalation in Rechargeable Lithium Battery Materials, LiCoO₂-LiNiO₂, *J. PHYS IV FMNCE 7* (1 997) Colloque C2, Supplément au Journal de Physique I11 d'avril 1997
- [126] **Chen, C.-H. & Hwang B. -J. & Chen, C.-Y. & Hu, S. -K. & Chen, J.-M. & Sheu H.-S. & Lee, J. -F.** (2007). Soft X-ray absorption spectroscopy studies on the chemically delithiated commercial LiCoO₂ cathode material, *Journal of Power Sources* 174 (2007) 938–943
- [127] **Pavoni, F. H. & Sita, L. E. & Santos, C. S. & Silva, S. P. & Silva, P. R. C. & Scarminio, J.** (2018). LiCoO₂ particle size distribution as a function of the state of health of discarded cell phone batteries, *Powder Technology* 326 (2018) 78–83
- [128] **Zhu, X. & Shang, K. & Jiang, X. & Ai, X. & Yang, H. & Cao, Y.** (2014). Enhanced electrochemical performance of Mg-doped LiCoO₂ synthesized by a polymer-pyrolysis method, *Ceramics International* 40 (2014) 11245–11249
- [129] **Sugiyama, J. & Ikedo, Y. & Nozaki, H. & Mukai, K. & Andreica, D. & Amato, A. & Menetrier, M. & Carlier, D. & Delmas, C.** (2009). Annihilation of antiferromagnetic order in LiCoO₂ by excess Li, *Physica B* 404 (2009) 769–772
- [130] **Zhang, X. & Julien, C. M. & Mauger, A. & Gendron, F.** (2011). *Magnetic analysis of lamellar oxides for Li-ions batteries*, *Solid State Ionics* 188 (2011) 148–155
- [131] **Galakhov V. R. & Karelina, V. V. & Kellerman D. G. & Gorshkov, V. S. & Ovechkina N. A. & Neumann, M.** (2002). Electronic structure, x-ray spectra, and magnetic properties of the LiCoO_{2-δ} and Na_xCoO₂ nonstoichiometric oxides, *Physics of the Solid State* February 2002, Volume 44, [Issue 2](#), pp 266–273
- [132] **Galakhov, V. R. & Gizhevskii, B. A. & Semenova, A. S. & Kellerman, D. G. & Leont'ev, L. I. & Raekers, M. & Neumann, M.** (2003). Electronic

structure and magnetic properties of defective and nanostructured LiCoO_2 , *Russian Foundation for Basic Research Grants Nos 07-02-00540 and 06-03-72003*

- [133] Galakhov, V. R. & Karelina, V. V. & Kellerman, D. G. & Gorshkov, V. S. & Ovechkina, N. A. & Neumann, M. (2002). Electronic Structure, X-ray Spectra, and Magnetic Properties of the LiCoO_2 – d and Na_xCoO_2 Nonstoichiometric Oxides, *Physics of the Solid State*, Vol. 44, No. 2, 2002, pp. 266–273
- [134] Zobel, C. & Kriener, M. & Bruns, D. & Baier, J. & Gruninger, M. & Lorenz, T. (2002). Evidence for a Low-Spin to Intermediate-Spin State Transition in LaCoO_3 , *PhysRevB*.66.020402
- [135] Lueken, H. (2008). Course of lectures on magnetism of lanthanide ions under varying ligand and magnetic fields, *RWTH Aachen University*, February, 18-21, 2008
- [136] Demirel, S. & Oz, E. & Altin, S. & Bayri, A. & Altin, E. & Avci, S. (2016). Enhancement of battery performance of LiMn_2O_4 : correlations between electrochemical and magnetic properties, *View Journal Cite this: RSC Adv.*, 2016,6, 43823
- [137] 24 Augustos 2018, <https://www.google.com.tr/url?sa=i&rct=j&q=&esrc=s&source=images&cd=&cad=rja&act=8&ved=2ahUKEwj6o-mV0PvdAhURmrQKHSETDGcQjRx6BAgBEAU&url=https%3A%2F%2Fether.chem.iitb.ac.in%2F~rajaraman%2Fbasics.html&psig=AOvVaw3VyQJNAkbv554b9GLFDMqg&ust=1539251290406450>
- [138] Danset, D. & Alikhani, M. E. & Manceron, L. (2005). Reactivity of Atomic Cobalt with Molecular Oxygen: A Combined IR Matrix Isolation and Theoretical Study of the Formation and Structure of CoO , *J. Phys. Chem. A*, 2005, 109, 1, 97
- [139] Kumar, D. & Rao, S. M. & Singh, S. P. (2017). Structural, optical and thermoluminescence study of Dy^{3+} ion doped sodium strontium borate glass, *Journal of Non-Crystalline Solids* 464(2017) 51-55
- [140] Vivekanandhan, S. & Venkateswarlu, M. & Satyanarayana, N. (2008). Ammonium carboxylates assisted combustion process for the synthesis of nanocrystalline LiCoO_2 powders, *Materials Chemistry and Physics* 109 (2008) 241–248
- [141] Uskaikar, H. P. (2019). Preparation and characterization of LiCoO_2 by hydrazine-based precursor method, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (2019) 135:2963–2973
- [142] Badapanda, T. & Senthil, V. & Panigrahi, S. & Anwar, S. (2013). Diffuse phase transition behavior of dysprosium doped barium titanate ceramic, *J Electroceram* (2013) 31:55–60

- [143] **Sharma, N. D. & Singh, J. & Vijay, A. & Samanta, K. & Dogra, S. & Bandyopadhyay, A. K.** (2016). Pressure-Induced Structural Transition Trends in Nanocrystalline Rare-Earth Sesquioxides: A Raman Investigation, *J. Phys. Chem. C* 2016, 120, 11679–11689
- [144] **Song, S.-W. & Han, K.-S. & Fujita, H. & Yoshimura, M.** (2001). In situ visible Raman spectroscopic study of phase change in LiCoO₂ film by laser irradiation, *Chemical Physics Letters* 344 (2001) 299-304
- [145] **Wang, Z. & Dong, H. & Huang, X. & Mo, Y. & Chen, L.** (2004). Impacts of Electrolyte Solvent Soakage on Structure and Electrochemical Performance of LiCoO₂ for Lithium-Ion Batteries, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 7 ~10! A353-A357 ~2004!
- [146] **Hara, K. & Yano, T. & Suzuki, K. & Hirayama, M. & Hayashi, T. & Kannor. & Hara, M.** (2017). Raman Imaging Analysis of Local Crystal Structures in LiCoO₂ Thin Films Calcined at Different Temperatures, *ANALYTICAL SCIENCES* JULY 2017, VOL. 33
- [147] **Hess, C. & Gross, T.** (2014). Raman diagnostics of LiCoO₂ electrodes for lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources* 256 (2014) 220e225
- [148] **Subramanian, V. & Chen, C. L. & Chou H. S. & Fey, G. T. K.** (2001). Microwave-assisted solid-state synthesis of LiCoO₂ and its electrochemical properties as a cathode material for lithium batteries, *J. Mater. Chem.*, 2001, 11, 3348–3353
- [149] **Oundenhoven, J. F. M. & van Dongen, T. & Nissen, R. A. H. & de Croon, M. H. J. M. & Notten, P. H. L.** (2009). Low-Pressure Chemical Vapor Deposition of LiCoO₂ Thin Films: A Systematic Investigation of the Deposition Parameters, *Journal of The Electrochemical Society*, 156(5) D169-174 (2009)
- [150] **Huang, B. & Jang, Y.-I. & Chiang, Y.-M. & Sadoway, D. R.** (1998). Electrochemical evaluation of LiCoO₂ synthesized by decomposition and intercalation of hydroxides for lithium-ion battery applications, *JOURNAL OF APPLIED ELECTROCHEMISTRY* 28 (1998) 1365±1369
- [151] **Nazri, G.-A. & Pistoia, G.** (2009). Lithium Batteries: Science and Technology, Copyrighted Material
- [152] **Zhao R. & Li, J. & He, X. & Liu, H.** (2009). Preparation of LiCoO₂ cathode materials from spent lithium-ion batteries, *Ionics* (2009) 15:111–113 DOI 10.1007/s11581-008-0238-8

6. ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Sebahat ALTUNDAĞ
Doğum Tarihi ve Yeri : 1990 - Battalgazi
E-posta : sebahat4416@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2013, İnönü Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü
- **Yüksek Lisans** : 2020, İnönü Üniversitesi, Fizik Anabilim Dalı

TEZİNDEN TÜRETİLEN ÇALIŞMALAR

Altin, S. & Altundag, S. & Altin, E. & Bayri A. (2019). Improving of the battery performance of Dy-substituted LiCoO₂ and investigating the mechanism of the cells, *Journal of Solid State Electrochemistry* 23:2881–2895