

**LİTYUM İYON PİLLER İÇİN LiMO₂
(M: Co, Ni, Mn, V) NANOYAPILARIN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Mehmet YILMAZ

Doktora Tezi
Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı
Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL
Prof. Dr. Yaşar DEMİR
2012
Her hakkı saklıdır

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

LİTYUM İYON PİLLER İÇİN LiMO_2 (M: Co, Ni, Mn, V)
NANOYAPILARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Mehmet YILMAZ

NANOBİLİM VE NANOMÜHENDİSLİK ANABİLİM DALI

ERZURUM
2012

Her hakkı saklıdır



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



TEZ ONAY FORMU

LİTYUM İYON PİLLER İÇİN LiMO_2 (M: Co, Ni, Mn, V) NANOYAPILARIN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU

Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL danışmanlığında, Mehmet YILMAZ tarafından hazırlanan bu çalışma 01/06/2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı'nda Doktora tezi olarak **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Bahattin DÜZGÜN

İmza :

Üye : Prof. Dr. Abdulmecit TÜRÜT

İmza :

Üye : Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL

İmza :

Üye : Prof. Dr. Yaşar DEMİR

İmza :

Üye : Prof. Dr. Ali Ercan EKİNCİ

İmza :

Üye : Prof. Dr. Önder ŞİMŞEK

İmza :

Üye : Yrd. Doç. Dr. Erdal SÖNMEZ

İmza :

Yukarıdaki sonucu onaylıyorum
Enstitü Müdürü
Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU

Bu çalışma Bilimsel Araştırma Projesi kapsamında desteklenmiştir.
Proje No: 2010 / 5

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Doktora Tezi

LİTYUM İYON PİLLER İÇİN LiMO_2 (M: Co, Ni, Mn, V) NANOYAPILARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Mehmet YILMAZ

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL
Ortak Danışman: Prof. Dr. Yaşar DEMİR

Bu çalışmada, lityum iyon pillerde katot aktif maddesi olarak kullanılan LiMO_2 (M: Co, Ni, Mn, V) yapıları sentez ve karakterize edilerek, bu yapılar için optimum oluşma şartları belirlenmiştir.

LiMO_2 yapıları sentezlemek amacıyla katıhal reaksiyon tekniği kullanılmıştır. Bu işlem için LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 ve LiV_3O_8 öncül tozları stokiometrik oranlarda karıştırıldıktan sonra agat havanda yaklaşık 40-60 dk aralığında ezilerek homojen bir karışım elde edilmiştir. Elde edilen bu karışımlar tablet haline getirildikten sonra farklı sıcaklık ve ortamlarda ısıtılma işlemine tabi tutulmuşlardır.

Bu çalışmada ilk olarak LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 ve LiV_3O_8 'e ait öncül tozların termal stabilitesi TGA/DTA analizi ile incelenerek bu tozlara ait bozunma ve oluşma sıcaklıkları tayin edilmiştir.

Isıl işlem uygulanan örneklerin kristal yapıları X-ışını kırınımı ve sahip oldukları yüzey morfolojileri SEM analizi ile değerlendirilmiştir.

Elde edilen veriler doğrultusunda lityum iyon pillerde katot aktif materyali olarak kullanılan LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 ve LiV_3O_8 'e ait nanoyapıların katı hal reaksiyon tekniği ile sentezlenebildiği görülmüş ve partikül büyüklükleri ile kristal yapının sıcaklıkla ve sentezleme işleminin yapıldığı ortama bağlı olarak değiştiği gözlemlenmiştir.

2012, 128 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Katıhal Reaksiyon Tekniği, Lityum-İyon Piller, Nanoyapılar

ABSTRACT

PhD Thesis

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF LiMO_2 (M: Co, Ni, Mn, V) NANOSTRUCTURES FOR LITHIUM ION BATTERIES

Mehmet YILMAZ

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Nanoscience and Nanoengineering

Supervisor: Prof. Dr. Mehmet ERTUGRUL
Co-Supervisor: Prof. Dr. Yaşar DEMİR

In this study, LiMO_2 (M: Co, Ni, Mn, V) structures which have been used as a cathode active material in lithium-ion batteries have been synthesized, characterized and optimum forming conditions has been determined.

Solid state reaction technique has been used to synthesize LiMO_2 (M: Co, Ni, Mn, V) structures. For this process LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 and LiV_3O_8 precursor powders have been mixed stoichiometrically and then homogeny mixtures have been acquired by grinding between 40 to 60 minutes in an agate mortar. Obtained mixtures have been prepared as pellets and then exposed to thermal processing in different temperatures and atmospheres.

In this study, thermal stability of LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 and LiV_3O_8 precursor powders have been examined by TGA/DTA analysis. These examinations used for the determination of decomposition and formation temperatures of precursors.

Crystal structures of thermal processed samples have been analyzed by X-Ray diffraction and their surface morphologies have been evaluated by Scanning Electron Microscopy.

It is observed that LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 and LiV_3O_8 which have been used as cathode active material in Lithium-Ion batteries can be synthesized with solid state technique and their particle size and crystal structure are dependent of temperature and the atmosphere where the synthesis process is ongoing.

2012, 128 Pages

Keywords: Solid-state technique, Lithium-ion battery, Nanostructures

TEŞEKKÜR

Bu araştırmayı yürütürken çalışmalarımada maddi ve manevi her türlü desteği sağlayan, değerli hocam Sayın Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL ve Sayın Prof. Dr. Yaşar DEMİR'e ve tez jürimden Sayın Prof. Dr. Önder ŞİMŞEK'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince manevi desteklerini yanımda hissettiğim Fizik Eğitimi Anabilim Dalı öğretim üyelerinden, Sayın Prof. Dr. Bahattin DÜZGÜN'e, Sayın Prof. Dr. Ümit TURGUT'a, Sayın Doç. Dr. Refik DİLBER'e, Sayın Yrd. Doç. Dr. İbrahim KARAMAN'a, Sayın Yrd. Doç. Dr. Erdal SÖNMEZ'e, Sayın Yrd. Doç. Dr. Mustafa Tolga YURTCAN'a, Sayın Arş. Gör. Serdar AYDIN'a, Sayın Arş. Gör. Güven TURGUT'a, Sayın Arş. Gör. Demet TATAR'a, Sayın Arş. Gör. Rıza SALAR'a, Kimya Eğitimi Anabilim Dalı Öğretim üyelerinden Sayın Prof. Dr. Ahmet GÜRSES'e ve Sayın Doç. Dr. Nurtaç CANPOLAT'a, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Anabilim Dalı Öğretim üyelerinden Sayın Prof. Dr. Hasan EFEOĞLU'na ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Tevhit KARACALI'ya katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim üyesi ve Rektör Yardımcısı Sayın Prof. Dr. Ö. İrfan KÜFREVOĞLU'na, Fizik Bölümü Öğretim üyesi Sayın Prof. Dr. Abdulmecit TÜRÜT'e ve Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fizik Bölümü Öğretim üyelerinden Sayın Prof. Dr. Raşit TURAN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Bu süreç içerisinde, haklarını asla ödeyemeyeceğim Anne ve Babama, Ablama, KÜFREVOĞLU ailesi fertlerine, arkadaş ve dostlarıma bana gösterdikleri anlayıştan dolayı teşekkür ederim. Ayrıca her türlü desteği ile yanımda olan değerli eşim Rabia Meryem YILMAZ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Mehmet YILMAZ

Haziran 2012

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ.....	1
1.2. Pil Nedir?.....	4
1.2.1. Nikel-kadmiyum (NiCd) pilleri.....	5
1.2.2. Nikel-metal hidrür (NiMH) pilleri	6
1.2.3. Kurşun asit (akü) pilleri.....	7
1.2.4. Alkali piller.....	9
1.2.5. Lityum iyon polimer pilleri	10
1.3. Lityum-İyon Bataryalar	11
1.3.1. Şarj edilebilir lityum-iyon batarya	11
1.3.2. Şarj edilebilir Li-iyon bataryaların çalışma prensibi.....	12
1.3.3. Lityum iyon pillerin gelişimi.....	14
1.4. Elektrokimyasal Özellikler	16
1.4.1. Elektrokimyasal termodinamik	16
1.4.2. Batarya voltajı	17
1.5. Elektrot Materyalleri	18
1.5.1. Karbon temelli anot materyalleri.....	18
1.5.2. İleri anot materyalleri	22
1.5.3. Katot materyalleri.....	23
1.5.4. LiMO_2 tabakalı yapısı	24
1.5.5. LiCoO_2 tabakalı yapısı	25
1.5.6. LiNiO_2 tabakalı yapısı	27
1.5.7. LiMnO_2 tabakalı yapısı.....	29
1.5.8. Spinel yapılar.....	30

1.5.9. LiMn_2O_4 spinel yapısı	31
1.5.10. LiVO_2 kristal yapısı.....	33
1.5.11. Olivine yapılar	34
1.6. Elektrolit.....	35
2. KAYNAK ÖZETLERİ	37
3. MATERYAL VE YÖNTEM	64
3.1. LiCoO_2 Hazırlanışı	64
3.2. LiNiO_2 Hazırlanışı.....	64
3.3. LiMn_2O_4 Hazırlanışı	64
3.4. LiV_3O_8 Hazırlanışı	65
3.5. Katıhal Reaksiyon Tekniği	66
3.5.1. I. Fick kanunu	66
3.5.2. II. Fick kanunu	67
3.6. TGA/DTA Analizi.....	68
3.7. X-Işını Kırınımı Analizi	69
3.8. SEM Analizi	70
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	71
4.1. TGA / DTA Sonuçlar	71
4.2. XRD Sonuçları	75
4.2.1. LiCoO_2 'e ait XRD sonuçları	75
4.1.2. LiNiO_2 'e ait XRD sonuçları	78
4.1.3. LiMn_2O_4 'e ait XRD sonuçları	81
4.1.4. LiV_3O_8 'e ait XRD sonuçları.....	84
4.2. SEM Sonuçları	86
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	108
5.2. LiCoO_2 'e Ait Sonuçlar	108
5.3. LiNiO_2 'e Ait Sonuçlar	111
5.4. LiMn_2O_4 'e Ait Sonuçlar	114
5.5. LiV_3O_8 'e Ait Sonuçlar.....	117
KAYNAKLAR	120
ÖZGEÇMİŞ	129

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

C	Karbon
Co	Kobalt
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
EMD	Elektrolitik Mangan Dioksit
F	Faraday Sabiti
FWHM	XRD Piklerine Ait Yarı Yükseklikteki Genişlik (Derece)
HT	Yüksek Sıcaklık
KOH	Potasyum Hidroksit
Li	Lityum
LT	Düşük Sıcaklık
mL	Mililitre
Mn	Mangan
NaOH	Sodyum Hidroksit
Ni	Nikel
NiCd	Nikel Kadmiyum
NiMH	Nikel Metal Hidrür
O	Oksijen
PLD	Darbeli Lazer Katkılama
PVP	Polivinilpirolidon
RF	Radyo Frekansı
SEI	Katı Elektrolit Ara Yüzey
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	Geçirmeli Elektron Mikroskobu
TGA	Termal Gravimetrik Analiz
V	Vanadyum
XRD	X-Işını Kırınımı
ΔG	Gibbs Serbest Enerjisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Katı madde tipleri a) Amorf b) Polikristal c) Kristal yapı.....	2
Şekil 1.2. Birim hücrenin yapısı	3
Şekil 1.3. Birim hücrelerin geometrik gösterimi	4
Şekil 1.4. NiCd pil genel yapısı	5
Şekil 1.5. NiMH pilin genel yapısı	7
Şekil 1.6. Kurşun-asit pil (akü) genel yapısı.....	8
Şekil 1.7. Alkali pil genel yapısı.....	9
Şekil 1.8. Lityum iyon polimer pil genel yapısı.....	10
Şekil 1.9. Şarj edilebilir batarya sistemlerinin volumetrik ve gravimetrik olarak karşılaştırılması.....	12
Şekil 1.10. Lityum-iyon pilin genel yapısı	13
Şekil 1.11. Lityum iyon batarya için şarj-deşarj sürecinin şematik gösterimi.....	14
Şekil 1.12. Karbonun üç tipi	19
Şekil 1.13. Grafit Kristal Yapısı.	21
Şekil 1.14. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 'nin kristal yapısı	22
Şekil 1.15. $\alpha\text{-NaFeO}_2$ kristal yapısı	25
Şekil 1.16. Tabakalı LiCoO_2 kristal yapısı ($R\bar{3}m$ simetri).....	26
Şekil 1.17. LiNiO_2 kristal yapısı	28
Şekil 1.18. Ortorombik LiMnO_2 kristal yapısı.	29
Şekil 1.19. Spinel kristal yapısı	31
Şekil 1.20. LiMn_2O_4 spinel kristal yapısı (Sarı: Mn, Kırmızı: Li, Mavi: O atomu)	32
Şekil 1.21. LiVO_2 kristal yapısı	33
Şekil 1.22. Olivine LiFePO_4 kristal yapısı.....	35
Şekil 3.1. 0,5” lik kalıp takımları.....	65
Şekil 3.2. 1” lik kalıp takımları.....	65
Şekil 3.3. Shimadzu marka pres cihazı	66
Şekil 3.4. Kül fırın	67
Şekil 3.5. Tüp fırın.....	68
Şekil 3.5. Netzsch STA 409 PC marka TGA/DTA cihazı.....	68

Şekil 3.6. Miniflex marka XRD cihazı	69
Şekil 3.7. QUANTA 400F Field Emission marka SEM cihazı	70
Şekil 4.1. LiCoO ₂ öncül tozlarına ait TGA eğrisi	71
Şekil 4.2. LiCoO ₂ öncül tozlarına ait DTA eğrisi	71
Şekil 4.3. LiNiO ₂ öncül tozlarına ait TGA eğrisi	72
Şekil 4.4. LiNiO ₂ öncül tozlarına ait DTA eğrisi	72
Şekil 4.5. LiMn ₂ O ₄ öncül tozlarına ait TGA eğrisi	73
Şekil 4.6. LiMn ₂ O ₄ öncül tozlarına ait DTA eğrisi	73
Şekil 4.7. LiV ₃ O ₈ öncül tozlarına ait TGA eğrisi	74
Şekil 4.8. LiV ₃ O ₈ öncül tozlarına ait DTA eğrisi	74
Şekil 4.9. 13 saat boyunca 950°C oksijen gazı ortamında sentezlenen LiCoO ₂	75
Şekil 4.10. 13 saat boyunca 950°C hava ortamında sentezlenen LiCoO ₂	76
Şekil 4.11. 13 saat boyunca 900°C oksijen gazı ortamında sentezlenen LiCoO ₂	76
Şekil 4.12. 13 saat boyunca 900°C hava ortamında sentezlenen LiCoO ₂	77
Şekil 4.13. 13 saat boyunca 850°C oksijen ortamında sentezlenen LiCoO ₂	77
Şekil 4.14. 13 saat boyunca 800°C oksijen ortamında sentezlenen LiCoO ₂	78
Şekil 4.15. 13 saat boyunca 900°C oksijen ortamında sentezlenen LiNiO ₂	78
Şekil 4.16. 13 saat boyunca 900°C hava ortamında sentezlenen LiNiO ₂	79
Şekil 4.17. 13 saat boyunca 850°C oksijen ortamında sentezlenen LiNiO ₂	79
Şekil 4.18. 13 saat boyunca 850°C hava ortamında sentezlenen LiNiO ₂	80
Şekil 4.19. 13 saat boyunca 800°C oksijen ortamında sentezlenen LiNiO ₂	80
Şekil 4.20. 13 saat boyunca 750°C oksijen ortamında sentezlenen LiNiO ₂	81
Şekil 4.21. 20 saat boyunca 900°C oksijen ortamında sentezlenen LiMn ₂ O ₄	81
Şekil 4.22. 20 saat boyunca 900°C hava ortamında sentezlenen LiMn ₂ O ₄	82
Şekil 4.23. 20 saat boyunca 850°C oksijen ortamında sentezlenen LiMn ₂ O ₄	82
Şekil 4.24. 20 saat boyunca 850°C hava ortamında sentezlenen LiMn ₂ O ₄	83
Şekil 4.25. 20 saat boyunca 750°C oksijen ortamında sentezlenen LiMn ₂ O ₄	83
Şekil 4.26. 20 saat boyunca 650°C oksijen ortamında sentezlenen LiMn ₂ O ₄	84
Şekil 4.27. 13 saat boyunca 600°C hava ortamında sentezlenen LiV ₃ O ₈	84
Şekil 4.28. 13 saat boyunca 550°C hava ortamında sentezlenen LiV ₃ O ₈	85
Şekil 4.29. 13 saat boyunca 500°C hava ortamında sentezlenen LiV ₃ O ₈	85

Şekil 4.30. 13 saat boyunca 450°C hava ortamında sentezlenen LiV_3O_8	86
Şekil 4.31. 13 saat 950°C oksijen gazı ortamında sentezlenen LiCoO_2 'e ait SEM görüntüsü.....	87
Şekil 4.32. 13 saat 950°C hava ortamında sentezlenen LiCoO_2 'e ait SEM görüntüsü....	88
Şekil 4.33. 13 saat 900°C oksijen gazı ortamında sentezlenen LiCoO_2 'e ait SEM görüntüsü.....	89
Şekil 4.34. 13 saat 900°C hava ortamında sentezlenen LiCoO_2 'e ait SEM görüntüsü...	90
Şekil 4.35. 13 saat 850°C oksijen gazı ortamında sentezlenen LiCoO_2 'e ait SEM görüntüsü.....	91
Şekil 4.36. 13 saat 800°C oksijen gazı ortamında sentezlenen LiCoO_2 'e ait SEM görüntüsü.....	92
Şekil 4.37. 13 saat 900°C oksijen gazı ortamında sentezlenen LiNiO_2 'e ait SEM görüntüsü.....	93
Şekil 4.38. 13 saat 900°C hava ortamında sentezlenen LiNiO_2 'e ait SEM görüntüsü ...	94
Şekil 4.39. 13 Saat 850°C Oksijen Gazı Ortamında Sentezlenen LiNiO_2 'e ait SEM görüntüsü.....	95
Şekil 4.40. 13 saat 850°C Hava Ortamında Sentezlenen LiNiO_2 'e ait SEM görüntüsü.....	96
Şekil 4.41. 13 Saat 800°C Oksijen Gazı Ortamında Sentezlenen LiNiO_2 'e ait SEM görüntüsü.....	97
Şekil 4.42. 13 Saat 750°C Oksijen Gazı Ortamında Sentezlenen LiNiO_2 'e Ait SEM görüntüsü.....	98
Şekil 4.43. 20 Saat 900°C Oksijen Gazı Ortamında Sentezlenen LiMn_2O_4 'e Ait SEM görüntüsü.....	99
Şekil 4.44. 20 saat 900°C hava ortamında sentezlenen LiMn_2O_4 'e ait SEM görüntüsü.....	100
Şekil 4.45. 20 saat 850°C oksijen gazı ortamında sentezlenen LiMn_2O_4 'e ait SEM görüntüsü.....	101
Şekil 4.46. 20 saat 750°C oksijen gazı ortamında sentezlenen LiMn_2O_4 'e ait SEM görüntüsü.....	102

Şekil 4.47. 20 saat 650°C oksijen gazı ortamında sentezlenen LiMn_2O_4 'e ait SEM görüntüsü.....	103
Şekil 4.48. 13 saat 600°C hava ortamında sentezlenen LiV_3O_8 'e ait SEM görüntüsü.....	104
Şekil 4.49. 13 saat 550°C hava ortamında sentezlenen LiV_3O_8 'e ait SEM görüntüsü.....	105
Şekil 4.50. 13 saat 500°C hava ortamında sentezlenen LiV_3O_8 'e ait SEM görüntüsü.....	106
Şekil 4.51. 13 saat 450°C hava ortamında sentezlenen LiV_3O_8 'e ait SEM görüntüsü.....	107

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Kristal örgü yapıları ve Bravais hücreleri.....	3
Çizelge 5.1. LiCoO_2 'e ait standart ve hesaplanan “d” değerleri.....	109
Çizelge 5.2. Sentezlenen LiCoO_2 'lere ait hesaplanan latis sabitleri.....	110
Çizelge 5.3. Sentezlenen LiCoO_2 'lere ait hesaplanan “D” ve “ δ ” değerleri.....	111
Çizelge 5.4. LiNiO_2 ' e ait standart ve hesaplanan “d” değerleri	112
Çizelge 5.5. Sentezlenen LiNiO_2 'lere ait hesaplanan latis sabitleri.....	113
Çizelge 5.6. Sentezlenen LiNiO_2 'lere ait hesaplanan “D” ve “ δ ” değerleri	114
Çizelge 5.7. LiMn_2O_4 'e ait standart ve hesaplanan “d” değerleri.....	115
Çizelge 5.8. LiMn_2O_4 'e ait hesaplanan ve standart latis parametreleri	116
Çizelge 5.9. LiMn_2O_4 'e ait hesaplanan “D” ve “ δ ” değerleri.....	117
Çizelge 5.10. LiV_3O_8 'e ait hesaplanan latis parametreleri	118
Çizelge 5.11. LiV_3O_8 'e ait hesaplanan “D” ve “ δ ” değerleri.....	119

1. GİRİŞ

Günümüzde enerji üretim ve tüketimi çoğunlukla fosil yakıtların yanması esasına dayanır ki bu durumun dünya ekonomisi ve ekolojik dengesi üzerine etkisi oldukça fazladır. Fosil yakıtların tükenmekte olması ise araştırmacıları alternatif bir enerji kaynağı bulmaya zorlamaktadır. Bataryalar, yakıt hücreleri ve süper kapasitörler gibi elektrokimyasal enerjiyi çeviren ve depolayan sistemler çevre dostu olmaları nedeniyle fosil yakıtların kullanıldığı enerji üretim ve tüketim sistemlerine alternatif olarak görülmektedirler. Şarj edilebilen lityum iyon bataryalar ise yüksek enerji yoğunluğu, yüksek hücre voltajı ve raf ömrünün diğer alternatif şarj edilebilen bataryalara göre daha fazla olması sebebiyle geleceğin enerji kaynağı olarak gösterilen en uygun sistemlerin başında gelmektedir. Lityum iyon bataryalarla ilgili araştırma konuları genellikle anot materyalleri, katot materyalleri, elektrolitler, seperatörler ve hücre dizaynı gibi özellikleri üzerinde yoğunlaşmaktadır (Park 2008). Son zamanlarda araştırmacılar batarya verimini artırmak amacıyla bataryalarda kullanılan katot, anot ve elektrolit gibi elektrokimyasal olayların meydana geldiği batarya bileşenlerinin sentezi ve karakterizasyonu üzerine yoğunlaşmışlar ve nanoyapılı materyallerin batarya verimi üzerinde olumlu etkileri olduğunu gözlemlemişlerdir.

Nanoteknolojinin dolayısıyla nanoyapıların doğuşu 1960'lı yıllarda Richard Feynman tarafından nanoyapılı materyallerin olağanüstü özelliklere sahip olduğunu vurgulayarak araştırmacıları nanoyapılar üzerinde araştırma yapmaya yönlendirmesine dayanır. “Nano” sözcük anlamı olarak fiziksel bir büyüklüğün milyarda biri olarak tanımlanmaktadır. Bir nanometre ise metrenin bir milyarda birine eşit bir uzunluk birimidir. Geçtiğimiz 10 yıl içinde nanoyapıların yaygın olarak kullanılması ve CNT (Karbon Nano Tüp)'lerin icadı, nanoteknoloji alanında yapılan en önemli gelişmeler arasında gösterilebilir (BİLTEK 2005). Nanoteknoloji metrenin milyarda biri mertebesinde olan nanoskalaya sahip sistemler ve materyaller ile ilgili olduğundan dolayı nanoteknoloji spesifik bir bilim ya da mühendislik dalı olarak değil de teknolojileri, teknikleri ve prosesleri içeren interdisipliner bir bilim olarak öne çıkmaktadır (Cui 2008). Nanoteknolojinin amacı; yalnızca nanomalzeme yapmak değil

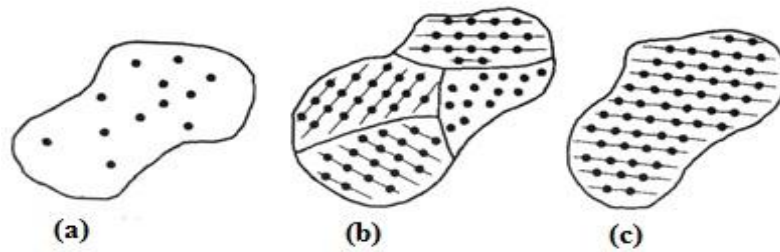
aynı zamanda çok küçük mekanik aygıtlar, robotlar ve dönüştürücüler gibi elektriksel aygıtlarda yapmaktır (Aydoğan 2011).

Bir katının büyüklüğü bir ya da daha fazla boyutta indirgenirse; fiziksel, manyetik, elektriksel ve optik özellikleri önemli ölçüde değişiklik gösterir ve nanoparçacıkların temel elektronik ve titreşim uyarımları kuantumlu olmaya başlar ve bu kuantumluluk olayları genellikle 1-100 nm büyüklüğündeki olaylar için önemlidir (Morkoç Karadeniz 2011).

1.1. Kristal Örgü Yapıları

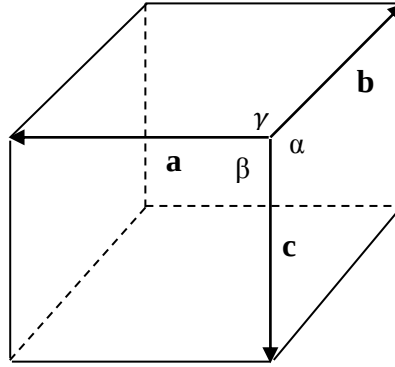
Maddeleri atomların bir araya gelmesi sonucu meydana gelen yapılar olarak ve bu yapıların içinde atomları bir arada tutan kuvveti ise atomlar arası bağ olarak tanımlamak mümkündür. Yapı içerisinde bir arada bulunan atomlar farklı dağılımlarda bulunabilirler ve bunlar üç başlık altında toplanabilir.

- a) Amorf Yapı: Maddeyi oluşturan atomların ve moleküllerin rastgele dağılması ile oluşan düzensiz yapıdır.
- b) Polikristal Yapı: Farklı yönelimli kristal yapılarının bir araya gelmesi ile oluşan yapılardır.
- c) Kristal Yapı: Bir maddede maddeyi oluşturan atomların dizilişlerinin üç boyutta düzenli geometrik tarzda ve bu dizilişin periyodik olduğu madde hali olarak tanımlanır.



Şekil 1.1. Katı madde tipleri a) Amorf b) Polikristal c) Kristal yapı (Morkoç Karadeniz 2011).

Örgü (kristal kafes) aynı yönelimde aynı görünüme sahip noktalar topluluğudur. Her örgü noktasında bulunan atom grubuna ise baz denir. Üç boyutlu uzayda düzenli ve sürekli tekrar eden yapıya “birim hücre” denir. Birim hücrelerin tekrarı ile kristal oluşur (Morkoç Karadeniz 2011).

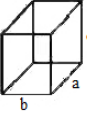
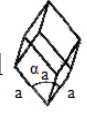
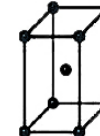
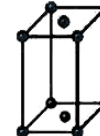
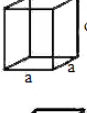
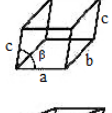
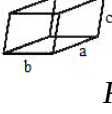


Şekil 1.2. Birim hücrenin yapısı (Morkoç Karadeniz 2011)

Literatürde yedi çeşit kristal yapısı vardır. Bunlar; triklinik, monoklinik, ortorombik, tetragonal, trigonal, hegzagonal ve kübik yapılardır (Düzgün 2009).

Çizelge 1.1. Kristal örgü yapıları ve Bravais hücreleri (Düzgün 2009)

Kristal Birim Hücre	Kenar ve açılar ilişkisi	Bravais Hücreleri
Kübik	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	F,I,P
Rhombohedral	$a = b = c; 90^\circ \neq \alpha = \beta = \gamma < 120^\circ$	P
Tetragonal	$a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P,I
Hegzagonal	$a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	P
Ortorombik	$a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	C,F,I,P
Monoklinik	$a \neq b \neq c; \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	C,P
Triklinik	$a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	P

Kristal hücresi	Birim hücre geometrisi				
Kübik					
		<i>Basit Kübik</i>	<i>Yüzey Merkezli Kübik</i>	<i>Hacim Merkezli Kübik</i>	
Tetragonal					
		<i>Basit Tetragonal</i>	<i>Hacim Merkezli Tetragonal</i>	<i>Hegzagonal</i>	
Ortorombik					
		<i>Basit Ortorombik</i>	<i>Hacim Merkezli Ortorombik</i>	<i>Taban Merkezli Ortorombik</i>	<i>Yüzey Merkezli Ortorombik</i>
Rhombohedral					
		<i>Basit Rhombohedral</i>	<i>Hacim Merkezli Rhombohedral</i>	<i>Taban Merkezli Rhombohedral</i>	<i>Yüzey Merkezli Rhombohedral</i>
Hegzagonal					
		<i>Basit Hegzagonal</i>	<i>Hacim Merkezli Hegzagonal</i>	<i>Taban Merkezli Hegzagonal</i>	<i>Yüzey Merkezli Hegzagonal</i>
Monoklinik					
		<i>Basit Monoklinik</i>	<i>Hacim Merkezli Monoklinik</i>	<i>Taban Merkezli Monoklinik</i>	<i>Yüzey Merkezli Monoklinik</i>
Triklinik					
		<i>Basit Triklinik</i>	<i>Hacim Merkezli Triklinik</i>	<i>Taban Merkezli Triklinik</i>	<i>Yüzey Merkezli Triklinik</i>

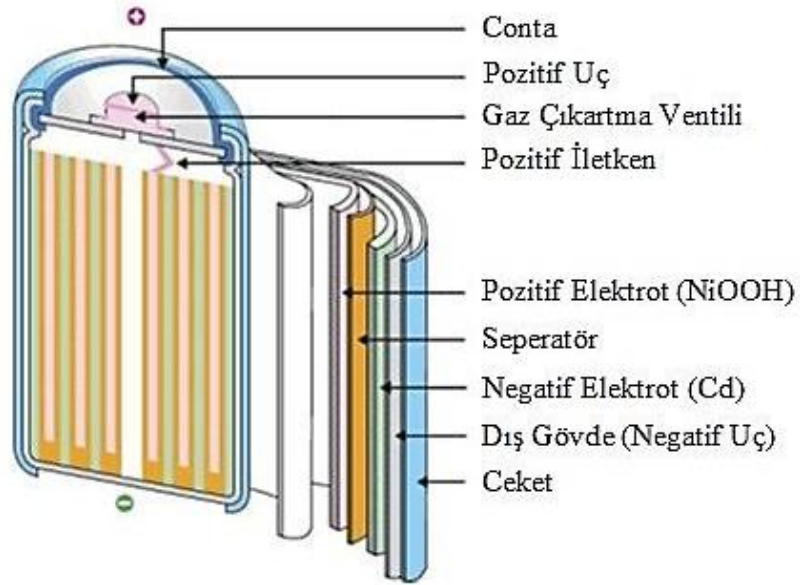
Şekil 1.3. Birim hücrelerin geometrik gösterimi (Ergun 2012)

1.2. Pil Nedir?

Elektrokimyasal güç kaynakları ya da diğer bir adıyla piller, kimyasal reaksiyon sonucu açığa çıkan enerjiyi direkt olarak elektrik enerjisine çevirebilen cihazlardır. Bu tür reaksiyonlar, bir malzemedan diğerine elektrik devresi vasıtası ile elektronların taşınmasıyla olur (Aktaş 2007). İki çeşit pilden söz etmek mümkündür. Birincisi “Birincil piller” olarak adlandırılan tek kullanımlık olan pillerdir; diğeri ise “İkincil piller” olarak adlandırılan birçok kez doldurulup boşaltılabilen pillerdir. Günümüzde istenilen ebatlarda pil üretimi mümkün olup araştırmacılar, pil performansını geliştirmeye yönelik çalışmalarına devam etmektedir. Son zamanlarda en çok kullanılan pil türleri ise nikel kadmiyum, nikel metal hidrür, kurşun asit (akü), alkali piller ve lityum tabanlı pillerdir.

1.2.1. Nikel-kadmiyum (NiCd) pilleri

Nikel-kadmiyum (NiCd) pilleri elektrot olarak nikel oksit hidroksit ve metalik kadmiyum'un kullanıldığı ikincil pillerdir.



Şekil 1.4. NiCd pil genel yapısı (TAP 2012)

Nikel-Kadmiyum (NiCd) pil bilinen en eski şarj edilebilir pil olduğundan, oldukça gelişmiş ve kimyası anlaşılmış bir sistemdir. Düşük enerji yoğunluğuna sahip olan bu piller; uzun ömür, yüksek deşarj olma hızı ve düşük maliyetin ön plana çıktığı durumlarda kullanılan pillerdir. NiCd pillerin bu pilden sonra üretilen diğer ikincil pillere nazaran bazı avantajları vardır. Son derece güvenilir olmaları, yüksek hızda şarjlara dayanıklı olmaları ve -15°C gibi düşük bir sıcaklıklarda bile çalışabilmeleri gibi özelliklerinden dolayı, NiCd pilleri günümüzde hala kablosuz güç kaynakları olarak kullanılmaktadır. NiCd pilleri yaklaşık 1.3V'luk bir gerilim üretirler. NiCd pillerin dezavantajları ise diğer ikincil bataryalara göre daha az enerji yoğunluğuna sahip olmaları ve “hafıza etkeni” probleminin olmasıdır (TAP 2012). NiCd pil için anot ve katot reaksiyonları aşağıdaki gibi yazılabilir (Şahan 2003; Göktepe 2003).

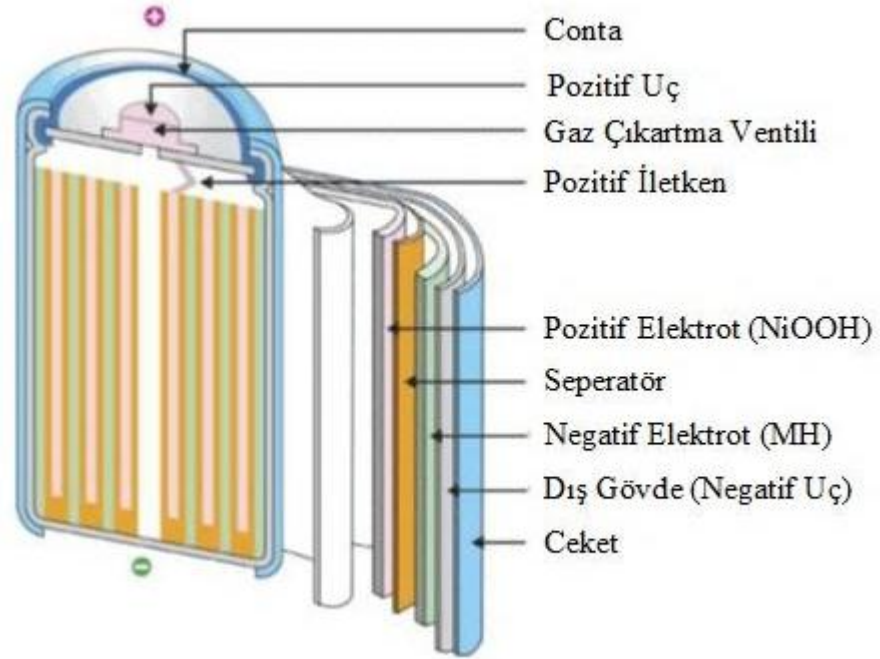
Anot Tepkimesi: $Cd(k) + 2OH^-(aq) \rightleftharpoons Cd(OH)_2 + 2e^-$

Katot Tepkimesi: $2NiOOH(k) + 2H_2O(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Ni(OH)_2(k) + 2OH^-(aq)$

Toplam Pil Tepkimesi: $Cd(k) + 2NiOOH(k) + 2H_2O(s) \rightleftharpoons Cd(OH)_2(k) + 2Ni(OH)_2$

1.2.2. Nikel-metal hidrür (NiMH) pilleri

Bu pil NiCd pilleri ile kıyaslandığı zaman düşük çevrim ömrüne sahip olmasına rağmen NiCd pillerine göre daha fazla enerji yoğunluğuna sahip olan pillerdir. NiMH pillerinin volumetrik enerji yoğunlukları yüksek performanslı NiCd pillerine kıyasla % 25 ile % 30 arasında daha fazla olduğu görülmektedir. Bu da standart bir NiCd pilindekinin iki katı daha fazla enerji demektir. Bu durum NiMH pillerinin kapasitesi 2700 mAh iken NiCd pillerinin kapasitesi ise 2000 mAh şeklinde söylenebilir (Crompton 2000). Hem NiCd hem de NiMH pillerinde görülen en büyük dezavantaj kendiliğinden deşarj (self discharge) etkisidir. NiCd pilleri ilk 24 saat içinde kapasitesinin %10'unu ve daha sonraki her ay kapasitesinin %10'unu kaybetmektedir. NiMH pillerin kendiliğinden deşarj oranları NiCd pillere göre 1,5-2 kat daha fazladır. Son yıllarda bilim adamları NiMH pilleri geliştirmek adına çeşitli girişimlerde bulunmuşlardır (Fang *et al.* 2011; Ruiz *et al.* 2011). NiMH pillerinde kullanılan materyaller çevreyi kirlilemediğinden dolayı çevre dostu olarak da bilinirler. (Şahan 2003).



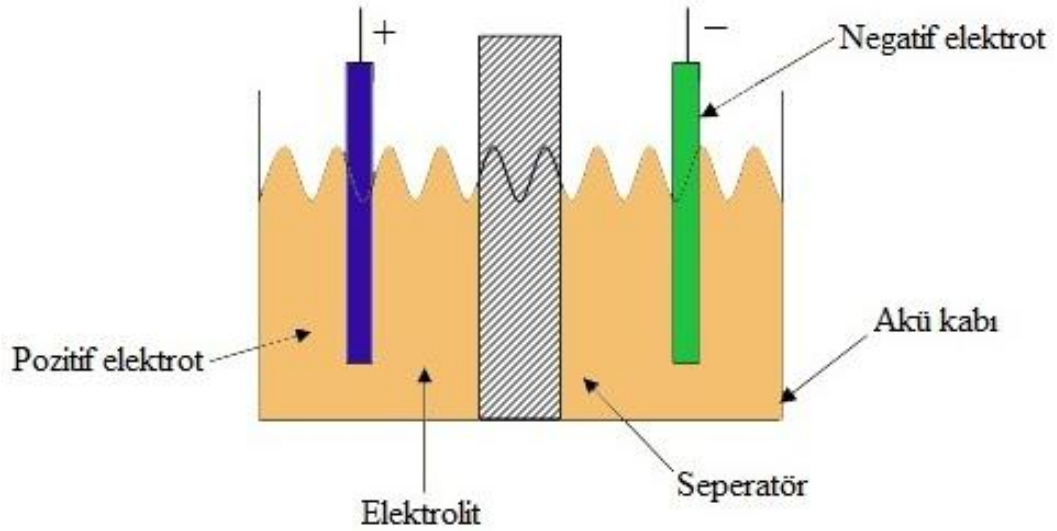
Şekil 1.5. NiMH pilin genel yapısı (TAP 2012)

NiMH pil teknolojisinde de klasik hafıza etkenine benzer bir “Tembelleşmiş pil” sendromu yaşanır. Geri dönüşlü olan bu etken pilin pozitif nikel hidroksit elektrotunda ortaya çıkmaktadır. Nedeni NiCd pillerinde olduğu gibi sürekli uygulanan aşırı şarjlar ve pil kapasitesinin kısmen kullanılmasıdır. Pilin deşarj gerilimin düşmesiyle ortaya çıkan bu tembellik durumu pilin; tamamen boşaltılması, tam şarj ve tam boşaltma işleminin ardı ardına 2-3 defa tekrarlanması sonucunda tamamen giderilebilir. Deşarj fonksiyonlarına sahip şarj cihazları bu sorunun giderilmesi için kullanılmaktadır. Tembellik sendromu NiCd pillerinde görülen hafıza etkeni kadar ciddi bir sorun yaşatmaz ve gerilim düşüşü de çok fazla değildir (TAP 2012).

1.2.3. Kurşun asit (akü) pilleri

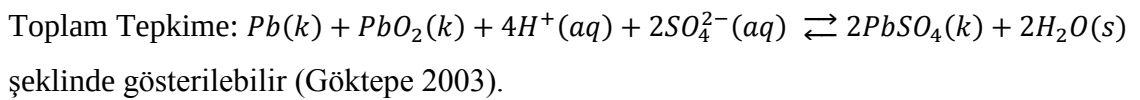
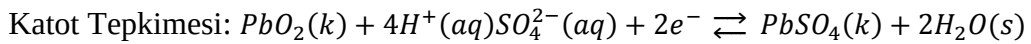
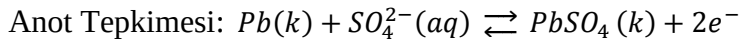
1859 yılında Fransız Fizikçi Gaston Planté tarafından icat edilen kurşun asit pilleri, ticarileşmiş ilk şarj olabilen pil sistemidir. Bugün yaş kurşun asit pilleri; otomobillerde, forkliftlerde ve kesintisiz güç kaynaklarında (UPS) kullanılmaktadır. Bu piller ağırlığın

önemli olmadığı yüksek performans gerektiren durumlarda halen sık sık kullanılan pillerdir. Kurşun asit (akü) pillerin üretimi ucuz olduğundan popülaritesini sürekli korumuştur (Aktaş 2007).



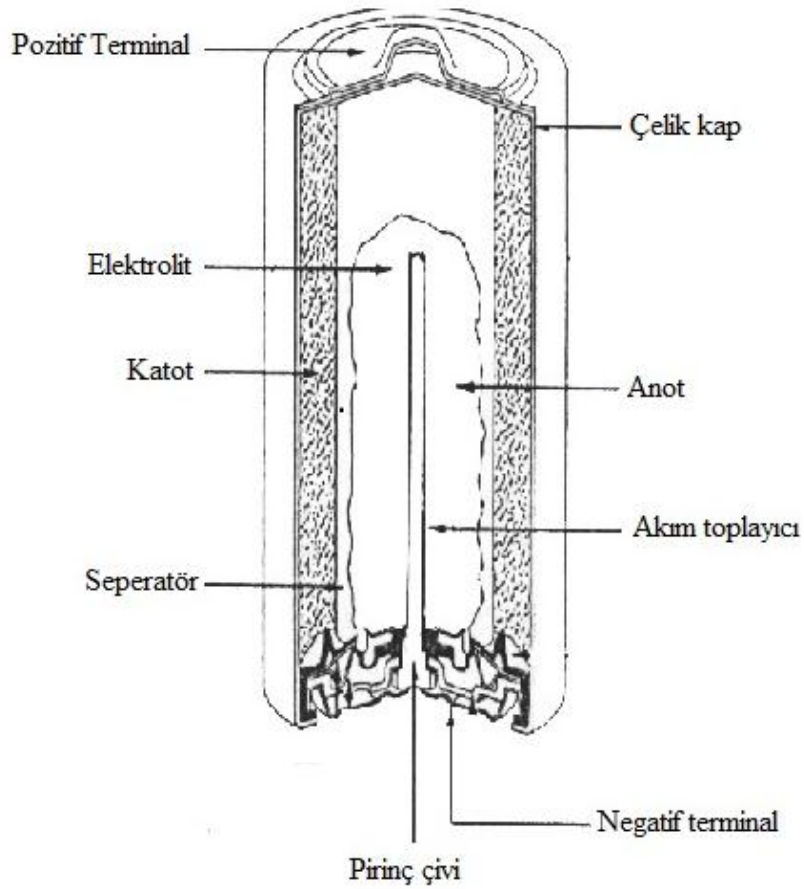
Şekil 1.6. Kurşun-asit pil (akü) genel yapısı (Aslan 2005)

Kurşun asit pilleri seri bağlı olarak altı adet hücre içerir ve genellikle otomobillerde kullanılır (Şahan 2003). Kurşun asit pillerde anot levha kurşundan yapılmış, katot ise bir levha üzerine oturtulmuş kurşun dioksitten oluşur. Anot ve katot elektrolit görevi gören sülfürik asit çözeltisine batırılmış halde bulunur. Kurşun asit pillerde meydana gelen yarı tepkimeler;



Bu reaksiyon sonucu olarak her hücre 2 V'luk doğru akım üretebilir ve kurşun asit piller seri bağlı 6 adet hücre içerdiğinden dolayı 12 V'luk bir voltaj üretilmiş olur. Civa ve karbon pillerden farklı olarak kurşun asit pilleri tekrar şarj edilebilirler.

1.2.4. Alkali piller

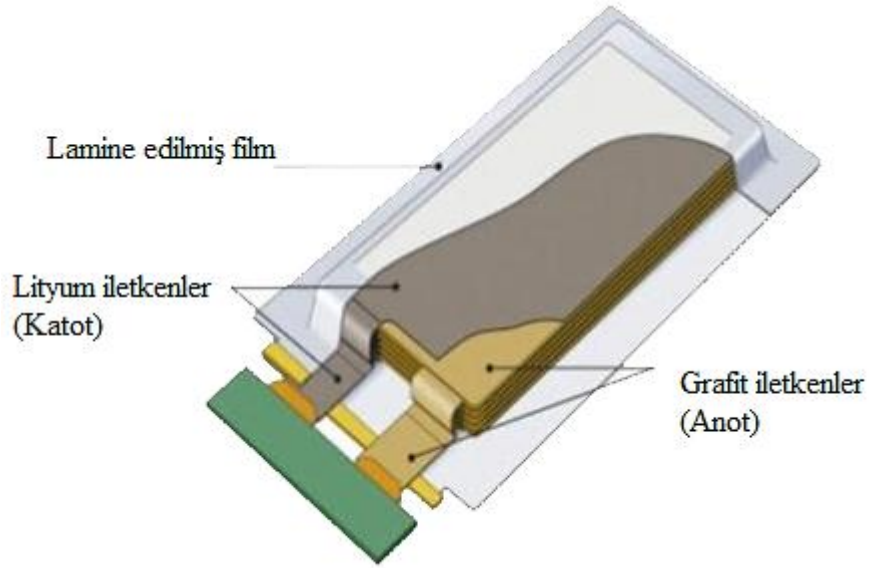


Şekil 1.7. Alkali pil genel yapısı (Schumm 2002)

Pilde elektrolit olarak kullanılan hafif asidik elektrolit yerine alkali elektrolit (NaOH veya KOH) kullanıldığı zaman Zn-C piller olarak bilinen sistemler alkali piller olarak kullanılabilir (Göktepe 2003). Şarj edilebilen alkali pillerde herbir yeniden şarj etme ile daha düşük kapasite elde edilebilmektedir. Ancak sıradan şarj edilebilir alkali pilleri şarj etmek hidrojen gazı oluşumuna neden olur ki, bu durum patlamalara yol açmaktadır (Aktaş 2007). Alkali pillerde kullanılan elektrolitik olarak üretilen EMD, kimyasal MnO_2 veya doğal kaynaklardan elde edilen mangan oksitlere göre daha fazla mangan

oksit içermesi, daha reaktif olması ve daha saf olması sebebiyle etki oranı yüksektir. Elektrolit olarak konsantre halde kullanılan kostik KOH (% 35-52 oranında), daha fazla iletkenlik sağlamakta ve hidrojen gazı oranını da indirmektedir (Sayılğan 2009). Birçok uygulama için alkali piller daha maliyetli görünseler de şarj olmayan alkali piller ile kıyaslandıklarında daha uygun maliyetli oldukları söylenebilir.

1.2.5. Lityum iyon polimer pilleri



Şekil 1.8. Lityum iyon polimer pil genel yapısı (TAP 2012)

Lityum iyon polimer pilleri teknolojik açıdan lityum iyon pillerden türetilmiş pillerdir. Lityum iyon piller ile aralarındaki en önemli fark kullanılan elektrolittir. Lityum iyon pillerde kullanılan elektrolitler organik bir çözücünde lityum tuzlarının çözülmesi ile elde edilmesine rağmen, lityum iyon polimer pillerde kullanılan elektrolitler polietilen oksit ya da poliakrilonitril gibi katı polimer kompozitlerin kullanılmasıyla elde edilir. Lityum iyon polimer pillerinin lityum iyon pillerden üstün olan avantajı, lityum iyon pillere göre daha az maliyetle üretilmiş olmasıdır. Lityum iyon polimer pilleri 1995'ten beri elektronik aletlerde enerji ihtiyacını gidermek amacıyla kullanılmaktadır.

Lityum iyon polimer pillerde iletkenliği artırmak için elektrolit maddesi değiştirilmiş ve jel formunda olan bir elektrolit kullanılmaya başlanmıştır. Çünkü kuru elektrolit kullanıldığında pilin iç direnci yüksek olmakta ve bu durumda yüksek enerji gerektiren uygulamalar için gerekli akım değerine ulaşılamamaktadır. Kısaca özetlemek gerekirse jel formunda elektrolit uygulamasının temel sebebi iyon geçişini kolaylaştırmaktır (Aktaş 2007).

1.3. Lityum-İyon Bataryalar

1.3.1. şarj edilebilir lityum-iyon batarya

Lityum metali spesifik ağırlılığının yanında kimyasal özelliklerinden dolayı teorik olarak elektrokimyasal pillerde negatif elektrot olarak sıkça kullanılmaktadır. Metalik lityum negatif elektrotlar ve katı elektrolitler 1960'lı yılların başında ortaya çıkmış ve başarılı bir şekilde pazara tanıtılmıştır. Bu yapılan yeni bataryanın diğer sıvı elektrolitli geleneksel bataryalarla karşılaştırıldığında üstün tarafları:

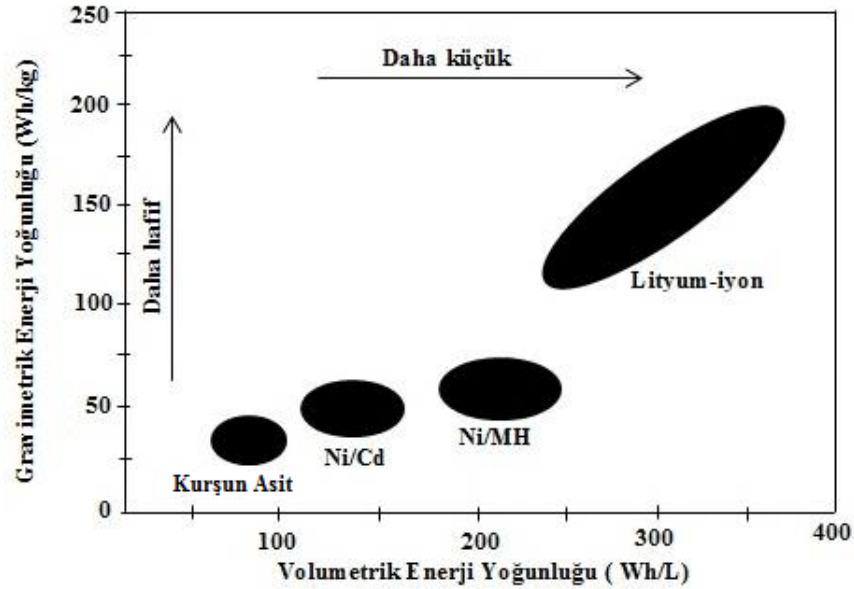
1. Yüksek voltaj,
2. Enerji yoğunluğu (hem volumetrik hem de gravimetrik enerji yoğunluğu) oldukça yüksektir,
3. Kendiliğinden boşalma oranı düşüktür,
4. Çalışma sıcaklığı aralığının yüksek olduğu görölmüştür.

Bu özelliklerinden dolayı lityum metali ikincil piller için negatif elektrot olarak ilgi çekmiş ve bundan sonraki çalışmalar ikincil pillerin geliştirilmesi üzerine kurulmuştur (Nishi 2001).

Geçtiğimiz yirmi yılda cep telefonları, diz üstü bilgisayarlar gibi taşınabilir elektronik aygıtların kullanımının yaygınlaşması, taşınması kolay olan hafif ancak yüksek enerji yoğunluğuna sahip batarya ihtiyacını doğurmuştur. Lityum iyon bataryalar hafif olmasının yanında yüksek enerji yoğunluğuna sahip olması gibi özelliklerinden dolayı,

askeri ve havacılık gibi ileri düzey elektronik uygulamalar için iyi bir güç kaynağı olarak kullanılmaktadır (Guerfi *et al.* 2010; Yılmaz *et al.* 2011).

Şekil 1.9.'da farklı şarj edilebilir batarya sistemlerinin gravimetrik ve volumetrik enerji yoğunlukları kıyaslanmıştır. Lityum iyon bataryalar diğer bataryalara kıyasla daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip bataryalardır. Bir lityum iyon bataryanın spesifik enerji yoğunluğu yaklaşık olarak $200 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ ve karakteristik voltajı ise 3,6 V'a kadar ulaşmaktadır. Bu sonuç Ni-Cd ve Ni-MH bataryalara göre oldukça yüksektir.



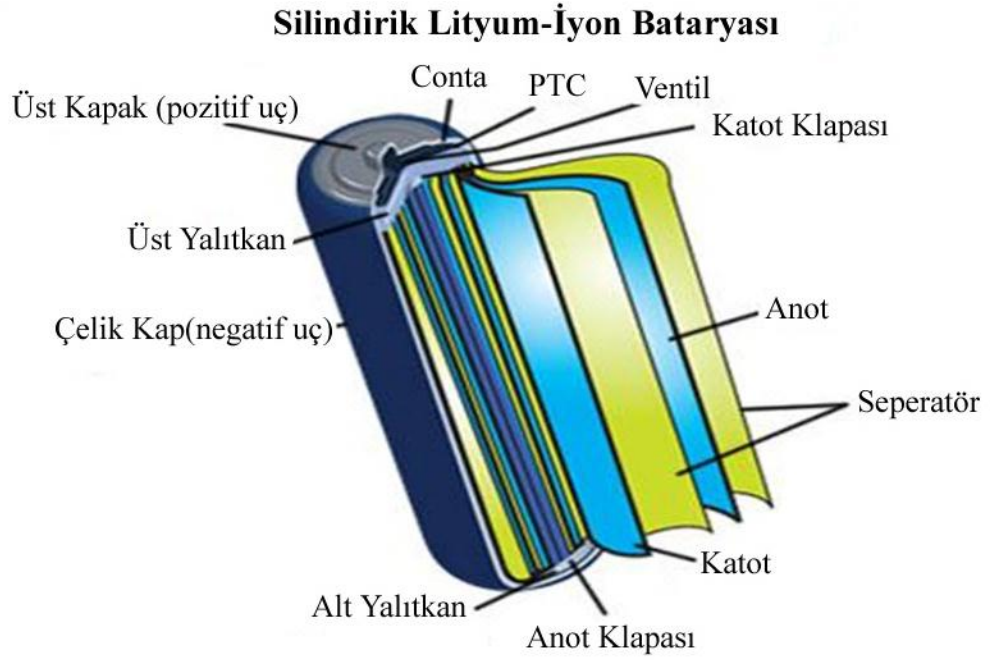
Şekil 1.9. Şarj edilebilir batarya sistemlerinin volumetrik ve gravimetrik olarak karşılaştırılması (Manthiram 2003).

Bu özelliklerine ek olarak lityum iyon bataryalarda hafıza etkeninin olmaması, uzun kullanım süresi ve deşarj performansının yüksek olması nedeniyle lityum iyon bataryalar sürekli gelişen bir pazar halini almıştır (Park 2008).

1.3.2. Şarj edilebilir Li-iyon bataryaların çalışma prensibi

Şekil 1.10'da silindirik bir lityum-iyon bataryaya ait bileşenler gösterilmiştir. Pek çok bataryada olduğu gibi lityum iyon bataryalarda da dış bir metal muhafaza vardır. Bu

metal muhafaza birbirine iyice sıkıştırılmış üç ince levhadan oluşmuş uzun bir spirali tutar. Bunlar anot, katot ve seperatördür. Bu üç ince levha, elektrolit görevi gören organik bir çözücü içerisine batırılmış şekilde bulunurlar.

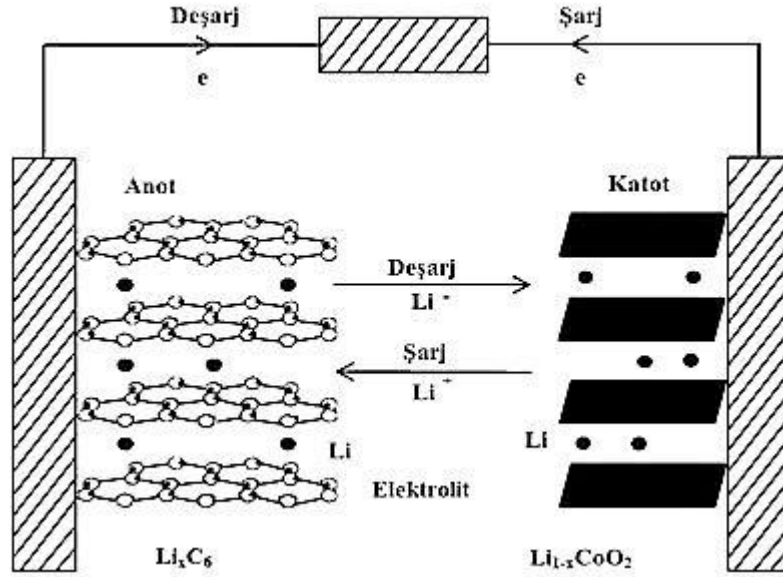


Şekil 1.10. Lityum-iyon pilin genel yapısı (Physics Central 2012)

Şarj edilebilir lityum-iyon bataryaların çalışma prensibi aslında diğer elektrokimyasal pillerde olduğu gibi kimyasal enerjinin elektrik enerjisine çevrilmesi prensibine dayanır.

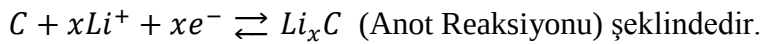
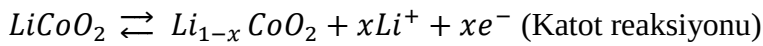
Lityum iyon bataryalarda diğer pillerde olduğu gibi elektrokimyasal olaylar üç ana bölgede meydana gelir. Bunlar;

1. Pozitif elektrot,
2. Negatif elektrot,
3. Elektrolittir.



Şekil 1.11. Lityum iyon batarya için şarj-deşarj sürecinin şematik gösterimi (Manthiram 2003).

Lityum iyon bataryaların çalışması Li^+ iyonlarının şarj-deşarj süreci esnasında anot ve katot arasında göç etmesi esasına dayanır. Bundan dolayı Lityum iyon bataryalara salıncak sandalye bataryalarda denilmektedir. Lityum iyon bataryalarda elektrot olarak lityum kobalt oksit ve grafit, elektrolit olarak ise genellikle LiPF_6 gibi lityum tuzlarının organik bir çözücü içerisinde çözülmesiyle elde edilen elektrolitler kullanılmaktadır. (Mohameda and Arof 2004; Yang *et al.* 2011; Rönnebro 2005). Ticari lityum iyon pillerde meydana gelen reaksiyon mekanizması (Dell 2000; Park 2008)



1.3.3. Lityum iyon pillerin gelişimi

Yaklaşık 200 yıl önce Alessandro Volta, İtalya'daki Pavia üniversitesinde ilk bataryayı icat ettiğinden beri batarya pazarının büyük bir ticaret haline geldiği ve çok önemli bir

alan olma yolunda hızla ilerlediği görülmektedir. Batarya Endüstrisi Amerika'da bulunan Battelle Memorial Enstitüsünün tahminine göre önümüzdeki 20 yıl içinde en önemli on teknolojik strateji arasında bulunmaktadır. Elektriksel enerjiye ihtiyaç duyan taşınabilir elektronik aygıtların (Cep telefonları, bilgisayarlar vb.) kullanımının yaygınlaşması, batarya teknolojisinin bu denli önemli olmasının sebebi olarak görülmektedir. Bataryalar “birincil” ve “ikincil” bataryalar olmak üzere iki kısımda incelenebilir. Birincil bataryalar şarj edilemeyen ikincil bataryalar ise şarj edilebilen ve pek çok kez kullanılan bataryalardır. Şarj edilebilir piller içinde ise en fazla enerji yoğunluğuna sahip olan bataryalar “Li” temelli bataryalardır. “Li” temelli bataryalar içinde ise en fazla enerji yoğunluğuna sahip olanı Lityum iyon bataryalardır. Lityum iyon bataryaların kökeni, 1970 yılında Oxford üniversitesinde lityum iyonların üç değerlikli kobalt kristal latislerine veya nikel kadmiyumların LiCoO ve LiNiO biçiminde bileşimlerini sağlamada absorbe edildiklerinin keşfedildiği bir araştırmanın sonucuna dayanmaktadır. Organik bir elektrolit içerisinde; bu oksit elektrotları artı kutup, metalik lityumu ise eksi kutup olarak kullanıldıklarında 4V'lık bir sonuç elde edilmiştir ve bu keşif Japonya'daki Sony çalışanlarınca devam ettirilmiştir. Japon çalışanlar böylesi yüksek pil voltajı üretimiyle, bir artı, bir eksi iki adet ara katman elektrotlarını, lityum iyonların bunlar arasında bir ileri bir geri hareket ettirilmesi ile çalıştırılabileceğini fark etmişlerdir (Dell and Rand 2001). Elde edilen bu pilin (Lityum-iyon pil) metalik lityum içermemesinden dolayı, önceki lityum-metal pil olarak tasarlanmış pillerden şarj edilme bazında daha güvenli olduğu görülmüştür. Bir ara katman bileşeninin eksi elektrot olarak kullanımı elektrot içerisindeki serbest lityum çözünürlük enerjisinin ortaya çıkmasını engelleyen bir pil voltajına sebep olur. Buna rağmen, eksi elektrotta bir voltluk bir artış sağlanabilir ve kullanılabilecek 3 voltluk pil elde edilir. Bu durum pratik kullanım için üretilebilecek 3 V'luk lityum iyon batarya olasılığına bir pencere açmıştır.

Bunu takip eden aşamalarda eksi elektrot olarak tercih edilen materyal; grafit ya da şekilsiz formda kok gibi yüzey alanı geniş olan maddeler ile birlikte kullanılan karbondur. Grafitin karbon katmanları arasındaki kimyasalların ara katmanları uzun zamandır bilinmektedir. Grafit, lityumu LiC bileşkesi haline getirebilme özelliğine

sahiptir. Lityum bazlı elektrotta voltaj sıfırdan tamamen katmanlandırılmış LiC'ye kadar çeşitlendirilebilir ki bu da tamamıyla lityumdan arındırılmış grafit için +1 volt demektir. Elektrot olarak karbon kullanılmasının iki nedeni vardır. Birincisi; karbon hali hazırda yaygın ve ucuz bir materyaldir. İkincisi, karbon doğru sıra ile belli bir voltajda yüksek miktarda lityum emer, böylece artı elektrot olarak bir geçiş metal oksitle eşleştirilince başlangıçta tamamen şarj edilmiş durumu 4 V olan ve boşaltma sırasında 3 V'a inen bir pil ortaya çıkar (Abe *et al.* 1999; Dell and Rand 2001).

1.4. Elektrokimyasal Özellikler

1.4.1. Elektrokimyasal termodinamik

Elektrokimyasal pilde toplam reaksiyon iki yarı hücre reaksiyonu ile tanımlanır; birincisi anot ikincisi ise katot reaksiyonudur. Katot reaksiyonu (1.1) formülü ile anot reaksiyonu ise (1.2) formülü ile gösterilir (Park 2008).



Burada “ α ” “A” nin toplam molekül sayısını göstermektedir ve standart reaksiyon potansiyeli E_C° , “b” “B” nin toplam molekül sayısını göstermektedir ve standart reaksiyon potansiyeli E_A° dir. Anot ve katot iyonik bir iletken olan ve şarj esnasında iki elektrot arasında iyon alış verişini sağlayan bir elektrolit ile birbirlerine bağlıdırlar.

Her elektrokimyasal pilin termodinamik bir sistem olduğu kabul edilebilir ve dolayısıyla, pilin verebildiği elektriksel enerji, pildeki tepkimelerde yapılan toplam W işine eşit alınabilir. Bir olaydaki yararlı W işi, olay tersinir olduğu takdirde en büyük değerdedir ve o zaman sistemdeki serbest enerji değişimi (1.3) formülü ile verilir.

$$-\Delta G=W \quad (1.3)$$

Pillerdeki enerji değişimi, elektrotlar da yer alan toplam elektrokimyasal değişiklikler kimyasal tepkimeler, faz değiştirme gibi olaylar neticesinde meydana gelir (Zeren 1999). Dolayısıyla bir işten söz etmek mümkündür. Elektronlara pil gerilimine eş değer bir enerji verilmektedir. Her bir elektrona verilen enerji pil gerilimine eşit olacağından ve devreden nF kadar elektrik yükü geçtiğine göre; pilde yapılan toplam iş $W=nF\Delta\epsilon$ kadar olur. Dolayısıyla;

$$\Delta G= - nF\Delta\epsilon \quad (1.4)$$

yazılabilir (Crompton 2000; Batıgöç *et al.* 2011). Standart durumlarda Gibbs serbest enerjisi (1.4) ifadesindeki gibi gösterilir. Burada standart pil potansiyeli $E^\circ=E^\circ_C-E^\circ_A$ ile verilir. Standart şartlar dışındaki durumlarda ise;

$$E=E^\circ - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{(aC)^c.(aD)^d}{(aA)^a.(aB)^b} \quad (1.5)$$

ile ifade edilir. (1.5) ifadesinde “Z” elektrot yarı tepkimesinde yer alan elektronların mol sayısı yani alınan veya verilen elektron sayısını göstermektedir. (1.5) ifadesinden yola çıkarak Gibbs enerjisi (1.6) ifadesi gibi yazılabilir. (Park 2008).

$$\Delta G^\circ = - nFE - \frac{nRT}{F} \ln \frac{(aC)^c.(aD)^d}{(aA)^a.(aB)^b} \quad (1.6)$$

1.4.2. Batarya voltajı

Bir elektrotun standart elektrot potansiyeli, tepkimeye giren maddelerin etkinliği 1 iken elektrotun sahip olduğu elektron alma veya elektron verme eğilimi olarak adlandırılabilir. Elektron verme eğiliminin ölçüsü olan elektrot potansiyeli yükseltgenme potansiyeli olarak adlandırılır. Elektrot potansiyelinin elektron alma

eğiliminin ölçüsü olduğu varsayılıyorsa, o zaman indirgenme potansiyeli olarak adlandırılır (Zeren 1999). Bu bağlamda standart pil voltajı için

$$E_{cell} = E_A - E_C \quad (1.7)$$

yazılabilir. Elektrot denge durumunda olmadığı zaman yani fazla potansiyel (over potential) var olduğunda “E” gerçek potansiyel ve “E°” denge potansiyeli olmak üzere mevcut fazla potansiyel “η” olmak üzere;

$$\eta = E - E^\circ \quad (1.8)$$

yazılabilir. Diğer termodinamik özellikler elektrokimyasal ölçümlerden elde edilebilir. Pil voltajı elektrotlar arasında meydana gelen kimyasal reaksiyon neticesinde Gibbs serbest enerjisindeki değişime bağlı olarak hesaplanabilir (Park 2008).

1.5. Elektrot Materyalleri

Pillerde mevcut elektrot materyallerini geliştirmek için iki temel özelliğin geliştirilmesi gerekmektedir. Bunlardan birincisi yüksek şarj ve (Ah.kg^{-1}) yüksek enerji yoğunluğu (Ah.L^{-1})’dur. İkinci temel özellik ise yüksek hücre voltajı olmasını sağlayan yüksek katot düşük anot standart redoks potansiyelinin olmasıdır. Bunun da ötesinde anot ve katot malzemelerinin her ikisinin de defalarca kullanılmaya müsait olan tersinir bir yapısının olması gerekmektedir. Bundan dolayıdır ki alternatif olarak elde edilecek elektrot materyallerinde yüksek şarj oranı ile iyi şarj edilebilme özelliğinin birleştirilmesi gerekmektedir (Dell and Rand 2001; Park 2008).

1.5.1. Karbon temelli anot materyalleri

1950’lilerde grafitik karbonların kristal yapılarının lityum iyonlarının yapıya giriş ve çıkışına imkân verecek şekilde olduğu biliniyordu. Daha sonraki çalışmalarda Lityum

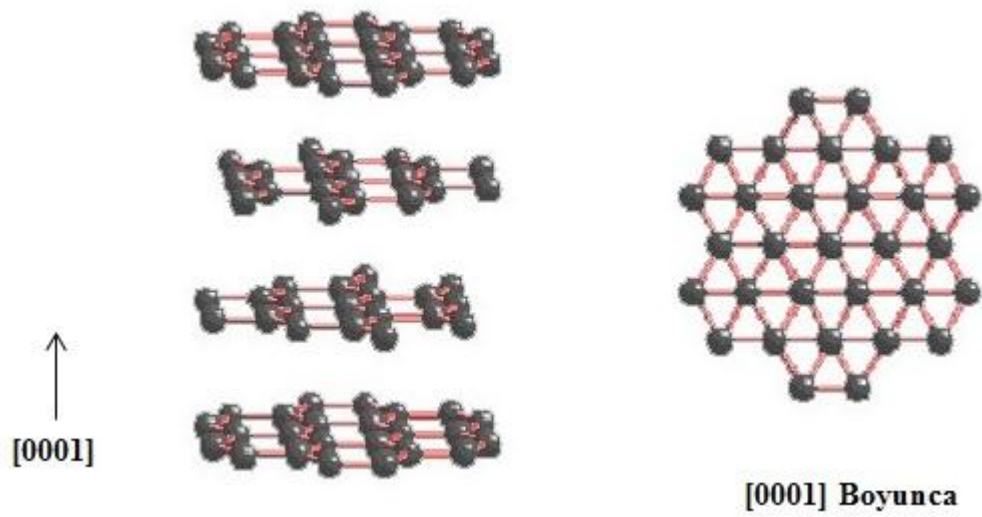
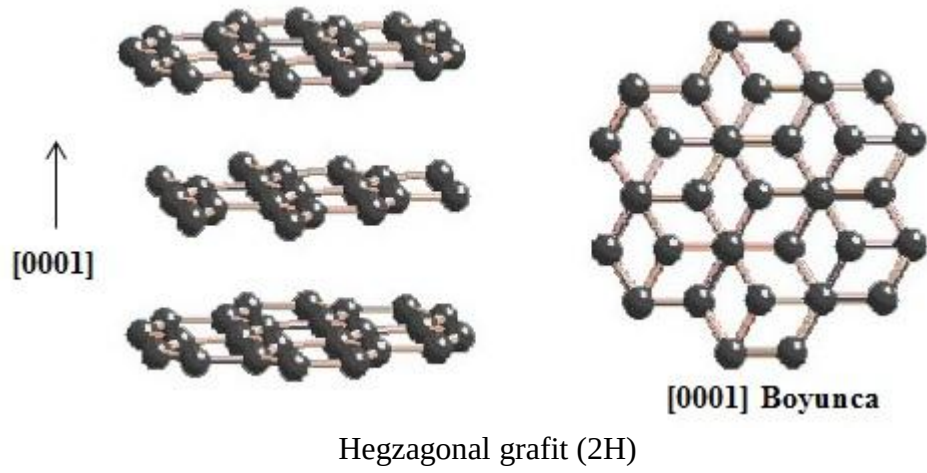
iyonlarının yapıya girişlerinin Li/Li^+ potansiyeline göre daha düşük potansiyelde olduğu keşfedildi (Yazami and Touzain 1983). Bu sebepten dolayı karbonun batarya uygulamalarında kullanılabileceği sonucu ortaya çıktı. Karbon hem elektriksel iletkenlik hem de iyonik iletkenlik açısından iyi bir materyaldir. Ayrıca karbonun bu özelliklerine ek olarak maliyetinin düşük olması, kolay elde edilebilir olması ve iyi çevrim özelliği göstermesi de lityum iyon bataryalarda anot malzemesi olarak kullanılmasını cazip hale getirmektedir (Andersson 2001). Kullanılan maddeye göre karbon anot üç grupta toplanır.

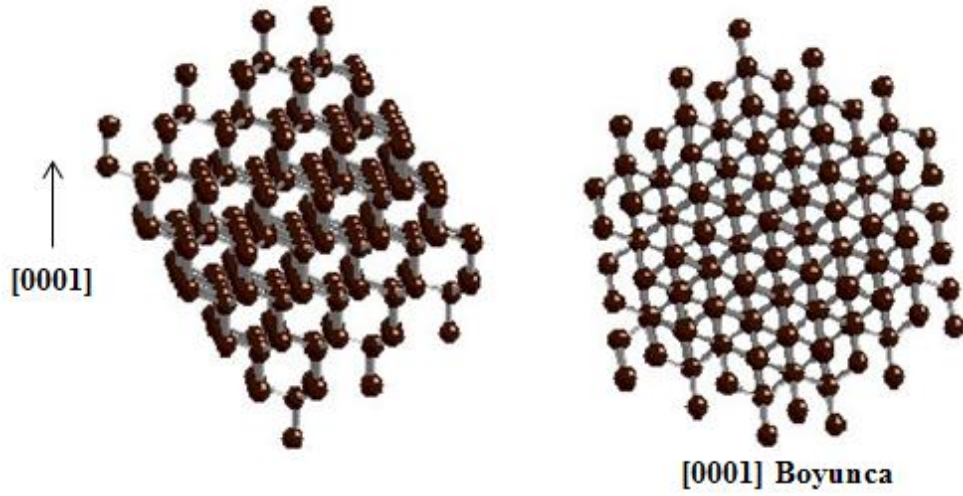
- a) Grafit
- b) Yumuşak karbon
- c) Sert karbon



Şekil 1.12. Karbonun üç tipi (Kılıç 2008)

Bu karbon anotların şematik profilleri Şekil 1.12’de gösterilmiştir. Sert karbon yüksek ısılarda bile grafit formuna dönüşmezken yumuşak karbon ısı işlem uygulanarak kolaylıkla değiştirilebilir (Kılıç 2008).



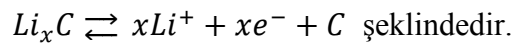


Kübik elmas (3C)

Şekil 1.13. Grafit Kristal Yapısı (PHY 2012).

Grafitik karbon materyallerin temel yapısı, iki boyutlu genişletilmiş temel halkalar halinde düzenlenmiş sp^2 hibritleşmiş karbon atomlarından oluşmaktadır bu bazen grafen tabakası olarak da gösterilir. Bu tabaka genellikle istiflenmiş ABAB... tabakalarıdır (hegzagonal grafit). Ancak bu tabakalar ABCABC... tabakaları şeklinde de istiflenebilir (rhombohedral grafit). Her zaman mevcut olan yüksek kusurlu istifleme hataları ya da yapısal kusurlar yüzünden ideal grafit yapısı pratikte asla elde edilemez (Andersson 2001).

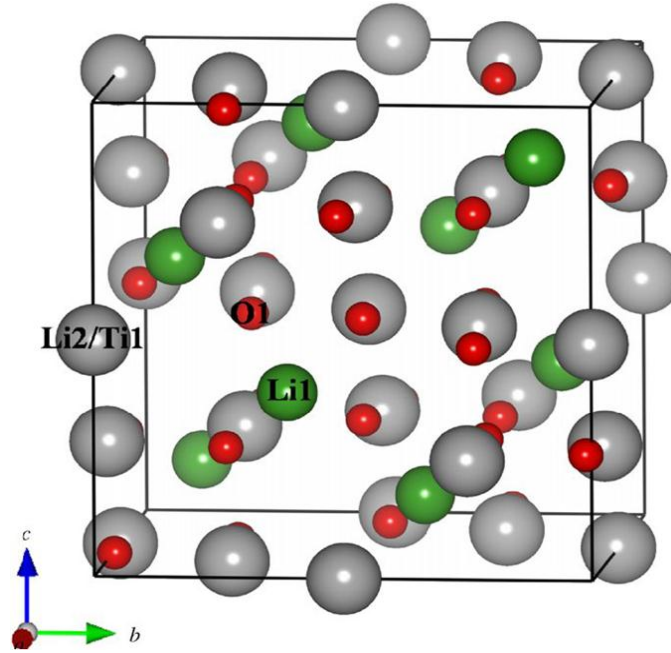
Lityum iyon pillerde anot malzemesi olarak kullanılan grafit kristal yapısına Li^+ iyonlarının şarj ve deşarj esnasında çıkışı;



Katottan gelen geri dönüşümlü Li^+ iyonları grafitte bulunan grafen tabakalar arasına girerek LiC_6 yapısını oluştururlar (Billaud *et al.*1993; Tran and Kinoshita 1995).

1.5.2. İleri anot materyalleri

Lityum titanyum oksit (LTO) yapıları yüksek lityum mobilitesi ve şarj-deşarj çevrimi sırasında kristal yapısının bozulmamasından dolayı, yüksek kaliteli elektrot ve süperkapasitor olarak ilgi çekici olmuştur (Chang Lee *et al.* 2009). Bu özelliklerinden dolayı LTO yapıları lityum iyon pillerde anot malzemesi olarak kullanılmaya başlanmış ve LTO yapılarının kullanıldığı lityum iyon pillerinde daha fazla şarj-deşarj çevrimine sahip olduğu gözlemlenmiştir. Bu durumun en önemli sebebi ise grafitte olduğu gibi partikül yorgunluğunun olmayışdır. Bunun yanında LTO sistemlerinin grafit anota göre sahip olduğu avantajlardan bir diğeri ise SEI (Solid Electrolyte Interface) tabakasının elimine edilmiş olmasıdır. Bu sayede Li^+ iyonları daha hızlı bir şekilde anottan ayrılır ki bu durum daha fazla güç üretimi anlamına gelir. LTO yapılarının elektrokimyasal özellikleri, yüksek oranda Li^+ iyonun giriş-çıkışına izin vermeye müsaittir. Bu durum LTO sisteminin anot malzemesi olarak kullanıldığı lityum iyon bataryalarda şarj zamanının kısaltılmasına ve çalışma sıcaklığı aralığının genişlemesine katkı sağlamaktadır (Park 2008).



Şekil 1.14. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 'nin kristal yapısı (Kataoka *et al.* 2008).

Şekil 1.14’de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinel sisteminin yapısı görülmektedir. Oksijenin oluşturduğu sık istiflenmiş kübik örgünün dört yüzlü boşluklarının (8a konumu) $1/8$ ’i Li^+ iyonu sekiz yüzlü boşlukların (16d konumu) yarısının ise geri kalan Li^+ iyonu ve Ti^+ iyonu tarafından rastgele doldurulmasıyla oluşan bir spinel yapı olarak tanımlanır. Bu bileşiğin spinel yapı formülü $\text{Li}[\text{Li}_{0.33}\text{Ti}_{1.67}]\text{O}_4$ olarak yazılabilir. Deşarj sırasında yapıya giren her bir lityuma karşılı bir Ti^{+4} iyonu Ti^{+3} ’e indirgenir. Yapıya yeni giren ve dörtyüzlü konumdaki Li^+ iyonları boş olan sekizyüzlü 16c konumuna yerleşerek spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ fazı, kaya tuzu yapıda olan $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ fazına dönüşür. Her iki faz, aynı $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ uzay grubunda kristalleşir ve birim hücre parametreleri sırasıyla $a=8,3595\text{\AA}$ ve $8,3538\text{\AA}$ dır. Faz dönüşümü sırasında birim hücre hacminin % 0,3’den daha az değişmesi, spinelin sıfır gerilimli bir içirme bileşiği olduğunu göstermektedir (Ohzuku *et al.* 1995).

1.5.3. Katot materyalleri

Li-iyon pillerde katot aktif maddesi olarak LiMO_2 türündeki yapılar (M:Co, Ni, Mn, V) kullanılmaktadır. Bu yapılar şarj esnasında Li^+ vermeye deşarj esnasında ise Li^+ almaya uygun özelliktedirler. Bununla beraber katot aktif maddesi; kolay hazırlanmalı, yüksek çalışma voltajına, yüksek kapasiteye, yüksek kulombik verime, uzun çevrim ömrüne ve kimyasal kararlılığa sahip olmalı ayrıca deşarj sırasında çalışma voltajı fazla değişmemelidir (Özçelik ve Özkan 2006).

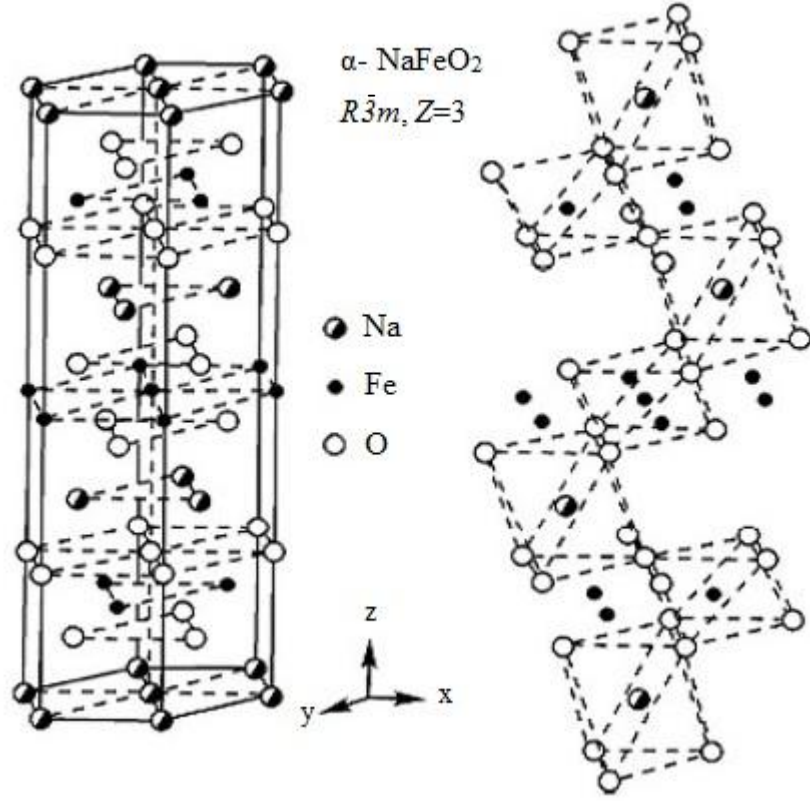
Kılıç (2008)’e göre “Doldurulabilir lityum pillerde kullanılan katot aktif maddesi şu özelliklere sahip olmalıdır:

1. Boşalma tepkimesi Gibbs serbest enerjisi büyük negatif değere sahip olmalı (yüksek boşalma potansiyeli),
2. Molekül ağırlığı düşük olmalı ve yüksek miktarda lityum ile konak-konuk tepkimesi verebilmeli (yüksek enerji kapasitesi),
3. Lityumun kimyasal difüzyon katsayısı yüksek olmalı (yüksek güç yoğunluğu),
4. İçerme tepkimesi sırasında kristal yapı çok az değişmeli veya hiç değişmemeli (yüksek çevrim sayısı),

5. Ucuz olmalı, kolay bulunabilmeli, çevre dostu olmalı ve kimyasal açıdan kararlı olmalı,
6. Elektrolit içerisinde çözünmemeli,
7. Kolay işlenebilmeli.”

1.5.4. LiMO₂ tabakalı yapısı

Genellikle tabakalı yapıya sahip katot materyallerinin kristal yapısı LiMO₂ yapısı ile ifade edilir. Burada “M” 3d geçiş metal elementleri ya da birkaç tane R-3m uzay grubuna ait 3d geçiş metal elementlerinin karışımı şeklinde ifade edilebilir. Li⁺ iyonunun yapıya giriş çıkış voltajı (intercalation voltage), kimyasal stabilize ve kapasite oranı gibi son batarya özellikleri LiMO₂ yapısındaki katot malzemelerinin kristal yapı özelliklerine son derece bağlıdır (Wu *et al.*1998; Benedek *et al.*2006; Delobel *et al.*2010). Deneysel olarak, LiMO₂ (M=3d geçiş metali) bileşiklerinin kristal yapısı Li ve M katyonlarının kaya tuzu latisi üzerinde farklı olarak düzenli bir şekilde sıralanması sonucu oluşan basit kristal yapı olarak tanımlanabilir. LiMO₂ (M=V, Cr, Co ve Ni), Li ve M tabakalarının değişken olarak (111) doğrultusunda dik olarak kübik yapıda kristalleşmesi ile oluşur. Bu yapı da α-NaFeO₂ yapısı olarak bilinir (Wu *et al.* 1998; Moran *et al.* 2002). α-NaFeO₂ kristal yapısı Şekil 1.15’de gösterilmiştir.



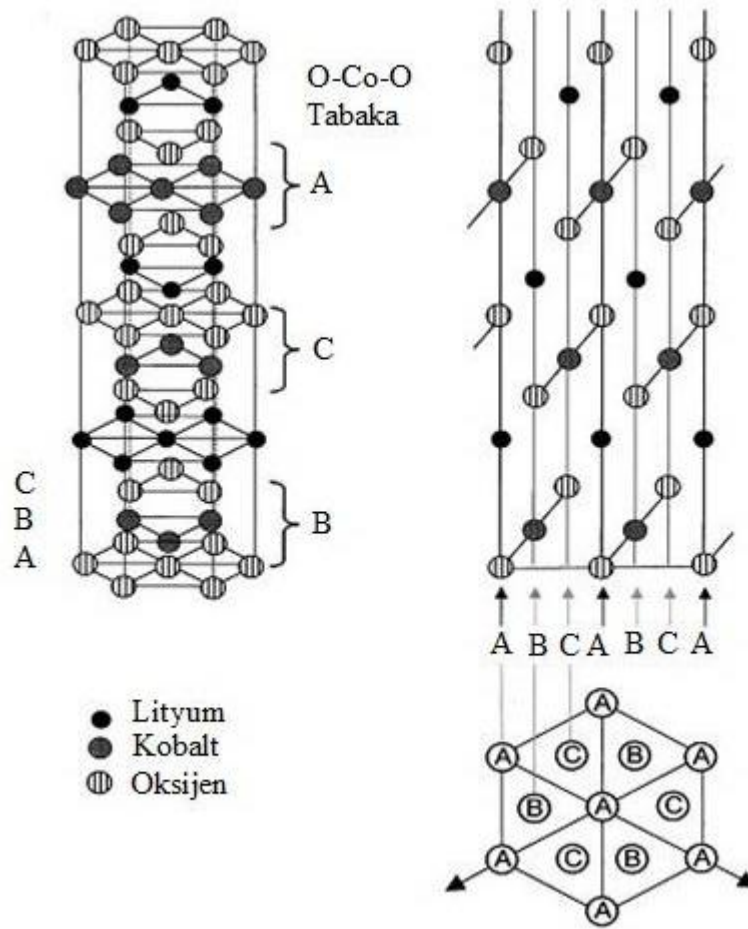
Şekil 1.15. α -NaFeO₂ kristal yapısı (Beznosikov and Aleksandraov 2009).

1.5.5. LiCoO₂ tabakalı yapısı

LiCoO₂ lityum temelli bataryalarda genellikle katot aktif materyali olarak uzun yıllardır kullanılmaktadır. Cep telefonlarında ve bilgisayarlarda kullanılan lityum iyon bataryalarda %70 oranında katot aktif malzemesi olarak LiCoO₂ kullanılmaktadır (Jo *et al.* 2010). LiCoO₂'in yapısal, fiziksel ve elektrokimyasal özellikleri uzun zamandır araştırmacıların dikkatini çekmektedir. LiCoO₂'in elektrokimyasal özelliklerine bakıldığında yüksek kapasite değeri ve yüksek devir (cyclability) özellikleri dikkat çekmektedir. LiCoO₂'in teorik kapasitesi 272 mAh/g olduğu bilinmektedir (Xia *et al.* 2007). Lityum temelli bataryalarda kullanılan LiCoO₂ için geri dönüşüm kapasitesi, şarj potansiyeli kesme değeri (cutoff) 4,2 V olarak sınırlandırıldığında yaklaşık olarak 130mAh/g ~ 140mAh/g civarındadır. Bu da göstermektedir ki LiCoO₂'e ait teorik kapasite değerinin yalnızca %50'ye yakın oranı kullanılmaktadır (Xiao *et al.* 2008). Bazı araştırmacılar LiCoO₂'in kapasite değerinin 140 mAh/g civarında sınırlanmasının

sebebi olarak Li_xCoO_2 yapısal stabilitesini bozan faz geçişleri ve bu durumun beraberinde getirmiş olduğu latis genişlemesi ya da her LiCoO_2 için yaklaşık 0,5 Li giriş-çıkışını ($x = 0 - 0,5$) göstermişlerdir (Chen and Dahn 2004).

Stokiyometrik LiCoO_2 'in bilinen iki fazı vardır. Bunlardan birincisi HT- LiCoO_2 (high temperature LiCoO_2) yüksek sıcaklık LiCoO_2 ikincisi ise LT- LiCoO_2 (low temperature LiCoO_2) düşük sıcaklık LiCoO_2 'tir (Santiago *et al.* 2003). Yüksek sıcaklık LiCoO_2 rhombohedral $R\bar{3}m$ uzay grubuna ait iken düşük sıcaklık LiCoO_2 kübik yapıda $Fd\bar{3}m$ uzay grubuna aittir. Rhombohedral ve kübik yapıların her ikisi de aynı oksijen sublatis'e sahiptir. Bu iki durum katyonların uzayda dizilişleri ile birbirinden ayrılır (Bouwman 2002).



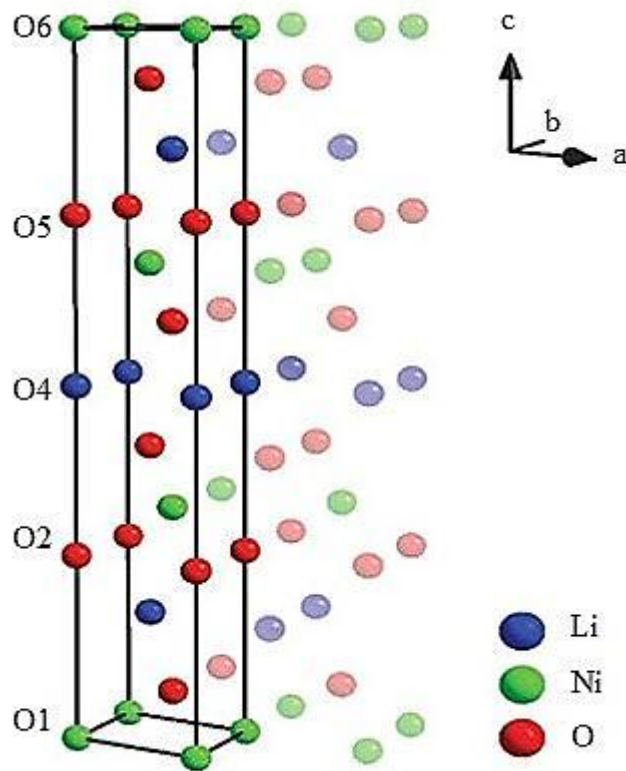
Şekil 1.16. Tabakalı LiCoO_2 kristal yapısı ($R\bar{3}m$ simetri) (Gabrisch *et al.* 2002).

LiCoO_2 birim hücresi rhombohedral ya da hegzagonal olarak literatüre girmiştir. Şekil 1.16’ da tabakalı lityum kobalt oksit için hegzagonal birim hücre gösterilmiştir. Oksijen atomlarının CBACBA hegzagonal latis formu alternatif Li ve Co atomları arasında meydana gelen oktahedral sitelere istiflenmiştir. Co-O bağlarındaki güçlü iyonik (ionicity) tabakalı yapının stabilitesini bozan oksijen iyonları üzerinde önemli bir negatif yüke yol açar. Sistemin uyumluluğunun devamı Li^+ katyonlarının O-Co-O tabakaları arasına eklenmesiyle (insertion) sağlanır ki bu durumda ABCABC olarak dizilmiş olurlar (Gabrisch *et al.* 2002).

1.5.6. LiNiO_2 tabakalı yapısı

Nikel bileşikleri batarya sistemlerinde elektrot malzemesi olarak yaygın bir kullanıma sahiptir. Örneğin; NiO(OH) formu Ni-Cd ve Ni-MH bataryalarda sıkça kullanılmaktadır. Şarj edilebilir lityum bataryalarda ise oksit formunda kullanılır. Nikel oksitin kristal yapısı 4 V’da lityum iyonlarının yapıya girmesine izin verecek tabakalı yapıya sahiptir. LiNiO_2 yapısının kökeni 1950’li yıllara dayanmasına rağmen, LiNiO_2 şarj edilebilir lityum iyon bataryalarda katot malzemesi olarak kullanılması sadece 20 yıllık bir geçmişe sahiptir (Kalyani and Kalaiselvi 2005). LiNiO_2 ’in maliyetinin ucuz olması gibi özelliklerinin yanı sıra LiCoO_2 ile kıyaslandığında kapasitesinin daha fazla olması (200 mAh/g) ve çevre dostu olması gibi özellikleri LiNiO_2 ’in lityum iyon bataryalarda katot aktif materyali olarak kullanılmasını cazip kılmıştır (Arai *et al.* 1997). Ancak Lityum iyon bataryalarda kullanılan LiNiO_2 ’in sahip olduğu bazı dezavantajlar vardır. Hazırlanmasının zor olması şarj-deşarj sürecinde kristal yapısında meydana gelen değişimler gibi dezavantajlar çözülmeyi bekleyen problemlerdir (Fu *et al.* 2010). LiNiO_2 ’in sahip olduğu bu dezavantajlarından dolayı elde edilen pil ömrü istenilen düzeyde değildir (Kuba *et al.* 1997). LiNiO_2 ’in göstermiş olduğu elektrokimyasal özellikler LiNiO_2 ’yi sentezlemek için kullanılan yöntem ile doğrudan bağlantılıdır. Kullanılan yöntemle bağlı olarak elde edilen lityum nikel oksit için partikül büyüklüğü değişmektedir. Bu da LiNiO_2 ’in elektrokimyasal özellikleri üzerine etki etmektedir (Mohan Rao *et al.* 2001). Son zamanlarda araştırmacılar tarafından LiNiO_2 ’in elektrokimyasal özelliklerini geliştirmek amacıyla LiNiO_2 kristal yapısına Co, Al

katkılması yapılmaktadır (Zhong *et al.* 2006). LiNiO_2 'in en önemli dezavantajı stokiyometrik oranda LiNiO_2 yapmanın zor olmasıdır. LiNiO_2 elde etmek için kullanılan yöntem yüksek ısı işlem gerektiriyorsa elde edilecek LiNiO_2 'in $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ ($x>0$) formuna dönüşme olasılığı yüksektir (Yang-Kook and In-Hwan 1997). Bu yapıda LiNiO_2 fazında kirlenmelere yol açar ki bu durum yapıya lityum iyonlarının giriş ve çıkışları için istenilen bir durum değildir.



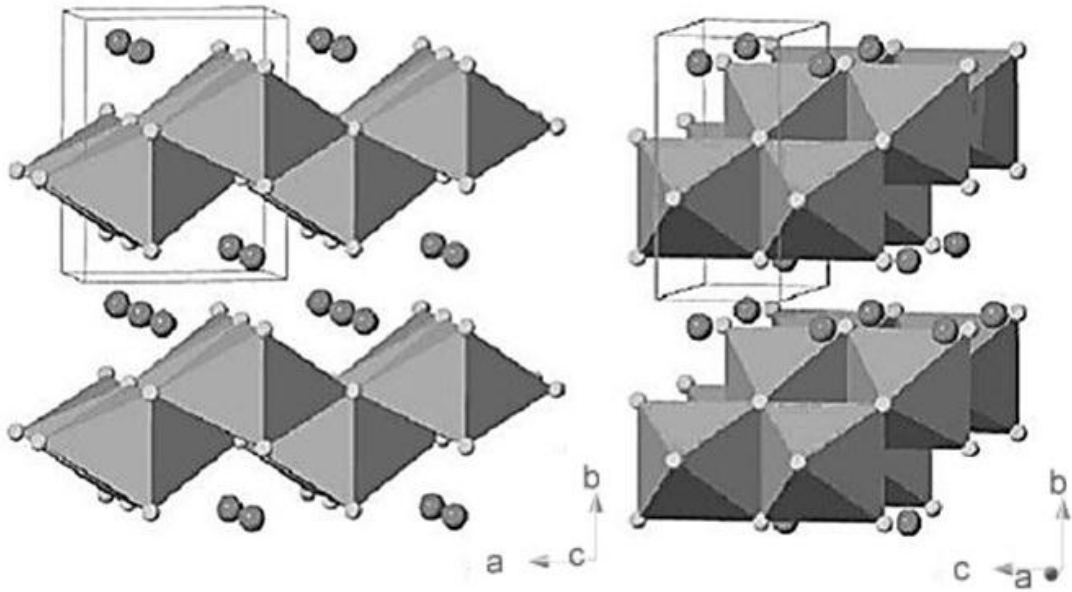
Şekil 1.17. LiNiO_2 kristal yapısı (Laubach *et al.* 2009).

Şekil 1.17' de lityum nikel oksite ait kristal yapısı görülmektedir. Nikel ve kobalt gibi geçiş metal iyonları oktahedral sitelerdeki NiO_2 tabakalarının kenarlarını paylaşarak sonsuz LiNiO_2 tabakalarının oluştuğu altı oksijen atomu tarafından kuşatılmıştır (Laubach *et al.* 2009). İdeal LiNiO_2 yapısı kübük yapıdan hafifçe farklı olan kapalı paket oksijen atomu sıralarına sahiptir. Bu sebepten dolayı, LiNiO_2 fazı rhombohedral yapısında olup $R\bar{3}M$ uzay grubuna dâhildir ve birim hücre parametreleri genellikle hegzagonal olarak tanımlanır (Balandeh and Asgari 2010). Lityum nikel oksitin sahip

olduğu bu özellikler LiCoO_2 'e ait kristal yapısında da mevcuttur. Bu bilgiler altında LiNiO_2 ve LiCoO_2 aynı tabakalı yapıya sahip olduğu söylenebilir.

1.5.7. LiMnO_2 tabakalı yapısı

Tünel ve tabakalı yapıya sahip lityum mangan oksit konuk-konak reaksiyonları için gelecek vaat eden bir materyaldir. Lityum mangan oksit ikincil lityum iyon pillerde katot aktif materyali olarak kullanılmaktadır. Katot aktif materyali olarak kullanılan LiMnO_2 tabakalı yapısı LiCoO_2 ile kıyaslandığından daha ucuz maliyetli ve daha az zehirlidir (Akimoto *et al.* 2003).



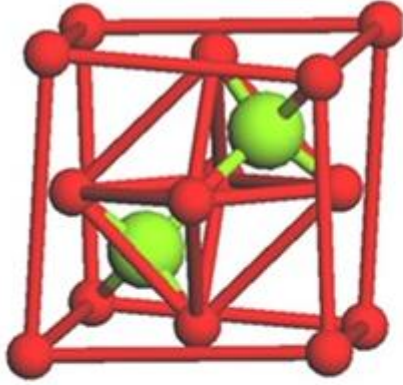
Şekil 1.18. Ortorombik LiMnO_2 kristal yapısı (Akimoto *et al.* 2003).

LiMnO_2 genellikle iki yapısal formda bulunur. Bunlardan birisi ortorombik diğeri ise monoklinik kristal yapısıdır. Ortorombik kristal yapısında LiMnO_2 Pmmn uzay grubunun kaya tuzu yapısında düzenli bir şekilde sıralanmasıyla meydana gelir. Monoklinik LiMnO_2 'de ise uzay grubu C2/m dir. Ancak bu yapıların her ikisi de $\alpha\text{-NaFeO}_2$ yapısında sıralanmış katyonlara sahiptir. Bunlar genellikle ayırt edilemez ve tabakalı LiMnO_2 olarak referans edilir (Fu *et al.* 2005). Ortorombik LiMnO_2 Şekil

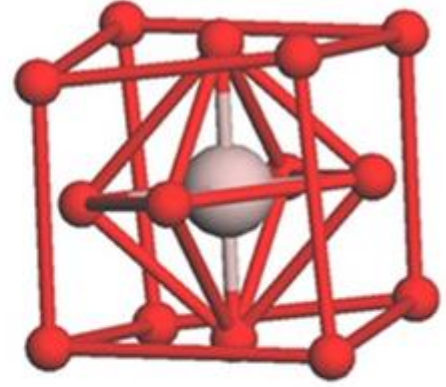
1.18’de görüldüğü gibi zigzag tabakalı bir yapıya sahiptir. Bu yapı ayrıca O_6 oktahedral aralıklarında hem Li hem de Mn atomlarının bulunduğu oksijen atomları için sıkı istiflenmiş kübik yapı olarak ifade edilebilir (Akimoto *et al.* 2003). Yüksek sıcaklıkta katı hal tepkimesiyle hazırlanan $LiMnO_2$ elektrokimyasal çevrim sırasında yavaş bir şekilde spinel yapıya dönüşür. Buna bağlı olarak büyüklüğü, kesim gerilim aralığı ile değişen kapasite kaybı gözlenir. Bu problem, mangan atomlarının bir kısmının başka metallerle yer değiştirmesiyle azaltılabilir. Son zamanlarda yüksek sıcaklıkta katı hal reaksiyonlarıyla sentezlenen $NaMnO_2$ bileşiğinden iyon değiştirme yöntemiyle zig-zag tabaka yapılı $Li_x(Mn_{1-y}Co_y)O_2$ ve Li_xMnO_2 bileşikleri sentezlenmiştir. Kesim voltaj aralığı 2,5-4,8V ve akım yoğunluğu $0,1 \text{ mA/cm}^2$ olarak seçildiğinde, $Li_x(Mn_{0,9}Co_{0,1})O_2$ bileşiğinin kapasitesi 200 mAh/g değerini aşmıştır. Bu bileşik hazırlanmasının zor, çevrim performansının kötü olmasına rağmen yüksek başlangıç kapasitesi nedeniyle ilgi çekicidir (Kılıç 2008).

1.5.8. Spinel yapılar

Spinel genel kimyasal formülü AB_2O_4 şeklinde olan önemli bir karışık-metal oksit sınıfıdır. Normalde A atomu Mg, Fe, Mn, Zn ve Cu gibi iki değerlikli ve atomik yarıçapı 80-110 pm arasında olan bir atomdur. B atomu ise Ti, Fe, Al ve Cu gibi üç değerlikli ve atomik yarıçapı 75-90 pm arasında olan üç değerlikli bir atomdur (WolfWikis 2012).



Spinel alt hücrede işgal edilmiş tetrahedral durumların iki türü. Yeşil A atomu, kırmızı ise oksijen atomudur.



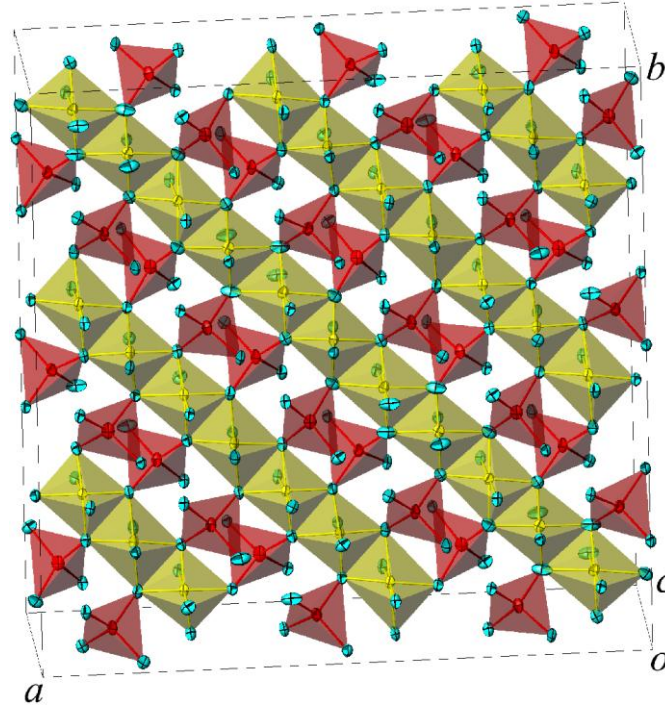
Spinel alt hücrede işgal edilmiş oktahedral durumu. Gri B atomu, kırmızı ise O atomudur.

Şekil 1.19. Spinel kristal yapısı (WolfWikis 2012).

Genellikle spinel kristal yapısını açıklamak için 2 tip birim hücre kullanılmaktadır. Bunlar Şekil 1.19'da gösterilmektedir. Birinci yapıda birim hücrenin 1/8'inin 2 tetrahedral site ile doldurulduğu ikinci yapıda ise bir oktahedral site tarafından doldurulduğu görülmektedir (WolfWikis 2012).

1.5.9. LiMn_2O_4 spinel yapısı

Spinel yapılu LiMn_2O_4 lityum iyon bataryalarda yaygın bir şekilde kullanılan katot aktif materyalidir. Ticari lityum iyon pillerde katot aktif materyali olarak kullanılan LiCoO_2 ile kıyaslandığında LiMn_2O_4 'ün (şarj depolama kapasitesi 148 mAh/g) daha cazip olduğu görülmektedir (Kim *et al.* 2008). Diğer taraftan LiMn_2O_4 maliyetinin düşük olması, kolay elde edilebilir olması, zehirli olmaması ve çevre dostu olması gibi özelliklerinden dolayı ikincil lityum pillerde katot aktif materyali olarak son zamanlarda çok ilgi çekmektedir (Gnanaraj *et al.* 2003). Lityum iyon pillerde kullanılan diğer katot aktif materyallerinde olduğu gibi LiMn_2O_4 'ün elektrokimyasal özellikleri sahip olduğu kristal yapısının şekli ve sahip olduğu partikül büyüklüğü ile doğrudan bağlantılıdır (Kanamura *et al.* 1996).

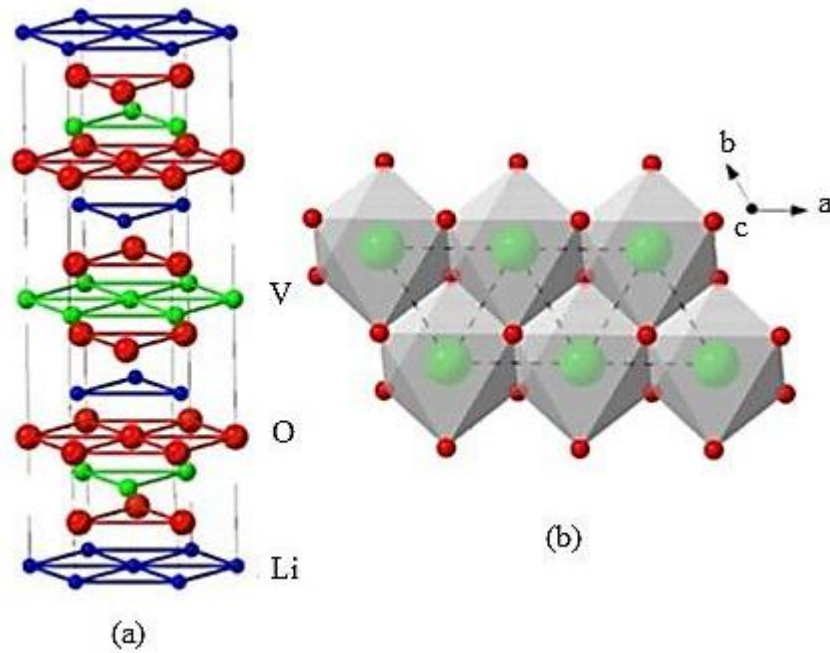


Şekil 1.20. LiMn_2O_4 spinel kristal yapısı (Sarı: Mn, Kırmızı: Li, Mavi: O atomu) (Tateishi 2004).

Spinel yapıdaki LiMn_2O_4 uygun sıcaklıkta kübik sistemin $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ uzay grubunda kristalleşir. Lityum iyonları tetrahedral 8a konumunda mangan iyonları 16d konumunda ve oksijen iyonları da 32e konumunda yerleşmiş halde bulunurlar. LiMn_2O_4 yapısı içinde mangan iyonlarının ortalama değerlikleri 3.5 olduğundan dolayı aynı miktarda Mn^{+3} ve Mn^{+4} iyonları 16d konumunda rastgele yayılmış halde bulunurlar. Bundan dolayı LiMn_2O_4 içinde bulunan katyonlar $(\text{Li}^+)_{8a}[\text{Mn}^{+3}\text{Mn}^{+4}]_{16d}\text{O}_4^{-2}$ iyonik formülü ile gösterilebilir (Sugiyamat *et al.* 1995). LiMn_2O_4 bileşiği ısı ile kolayca sentezlenebilmektedir. Ancak LiMn_2O_4 'ün sahip olduğu bazı dezavantajlar vardır. Bunlardan en önemlisi sıcaklığın 50°C 'yi geçtiği değerlerde kapasite kaybının da sıcaklığa bağlı olarak artmasıdır. Dolma-boşalma çevrimi sırasında Mn iyonlarının organik elektrolit içinde çözülmesi kapasite azalmasının nedeni olarak gösterilmektedir. Ayrıca metalik manganın anot yüzeyinde birikmesi de kapasite kaybının nedenleri arasında görülmektedir. Elektrikle çalışan aletlerin çalışma sıcaklıklarının bazı durumlarda 50°C 'yi geçmesi nedeniyle bu sorunun çözülmesi gerekmektedir (Göktepe 2003).

1.5.10. LiVO_2 kristal yapısı

Lityum vanadyum oksit ile ilgili ilk çalışmalar 1986 yılında Faul ve arkadaşları tarafından termal bataryalar için pozitif elektrot materyali olarak denenmesiyle başlamıştır (Zhou *et al.* 2006). LiCrO_2 ve LiFeO_2 gibi tabakalı yapıya sahip lityum 3D geçiş metalleri arasında en fazla bilenen yapı LiVO_2 yapısıdır. LiVO_2 yapısı şarj esnasında meydana gelen vanadyum iyonlarının geçiş metal oksit tabakalarından lityum tabakalarına göç etmesi sonucu elektrot aktivitesini kolayca kaybeder. Yapısal bu değişim sonucunda lityum iyonları vanadyum iyonlarının yapıya tekrar katılmasını engeller ki bu durum da LiVO_2 yapısının tersinirliğini azaltır. Bu özelliğinden dolayı LiVO_2 katot aktif materyali olarak gelecek vaad eden bir özelliğe sahip değildir (Zhang *et al.* 2007).



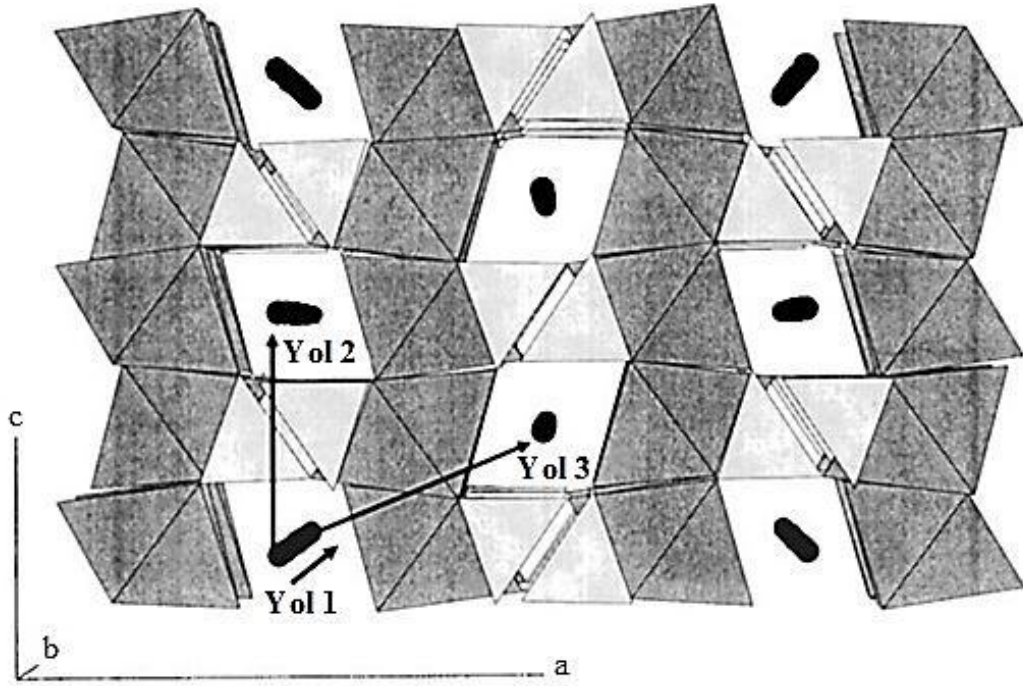
Şekil 1.21. LiVO_2 kristal yapısı (Tian *et al.* 2004).

Şekil 1.21 (a)'da Li, V ve O iyonları (111) kübik düzlemlerini işgal eder ve c ekseninde istiflenir. Şekil 1.21 (b)'de ise bu düzlemlerden herbiri üçgen şeklinde 2 boyutlu latıs olarak gösterilmiştir (Tian 2004). Ayrıca Şekil 1.21 (b)'de trigonal

simetrinin VO_6 oktahedral yapısının kenarlarını üçgensel V latisi ile paylaştığını göstermektedir. Vanadyum düzlemleri iyi bir şekilde ayrıldığından dolayı LiVO_2 yapısı iki boyutlu triangular manyetik frustration çalışmaları için iyi bir bileşiktir (Tian 2004). Son zamanlarda araştırmacılar $\text{Li}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_2$ sentezini gerçekleştirmiş ve bu bileşiğin $R\bar{3}m$ uzay grubunun hegzagonal kristal yapısına sahip olduğu gözlemlenmiştir (Choi *et al.* 2009). Bu yapıda da vanadyum, oksijen ve lityum iyonları ardışık bir şekilde oluşmuştur. Vanadyum ve lityum iyonları oksijenin oluşturduğu kübik kapalı diziliminin (CCP) oktahedral sitesini doldurur. $\text{Li}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_2$ yapısının sahip olduğu volumetrik enerji yoğunluğu 1064 mAhcm^{-3} tir. $\text{Li}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_2$ bu denli yüksek enerji yoğunluğuna sahip olması nedeniyle geleceğin elektrot materyali olarak düşünülmektedir (Choi *et al.* 2009).

1.5.11. Olivine yapılar

Lityum demir fosfat (LiFePO_4) şarj edilebilir lityum iyon bataryalar için en önemli katot aktif materyallerinden biridir. LiFePO_4 $Pnma$ uzay grubuna ait olivine kristal yapısına sahiptir. Olivine kristal yapısı tabakalı yapı ve spinel yapıdan önemli derecede farklıdır. LiFePO_4 çevre dostu olması sentezlenmesinin düşük maliyetli olması çevrim stabilitesi ve yüksek sıcaklıkta çalışabilmesi gibi özelliklere sahiptir. Ana problem ise düşük kapasite oranıdır. LiFePO_4 'in sahip olduğu partikül büyüklüğü kapasite oranını doğrudan etkilemektedir. Bundan dolayıdır ki son zamanlarda LiFePO_4 'ün daha küçük partikül büyüklüğünde sentezlenmesiyle kapasite oranının arttığı gözlemlenmiş partikül büyüklüğünün küçülmesiyle elektronik iletkenliğin de arttığı kanıtlanmıştır (Arnold *et al.* 2003).



Şekil 1.22. Olivine LiFePO_4 kristal yapısı (Morgan *et al.* 2004).

Şekil 1.22’de olivine LiFePO_4 kristal yapısı gösterilmiştir. Buna göre Fe oktahedral yapısı koyu gri, P tetrahedral yapısı açık gri, Li atomları ise siyah ile gösterilmiştir. Siyah yollar ise Li iyonlarının difüzyon yollarını göstermektedir. LiFePO_4 olivine yapısı Li ve Fe iyonlarının oktahedral sitede P iyonlarının ise tetrahedral sitede yer almasıyla oluşan hegzagonal kapalı paketinden (hcp) oluşur (Morgan *et al.* 2004).

1.6. Elektrolit

Lityum iyon bataryalarda kullanılan elektrolitler bataryanın elektrokimyasal özelliklerini kuvvetli bir şekilde etkilemektedir. Lityum iyon bataryalarda kullanılan dört çeşit elektrolit bulunmaktadır. Bunlar: (1) Sıvı elektrolitler, (2) Jel elektrolitler, (3) Polimer elektrolitler ve (4) Seramik elektrolitler’dir.

Sıvı elektrolitler lityum tuzlarının organik bir çözücü içinde çözülmesiyle elde edilen çözeltilerdir. Polimer elektrolitler elektriksel iletkenlik fazının; lityum tuzlarının yüksek

molekül ağırlığına sahip polimer içinde çözülmesiyle elde edildiği içinde çözücü bulunmayan sıvı elektrolittir. Seramik elektrolitler inorganik olarak referans verilebilir ve bunlar genellikle katı iyonik halde iletken maddelerdir. Piyasada bulunan lityum temelli bataryalarda genellikle lityum tuzu olarak LiPF_6 kullanılmaktadır. LiPF_6 'nın lityum tuzu olarak kullanıldığı elektrolitlerin elektriksel iletkenliklerinin yüksek olduğu ($>10 \text{ S.cm}^{-3}$) ve yüksek oranda lityum iyon transferi (yaklaşık 0.33) ve güvenlik problemlerinin kabul edilebilir seviyede olduğu gözlemlenmiştir (Rao 2011). Doldurulabilir lityum iyon pillerin çalışma sıcaklık aralığı -20°C ile $+60^\circ\text{C}$ aralığında olduğundan elektrolitlerde kullanılacak olan çözücüler düşük erime noktası, yüksek kaynama noktası ve düşük buhar basıncı gibi özelliklere sahip olmalıdırlar. Lityum tuzlarının organik bir çözücü içinde çözülmesiyle elde edilen elektrolitlerde lityum tuzları ve organik çözücüler bataryanın şarjı esnasında anot yüzeyi üzerinde kolayca dekompoze olurlar ve buna bağlı olarak katı elektrolit arayüzey (SEI) tabakası oluşur. Bu durum bataryanın verimini önemli ölçüde etkilemektedir. Yüksek enerji yoğunluğu gerektiren uygulamalarda kullanılacak olan alternatif elektrolitlerin yüksek Li^+ iletkenliğine ve geniş elektrokimyasal dengeye sahip olması gerekir (Park 2008).

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Li *et al.* (2000) LiCoO_2 sentezlemek için uygulaması basit bir metot olan spray-drying metodunu kullanmışlardır. Bu metot ile LiCoO_2 sentezlemek için lityum asetat ve kobalt asetat saf su içinde çözülerek elde edilen çözeltiye polietilen glikol (PEG) eklenmiştir. Solüsyon spray-drying aparatları kullanılarak kurutulmuş ve LiCoO_2 öncül tozları elde edilmiştir. Elde edilen öncül tozlar hava ortamında 4 saat 800°C 'de ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. Bu metodun en önemli avantajı LiCoO_2 sentezlemek için gerekli olan ısıtılma işleminin daha az süre uygulanması olarak gösterilmiştir. Spray-drying yöntemi ile LiCoO_2 sentezleme işlemi toplam 8 saat sürmektedir. Proses sonunda elde edilen tozlar homojen $\alpha\text{-NaFeO}_2$ yapısında olup, tozların HT- LiCoO_2 fazında olduğu gösterilmiştir. Elektrokimyasal test sonuçlarının da spray-drying metodu ile sentezlenen LiCoO_2 tozlarının 148 mAhg^{-1} lik başlangıç şarj kapasitesine ve 135 mAhg^{-1} lik deşarj kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. Spray-drying metodu ile elde edilen LiCoO_2 tozlarının sahip olduğu elektrokimyasal özellikler spray-drying metodunun gelecek için ümit veren bir metot olduğunu da göstermiştir.

Peng *et al.* (1998) LiCoO_2 sentezlemek için sol-gel yöntemini uygulamışlardır. Sol-gel yöntemine göre; jel formunu oluşturmak için metalorganik ajana dayanan organik asit ve etilen glikol çözeltileri kullanılmaktadır. Bu çalışmada Sol-gel yöntemi ile en iyi sonuç kobalt asetat ve lityum asetat kullanılarak elde edilmiştir. Lityum asetat ve kobalt asetat kullanılarak elde edilen çözeltiyi jel formuna dönüştürmek için etilen glikol içinde sitrik asitin çözülmesiyle elde edilen çözelti, jelleştirici ajan olarak kullanılmıştır. Toplam karışım 140°C de karıştırılmış ve jel vakum altında $170\text{-}190^\circ\text{C}$ arasında organik polimer yapı elde etmek için ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlemin sonunda elde edilen tozlar farklı sıcaklık aralıklarında birkaç saat ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. 350°C , 550°C ve 750°C 'de yapılan kalsine işleminin sonucunda LiCoO_2 kristal yapısının elde edildiği görülmüştür. Katı hal reaksiyon tekniği ile LiCoO_2 sentezlemek için 900°C gibi yüksek sıcaklık gerekmesine rağmen sol-gel yönteminde 350°C 'de LiCoO_2 kristal yapısının oluştuğu gösterilmiştir. Bu sebepten dolayı sol-gel yöntemi lityum iyon

bataryalarda katot aktif materyali olarak kullanılan LiCoO_2 sentezlemek için çok ilgi çekici bir yöntem olmuştur.

Diğer bir çalışmada ise Myung *et al.* (2000) LiCoO_2 sentezlemek için emülsiyon draying metodunu kullanmışlardır. Bu tekniğe göre LiCoO_2 sentezlemek için başlangıç materyalleri olarak LiNO_3 , $\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Tween 85 (polyoxyethylene sorbitan trioleate) ve Kerosene kullanılmıştır. Emülsiyon durumunda Li^+ ve Co^{+3} iyonlarının homojen olarak dağılmasından dolayı 300°C 'de tabakalı yapının oluştuğu gözlemlenmiş ve bundan dolayı katıhal reaksiyon tekniğinden (solid state technique) daha kolay bir teknik olduğu düşünülmüştür. Bu çalışmada tabakalı yapıya sahip ($R\bar{3}m$) düşük sıcaklık ve yüksek sıcaklık örneklerinin göstermiş olduğu deşarj kapasitelerinin birbirinden oldukça farklı olduğu, bu farklılığın sebebinin ise sıcaklığa bağlı olarak kristallenmenin artması ve atomik düzensizlik olabileceği ileri sürülmüştür. Isıl işleme tabi tutulan toz örneklerin partikül büyüklüklerinin (çaplarının) $1\mu\text{m}$ 'den az olduğu görülmüştür. Deşarj kapasitelerinin ise sıcaklığa bağlı olarak değiştiği, 800°C 'de sentezlenen bir örnek için 159 mAh/g iken 900°C sentezlenen bir örnek için 156 mAh/g olduğu gösterilmiştir.

Oh *et al.* (1997) LiCoO_2 elde etmek için sol-gel yöntemini kullanmışlardır. LiCoO_2 elde etmek için lityum nitrat ve kobalt nitrat tuzlarını $\text{Li/Co}=1/1$ oranında karıştırarak saf su içinde çözmüş şelat ajanı olarak ise maleik asit kullanmışlardır. Amonyum hidroksit yavaş yavaş çözeltiye damlatılarak ortamın pH'sının 4,0-4,5 arasında kalması sağlanmıştır. Toplam çözelti manyetik karıştırıcı ile transparan pembe çözelti elde edene kadar 70°C - 80°C aralığında bir gün boyunca karıştırılmıştır. Çözeltideki suyun buharlaşmasıyla birlikte solüsyon pembe viskozlu yapıya sahip jel formuna dönüşmeye başlamıştır. Öncül jelden organik içerikleri elimine etmek için 1 saat hava ortamında 400°C ısıtım işlemi uygulanmıştır. Elde edilen öncül tozları 500 - 700°C aralığında hava ortamında ısıtım işlemi tabi tutularak tek fazlı polikristal yapıda LiCoO_2 tozu elde etmeyi başarmışlardır. Bu işlem sonucunda elde edilen LiCoO_2 tozlarının XRD sonuçlarında sıcaklıkla kristallenmenin arttığı gözlemlenmiştir. Bu çalışmada sentezlenen LT- LiCoO_2 tozlarının ortalama partikül büyüklükleri 30 nm ve spesifik yüzey alanının $12,4$

m^2/g , HT- LiCoO_2 için ise ortalama partikül büyüklükleri 60 nm ve spesifik yüzey alanı $8,8 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak hesaplanmıştır.

Gopukumar *et al.* (2003) ise LiCoO_2 sentezlemek için çok sık kullanılan bir yöntem olan katıhal reaksiyon tekniğini kullanmışlardır. Buna göre tek fazlı polikristal yapıda LiCoO_2 elde etmek için Li_2CO_3 ve Co_3O_4 tozları başlangıç reaktantları olarak kullanılmıştır. Li_2CO_3 ve Co_3O_4 stokiometrik oranlarda karıştırılarak 400°C 'de 6 saat ısıtılma işlemi tabii tutulmuş daha sonra ise 12 saat 800°C 'de tüp fırında ısıtılma işlemi uygulanmıştır. Elde edilen tozlar güzel bir şekilde ezilerek fiziksel ve elektrokimyasal özellikleri araştırılmıştır. Buna göre katı çözeltilerden yüksek sıcaklıkta katıhal reaksiyon tekniği kullanarak LiCoO_2 sentezlenebileceği gösterilmiştir. XRD sonuçları katıhal reaksiyon tekniği ile sentezlenen LiCoO_2 örneklerinin $\alpha\text{-NaFeO}_2$ yapısına sahip olduğu gösterilmiştir.

Yan *et al.* (1997) LiCoO_2 sentezlemek için öncül olarak $\text{LiCH}_3\text{COO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Li/Co oranı 1 olacak şekilde saf su içinde çözmüş, 60°C 'de 24 saat boyunca öğütmüştür. Daha sonra 24 saat 120°C 'de kurutma işlemine tabi tutmuştur. Elde edilen tozlar 5 saat 400°C 'de ısıtılma işlemi tabi tutularak organik maddelerin tamamen yanması sağlanmıştır. Bu işlemin sonunda kalan tozlar pellet yapılmış ve mikrodalga kalsinasyonu uygulanmıştır. Mikrodalga kalsinasyonu hava ortamında yapılmış ve bunun için 2,45 GHz'lik mikrodalga kullanılmıştır. Yapılan pelletler sıcaklık aralığı $600\text{-}900^\circ\text{C}$ arasında değişebilen mullit refraktör içerisine koyulmuştur. Sonuç olarak saf ve tek fazlı LiCoO_2 mikrodalga kalsinasyonu kullanılarak sentezlenmiş ve tekdüze grainlere sahip olduğu gözlemlenmiştir.

Chena *et al.* (2002) LiCoO_2 sentezlemek için etanol çözücüsü içinde güçlü mekanik karıştırıcı ile co-precipitation tekniğini kullanmışlardır. Bu işlem için $\text{LiNO}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ molar oranları 1,1/1 olacak şekilde etanol içinde çözülmüş ve toplam mol konsantrasyonu 2,1 M olacak şekilde bir çözelti hazırlanmıştır. Ayrı bir kapta 3 M'lık KOH etanol çözeltisi 200 rot/min hızı ile karıştırılmıştır. Elde edilen çözelti her saniyede 1 damla düşecek şekilde KOH çözeltisi içine eklenmiştir. Siyah renkli ince

karışım ve çözelti elde edilmiş daha sonra bu iki yapı santrifüj yardımıyla (3000 rot/min) birbirinden ayrılmıştır. Sıvı çözeltiden ayrılan birikinti daha sonra kurutulmuş ve ezilmiştir. Bu öncül tozlara 400°C, 500°C, 600°C, 700°C sıcaklıklarda 10 saat kalsine işlemi uygulanmıştır. Son olarak ısıtılma işlemi neticesinde elde edilen toz örnekler safsızlıklardan kurtarılacak için saf su ve etanol ile yıkanmış akabinde 80°C'de kurutulmuştur. 400°C, 500°C, 600°C, 700°C'de sentezlenen toz örneklerle ait XRD sonuçlarında tüm örneklerin LiCoO₂ kristal yapısına sahip olduğu gözlemlenmiş ve diğer çalışmalarda olduğu gibi sıcaklık artışı ile birlikte kristallenmenin olduğu gösterilmiştir. Bu yöntem ile sentezlenen LiCoO₂'e ait partikül büyüklüğü nanometre mertebesinde olup elde edilen LiCoO₂'nin yüksek şarj-deşarj oranına sahip olduğu gösterilmiştir.

Qian *et al.* (2009) ise LiCoO₂ nanokristaller elde etmek için hidrotermal yöntemi kullanmışlardır. LiCoO₂ sentezlemek için CoCl₂•6H₂O, LiOH•H₂O ve H₂O₂ başlangıç materyali olarak kullanılmıştır. 0.01 mol CoCl₂•6H₂O 10 ml saf su içinde çözülerek 1M CoCl₂ çözeltisi hazırlanmıştır. Daha sonra 20 ml H₂O₂ çözeltiye eklenmiştir. Mevcut karışım karıştırıldıktan 5 dk sonra 10 ml LiOH çözeltisi karışım üzerine damlatılmıştır. Damlatma işlemi boyunca toplam çözelti sürekli olarak karıştırılmıştır. Sonuçta oluşan pembe renkli süspansiyon teflon tabanlı otoklava transfer edilerek elektrikli tüpe yerleştirilmiş ve 20 saat 200°C'de ısıtılmıştır. Isıl işlem sonunda siyah renkte tozlar elde edilmiş ve elde edilen bu tozlar saf su ile yıkanmış hemen sonra filtrelenerek gece boyunca 60°C'de kurutulmuştur. Sonuç olarak bu çalışmada optimize edilmiş şartlar altında saf fazda, düz şekil ve kristal büyüklüğü 200 nm olan LiCoO₂ sentezlenmiştir. LiOH konsantrasyonu, faz safsızlığı ve kristal şeklini çok az oranda etkilerken H₂O₂ ve hidrotermal sıcaklık, faz safsızlığı ve kristal şekline etki eden önemli iki faktör olarak bulunmuştur. Sentezlenen LiCoO₂ nanoyapıların sahip olduğu özelliklere bağlı olarak elektrokimyasal özelliklerinin yüksek orana sahip oldukları gösterilmiştir.

Diğer bir çalışmada ise Horn *et al.* (2002) LiCoO₂ sentezlemek için solid state (katıhal reaksiyon) yöntemini kullanmışlardır. Bunun için stokiyometrik oranlarda Li₂CO₃ ve CoCO₃ karıştırılarak oluşan karışıma 10 dk ile 232 gün arasında 400°C de kalsine işlemi

uygulamışlardır. Bu işlem sonunda elde edilen örneklerin LT- LiCoO_2 -400-X olarak referans verilmiştir (Burada X, gün cinsinden reaksiyon zamanını göstermektedir.) LT- LiCoO_2 sentezlemek için farklı sıcaklık değerlerinde denemeler yapılmış ve öncül tozlar 500°C de 4 gün boyunca ısıtılma tabi tutulmuştur. Bu proses sonucunda da LT- LiCoO_2 elde edilmiştir (LT- LiCoO_2 -500-4). Bu çalışmada Li_2CO_3 ve CoCO_3 'ün 400°C deki reaksiyonları incelenmiş ve tabakalı LiCoO_2 yapısı elde edilmeden önce spinel yapıdaki $\text{Li}_2[\text{Co}_2]\text{O}_4$ yapısı ve $\text{Li}_x\text{Co}_{1-x}[\text{Co}_2]\text{O}_4$ yapısının sırasıyla elde edildiği gösterilmiştir. Dolayısıyla tabakalı yapıya sahip olan LiCoO_2 'in bu sıcaklıkta oluşmasının termodinamik olarak daha avantajlı olacağı teorik olarak da doğrulanmıştır. $\text{Li}_2[\text{Co}_2]\text{O}_4$ yapısından tabakalı yapıdaki LiCoO_2 'e geçişi kinetik olarak engellidir. Bu durumda yapısal faktörlerin etkisi büyüktür. Siteler arasındaki boşlukların enerji olarak uygun olmamasından dolayı spinel yapıdaki 16c sitesinde kobalt iyonları ile birlikte lityum iyonlarının %25'inin değişimi zordur. $\text{Li}_2[\text{Co}_2]\text{O}_4$ yapısındaki lityum ve kobalt iyonlarının düzensiz dağılımının tabakalı yapıya sahip olan LiCoO_2 'e geçiş için yavaş ve durgun olduğu gösterilmiş ve bundan dolayı $\text{Li}_2[\text{Co}_2]\text{O}_4$ yapısının 400°C 'de termal stabiliteye sahip olduğunu söylemişlerdir.

Kim *et al.* (2007) LiCoO_2 nano yapılar elde etmek için spray piroliz tekniğini kullanmışlardır. Spray piroliz tekniğinde kullanılmak üzere öncül çözelti hazırlamak için başlangıç materyalleri olan lityum karbonat ve kobalt nitrat saf su içinde çözülmüştür. Solüsyondaki lityum ve kobalt iyonlarının toplam konsantrasyonları 0,5 M olarak ayarlanmıştır. Polimerik öncül olarak kullanılan sitrik asit ve etilen glikol konsantrasyonları ise 0-1M arasında değiştirilmiştir. Spray piroliz yöntemi ile elde edilen öncül LiCoO_2 tozları 700 - 1000°C arasında değişen sıcaklıklarda ısıtılma tabi tutulmuştur. Polimerik öncüller kullanılarak ve kullanılmadan spray piroliz tekniği ile elde edilen öncül tozlara 800°C 'de 3 saat hava ortamında ısıtılma uygulanmıştır. Spray çözeltisine polimerik öncülleri koyarak elde edilen LiCoO_2 'lere ait partikül büyüklüklerinin çözeltiye koyulan polimerik öncül konsantrasyonuna bağlı olarak değiştiği gözlemlenmiştir. Polimerik öncül kullanılmadan elde edilen LiCoO_2 'ler düzensiz yüzey morfolojisine sahip mikron altı parçacıklardan oluşurken polimerik öncül olarak düşük konsantrasyonda sitrik asit ve etilen glikol kullanılarak elde edilen

LiCoO₂'in düzgün yüzey morfolojisine ve sınırlı dağılıma sahip nano boyutta partiküllerden oluştuğu gösterilmiştir. Sitrik asit ve etilen glikol kullanılarak 800°C'de hazırlanan LiCoO₂'lerin maksimum deşarj kapasitesine ulaştıkları kanıtlanmıştır.

Song and Lee (2002), LiNiO₂ sentezlemek amacıyla sol-gel yöntemini kullanmışlardır. LiNO₃, Ni(NO₃)₂•6H₂O ve sitrik asit başlangıç reaktantları kullanılmıştır. Bu çalışmada başlangıçta Li/Ni oranı 1/1 olacak şekilde lityum nitrat ve nikel nitrat saf su içinde çözülmüş ve 70-80°C'de hazırlanmıştır. Çözelti yeşil renkte şeffaf bir çözelti haline gelmiştir. Daha sonra sitrik asit 70-80°C'de saf su içinde çözülerek önceden hazırlanmış olan metalik iyon çözeltisine eklenmiş ve toplam karışım 70-80°C aralığında 20-24 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Sitrat-metal çözeltisi buharlaşmaya başlayınca yüksek viskoziteye sahip jel formatına dönüşmeye başlamıştır. Elde edilen jel formu önce 1°C/dk artış hızı ile ön ısıtma işlemine tabi tutulmuştur. Böylelikle LiNiO₂ öncül tozları elde edilmiştir. Bu çalışmada LiNiO₂ kristal yapısını oluşması için gerekli olan optimum şartları araştırmak amacıyla ön ısıtma işlem sıcaklığı 400°C, 500°C, 600°C ve kalsinasyon sıcaklığı ise 800°C olarak ayarlanmıştır. Çalışmanın sonucunda sol-gel yöntemi ile elde edilen numunelerin tümünün LiNiO₂ kristal yapısına sahip olduğu XRD sonuçları ile ispat edilmiştir. Öncül tozların ilk olarak 5 saat 600°C hava ortamında ısıtma işlemine tabi tutulduğu ve bunun akabinde ise 13 saat oksijen gazı altında kalsine işlemine tabi tutulması gerektiği söylenmektedir ki bu da LiNiO₂ elde etmek için gerekli optimum şart olarak gösterilmiştir. Bu şart altında elde edilen LiNiO₂'lerin ortalama partikül büyüklükleri yaklaşık 3-5µm civarında olduğu gösterilmiştir. Bu LiNiO₂'lerin elektrokimyasal ölçümleri sonucunda ise başlangıç deşarj kapasitesinin 168 mAh/g olduğu ve 20 çevrim sonunda ise bu oranın 155 mAh/g değerine düştüğü araştırmacılar tarafından gösterilmiştir.

LiNiO₂ elde etmek için yapılan başka bir çalışmada ise Song *et al.* (2006) combustion tekniğini kullanmışlardır. Bunun için başlangıç materyallerini LiNO₃ ve Ni(NO₃)₂•6H₂O olarak belirlemişlerdir. İstenilen karışımı oluşturmak amacıyla başlangıç nitratları ile üre karıştırılmıştır. Bu karışım 400°C hava ortamında 30 dk ısıtılmış ve bu işlemin hemen takibinde 700-850°C'de 6-48 saat aralığında hava ve

oksijen ortamında kalsine işlemine tabi tutulmuştur. Isıtma ve soğutma işleminde kullanılan fırınların sıcaklık artışları ve soğuma hızları ise 100°C/h olarak ayarlanmıştır. Örnekler ön ısıtma işlemi ve takibinde uygulanan kalsine işlemleri hava ortamında yapılarak elde edilen LiNiO₂'lerin XRD sonuçlarında kirlilik piklerinin olduğu dolayısıyla saf LiNiO₂ yapılamadığı ve deşarj kapasitesinin oksijen gazı altında elde edilen LiNiO₂'lere göre daha az olduğu gösterilmiştir. Bu çalışmada LiNiO₂'lerin oluşması için optimum şartların ön ısıtma işlemi için 30 dk 400°C hava ortamı ve karışımda kullanılan ürenin nitrata oranı 3,6 ve kalsinasyon için ise oksijen gazı altında 36 saat 750°C olarak tespit edilmiştir. Bu şartlar altında sentezlenen LiNiO₂'e ait ilk deşarj kapasite değeri 0,1 C oranında 186 mAh/g olarak belirlenmiş ve çok iyi bir çevrim performansına sahip olduğu gösterilmiştir.

Gu *et al.* (2007) ise LiNiO₂ fiber yapılar yapmayı amaçlamış ve bunun için sol-elektrosipin (sol-electrospinning) tekniğini kullanmışlardır. Başlangıç materyalleri lityum asetat ve nikel asetat olarak belirlenmiştir. Li(CH₃COO)•2H₂O ve Ni(CH₃COO)₂•4H₂O saf su içinde belirli oranlarda çözölmüş ve yeşil bir çözelti elde edilmiştir. Deneyin diğer aşamasında ise sitrik asit çözeltisi hazırlanmış ve iki çözelti karıştırılmıştır. Elde edilen karışım manyetik karıştırıcı ile karıştırılırken karışıma polivinilpirolidon (PVP) eklenmiştir. Son karışım 70°C'de viskoziteye sahip bir çözelti olana kadar karıştırılmıştır. Daha sonra çözelti teflon bir kap içine boşaltılmış ve teflon kap yüksek voltaj güç kaynağına bağlı paslanmaz çelikle kaplı bir ekipman ile donatılmıştır. Voltaj yeterince yüksek olduğu zaman yüklü sol-jet spinneret'ten çıkmakta ve xerogel fiber formunda toplayıcı üzerine düşmektedir. İnorganik fiber elde etmek için ise xerogel fiber oda sıcaklığından dakika da 0,5°C artış hızı ile 400°C sıcaklığa çıkarılmış ve bu sıcaklıkta 4 saat bekletildikten sonra oksijen ortamında 400°C'den 750°C'ye dakika da 2°C lik bir artış hızı ile çıkarılmıştır. Sonuç olarak single spinneret electrosipinning tekniği ile sol-gel tekniği birleştirilerek LiNiO₂ fiber yapılar elde edilmiştir. Çözeltiye eklenen PVP, fiberlerin mikroyapılarını ve morfolojilerini etkilemiştir. Eklenmiş olan PVP molekülleri LiNiO₂ çözeltisinin sıvı yüzey enerjisini ve fiberlerin yüzeylerinin büzölmeleri sırasında liflerin çökmesinden

kaçınmak için meydana gelen set yapıların oluşumunun azalmasına yol açmış ve sonuç olarak kalsinasyon sürecinde tüp fiber formları meydana gelmiştir.

Sun and Oh (1997) LiNiO_2 sentezlemek için klasik sol-gel metodunu kullanmışlardır. Bu çalışmada sol-gel tekniğinin daha küçük partikül yapısına sahip LiNiO_2 sentezlemek için çok verimli bir yöntem olduğunu belirtmişlerdir. Diğer çalışmalarda olduğu gibi başlangıç materyalleri olarak LiNO_3 ve $\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kullanılmıştır. Deneyin ilk aşamasında etanol çözücüsü içinde lityum nitrat ve nikel nitrat Li/Ni:1 olacak şekilde çözülmüştür. Ancak bu çalışmada diğer çalışmalardan farklı olarak polivinil butiral (PVB) jelleştirici ajan olarak kullanılmıştır. Etanol içinde çözülmüş olan PVB çözeltisi nitrat çözeltisine yavaş yavaş damlatılmıştır. Toplam çözelti yeşil transparan jel olana kadar $70\text{-}80^\circ\text{C}$ 'de manyetik karıştırıcı ile yaklaşık olarak 1 gün boyunca karıştırılmıştır. Etanol çözelti içinden buharlaşmaya başladıkça çözelti viskoziteye sahip jel kıvamına gelmeye başlamıştır. LiNiO_2 elde etmek için kullanılan bu yöntem RPM (PVB'nin toplam metal iyonuna oranı) 4,3,2,1 için tekrar edilmiştir. Elde edilen jel öncüllere oksijen gazı altında 5 saat 750°C 'de kalsine işlemi uygulanmıştır. XRD sonuçları bu şartlar altında hazırlanan tüm numunelerin polikristal yapıda LiNiO_2 olduğunu ispat etmiştir. Bu çalışmada PVB miktarının etkisi de araştırılmış ve sonuçlarda kullanılan PVB miktarının artması sıcaklığın çok çabuk bir şekilde artmasını sağladığı ve PVB dekompozisyonu sırasında meydana gelen CO ya da CO_2 miktarında meydana gelen artışa bağlı olarak oksijenin kısmi basıncındaki basınç azalması gibi negatif etkileri olduğu belirtilmiştir. Elde edilen LiNiO_2 tozlarının ortalama partikül büyüklükleri ise $0,75\text{-}1,5\ \mu\text{m}$ arasında değiştiği gözlemlenmiştir.

Kim *et al.* (2007) LiNiO_2 sentezlemek için emülsiyon tekniğini kullanmışlardır. Bu yöntem için $\text{LiOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ başlangıç materyalleri olarak kullanılmıştır. İlk olarak $\text{LiOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ saf su içinde çözülerek bir çözelti hazırlanmış ve manyetik karıştırıcı ile 24 saat karıştırılmıştır. Emülsiyon oluşturmak için organik faz oluşturulmuş bunun için span 80 (5v%/v%), kerosen (92(v%/v%)) ve parafin oil (3(v%/v%)) manyetik karıştırıcıda 24 saat karıştırılmıştır. Öncül çözelti ve organik faz molar oranları 2/1 olacak şekilde karıştırılarak 4000 rpm de

5 dk döndürülmüş sonuçta su-yağ tipi emülsiyon elde edilmiştir. Emülsiyondaki su miktarını buharlaştırmak için mevcut çözelti 170°C’de ısıtılmış ve petrol içine püskürtülmüştür. Daha sonra ise tozlar petrolden filtrelenerek ayrılmış ve 120°C’de kurutulmuştur. Emülsiyondan elde edilen tozlar oksijen gazı altında 650-850°C aralığında ısıtıl işlem uygulanmış sıcaklık artışı ve soğuması ise 100°C/h hızında yapılmıştır. Deney sonucunda LiNiO₂ kristal yapısı 700°C’de elde edilmiştir. LiNiO₂ sentezleme için gerekli optimum şart oksijen gazı altında 700°C 24 saat ısıtıl işlem uygulanması olarak tespit edilmiştir. Bu yöntemle elde edilen LiNiO₂’e ait deşarj kapasitesi ilk çevrim sonunda 161 mAh/g ve 20 çevrim sonunda ise 147 mAh/g olarak belirlenmiştir.

Wen *et al.* (1997) LiNiO₂ nanoyapıları incelemek için PLD (Pulsed Laser Deposition) tekniği ile LiNiO₂ ince filmler elde etmişlerdir. PLD yöntemiyle ince film elde etmek için başlangıç olarak tabakalı yapıya sahip LiNiO₂ toz hedefler preslenerek oksijen gazı altında 48 saat boyunca 700°C sıcaklıkta kalsine edilmiştir. Tüm filmler değişen kısmi oksijen basıncı haricinde aynı şartlar altında elde edilmiştir. Kısmi oksijen basıncı etkisi, filmlerin büyümesi sırasında çok önemli bir etkidir ve filmlerin yüzey morfolojilerini, optik ve elektrokimyasal özelliklerini etkilemektedir. Deneyde kullanılan lazer kaynağı KrF’dir ve saniyede 10 darbe şeklinde ve her darbe 600 mJ enerjisindedir. Büyütme esnasında altlık ısıtılmamış ancak büyütme sonunda altlık sıcaklığı 50°C olarak belirlenmiştir. Hedef-altlık arası mesafe ise 7 cm ve ortam basıncı ise 0-200 mTorr olarak ayarlanmıştır. Sonuç olarak oda sıcaklığında yapılan büyütmelemin hepsinin amorf yapıda olduğu XRD sonuçlarıyla ispat edilmiştir. Ayrıca 400°C ve 600°C sıcaklıklarında yapılan büyütmelemin kübik yapıda olan Li_xNi_{1-x}O yapısında olduğu XRD sonuçlarıyla gösterilmiştir. Oda sıcaklığında PLD tekniği ile elde edilen filmlerin FTIR spektrumlarına göre Ni-O ya da Li-O’nun aynı absorpsiyon bantlarına sahip olduğu gösterilmiştir. Bundan dolayı PLD filmleri 400°C ya da 600°C de büyütülmüştür. Düşük sıcaklıklarda elde edilen özellikle Li_{0.5}Ni_{0.5}O bileşiminden farklı olan filmler yüksek sıcaklıkta elde edilen filmlerden farklı olarak mevcut H₂O ve CO₂ absorpsiyon bandları filmlerin ortam atmosferinden etkilenmekte olduğunu göstermektedir. Elde edilen sonuçlara göre 60 mTorr oksijen kısmi basıncı altında

düşük sıcaklıkta ve yüksek sıcaklıkta üretilen ince filmlerin her ikisinin de $\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}$ kristal yapısında olduğu gösterilmiştir.

Urbano *et al.* (2001) ise Li_xNiO_y ince film elde etmek için RF sputtering tekniğini kullanmışlardır. İlk olarak hedef malzemesi sentezi yapılmıştır. Hedef malzemesinin sentezi için başlangıç materyalleri $\text{LiOH}(\text{H}_2\text{O})$ ve $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kullanılmıştır. Sonuçta elde edilen tozlar selüloz gibi herhangi bir bağlayıcı madde olmadan preslenmiş ve hedef haline getirilmiştir. Metal oksidasyon durumunu değiştirmek amacıyla filmler Ar ya da $\text{Ar}+\text{O}_2$ atmosferinde büyütme işlemi yapılmıştır. Katkılama sırasında oksijen akış hızı 9 sccm ve RF gücü ise 100-150 W olarak ve diğer parametreler ise sabit olarak ayarlanmıştır. Büyütme sırasında toplam basınç $7,7 \times 10^{-3}$ mbar ve hedef altlık mesafesi ise 10 cm olarak ayarlanmıştır. Elde edilen sonuçlar da Li_xNiO_y ince filmlerin LiNiO_2 hedef kullanılarak RF sputter yöntemi ile büyütülebileceği gösterilmiştir. Büyütme parametrelerini değiştirip optik olarak pasif ya da aktif elektrokromik filmlerin elde edilebileceği gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlar Ni'in 3d seviyesindeki elektron nüfusunun büyütülen filmlerin iyon/elektron giriş-çıkışı sırasında optoelektrokimyasal özelliklerini belirlediğini göstermiştir.

Başka bir çalışmada ise Wook Ha *et al.* (2006) bataryalarda katot aktif materyali olarak kullanılan LiNiO_2 sentezlemek ve elektrokimyasal özelliklerini geliştirmek amacıyla titanyum katkılamış ve bunun için molten-salt yöntemini kullanmışlardır. $\text{LiNi}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0,1$) direkt olarak tuzların eritilmesi yöntemine göre yapılmış bunun için belirli oranlarda $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ve $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kullanılmıştır. Stokiyometrik oranlarda $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ve $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve büyük oranda $0,59\text{LiNO}_3$ - $0,41\text{LiOH}$ kullanılarak akı hazırlanmıştır. Metal tuzların molar oranları 1,5 ve 10 oranında değiştirilmiştir. Elde edilen karışıma 600 - 800°C oksijen atmosferinde 30 saat boyunca ısıtma işlemi uygulanmıştır. Tüm ısıtma işlemi boyunca ısıtma hızı $200^\circ\text{C}/\text{h}$ olarak ayarlanmıştır. Isıl işlemde hemen sonra tozlar oda sıcaklığına kadar soğutulmuş ve daha sonra kalıntı akı saf su ve 1 M'lık asetik asit çözeltisiyle 30 dk boyunca yıkanmıştır. Sonunda tozlar 120°C 'de 12 saat boyunca kurutulmuştur. Bu deneyde $\text{LiNi}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ formu oluşurken sıcaklık etkisi araştırılmıştır. $\text{LiNi}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ yapısı

sentezlenirken aynı miktarda LiNO_3 - LiOH kullanılmış ve 30 saat boyunca farklı sıcaklık değerlerinde kalsine edilmiştir. 600°C 'de kalsine işlemine tabi tutulan numunelerin XRD sonuçlarında düşük kristallenmeyi gösteren geniş pikler olduğu gözlemlenmiştir. Kalsinasyon sıcaklığı 700°C 'ye çıkarıldığı zaman keskin difraksiyon piklerinin elde edildiği ve hegzagonal bir latis için referans verilebileceği XRD sonuçlarıyla ispat edilmiştir. Kalsinasyon sıcaklığını 800°C 'ye artırıldığı zaman (006) ve (102) piklerinde yarılmaların meydana geldiği (108) ve (110) piklerinde ise iyi bir simetrinin olduğu gözlemlenmiştir. 700°C ve 800°C 'de kalsine edilen örneklerin göstermiş oldukları XRD sonuçları birbirine çok yakın olduğundan $\text{LiNi}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ formunun oluşması için gerekli minimum sıcaklık değerinin 700°C olduğu belirtilmiştir. Bu yöntem ile elde edilen $\text{LiNi}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ yapısının küresel morfolojiye sahip olduğu SEM fotoğraflarıyla kanıtlanmıştır. Elektrokimyasal testler $\text{LiNi}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ katot materyalinin başlangıç deşarj kapasitesinin 171 mAh/g ve 30 çevrim sonunda bile mükemmel bir kapasiteye sahip olduğu gözlemlenmiştir. Bu sonuç $\text{LiNi}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ 'in sahip olduğu elektrokimyasal özelliklerin LiNiO_2 'in elektrokimyasal özelliklerinden daha iyi olduğunu göstermektedir.

Hwang *et al.* (2003) ise LiNiO_2 yapısına Co katkılama yapmış ve $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ yapısını elde etmişlerdir. Stokiyometrik $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ve stokiyometrik olmayan $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ tozları sol-gel yöntemiyle elde edilmiştir. Bunun için stokiyometrik oranlarda lityum asetat ($\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), nikel asetat ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ve kobalt nitrat ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) sitrik asit çözeltisiyle birlikte saf su içinde çözülerek bir çözelti elde edilmiştir. Toplam çözelti vizkoziteye sahip bir jel elde edinceye kadar manyetik karıştırıcı vasıtası ile 5-6 saat 80 - 90°C aralığında karıştırılmıştır. Jel vakumlu fırında 24 saat boyunca 140°C 'de kurutulmuştur. Tüm $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ve $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ bileşenleri ezilmiş ve 450°C 'lik ön ısıtma işlemi uygulandıktan sonra 750 - 900°C aralığında kalsine işlemi uygulanmıştır. Isıtma ve soğutma sırasında sıcaklık değişimi 2°C/dk olarak ayarlanmıştır. $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ yapısının optimum oluşma sıcaklığını tespit etmek amacıyla öncül tozlar 750 - 800°C , 850°C ve 900°C sıcaklıkta 10 saat boyunca kalsine edilmiştir. Elde edilen tüm örneklerin uzay grubu $R\bar{3}m$ olan hegzagonal tabakalı yapısına sahip olduğu görülmektedir. Ancak elektrokimyasal ölçümler 800°C 10 saat boyunca kalsine

işlemine tabi tutulmuş numunelerin başlangıç deşarj kapasitelerinin daha yüksek olduğu ve diğer elektrokimyasal özelliklerindeki diğerlerine göre daha kabul edilebilir olduğu ve düzgün bir partikül boyutlarına sahip olduğu göstermiştir. Bunlara ek olarak $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$ yapısının farklı lityum muhteviyatında yapılan yapılar içinde en iyi elektrokimyasal özelliğe sahip olduğu gösterilmiştir.

Lu and Wei-Cheng (2000) başka bir çalışmada LiNiO_2 sentezlemek için solid state reaksiyon tekniğini kullanmışlardır. $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{NiO}$ molar oranları 1/2 olacak şekilde 48 saat boyunca ball-milling işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlem sırasında etil alkol çözücü ajan olarak kullanılmıştır. İyi bir şekilde karıştırılan tozlar döner buharlaştırıcı kullanılarak kurutulmuştur. Kurutulan tozlar reaksiyona girmeden önce 8 mm çapında tabletler haline getirilmiştir. Elde edilen tabletler elektrikli fırın vasıtası ile ısıtılma işlemine tabi tutulmuş ve LiNiO_2 tabakalı yapısı elde edilmiştir. Reaksiyon sırasındaki kısmi oksijen basıncını daha iyi anlayabilmek için ise oksijen akış oranı 0-2000ml/dk. arasında değiştirilmiştir. Sonuçlarda oksijen kısmi basıncının LiNiO_2 tabakalı yapısının oluşmasında çok önemli bir etken olduğu görülmüştür. Bundan dolayı LiNiO_2 tabakalı yapısının oluşması için gerekli olan minimum oksijen akış hızının 1000 ml/dk olduğu, bu değer de öncül tozlar içinde meydana gelen difüzyon olayının gerçekleşmesi için gerekli olan bariyerin üstesinden gelmesi için yeterli olduğu gösterilmiştir.

Başka bir çalışmada LiMn_2O_4 spinel yapısını sentezlemek için Wan *et al.* (2002) solid state tekniğini kullanmışlardır. Solid state yönteminde başlangıç materyali olarak elektrolitik mangan oksit (EMD) 0,5 mm kalınlığında ve $0,5 \times 0,5 \text{ mm}^2$ yüzey alanında ve %99,9 saflıkta olan lityum metal tabakası kullanılmıştır. EMD deneyde kullanılmadan önce 2 saat 120°C 'de ön ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. Deneyde $\text{Li}/\text{Mn}=1/2$ oranında karıştırılmış ve paslanmaz çelik kap içine koyulmuştur. Daha sonra vakumlu fırın ile ısıtılmıştır. Isıtma prosedürü $50\text{-}250^\circ\text{C}$ arasında ısı artışı $2^\circ\text{C}/\text{dk}$ 250°C den sonra ise $5^\circ\text{C}/\text{dk}$ olarak ayarlanmış ve 750°C sıcaklıkta 2 saat boyunca sinterlenmiştir. Elde edilen toz örnekler ezilerek küçük hap şekline getirilmiş ve daha sonra 24 saat boyunca hava ortamında 750°C 'de ısıtılma işlemi uygulanmıştır. Isıtılma işlemi sonunda elde edilen yapı kontrollü bir şekilde oda sıcaklığına düşürülmüştür. XRD sonuçları solid

state yöntemi ile spinel yapıda olan LiMn_2O_4 'ün başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermiştir. XRD sonuçlarından LiMn_2O_4 'e ait latis parametresi başarılı bir şekilde hesaplanarak $a=8,243\text{\AA}$ bulunmuştur. Hesaplanan “a” latis parametresinin diğer çalışmalarla da uyumlu olduğu görülmüştür. Sentezlenen spinel yapıdaki LiMn_2O_4 için BET yüzey alanı ise $2,544\text{ m}^2/\text{g}$ olarak hesaplanmıştır.

Diğer bir çalışmada ise Lee *et al.* (1998) spinel yapıda LiMn_2O_4 sentezlemek amacıyla sol-gel metodunu kullanmışlardır. Sol-gel metodu ile LiMn_2O_4 sentezlemek amacıyla ilk olarak stokiyometrik oranlarda Li asetat ve Mn asetat Li:Mn=1:2 olacak şekilde saf su içinde çözülmüş ve adipik asit çözeltisi ile karıştırılmıştır. Transparan bir sol oluşturmak amacıyla toplam çözelti 12 saat boyunca 90°C sıcaklıkta buharlaştırılmıştır. Daha sonra toplam çözelti $90\text{-}100^\circ\text{C}$ 'de 24 saat boyunca vakum altında kurutulmuş ve LiMn_2O_4 jel öncülü elde edilmiştir. LiMn_2O_4 jel öncülü hava ortamında 300°C 10 saat ısıtma işlemine tabi tutulmuştur. Bu sayede organik bileşiklerden arındığı görülmüştür. Dekompoze olan tozlar hızlı bir şekilde 300°C 'den 800°C 'ye çıkarılmış ve 10 saat boyunca hava ortamında sinterlenmiştir. Elde edilen tozların XRD sonuçlarında saf polikristal yapıda LiMn_2O_4 elde edildiği gözlemlenmiştir. Bu çalışmada ayrıca adipik asit miktarının kristallenmeye olan etkisi araştırılmıştır. Bundan dolayı adipik asit'in toplam metal iyonuna molar oranı 0.5, 0.83, 1.5 ve 2 olarak ayarlanmıştır. Sonuçlarda kalsinasyon etkisinin yanında adipik asit oranının artması ile de kristallenmenin arttığı bunun yanında spesifik yüzey alanının ise kalsinasyon sıcaklığının artması ile azaldığı gözlemlenmiştir.

Hon *et al.* (2002) ise spinel yapıda LiMn_2O_4 elde etmek için sol-gel yöntemi kullanmış ancak şelat ajan olarak tartarik asit kullanmışlardır. Bu çalışmada lityum asetat, lityum nitrat, mangan asetat, mangan nitrat lityum ve mangan kaynağı olarak kullanılmıştır. Lityum ve mangan tuzları molar oranları Li/Mn=1/2 olacak şekilde etanol içinde çözülmüş ve daha yine etanol içinde çözülmüş olan tartarik asit çözeltisi ile karıştırılmıştır. Tartarik asitin toplam metal iyonuna molar oranı 1/0,75 olarak ayarlanmıştır. Karıştırma esnasında çözelti aniden vizkozite kazanmıştır. Son jelin $0,025\text{ M Li}^+$, $0,05\text{ M Mn}^{+2}$ ve $0,1\text{ M}$ tartarik asit ihtiva ettiği belirtilmiştir. Elde edilen

çözeltiye 68°C’de kurutma işlemi yapılmış daha sonra ise öncül tozlar 265-800°C aralığında 24 saat boyunca hava ortamından kalsine edilmiştir. Lityum ve mangan asetat kullanılarak elde edilen tozlar 265°C sıcaklıkta 24 saat ısıtılma işlemine tabi tutulmuş ve lityum mangan oksit spinel yapısı bu sürecin sonunda elde edilmiştir. Ancak bu sıcaklıkta elde edilen lityum mangan oksit spinel yapısında kristallenmenin az olduğu XRD piklerinden anlaşılmaktadır. Sıcaklığın artmasıyla birlikte XRD piklerinin daha keskin bir şekilde olduğu dolayısıyla kristallenmenin sıcaklık artışı ile arttığı gösterilmiştir. Lityum mangan oksit öncül tozları 500-600°C’de kalsine edildiği zaman XRD sonuçlarında çok zayıf bir pik olmakla beraber Mn_2O_3 yapısı ile beraber spinel lityum mangan oksit yapısının elde edildiği ispat edilmiştir. Bu sonuç tartarik asit-jel prosesinin lityum mangan oksit oluşturmak için solid state tekniğinden daha kullanışlı bir teknik olduğunu göstermiştir. Başlangıç materyali olarak lityum ve mangan nitrat kullanılarak elde edilen lityum mangan oksit yapılarının 500°C’den daha düşük sıcaklıklarda elde edilebildiği ve bu sıcaklıkta elde edilen yapılarında Mn_2O_3 ihtiva ettiği XRD sonuçları ile gösterilmiştir. Bu çalışmada sıcaklığın kristallenme üzerine etkisi araştırılmış ve sıcaklık 800°C’ye çıkarıldığı zaman saf fazda spinel yapılı $LiMn_2O_4$ elde edildiği gözlemlenmiştir.

Huang *et al.* (2001) ise spinel yapılı $LiMn_2O_4$ sentezlemek için solid state tekniğini kullanmışlardır. $LiMn_2O_4$ sentezlemek için Li_2CO_3 ve ϵ - MnO_2 öncül tozları kullanılmıştır. Li_2CO_3 ve ϵ - MnO_2 molar oranları 1/4 olacak şekilde etil alkol içinde karıştırılmıştır. Karışıma 2 saat boyunca ball milled işlemi uygulanmıştır. Karışım agat havanda işlenip tablet yapılmadan önce 10 saat boyunca hava ortamında 100°C sıcaklık altında kurutulmuştur. Elde edilen mevcut tozlar alumina kap içine koyulup 4 saat boyunca 800°C’de kalsine edilmiştir. 4 saat, 12 saat ve 100 saat 800°C hava ortamında kalsine edilen numunelerin XRD sonuçlarına göre tüm numunelerin spinel yapıda $LiMn_2O_4$ kristal yapısına sahip olduğunu göstermiştir.

$LiMn_2O_4$ sentezlemenin başka bir yolunun da ultrasonik spray piroliz tekniği olduğunu, Matsuda and Taniguchi (2004) yaptıkları çalışmada göstermişlerdir. Bu tekniğe göre spray çözeltisi hazırlamak için lityum tuzları olarak $LiNO_3$, $Li(CH_3COO) \cdot 2H_2O$ ya da

$\text{Li}(\text{HCOO})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve mangan tuzları olarak ise $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{HCOO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ya da $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kullanılabileceğini söylemişlerdir. Başlangıçta lityum ve mangan tuzları $[\text{Li}^{+1}]+[\text{Mn}^{+2}]=0,54 \text{ mol/dm}^3$ olacak şekilde deiyonize su içinde çözümleri sağlanmıştır. Daha sonra hazırlanan öncül solüsyon 1,7 MHz frekansında ultrasonik nebulizör yardımı ile püskürtülmüştür. Püskürtülen spray damlacıkları reaktörde birikmiş 1073°K sıcaklığında elektrikli ısıtıcı tarafından ısıtılarak katı oksit parçacıklarına dönüşmüştür. Elde edilen sonuçlar LiMn_2O_4 spinel yapısının ultrasonik spray piroliz tekniği ile nitrat, asetat, lityum ve manganın suda çözülebilen diğer kombinasyonlarını kullanılarak sentezlenebileceğini göstermiştir. Hazırlanan örnekler için SEM ve TEM fotoğraflarından LiMn_2O_4 'e ait 4 sınıf da toplanmıştır. A) Poruslu yüzey yapısı B) düz ve poruslu yüzey yapısı ile birlikte hibrit yapısı C) Pürüzsüz yüzey yapısı ve D) Büzülme yapısı olarak sınıflandırılmıştır. İyapıları ise 3 sınıfta toplanmıştır. Bunlar; E) Yoğun yapı F) Kalın bir kabukla birlikte hollow yapı G) İnce bir kabukla birlikte hallow yapısıdır. Ancak bu sınıflamaların dışında tüm örnekler spinel kristal yapısındadır. Tüm örnekler için hesaplanan latis parametreleri teorik değerleri ile çok iyi bir uyum içindedir. Elde edilen örneklerin elektrokimyasal ölçümlerine bakıldığında ise küçük yüzey alanına sahip ve büyük kristal yapısında olan örneklerin daha iyi bir çevrim performansına sahip olduğu ve yoğun LiMn_2O_4 lityum iyon bataryalar için daha uygun bir katot aktif materyali olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar ışığında ultrasonik spray piroliz tekniği ile elde edilen LiMn_2O_4 'lerin elektrokimyasal özelliklerinde iç yapının, spesifik yüzey alanının ve parçacık büyüklüğünün anahtar rol oynadığını göstermişlerdir.

Lu and Saha (2001) LiMn_2O_4 sentezlemek için sol-gel yöntemini kullanmışlardır. Bunun için lityum ve mangan nitrat tuzları deiyonize su içinde çözülerek 1M'lık bir çözelti hazırlanmıştır. Daha sonra polyvinyl alkol (PVA) 10% (w/v) olacak şekilde deiyonize su içinde çözülmüştür. PVA'nın etkisini araştırmak amacıyla başlangıç çözeltisinde PVA oranının toplam metal iyonuna molar oranı 2/1 (örnek I), 1,5:1 (örnek II), 1/1 (örnek III) ve 0,5/1 (örnek IV) olacak şekilde dört örnek hazırlanmıştır. Bundan sonraki aşamada ise önceden hazırlanmış olan nitrat çözeltisi ve PVA çözeltisi seçilen oranlarda karıştırılmıştır. Karıştırılan çözelti sürekli olarak manyetik karıştırıcı vasıtası

ile karıştırılmış, ısıtılmış ve suyun buharlaşması sağlanmıştır. Elde edilen çökelti 180°C’de 2 saat boyunca tekrar ısıtılmış ve LiMn_2O_4 öncül tozları elde edilmiştir. Bu çalışmada ayrıca sıcaklığın kristallenme üzerine etkisi araştırılmış ve bunun için öncül tozlar 2 saat boyunca farklı sıcaklık değerlerinde kalsine edilmiştir. XRD sonuçlarına göre 180°C’de ön ısıtılmasına tabi tutulan öncül tozların dahi LiMn_2O_4 kristal yapısına sahip olduğu ancak kristallenmenin bu sıcaklıkta oldukça az olduğu görülmüştür. Sıcaklığın 900°C’ye çıkması ile birlikte XRD sonuçlarında LiMn_2O_4 yapısının elde edildiği ve bu yapıda herhangi bir kirlilik pikinin olmadığı gözlemlenmiştir. PVA’nın etkisi araştırıldığında ise önceden hazırlanan I-II-III ve IV örnekleri 500°C’de hava ortamında 2 saat boyunca kalsine edilmiş ve bu işlem sonunda elde edilen örnek II-III ve IV’e ait tozların XRD sonuçlarında LiMn_2O_4 ve ek olarak Mn_2O_3 fazında bulunduğu gösterilmiştir. Bu sonucun tersine I numaralı örneğe ait XRD sonucunda ise sadece LiMn_2O_4 fazı görülmüştür. XRD sonuçları Mn_2O_3 fazının artan PVB içeriği ile azaldığı sonucunu ortaya çıkarmıştır. Ancak sıcaklığın 800°C’ye çıkmasıyla birlikte II-III ve IV numaralı örneklerde de safsızlığın arttığı ve Mn_2O_3 fazına ait piklerin ortadan kaybolduğu gözlemlenmiştir. Bu sonuçları ışığında örnek I’in tek fazda LiMn_2O_4 sentezlemek için gerekli şartları taşıdığı söylenmiştir. Örnek I’e ait tozların hava ortamında 2 saat boyunca 500°C’de kalsine edilmesinin ardından elde edilen LiMn_2O_4 tozlarının sahip olduğu ortalama partikül büyüklüğü 30 nm iken aynı şartlarda fakat 800°C’de elde edilen LiMn_2O_4 ’e ait tozların ortalama partikül büyüklüğünün ise 120 nm olduğu hesaplanmıştır. Yani sıcaklık ile büyüme kinetiğinin arttığı ve küresel şekilde grainlerin oluştuğu SEM fotoğrafları ile gösterilmiştir.

Li and Li (2009) spinel yapıli LiMn_2O_4 sentezlemek için sol-gel yöntemini kullanmışlar ancak diğer araştırmacılardan farklı olarak şelat ajanı olarak glikolik asit kullanmışlardır. Başlangıç olarak $\text{Li/Mn}=1,05/2$ olacak şekilde lityum ve mangan asetatları deiyonize su içinde çözülmüştür. Daha sonraki aşamada ise glikolik asit’in toplam metal iyonuna molar oranı 1/1 olacak şekilde çözeltiye glikolik asit eklenmiş ve çözelti karıştırılmıştır. Elde edilen çözeltinin pH değerini 7’ye ayarlamak için NH_4OH ilavesi yapılmıştır. Toplam çözelti şeffaf bir jel oluşana kadar 80°C sıcaklıkta manyetik karıştırıcı yardımı ile karıştırılmıştır. Çözelti jel haline geldikten sonra vakumlu fırın

yardımıyla 110°C sıcaklıkta 12 saat boyunca ısıtıl işlem uygulanarak bünyesinde bulunan mevcut su yeteri kadar buharlaştıktan sonra 8 saat boyunca 400°C’de hava ortamında ön kalsine işlemine tabi tutulmuştur. Tozlar oda sıcaklığına kadar soğuyup ezildikten sonra 10 saat boyunca yine hava ortamında 800°C’de kalsine edilmiş ve kontrollü bir şekilde oda sıcaklığına düşürülmüştür. Bu çalışmada ayrıca LiMn_2O_4 solid state tekniği ile hazırlanmış ve bunun için lityum karbonat ve elektrolitik mangan oksit kullanılmıştır. Bunun için ise lityum karbonat ve elektrolitik mangan oksit’ten oluşan karışım 470°C’de 10 saat boyunca ön ısıtıl işleme tabi tutulmuş daha sonra ise hava ortamında 750°C’de 4 saat boyunca kalsine edilmiştir. XRD sonuçları hem şelat ajanı olarak glikolik asit’in kullanıldığı sol-gel yöntemi hemde solid state yöntemi ile LiMn_2O_4 spinel yapısının oluştuğunu göstermektedir. Her iki yöntemle elde edilen LiMn_2O_4 ’ye ait tozların yüzey morfolojilerine bakılmış ve SEM fotoğraflarından glikolik asitin şelat ajanı olarak kullanıldığı sol-gel yöntemi ile elde edilen LiMn_2O_4 ’e ait partiküllerin solid state tekniği ile elde edilen LiMn_2O_4 ’e göre daha düzenli kübik spinel yapıda olduğu görülmüştür. Bunun yanında sol-gel yöntemi ile elde edilen LiMn_2O_4 tozlarının daha düzenli bir morfolojiye sahip olduğu ve sıkı bir partikül dağılımına sahip olduğu dikkat çekmektedir. Bu özellikler ise LiMn_2O_4 ’ün yüksek spesifik kapasite ve çevrim özelliği gibi elektrokimyasal özelliklerine etki etmektedir.

Bir başka çalışmada ise Ju *et al.* (2007) LiMn_2O_4 sentezlemek için spray piroliz tekniğini kullanmışlardır. Spray çözeltisi hazırlamak için stokiometrik oranlarda lityum karbonat (Li_2CO_3) ve mangan asetat [$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] deiyonize su içinde çözülmüştür. Polimerik spray çözeltisi hazırlamak için ise sitrik asit ve etilen glikol önceden hazırlanmış olan spray çözeltisinde çözülmüştür. Sitrik asit ve etilen glikol’ün molar oranları 0,3M olarak ayarlanmıştır. Ultrasonik spray piroliz tekniği ile elde edilen öncül tozlar daha sonra 700-1000°C aralığının da 12 saat boyunca hava ortamında kalsine edilmiştir. XRD ve SEM sonuçlarına göre LiMn_2O_4 sentezlemek için gerekli optimum şartların 800°C 12 saat hava ortamında kalsine işleminin uygulanması olarak belirlenmiştir. Sitrik asit ve etilen glikol kullanılmadan sentezlenen LiMn_2O_4 ’ün düzensiz morfolojiye sahip olduğu ve geniş partikül dağılımına sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca sitrik asit ve etilen glikol kullanılarak sentezlenen LiMn_2O_4 ’lerde

de düzenli bir yüzey morfolojisi ve küre şeklinde partiküllerin olduğu gözlemlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre ultrasonik spray piroliz tekniği ile sentezlenen LiMn_2O_4 'lerin morfolojileri taşıyıcı gazın akış hızı, reaktör ısısı gibi hazırlanma şartlarından oldukça etkilenmektedir. Bu şartlar arasında taşıyıcı gazın akış hızı ultrasonik spray piroliz tekniği ile elde edilecek olan LiMn_2O_4 'lerin partikül büyüklüğünü etkileyen en önemli faktör olarak bulunmuştur. Taşıyıcı gazın akış hızını düşük oranda tutarak sentezlenen LiMn_2O_4 'lerde yüzey morfolojisinin dar boyutlu dağılıma sahip olduğu ancak taşıyıcı gaz akış hızı oranı arttığında ise oyuk (hollow) şeklinde yüzey morfolojisinin olmasının yanında ve geniş bir dağılıma sahip olduğu görülmektedir. Bunun sebebi olarak ise damlacıkların yüksek kuruma oranı ve damlacıkların sıcak duvarlı reaktörde (hot wall reactor) daha az kalması olarak gösterilmektedir.

Kumar *et al.* (2003) spinel yapıda LiMn_2O_4 sentezlemek için “Aqueous Reduction Method” olarak bilinen tekniğini kullanmışlardır. Bunun için 75,4 g lityum hidroksit (LiOH) 3 L deiyonize su içinde çözülmüş bu işlemi takiben 156,6 g elektrolitik mangan oksit (EMD) çözeltiye eklenmiş ve toplam karışım 80°C sıcaklıkta 1 saat boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra 7,5 g glukoz 500 ml deiyonize su içinde çözülmüş ve toplam çözeltinin karıştırılması devam ederken çözeltiye eklenmiştir. Daha sonra çözeltiye 4 L deiyonize su ilavesi yapılmıştır. Karıştırma (reaksiyon) 8 saat boyunca 80°C 'de devam etmiştir. Sonunda 7,5 L'lik toplam çözelti elde edilmiş ve 12 saat boyunca soğuması için bırakılmıştır. LiMn_2O_4 öncül tozları organik kirliliklerden arındırılmak amacıyla birkaç kez deiyonize su ile yıkanmış daha sonra kuruması için 120°C 'de ısıtım işlemi uygulanmıştır. Tüm işlemlerden sonra elde edilen öncül tozlar hava ortamında 775°C 'de 24 saat boyunca kalsine edilmiştir. XRD sonuçlarında 750°C 'nin altındaki sıcaklık değerlerinde Li_xMnO_2 yapısının gözlemlendiği ancak $750\text{-}800^\circ\text{C}$ 'de saf yapıda LiMn_2O_4 kristal yapısına ulaşılabildiği gösterilmiştir. Yapılan araştırmalar 775°C 'de 24 saat kalsine işleminin spinel yapıda LiMn_2O_4 sentezlemek için gerekli optimum şartlar olduğunu göstermiş, bu şartlar altında yapılan örneklerin hesaplanan latis sabiti $8,23\text{\AA}$ olarak bulunmuştur. Bulunan bu değer diğer çalışmaları doğrular niteliktedir.

Xiao *et al.* (2010) LiMn_2O_4 mikro küreler elde etmeyi amaçlamışlardır. Bunun için ilk olarak MnCO_3 sentezi yapmışlardır. MnCO_3 sentezi yapmak için 0,169 g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve 0,84 g NaHCO_3 70 mL'lik deiyonize suda çözülmüştür. 7 mL etanol MnSO_4 çözeltisine eklenmiş ve daha sonra NaHCO_3 çözeltisine ilave edilmiştir. Elde edilen çözelti oda sıcaklığında 3 saat boyunca karıştırılmıştır. Bu işlemin sonunda meydana gelen MnCO_3 katı mikro küreler deiyonize su ve alkol ile iyice yıkanmıştır. MnO_2 hallow mikro küreler için ise önceden hazırlanan MnCO_3 katı mikro küreler 20 mL su içinde karıştırılmış ve bu işlemin akabinde 5 mL 0,032 mol/L' lik KMnO_4 çözeltisi eklenmiştir. Toplam karışım elde edildikten 6 dakika sonra ise 5 mL 0,01mol/L HCl çözeltisi karışıma eklenmiş ve bundan sonra 1 dakika daha karıştırılmaya devam edilmiştir. Elde edilen son karışıma santrifüj işlemi uygulanmış bu uygulamanın sonunda MnO_2 hallow mikroküreler elde edilmiştir. Elde edilen MnO_2 mikroküreler birkaç kez deiyonize su ile yıkanmıştır. MnO_2 mikroküreler elde edildikten sonra Li/Mn:1/2 olacak şekilde $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ karıştırılmış ve daha sonra ise 650°C 'de 3 saat kalsine işlemi uygulanmıştır. XRD ve SEM sonuçlarına göre kalsine işlemi sonunda LiMn_2O_4 mikrokürelerin olduğu görülmüştür.

Başka bir çalışmada ise Pan *et al.* (2011) Thermal co-decomposition tekniği ile LiV_3O_8 nanoçubuk'lar elde etmişlerdir. Bunun için V_2O_5 , $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, oksalik asit ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)'in şelat ajanı olarak kullanıldığı çözelti hazırlamak için başlangıç materyalleri olarak kullanılmışlardır. İlk olarak V_2O_5 ve oksalik asit stokiyometrik oranı 1/3 olacak şekilde deiyonize su içinde çözülmesi sağlanmıştır. Daha sonra yine stokiyometrik miktarda $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ toplam çözeltiye eklenmiş ve 1 saat boyunca hızlı bir şekilde karıştırılmıştır. Oluşan karışım 80°C 'de birkaç saat ısıtılıp tutulmuştur. Isıl işlemin sonunda elde edilen toplam öncül materyaller 350°C , 400°C ve 500°C 'de hava ortamında 2 saat boyunca kalsine edilmiştir. Karşılaştırma için ise LiV_3O_8 ayrıca solid state tekniği ile elde edilmiştir. Solid state tekniği ile LiV_3O_8 elde etmek için ise stokiyometrik oranlarda Li_2CO_3 ve V_2O_5 karıştırılmış ve 680°C 'de 10 saat boyunca kalsine edilmiştir. 350°C 'de 2 saat kalsine işlemine tabi tutulmuş olan örneklerin renklerinin kahverengi olduğu görülmüştür ki bu renkte LiV_3O_8 'in tipik rengini göstermektedir. XRD sonuçlarında hem termal co-decomposition hem de solid state

tekniki ile sentezlenen örneklerin LiV_3O_8 kristal yapısına sahip olduğu görülmüştür. Düşük sıcaklıkta elde edilen (LT-350, LT-400 ve LT-500) örneklerin XRD sonuçlarında herhangi farklı bir pike rastlanmamış ve kalsine sıcaklığının artması ile de kristallenmenin arttığı gözlemlenmiştir. Örneklerin sahip olduğu XRD piklerinin pozisyonları tabakalı yapıda LiV_3O_8 elde edildiğini göstermiştir ki bu durum LiV_3O_8 'lerin monoklinik kristal yapısında ve P21/m uzay grubunda bulunduğunu göstermektedir. Termal co-decomposition yöntemi ile elde edilen nanoyapılı LiV_3O_8 'in elektrokimyasal özelliklerine bakıldığında spesifik deşarj kapasitesinin 100 çevrim sonunda 158 mAh/g ve 1 A/g'lık yüksek akım yoğunluğuna sahip olduğu gösterilmiştir. Sonuç olarak ise LiV_3O_8 nanoçubukların yüksek enerji gerektiren ikincil lityum bataryalar da katot aktif materyali olarak çok ilgi çekici olduğu belirtilmiştir.

Cao *et al.* (2009) ise LiV_3O_8 sentezlemek için ilk olarak $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, NH_4VO_3 ve sitrik asit ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$) stokiyometrik oranları 3/9/4 olacak şekilde deiyonize su içinde ayrı ayrı çözülmüştür. Sitrik asit bu çalışmada şelat ajanı olarak kullanılmıştır. Hazırlanan bu üç çözelti bir kap içinde karıştırılmıştır. Elde edilen toplam çözelti vizkoz bir çözelti olana kadar buharlaştırılmıştır. Bu işlemin hemen ardından çözelti 100°C'de kurutulmuş ve ezilerek LiV_3O_8 öncülü olarak referans verilen tozlar elde edilmiştir. Son olarak ise elde edilen öncül LiV_3O_8 tozları alumina kap içine koyularak tüp fırın yardımıyla 300-400°C arasında hava ortamında kalsine işlemine tabi tutulmuştur. 300°C, 350°C ve 400°C'de kalsine edilen örneklerle ait XRD sonuçlarının hepsinde LiV_3O_8 kristal yapısının elde edildiği ancak 300°C'de elde edilen sonuçların diğerlerine göre daha zayıf oldukları görülmüştür. Bu da kalsinasyon sıcaklığının artışı ile kristallenmenin arttığını göstermektedir. Klasik solid state tekniği ile elde edilen LiV_3O_8 'lerin sentezlenebilmesi için daha yüksek sıcaklığa ihtiyaç duyulduğu ancak bu yöntem ile 300°C'de bile LiV_3O_8 kristal yapısının elde edildiği gösterilmiştir. 300°C, 350°C ve 400°C'de kalsine edilen örneklerin ortalama partikül boyutları ise sırasıyla 11,27 μm , 10,00 μm ve 15,68 μm olarak bulunmuştur. 350°C'de elde edilen LiV_3O_8 'lere ait ortalama partikül büyüklüğü diğerlerine göre daha küçük olduğundan LiV_3O_8 elde etmek için ideal sıcaklık aralığının 350°C olduğu görülmüştür. Ayrıca 350°C'de hazırlanan örneklerin poruslu yapılara sahip olduğu görülmüştür. Böylelikle sitrik asitin

varlığının bu duruma yol açabileceği öne sürülmüştür. 300°C, 350°C ve 400°C’de hazırlanan LiV_3O_8 örneklerinin elektrokimyasal özelliklerine bakıldığında ise 300°C’de elde edilen örneğin başlangıç deşarj kapasitesi 201 mAh/g, 350°C’de elde edilen örneğin 308 mAh/g ve son olarak 400°C’de elde edilen örneğin ise 258,5 mAh/g olarak verilmiş ve deşarj kapasitelerindeki bu değişikliğin partikül boyutlarına bağlı olduğu gösterilmiştir.

Liu *et al.* (2007) ise LiV_3O_8 nanoteller yapmak için sol-gel yöntemini kullanmışlardır. Deneysel aşamada ise lityum nitrat ve amonyum vanadat stokiometrik oranı Li/V:1/3 olacak şekilde deiyonize su içinde çözülerek sürekli olarak karıştırılmış ve çözelti 80°C’ye kadar ısıtılmıştır. Daha sonra çözeltiye yavaş bir şekilde şelat ajanı olarak sitrik asit çözeltisi eklenmeye başlanmıştır. Çözelti manyetik karıştırıcı vasıtası ile karıştırılmaya devam ederken çözeltinin rengi lacivert olmaya başlamıştır. Çözelti 80°C’de 4 saat boyunca karıştırılmış ve şeffaf çözelti elde edilmiştir. Hazırlanan çözelti oda sıcaklığında kararlı bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. Bundan sonraki aşamada ise temizlenmiş olan %43’lük poruslu ve porusların çaplarının yaklaşık olarak 200 nm olduğu bilinen alümina membran önceden hazırlanan çözelti içine batırılmıştır ve sonrasında ise AAO (Anodik alüminyum oksit) kalıp ve çözelti vakumlu kurutucuya transfer edilmiştir. Makul zaman sonunda membran kurutucudan çıkarılmış ve membran üzerinde kalan fazla çözelti ise laboratuvar hassasiyetinde membran üzerinden çıkarılmıştır. Son olarak ise membran 80°C’de 3 saat boyunca kurutulmuş ve akabinde 20 saat boyunca 450°C’de kalsine edilmiştir. Bu işlemlerin sonunda ise AAO içinde LiV_3O_8 nanotellerin olduğu gösterilmiştir. TEM sonuçlarına bakıldığında sentezlenen LiV_3O_8 ’lerde birbirine paralel LiV_3O_8 ’ler olduğu ve çaplarının 200 nm olduğu düzgün bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. XRD sonuçlarında ise monoklinik yapıda LiV_3O_8 ’ler olduğu gösterilmiştir. Bu metot ile elde edilen LiV_3O_8 ’lerin düzenli yapıya sahip olmasından dolayı lityum iyon bataryalarda katot aktif materyali olarak kullanılabilecek potansiyele sahip olduğu söylenmiştir.

Wang *et al.* (2012) ise mikron altı partikül büyüklüğüne sahip LiV_3O_8 sentezlemişlerdir. Bunun için $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, NH_4VO_3 ve PVP başlangıç materyalleri olarak kullanılmıştır.

Stokiyometrik oranda $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ve NH_4VO_3 molar oranları 1:3 olacak şekilde deiyonize su içinde çözülmüş ve manyetik karıştırıcı ile sürekli olarak karıştırılmıştır. Sonuçta elde edilen sarı çözelti 100 mL'lik teflon temelli olan bir (otoklav) bir kaba konmuştur. Kap 160°C 'ye kadar ısıtılmış ve daha sonra mikrodalga hidrotermal sistem ile ısı işlem 1 saat boyunca devam ettirilmiştir. Daha sonra çözelti oda sıcaklığına herhangi bir etki olmadan düşürülerek renksiz bir çözelti elde edilmiştir. Bu çözelti hava ortamında 80°C 'de 10 saat boyunca ısıtılmış ve bu işlemin sonunda turuncu renkli bir jel elde edilmiştir. Jel toz haline getirilmiş ve hava ortamında 10 saat boyunca mufla fırın yardımıyla 400°C 'de kalsine edilmiştir. Elde edilen sonuç oda sıcaklığına kadar soğutulmuş ve ezilmiştir. Bu şartlar altında hazırlanan örneğe "A" örneği denilmiştir. "B" örneği ise "A" örneği ile aynı şartlarda yapılmış ancak sentezleme esnasında çözeltiye PVP eklenmiştir. XRD sonuçları her iki örneğinde LiV_3O_8 kristal yapısının oluştuğu gözlemlenmiştir. İki numunenin XRD sonuçlarının arasındaki tek fark ise (100) ve (-111) piklerinin şiddetleridir. Örnek "A" ya ait XRD sonuçlarında (-111) pikinin şiddeti (100) pikinin şiddetinden daha fazla olduğu, "B" örneğinde ise bunun tam tersi olduğu görülmüştür. (100) pikinin düşük şiddete sahip olması LiV_3O_8 için küçük partikül büyüklüğü ve düşük kristallenme anlamına gelmektedir. (100) pikinin şiddetinin daha fazla olması lityum iyonları ile V_3O_8 tabakaları arasındaki difüzyon yolunun uzadığı anlamına gelmektedir ve örnek "B" de (100) pikinin şiddeti fazla olması LiV_3O_8 'in elektrokimyasal özellikleri açısından dezavantaj olmaktadır. Örnek "A" ve "B" ye ait SEM fotoğraflarında ise katman benzeri yapıların oluştuğu gözlemlenmiştir. Örnek "A" ya ait SEM fotoğraflarında partiküllerin oldukça küçük ve mikronaltı ince katman benzeri yapıların oluştuğu ve bu partiküllerin genişliklerinin ise 100-500 nm arasında değiştirmektedir. Örnek "B" ise daha büyük partiküllere sahiptir ve bunların oranlarının ise 200 nm ile 2 μm arasında değiştiği görülmektedir.

Liu *et al.* (2005) ise LiV_3O_8 sentezlemek amacıyla reolojik faz reaksiyon metodunu (rheological reaction methode) kullanmışlardır. Bu metoda göre $\text{CH}_3\text{COOLi}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NH_4VO_3 ve sitrik asit molar oranları 1/3/4 olacak şekilde mekanik olarak karıştırılmıştır. Tozlar homojen olarak karıştırıldıktan sonra reolojik yapıyı oluşturmak amacıyla belirli oranda su eklenmiştir. LiV_3O_8 öncülü oluşturmak amacıyla elde edilen

karışım 20 saat boyunca 100-120°C arasında ısıtılma tabi tutulmuş, bu işlemin sonunda ise koyu mavi renkte bir katı elde edilmiştir. Elde edilen karışım 350-600°C arasında farklı sıcaklık değerlerinde kalsine edilmiştir. XRD sonuçlarında 10 saat boyunca 350-600°C arasında kalsine edilen tüm örneklerin LiV_3O_8 kristal yapısına sahip olduğu ve bunlar arasındaki tek farkın ise pik şiddetlerindeki farklılık olduğu gösterilmiştir. 350°C ile 550°C arasında kalsine edilen örnekler için XRD sonuçlarında (100) düzlemine ait pik şiddetinin oldukça zayıf olduğu ve sıcaklık değeri 600°C'ye çıktığında (100) pik şiddetinin belirgin olarak arttığı gözlemlenmiştir. Ayrıca 600°C, 550°C ve 500°C'de XRD piklerinde yarılmalar gözlemlenmiş 450°C, 400°C ve 350°C'de sentezlenen örneklerde ise yarılmaların olmadığı görülmüştür. Bu durum kalsinasyon sıcaklığının bir neticesi olarak açıklanmıştır. SEM fotoğraflarında ise 350-600°C'de sentezlenen örneklerin hepsinde düzgün yüzey morfolojisine sahip olduğu 350-400°C'de sentezlenmiş olan örneklerin sahip olduğu partiküllerin daha sık yapıda olduğu görülmüştür. Partiküllerin boyutlarının ise 0.5 μm 'den daha küçük olduğu, 450°C'de sentezlenen örnekte ise partiküllerin bağımsızlaşmaya başladığı ortaya çıkarılmıştır. Partikül boyutlarının 350-400°C'de sentezlenen örneklerden daha büyük olduğu ancak 1 μm 'den daha düşük olduğu gösterilmiştir. Ayrıca sıcaklık 500°C, 600°C ve 650°C'ye çıkarılarak sentezlenen örnekler için yüzey morfolojilerinin hemen hemen birbirine benzer oldukları ve 350°C, 400°C, ve 450°C'de sentezlenen örnekler göre daha büyük partikül büyüklüğüne sahip olduğu bunun yanında partiküllerin bağımsız olarak dağıldığı açık bir şekilde gösterilmiştir. XRD ve SEM sonuçlarından açıkça görülmektedir ki sıcaklık artışı ile LiV_3O_8 partikül boyutları artmakta ve partiküller birbirinden bağımsız olarak dağılmaktadır. Dolayısıyla LiV_3O_8 sentezinin düşük sıcaklıkta yapılması daha küçük partikül büyüklüğü ve daha fazla reaktif alan anlamına gelmektedir ki bu şartlarda sentezlenen LiV_3O_8 katot aktif materyalinin daha yüksek kapasite değerine ve daha iyi bir çevrim performansına sahip olduğu deneysel sonuçlarla da kanıtlanmaktadır.

Liu *et al.* (2009) Hidrotermal metot kullanarak LiV_3O_8 nanoçubuklar sentezlemişlerdir. Bunun için ilk olarak VO_2 nanoçubuk sentezi yapılmıştır. Bunun için V_2O_5 tozları n-butanol ve 30 mL H_2O karışımı oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile karıştırılmış ve

turuncu renkte bir solüsyon elde edilmiştir. Sonuç karışım 40 mL lik kaba konularak 180°C’de 48 saat boyunca ısıtıl işlem uygulanmıştır. Bu uygulama sonunda elde edilen tozlar etanol ve siklohekzan ile birkaç kez yıkanmış, daha sonra ise 80°C’de vakum ortamında 12 saat boyunca kurutulmuştur. Kurutulmuş olan VO₂ öncül tozları 10 saat boyunca vakum altında 250°C’de kalsine edilmiştir. Bir sonraki işlemde ise LiV₃O₈ nanoçubuklar sentezlenmiştir. Bunun için elde edilen VO₂ öncül tozları ve LiOH•H₂O (V/Li:3/1,05) metanol içinde manyetik karıştırıcı ile 12 saat boyunca karıştırılmış ve bundan sonraki aşamada ise 50°C’de bekletilerek metanolün buharlaşması sağlanmıştır. Sonuçta elde edilen LiV₃O₈ öncül tozları ilk olarak vakum altında 10 saat boyunca 150°C’de ısıtıl işlem uygulanmış ve son olarak ise hava ortamında 450°C’de kalsine edilmiştir. Bu işlemin sonunda ise kahverengi renkte tozlar elde edilmiştir. XRD sonuçlarında elde edilen yapının monoklinik yapıda ve uzay grubu P21/m olan LiV₃O₈ olduğu görülmüştür. Bu yapıya ait latice parametreleri ise a=6,68Å, b=3,596Å ve c=12,024Å olarak hesaplanmıştır. SEM fotoğraflarında LiV₃O₈ nanoçubukların enlerinin yaklaşık olarak 50-200 nm arasında değiştiği ve boylarının 1,0-2,0 µm arasında değiştiği gösterilmiştir. Ayrıca SEM fotoğraflarında VO₂ nanoçubuklar ile LiV₃O₈ nanoçubuklar karşılaştırılmış LiV₃O₈ nanoçubukların VO₂ nanoçubuklara göre daha bağımsız bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. Bunun sebebinin ise VO₂ ve LiV₃O₈’in hazırlanma proseslerinin farklı olması ve kalsinasyon sıcaklığı olarak açıklanmıştır.

Yu *et al.* (1998) ise LiV₃O₈ sentezlemek için Li₂CO₃ ve V₂O₅ öncüllerini kullanmışlardır. Başlangıç materyalleri olan Li₂CO₃ ve V₂O₅ molar oranları 1/3 olacak şekilde agat havanda karıştırılmıştır. Sonuçta oluşan karışım alümina kap içine koyularak dakikada 1°C’lik sıcaklık artışı ile 650°C’ye kadar ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 10 saat boyunca kalsine edilmiştir. Bu sıcaklıkta erimiş halde bulunan reaktantlar aniden su ile hızlı bir şekilde quench edilmiştir. Sonuçta elde edilen katı faz filtre ile ortamdan ayrılmış, oda sıcaklığında kurutularak farklı sıcaklık değerlerinde ısıtıl işlem uygulanmıştır. XRD sonuçlarında ısıtıl işlem uygulanmayan örneğin yanı sıra 250°C ve 350°C’de ısıtıl işleme tabi tutulan örneklerin LiV₃O₈ kristal yapısına sahip olduğu görülmüştür. Bu çalışmada sonuç olarak su molekülleri LiV₃O₈ yapısına dahil

edilmiştir. Sıcaklığın 350°C'ye çıkarılmasıyla su molekülleri yapıdan uzaklaştırılmış ve sonuçta LiV_3O_8 kristal yapısından farksız olduğu sonucu görülmüştür. Isıl işlemin 250°C olarak uygulandığı örneklerde ise daha yüksek deşarj kapasitesine sahip olan ve çevrim performansı ise tamamen dehidrate oksitlere göre daha iyi olan kısmi olarak dehidrat oksit elde edilmiştir. Bu yapıdaki latislerde az miktardaki sıkı bağlı suların varlığı geniş iç bağ boşluklarını oluşturabilir ki bu boşluklar lityum mobilitesi ve tabakalar arasındaki lityum iyonlarının dağılımını belirlerken bu durum LiV_3O_8 'in elektrokimyasal özelliklerini de etkilemektedir.

Başka bir çalışmada ise Liu *et al.* (2002) LiV_3O_8 sentezlemek için başlangıç materyali olarak LiOH ve V_2O_5 kullanılmıştır. LiV_3O_8 sentezlemek amacıyla $\text{Li}/\text{V}:1/3$ stokiyometrisinde LiOH ve V_2O_5 100 ml deiyonize su içinde çözülmüştür. Su içerisinde LiOH tamamen çözülerek V_2O_5 ile reaksiyona girmeye başlamıştır. Su içerisinde V_2O_5 tamamen çözülmediğinden mevcut çözeltiye NH_4OH yavaş bir şekilde eklenmiş ve V_2O_5 'in çözülmesi sağlanmıştır. Toplam çözeltinin pH değeri 8,5 olarak ayarlanmıştır. Elde edilen toplam karışım LiV_3O_8 öncülü oluşturması amacıyla ilk olarak 80°C'de ısıtılarak suyu buharlaştırılmış daha sonra ise su molekülünün tamamen ortadan kaybolması için vakumlu bir fırında 180°C'de 4 saat boyunca ısıtılmıştır. Son olarak ise oluşan öncül tozlar 480°C'de 6 saat boyunca kalsine edilmiş ve sonuçta kahverengi renkte bir toz elde edilmiştir. Bu çalışmada elde edilen LiV_3O_8 ile solid state tekniği ile sentezlenen LiV_3O_8 karşılaştırılmış ve LiV_3O_8 sentezlemek için kullanılan yeni metodun klasik solid state tekniğine göre kalsinasyon sıcaklığını ve zamanını oldukça kısa tutması en önemli özelliği olarak gösterilmiştir. Her iki yöntemle elde edilen örneklerle ait XRD sonuçlarına göre klasik solid state tekniği ile sentezlenen örnekte (100) düzlemine ait pikin şiddeti diğer yöntemle sentezlenen örneğe ait pik şiddetine göre daha fazla olduğu görülmüştür. Bu durumun lityum iyonlarının katot materyalinin tabakaları arasına girip çıkması açısından faydalı bir durum oluşturduğu gösterilmiştir.

Xu *et al.* (2004) ise hidrotermal metodla LiV_3O_8 sentezini yapmışlardır. Bunun için başlangıç materyali olarak LiOH , V_2O_5 ve NH_4OH kullanılmıştır. LiOH ve V_2O_5 molar

oranları Li/V:1/3 olacak şekilde deiyonize su içinde karıştırılmış ve bunun sonucunda LiOH tamamen çözülürken V_2O_5 'in bir kısmı çözülmüştür. Çözelti bu haldeyken V_2O_5 'in tamamen çözülmesini sağlamak amacıyla çözeltiye NH_4OH eklenmiş ve çözelti karıştırılmaya devam edilmiştir. NH_4OH eklemesinden sonra elde edilen toplam çözeltinin pH'sı 9 olarak ölçülmüştür. Sonuç olarak elde edilen koyu yeşil çözelti 50 ml'lik alümina kap içerisine koyularak vakum altında $160^\circ C$ 'de 12 saat boyunca ısıtılmıştır. Bu hidrotermal işlemin sonunda solüsyonun toplam pH'sının 7 olarak değiştiği ve buna bağlı olarak çözeltinin renksiz bir yapı aldığı gözlemlenmiştir. Bu işlemi takiben toplam çözelti $100^\circ C$ 'de turuncu bir jel halini alana kadar ısıtılarak suyunun buharlaştırılması sağlanmıştır. Elde edilen jel fazı daha sonra $300-600^\circ C$ aralığında farklı sıcaklık değerlerinde 12 saat boyunca kalsine edilmiştir. $300^\circ C$, $350^\circ C$, $400^\circ C$ ve $600^\circ C$ 'de kalsine edilen örneklerle ait XRD sonuçlarında hepsinin LiV_3O_8 kristal yapısına sahip olduğu görülmüş ancak kalsinasyon sıcaklığının artması ile birlikte LiV_3O_8 'ya ait olan piklerin şiddetinde artış olduğu buna bağlı olarak FWHM şiddetinde azalma olduğu görülmüştür. Bu durumun kristallenmenin artması anlamına geldiği söylenmiştir. Örneklerle ait XRD piklerinde sıcaklık artışı ile (100) düzlemine ait pikin şiddetinin arttığı gözlemlenmiştir. Sıcaklık $600^\circ C$ 'ye çıktığında ise (100) pikinin diğer piklere oranla en şiddetli pik olduğu görülmektedir. Sıcaklığın $300^\circ C$ olarak alındığı sentezleme prosesine ait örneklerin XRD sonuçlarında ise (100) pikinin şiddetinin baskın pik olmadığı görülmektedir. Bu sonuç sentezlenen LiV_3O_8 partiküllerine ait şekillerin oluşmasında sıcaklığın önemli bir etken olduğunu kristallenme için yüksek sıcaklığın daha kabul edilebilir olduğunu göstermektedir ki bu da Li iyonlarının katot malzemesinin tabakaları arasındaki giriş-çıkış difüzyonu prosesi açısından önemlidir. Bu çalışmada $600^\circ C$ 'de sentezlenen LiV_3O_8 'in yüksek kristal yapısına ve düşük deşarj kapasitesine sahip olduğu ancak bunun tersine sentezleme sıcaklığının $300^\circ C$ olduğu örneklerde ise daha az kristallenmenin olduğu ancak 1,8-4,0 V aralığında 302 mAh/g yüksek bir kapasiteye sahip olduğu gösterilmiştir.

Ma *et al.* (2011) ise LiV_3O_8 sentezlemek için sol-gel yöntemini kullanmışlardır. Bu yöntemde 0,001 mol $LiOH \cdot H_2O$, 0,003 mol NH_4VO_3 ve 0,003 mol tartarik asit ($C_8H_{14}O_6$) 20 ml deiyonize su içinde manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak çözülmüştür.

Bu işlem sonunda elde edilen çözelti 80°C’de siyah renkte kuru jel olana kadar ısıtılma işlemi uygulanmıştır. Daha sonra kuru jel 300°C, 400°C ve 500°C’de 2 saat boyunca kalsine edilmiştir. Karşılaştırma yapmak için sentezleme yolu aynı olmak üzere tartarik asit kullanılmadan 300°C’de LiV_3O_8 sentezi yapılmıştır. 300°C, 400°C ve 500°C’de sentezlenen örnekler ile tartarik asit kullanılmadan 300°C’de sentezlenen örneğe ait XRD sonuçlarının hepsinin de uzay grubu P21/m olan monoklinik LiV_3O_8 kristal yapısında olduğu gösterilmiştir. Diğer çalışmalarda olduğu gibi sıcaklık artışı ile birlikte XRD pik şiddetlerinde artma gözlenmiş ve buna bağlı olarak da kristallenmenin arttığı görülmüştür. Bu çalışmada sıcaklık etkisi ve tartarik asidin yüzey morfolojisi üzerine etkisi araştırılmıştır. 300°C’de sentezlenen ve tartarik asit kullanılmadan elde edilen örnekler için SEM fotoğraflarında mikro partiküllerin boyutlarının 1-3 µm arasında olduğu ve partiküllerin düzensiz bir yapıya sahip olduğu gösterilmiştir. Ortama tartarik asit koyularak elde edilen LiV_3O_8 ’e ait SEM fotoğrafında boyutlarının birkaç mikrometre mertebesinde poruslu partiküllerin olduğu ve porusların boyutlarının yaklaşık olarak 10 nm mertebesinde olduğu gösterilmiştir. Sıcaklık 400°C’ye çıkarıldığında ise porusların boyutlarının 0.5-1 µm arasında olduğu bu oranın 300°C’de sentezlenen örneğin sonuçlarından daha büyük olduğu gösterilmiştir. Son olarak kalsinasyon sıcaklık 500°C’ye çıktığında 300-600 nm arasında büyük partiküllerin olduğu ancak poruslu yapıların olmadığı SEM fotoğraflarında gösterilmiştir. Sıcaklığın artışı ile tartarik asidin dekompoze olduğu, buna bağlı olarak CO_2 ve H_2O gazının çıktığı görülmüştür. Sıcaklığın 300°C’den 500°C’ye çıkması sırasında tartarik asidin dekompoze olmasıyla gaz çıkışının hızlanmasına bağlı olarak poruslu yapıların bozulduğu açıklanmıştır.

Bu çalışmada lityum iyon bataryalarda katot aktif materyali olarak kullanılan LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 ve LiV_3O_8 katıhal reaksiyon sentezi ile sentezlenerek karakterize edilecektir. Ayrıca ortam atmosferinin ve sıcaklığın kristallenme üzerine etkisi incelenip bu dört ayrı katot aktif materyali için optimum oluşma sıcaklıkları belirlenecektir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. LiCoO₂ Hazırlanışı

LiCoO₂ elde etmek için Aldrich firmasından alınan yüksek saflıktaki Li₂CO₃, Co₂O₃ tozları kullanılmıştır. Stokiyometrik oranlarda Li₂CO₃, Co₂O₃ agat havanda yaklaşık 40-60 dakika kadar ezilerek karıştırıldıktan sonra elde edilen tozlar 0,5 ve 1 inç çapındaki kalıp takımı kullanılarak 5 ton/cm² basınç uygulanarak tablet haline getirilmiştir. Elde edilen tablet numuneler 13 saat oksijen gazı altında ve hava ortamında sıcaklığa bağlı olarak ısıtılma tabi tutulmuştur (Rao 2011).

3.2. LiNiO₂ Hazırlanışı

LiNiO₂ elde etmek için Aldrich firmasından alınan yüksek saflıktaki Li₂CO₃ ve NiO tozları kullanılmıştır. Stokiyometrik oranlarda Li₂CO₃ ve NiO tozları agat havanda yaklaşık 40-60 dakika kadar ezilerek karıştırıldıktan sonra 0.5 ve 1 inç çapındaki kalıp takımı kullanılarak 3 ton/cm² lik bir basınçla sıkıştırılarak tablet haline getirilmiştir (López-Iturbe 2005). Elde edilen tablet numuneler sıcaklığa bağlı olarak 13 saat oksijen ve hava ortamında ısıtılma tabi tutulmuştur.

3.3. LiMn₂O₄ Hazırlanışı

LiMn₂O₄ elde etmek için Aldrich firmasından alınan yüksek saflıktaki Li₂CO₃ ve MnO₂ tozları kullanılmıştır. Stokiyometrik oranlarda Li₂CO₃ ve MnO₂ tozları agat havanda yaklaşık 40-60 dakika kadar ezilerek karıştırıldıktan sonra 0.5 ve 1 inç lik kalıp takımıyla 5 ton/cm² lik bir basınç altında sıkıştırılarak tablet haline getirilmiştir (Julien *et al.* 2000). Elde edilen tablet numuneler sıcaklığa bağlı olarak 20 saat oksijen ve hava ortamında ısıtılma tabi tutulmuştur.

3.4. LiV_3O_8 Hazırlanışı

LiV_3O_8 elde etmek için Aldrich firmasından alınan yüksek saflıktaki LiOH ve V_2O_5 tozları kullanılmıştır. Stokiyometrik oranlarda LiOH ve V_2O_5 tozları agat havanda yaklaşık olarak 40-60 dakika arasında ezilerek karıştırıldıktan sonra 0,5 ve 1 inç lik kalıp takımlarıyla 5 ton/cm² lik bir basınçla sıkıştırılarak tablet haline getirilmiştir. Elde edilen tablet numuneler sıcaklığa bağlı olarak 13 saat hava ortamında ısıl işleme tabi tutulmuş bu süreç sonunda oluşan numuneler agat havanda ezildikten sonra tekrar tablet haline getirilerek aynı şartlarda ikinci kez ısıl işlem uygulanmıştır. Belirlenen basınç değerleri sadece öncül tozları pellet haline getirmek için kullanılmış, herhangi bir etkisi araştırılmamıştır.



Şekil 3.1. 0,5'' lik kalıp takımları



Şekil 3.2. 1'' lik kalıp takımları



Şekil 3.3. Shimadzu marka pres cihazı

3.5. Katıhal Reaksiyon Tekniği

Bu çalışmada LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 ve LiV_3O_8 nanoyapıları sentezlemek amacıyla katıhal reaksiyon tekniği kullanılmıştır. Katıhal reaksiyon tekniği iki veya daha fazla katının ısıtılarak uygulanarak farklı bir katı fazın oluşturulması olarak bilinir. Bundan dolayı katı hal reaksiyon tekniği ile elde edilen yapılar ısıya dayanıklı yapılardır. Gaz fazı ve çözelti reaksiyonlarının aksine katıhal reaksiyon tekniğinde sınırlama faktörü difüzyondur (Park 2008).

3.5.1. I. Fick kanunu

I. Fick kanunu ile sabit bir “A” kesitinden geçen (difüze olan) malzeme miktarının belirlenmesi yapılabilir. I. Fick kanunu aşağıdaki denklem ile gösterilir:

$J = -D \left(\frac{dc}{dx} \right)$. Bu denklemde “J” difüzyon akısı, “D” difüzyon katsayısı ve $\left(\frac{dc}{dx} \right)$ ise konsantrasyon gradyenti olarak bilinir (Park 2008). Bu eşitliğe göre molekül hareketi iki bölge arasında $\left(\frac{dc}{dx} \right) = 0$ oluncaya kadar devam eder. I. Fick yasası difüzyonun denge

durumu koşullarında geçerli olan bir ifadedir. I. Fick kanunu zamandan bağımsız bir değer olduğu görülmektedir. Bu ise difüzyonun gerçekleştiği bölgedeki her birim mesafede az yoğun bölge ile çok yoğun bölge arasındaki derişim farkının zamanla değişmediği anlamına gelmektedir (Alp 2008).

3.5.2. II. Fick kanunu

Sabit konsantrasyon farkında kütle akışının tespitinin zor olması ve metallerde difüzyon olaylarının çözümünde I. Fick kanunun yetersiz kalmasından dolayı difüzyon katsayısının tespitinde II. Fick kanunundan faydalanılır. I. Fick kanunun II. Fick kanunua dönüştürülmesinde aralarında d_x kadar mesafe bulunan iki paralel yüzeyle sınırlandırılmış hacim elemanı kullanılır. Bu durumda konsantrasyon x ve t 'ye bağlı olur. Bu durumda II. Fick kanununu;

$$\frac{d_c}{d_t} = D \frac{d^2 c}{dx^2} \text{ şeklinde yazabilir (Alp 2008).}$$



Şekil 3.4. Kül fırın



Şekil 3.5. Tüp fırın

3.6. TGA/DTA Analizi



Şekil 3.5. Netzsch STA 409 PC marka TGA/DTA cihazı

LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 ve LiV_3O_8 elde etmek için kullanılan öncül tozların Şekil 3.5’de görülen Netzsch STA 409 PC Marka termal analiz cihazı ile termal stabilitesi analiz edilmiştir. Bunun için sıcaklık LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 ve LiV_3O_8 için hava ortamında oda sıcaklığından 900°C sıcaklığa $10^\circ\text{C}/\text{dakika}$ hız ile artırılmıştır.

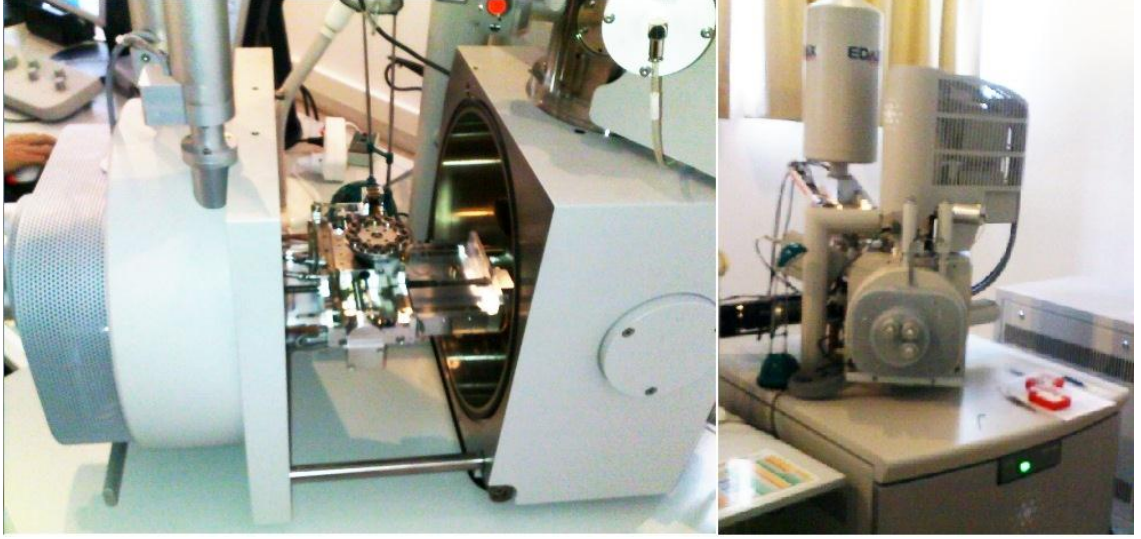
3.7. X-Işını Kırınımı Analizi



Şekil 3.6. Miniflex marka XRD cihazı

X-ışını kırınımı katı maddelerin kristal yapılarının belirlenmesinde kullanılan bir yöntemdir. Bu çalışmada sentezlenen örneklerle ait XRD sonuçları; LiCoO_2 için $2\theta=10^\circ-80^\circ$, LiNiO_2 için $2\theta=10^\circ-70^\circ$, LiMn_2O_4 için $2\theta=15^\circ-70^\circ$, LiV_3O_8 için $2\theta=10^\circ-60^\circ$ aralığında $2^\circ/\text{dk}$ tarama hızı ile $\text{Cu}/\text{K}\alpha$ radyasyonu ile Miniflex marka cihaz kullanılarak alınmıştır.

3.8. SEM Analizi



Şekil 3.7. QUANTA 400F Field Emission marka SEM cihazı

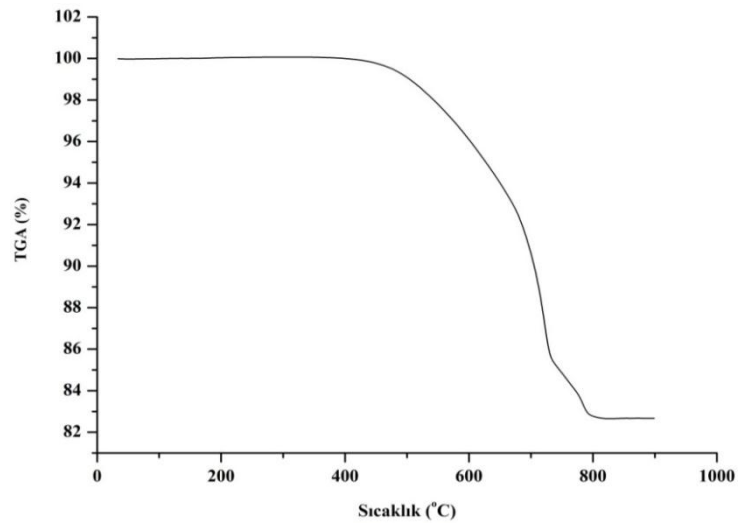
SEM analizi katıhal reaksiyon tekniği ile sentezlenen numunelere ait yüzey morfolojisi ve bu numunelere ait partikül büyüklüğü ve şeklini tanımlamak için kullanılan yöntemlerden birisidir.

Çalışkan (2007)’ye göre; “Elektronlar angströmden daha küçük karakteristik dalga boylarına sahiptirler. 100-400 keV aralığında bir birincil ışın demeti örnek üzerine çarptığında, olası mümkün durumlar: (1) Elektronların örnek içinden enerji kaybına izin vermeksizin doğrudan yani yansıma ya da kırılma yapmadan geçebilme oranları örnek kalınlığına bağlıdır. Işınları güç kaybı da örneğin yoğunluğuna ve kalınlığına bağlıdır. Bu çeşit elektronlar taşıyıcı elektronlardır ve örneğin fotoğrafının iki boyutlu görülmesini sağlarlar. (2) Elektronlar örnek içindeki atomlara çarptığı zaman arka tarafta dağılırlar. Bu elektronlar geri saçılan elektronlardır. Özellikle atom ağırlığının arttığı zaman etkilidirler (3) Örnek içindeki elektronların karakteristik titreşimlerini belirlemek için, enerji kaybına izin verilebilen birincil elektronların analizi yapılmalıdır.”

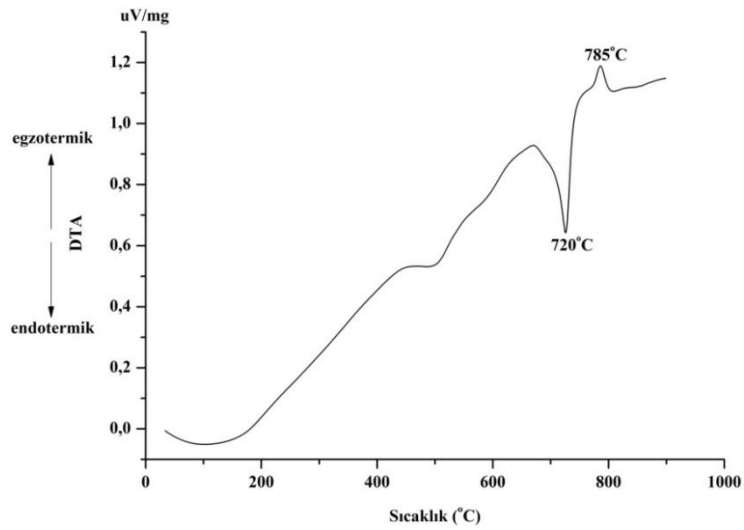
4. ARAŞTIRMA BULGULARI

LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 ve LiV_3O_8 öncül tozlarına ait TGA/DTA sonuçları aşağıda grafiklerde sunulmuştur.

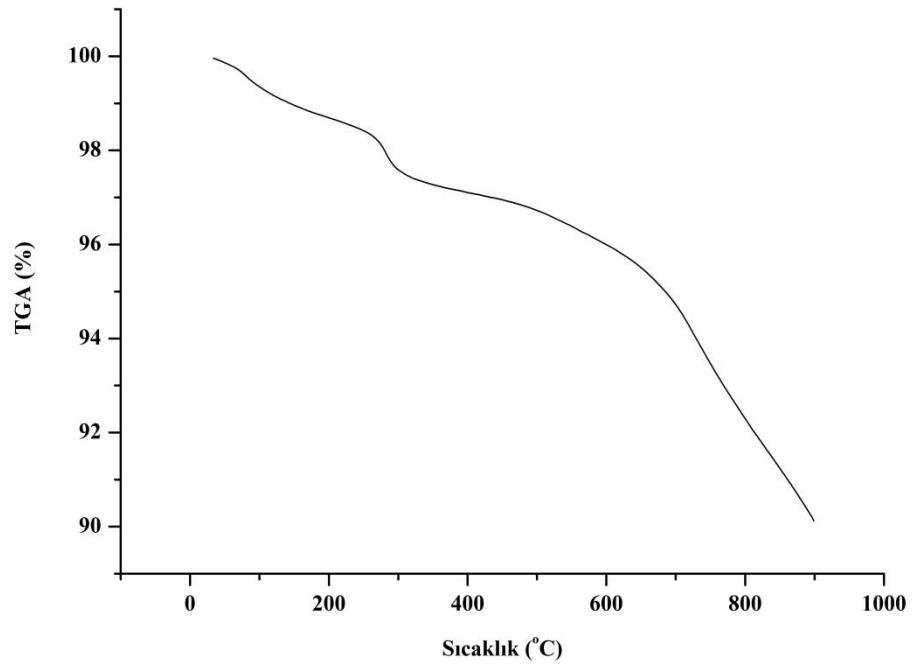
4.1. TGA / DTA Sonuçlar



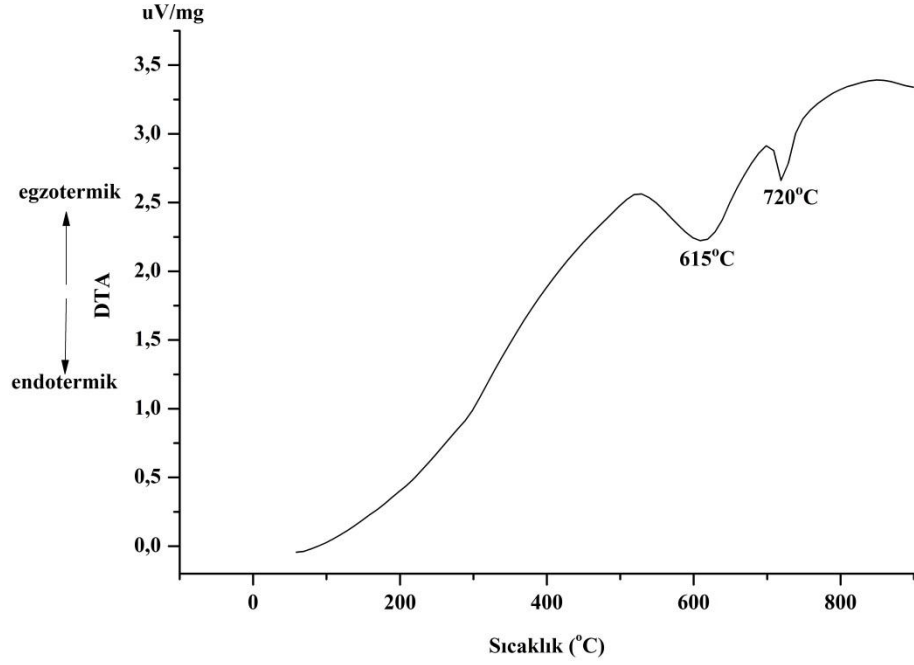
Şekil 4.1. LiCoO_2 öncül tozlarına ait TGA eğrisi



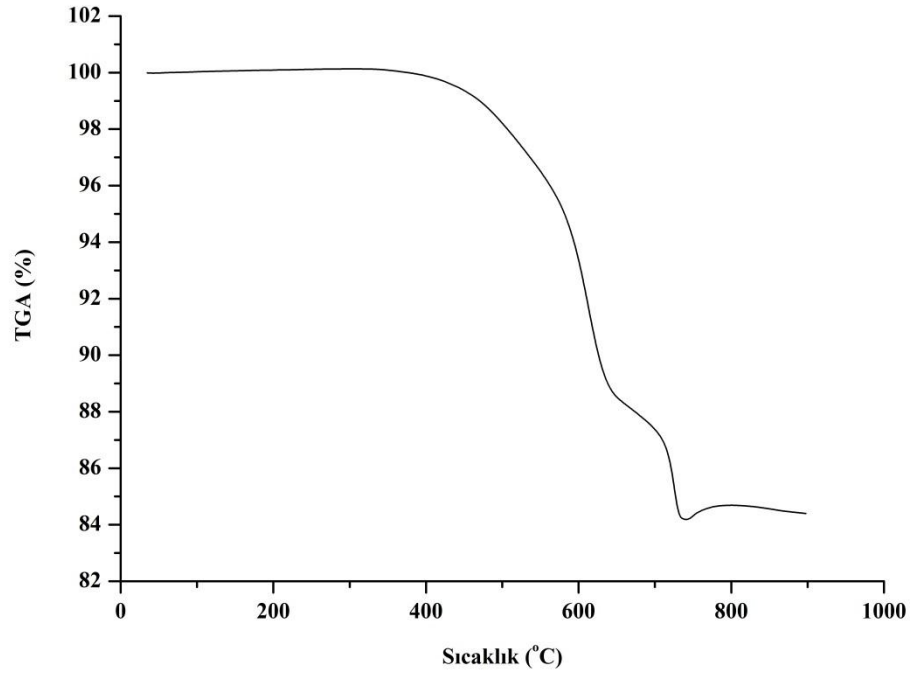
Şekil 4.2. LiCoO_2 öncül tozlarına ait DTA eğrisi



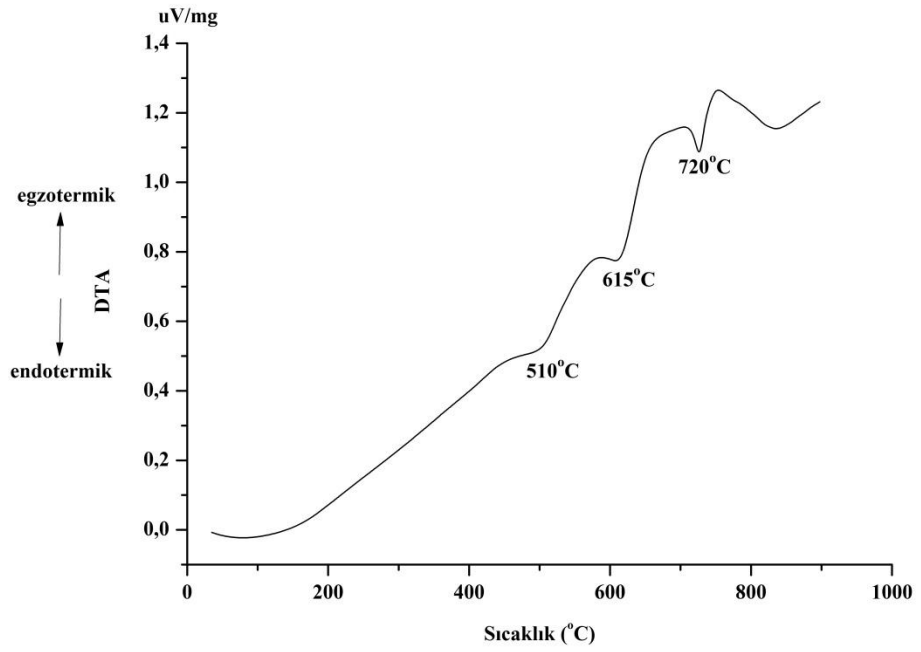
Şekil 4.3. LiNiO₂ öncül tozlarına ait TGA eğrisi



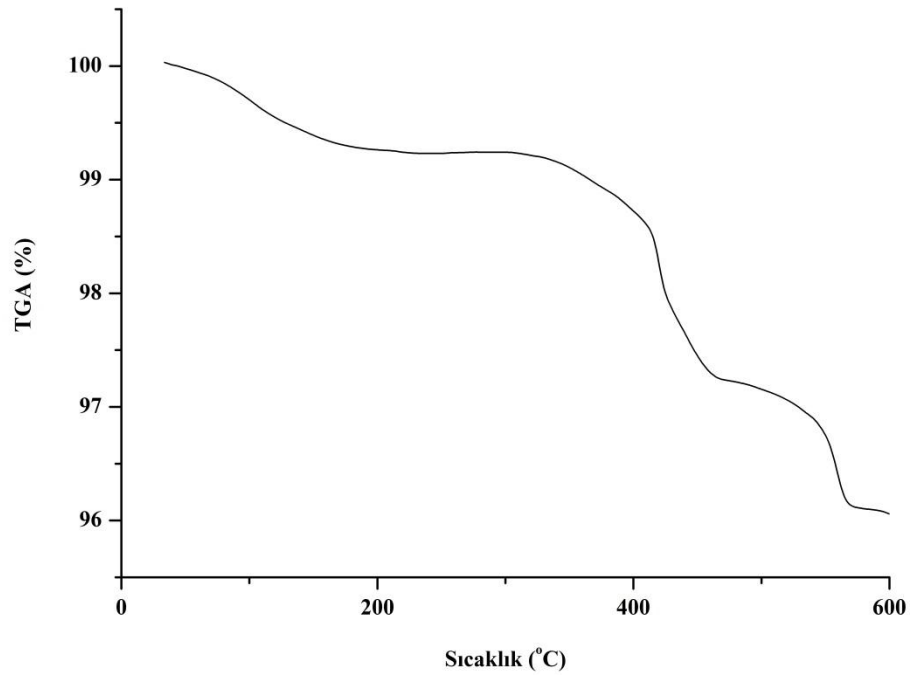
Şekil 4.4. LiNiO₂ öncül tozlarına ait DTA eğrisi



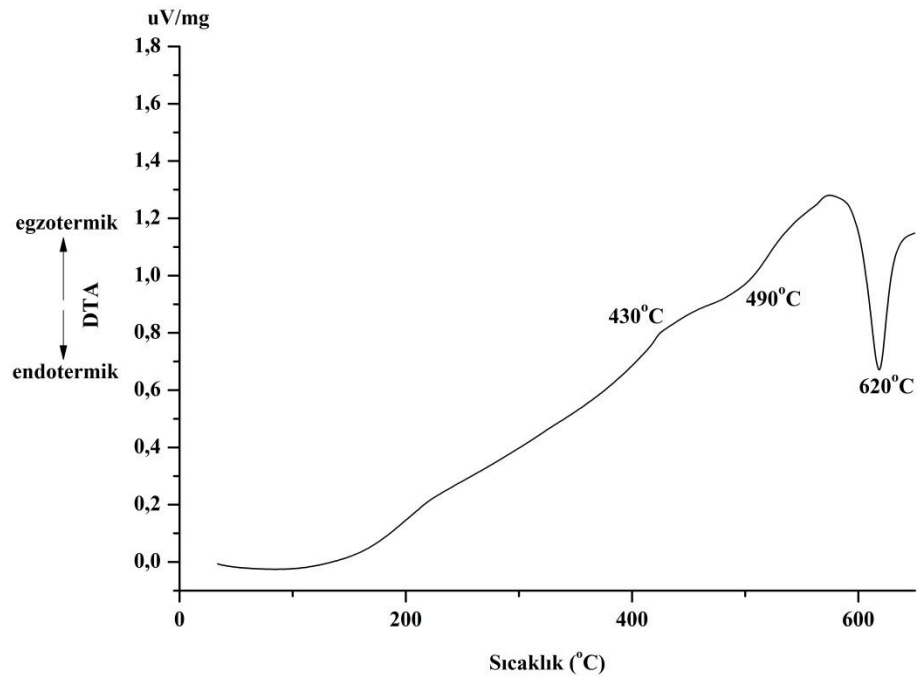
Şekil 4.5. LiMn_2O_4 öncül tozlarına ait TGA eğrisi



Şekil 4.6. LiMn_2O_4 öncül tozlarına ait DTA eğrisi



Şekil 4.7. LiV_3O_8 öncül tozlarına ait TGA eğrisi

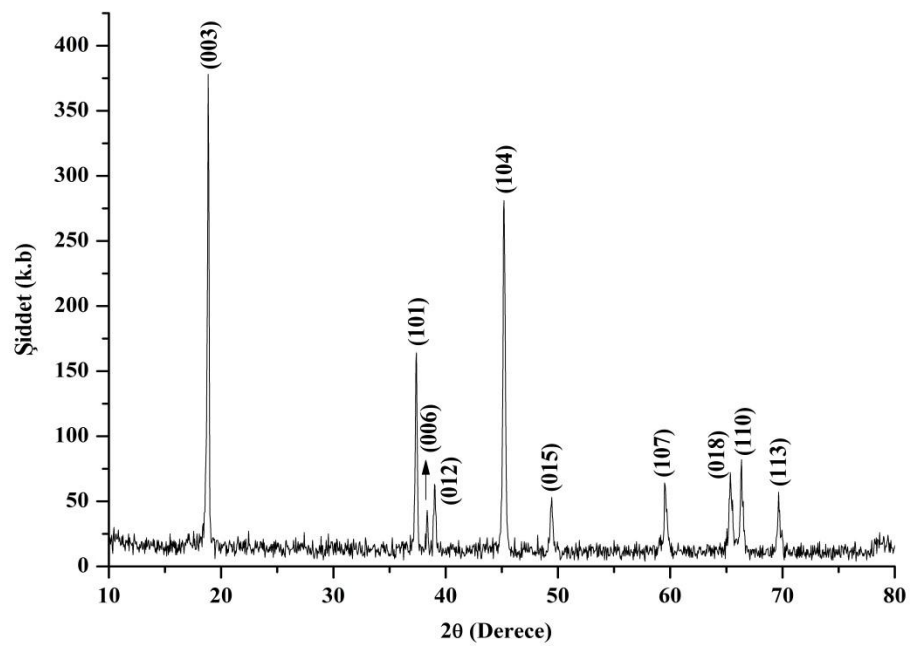


Şekil 4.8. LiV_3O_8 öncül tozlarına ait DTA eğrisi

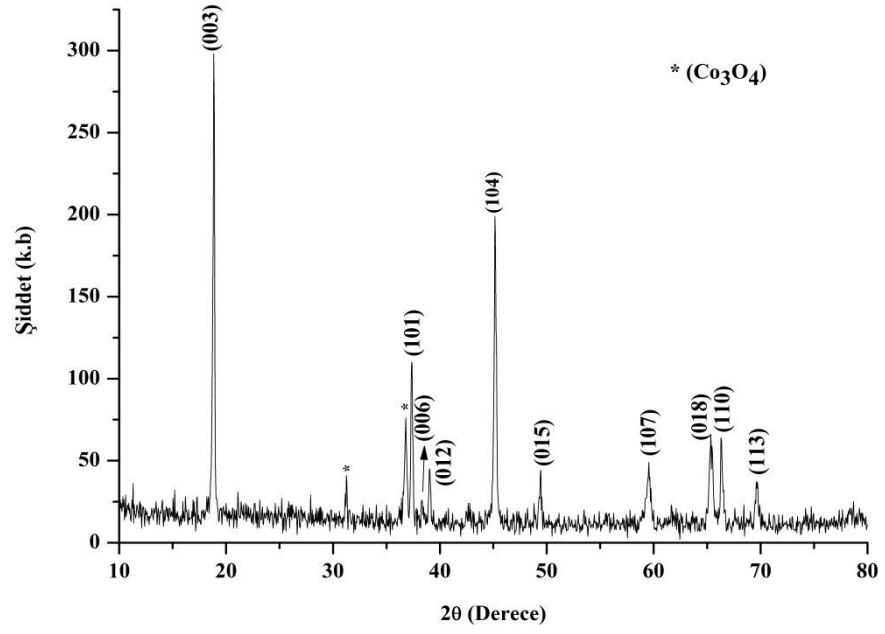
4.2. XRD Sonuçları

Farklı sıcaklık, zaman ve ortamlarda sentezlenen LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 ve LiV_3O_8 örneklerine ait XRD sonuçları aşağıda grafiklerde sunulmuştur.

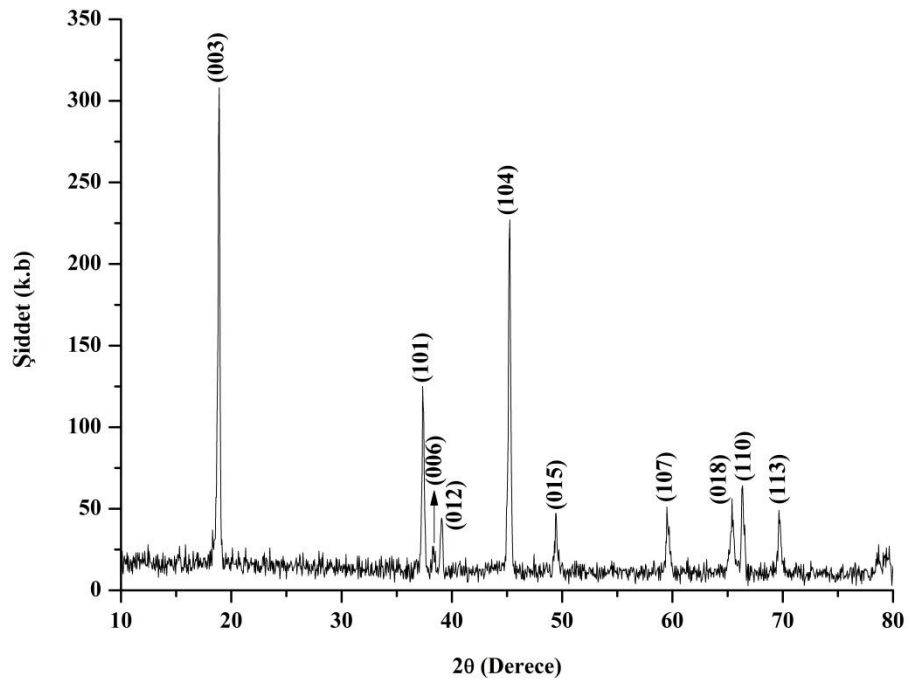
4.2.1. LiCoO_2 'e ait XRD sonuçları



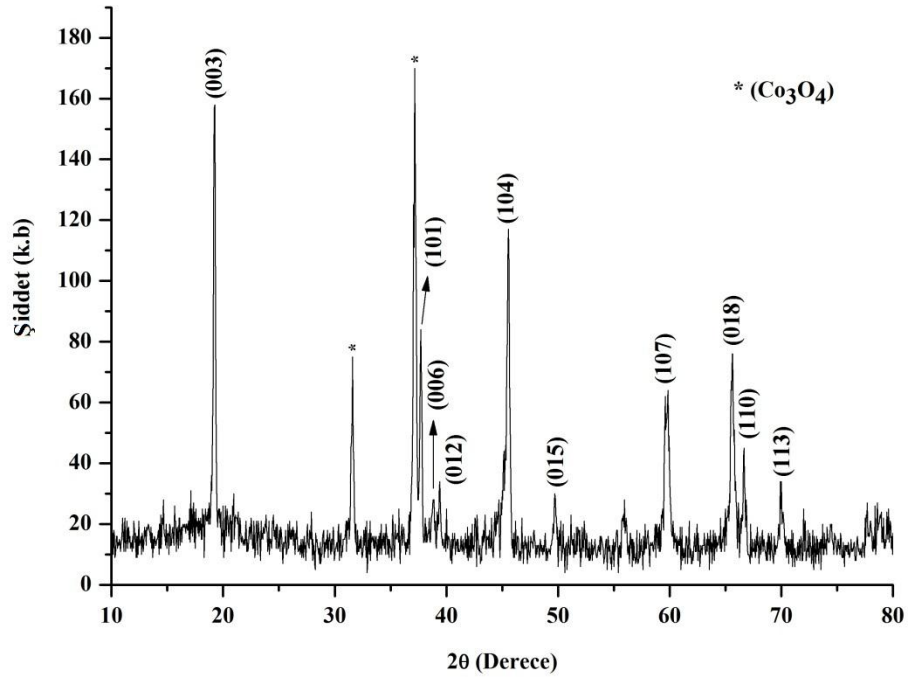
Şekil 4.9. 13 saat boyunca 950°C oksijen gazı ortamında sentezlenen LiCoO_2



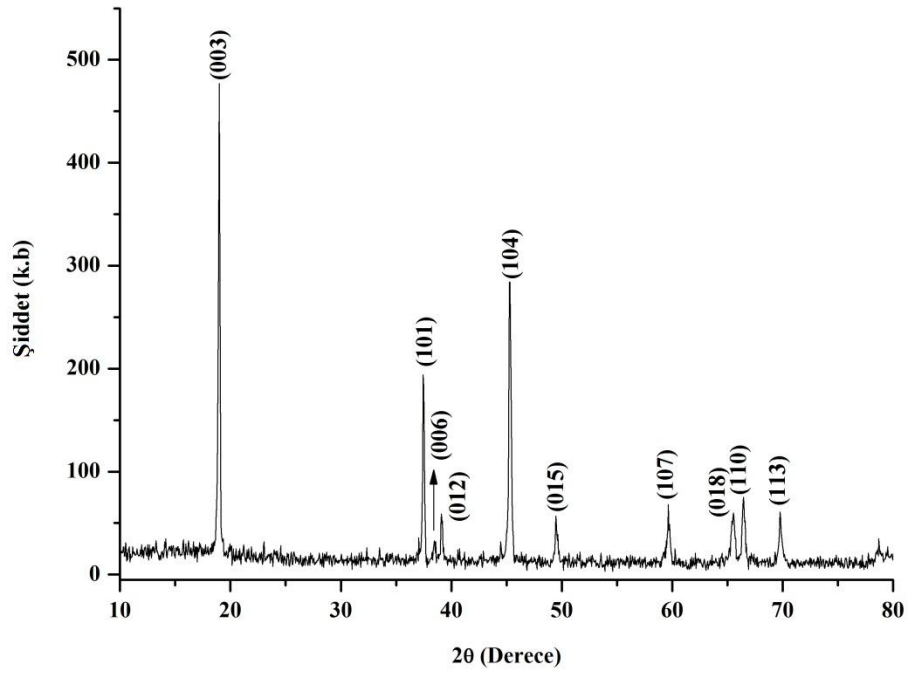
Şekil 4.10. 13 saat boyunca 950°C hava ortamında sentezlenen LiCoO_2



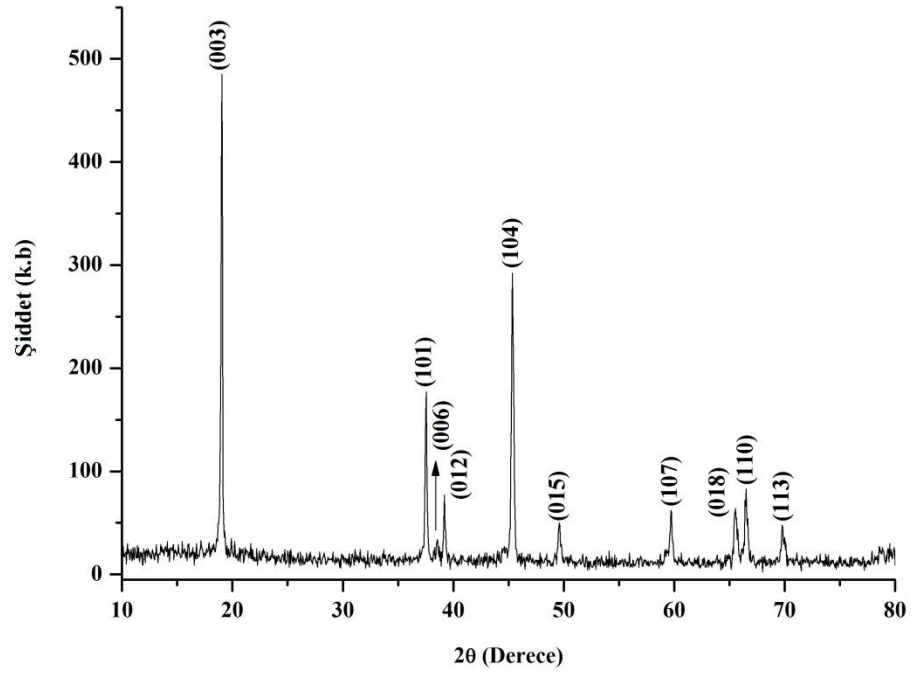
Şekil 4.11. 13 saat boyunca 900°C oksijen gazı ortamında sentezlenen LiCoO_2



Şekil 4.12. 13 saat boyunca 900°C hava ortamında sentezlenen LiCoO_2

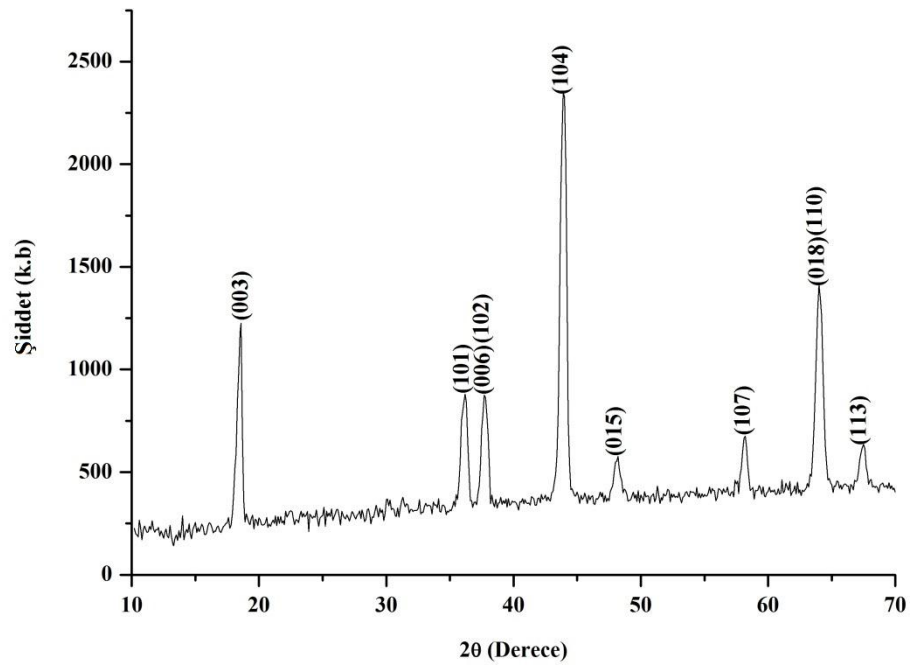


Şekil 4.13. 13 saat boyunca 850°C oksijen ortamında sentezlenen LiCoO_2

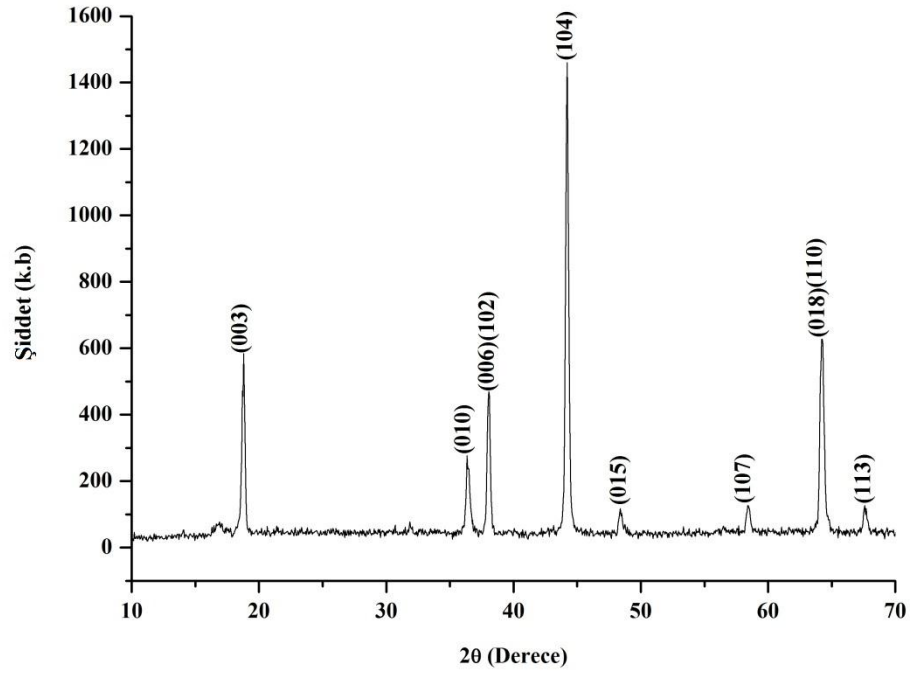


Şekil 4.14. 13 saat boyunca 800°C oksijen ortamında sentezlenen LiCoO_2

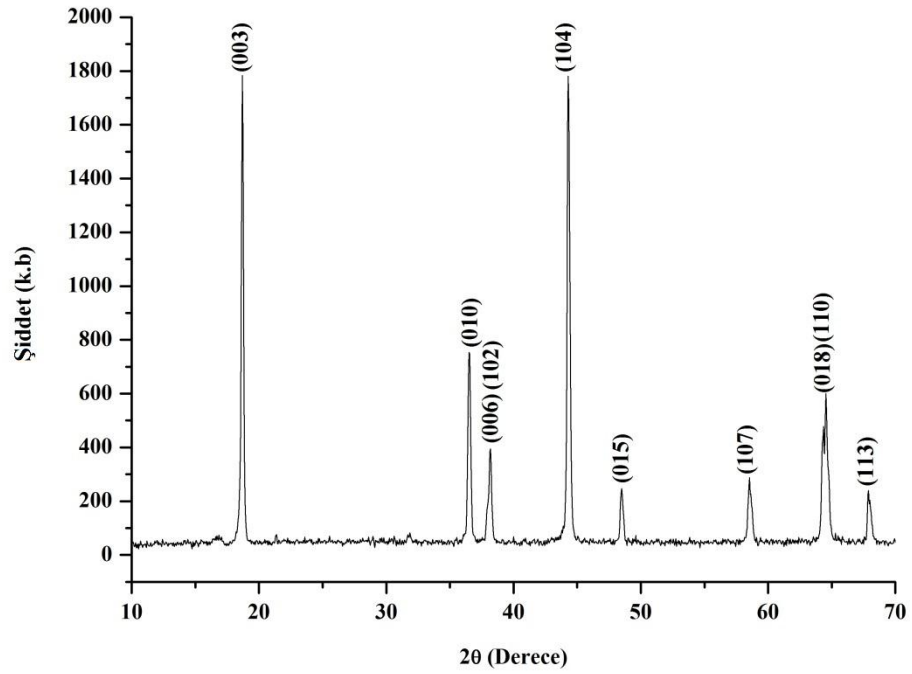
4.1.2. LiNiO_2 'e ait XRD sonuçları



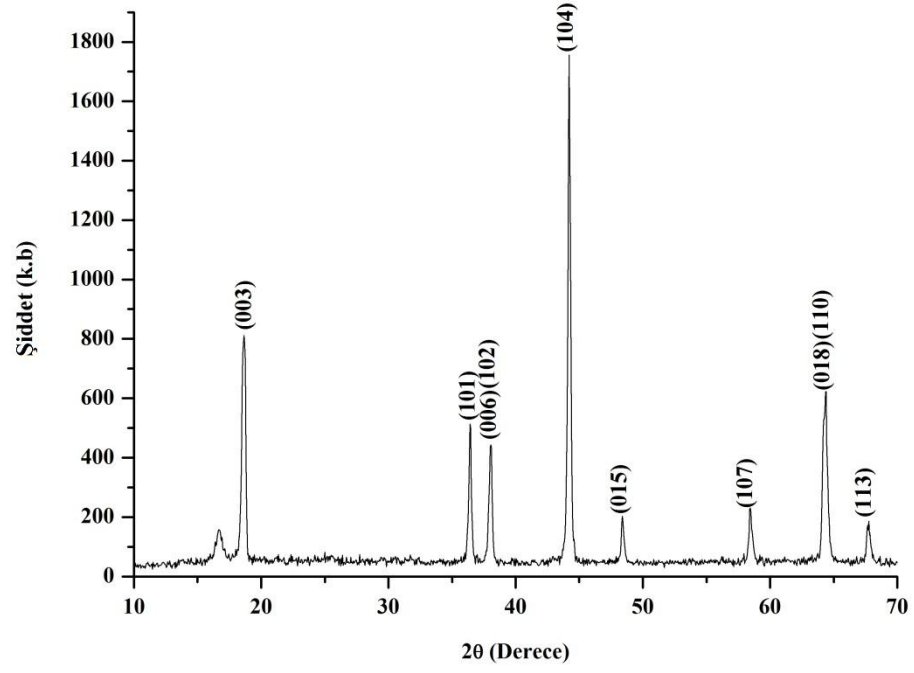
Şekil 4.15. 13 saat boyunca 900°C oksijen ortamında sentezlenen LiNiO_2



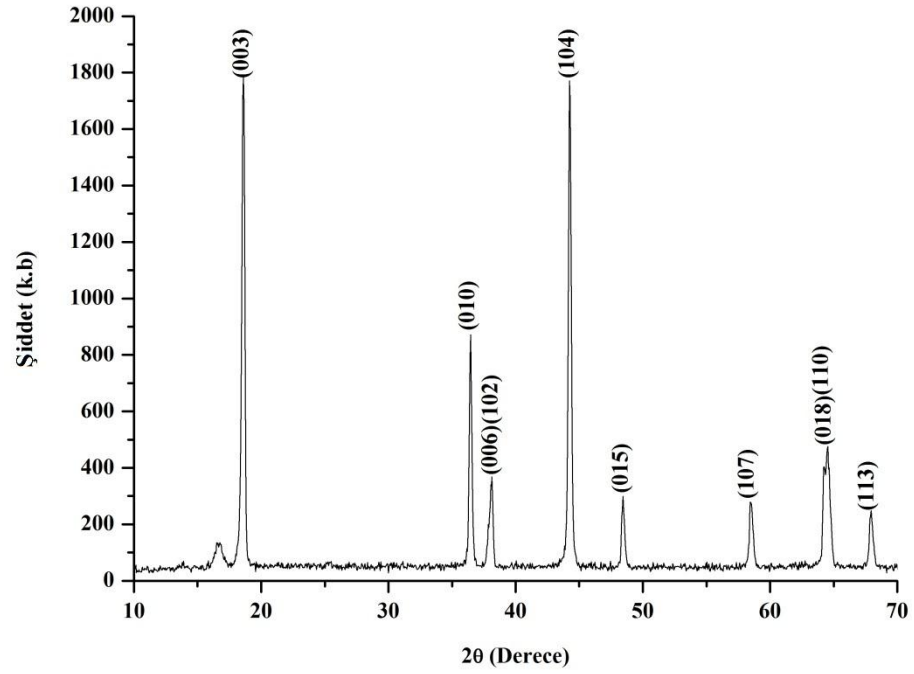
Şekil 4.16. 13 saat boyunca 900°C hava ortamında sentezlenen LiNiO_2



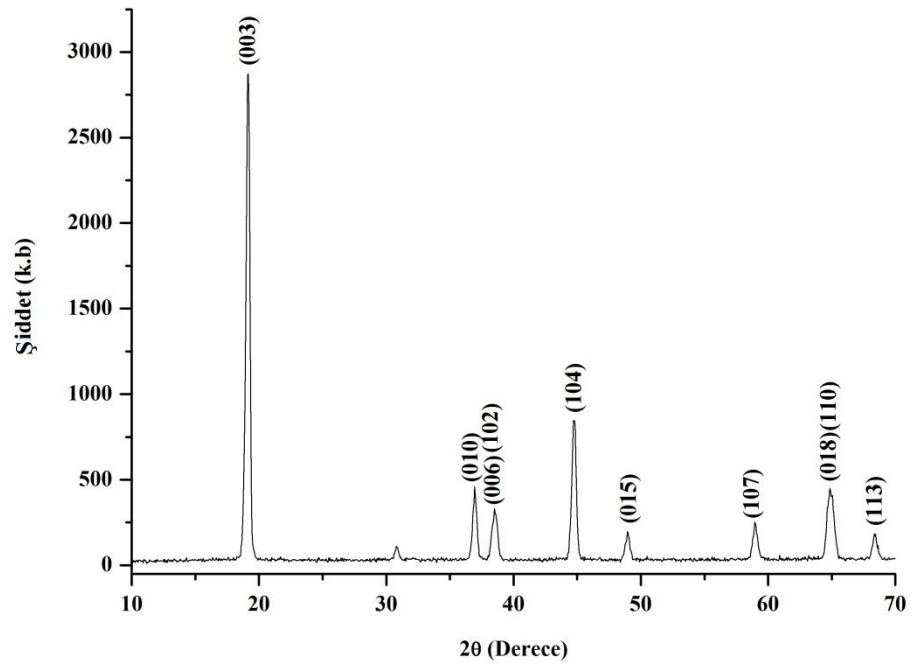
Şekil 4.17. 13 saat boyunca 850°C oksijen ortamında sentezlenen LiNiO_2



Şekil 4.18. 13 saat boyunca 850°C hava ortamında sentezlenen LiNiO_2

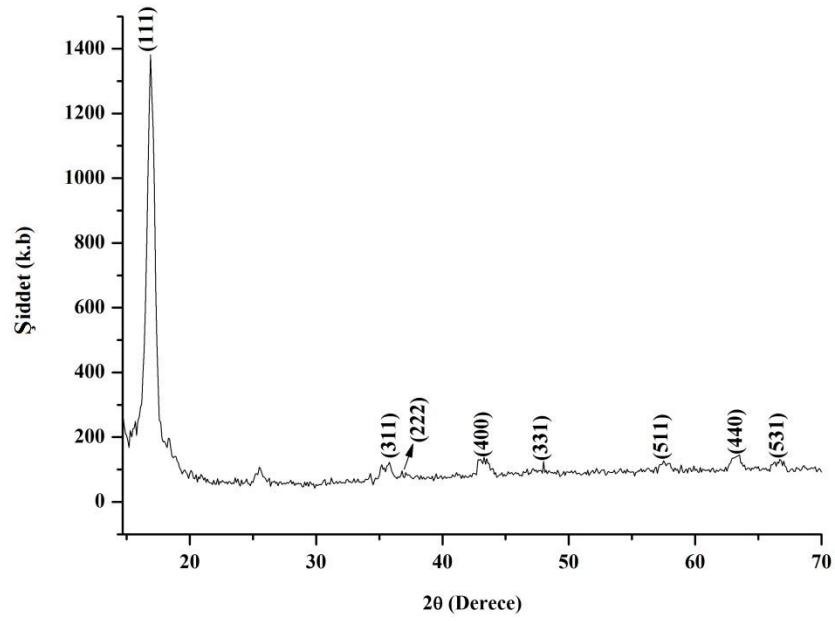


Şekil 4.19. 13 saat boyunca 800°C oksijen ortamında sentezlenen LiNiO_2

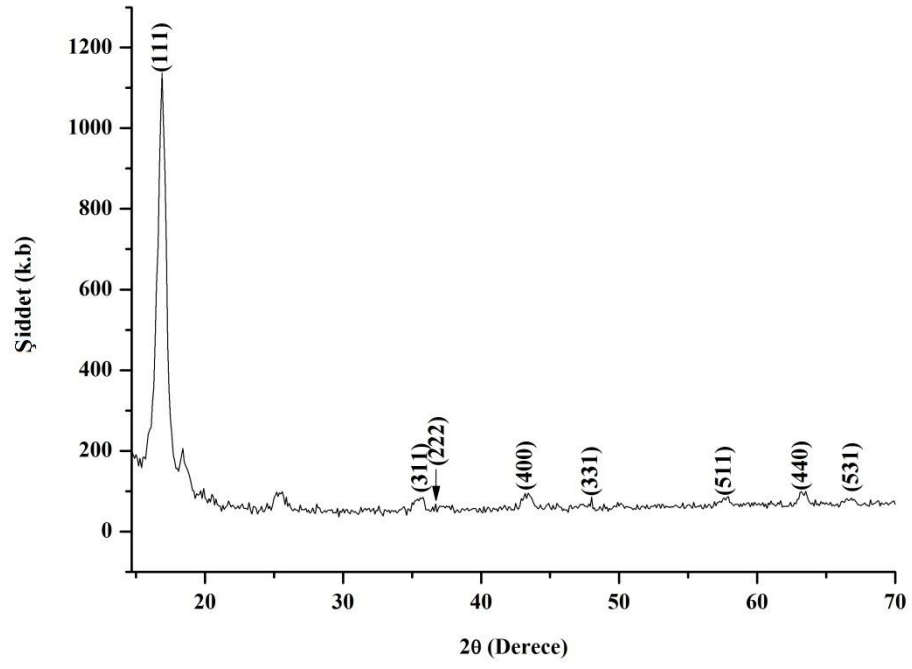


Şekil 4.20. 13 saat boyunca 750°C oksijen ortamında sentezlenen LiNiO_2

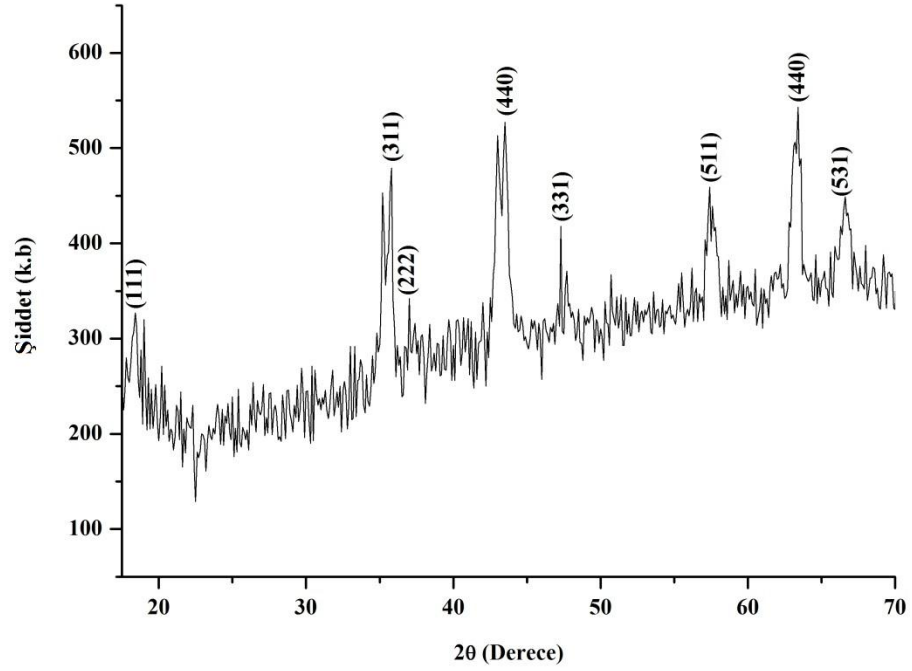
4.1.3. LiMn_2O_4 'e ait XRD sonuçları



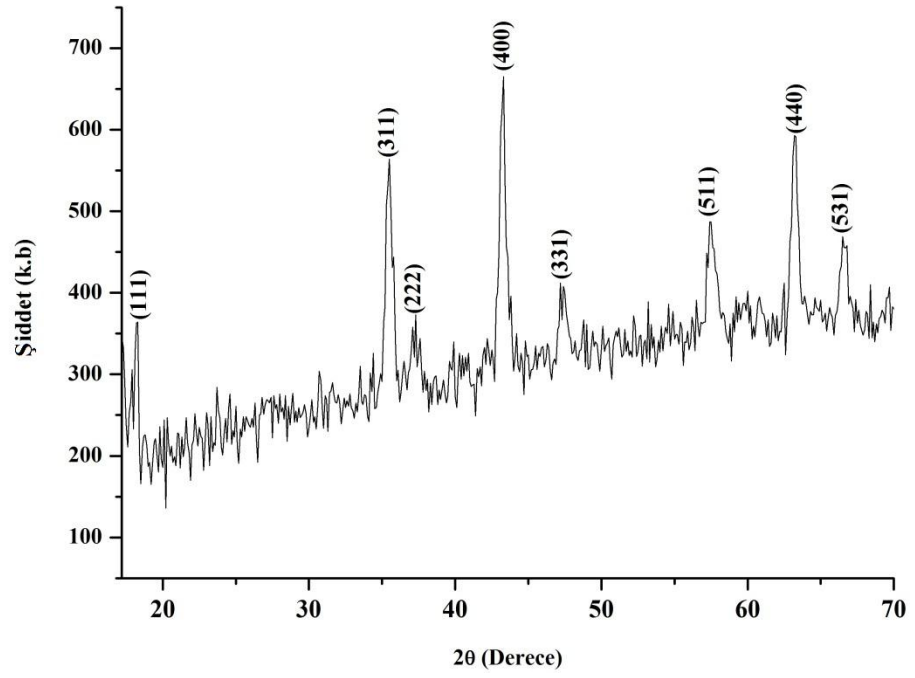
Şekil 4.21. 20 saat boyunca 900°C oksijen ortamında sentezlenen LiMn_2O_4



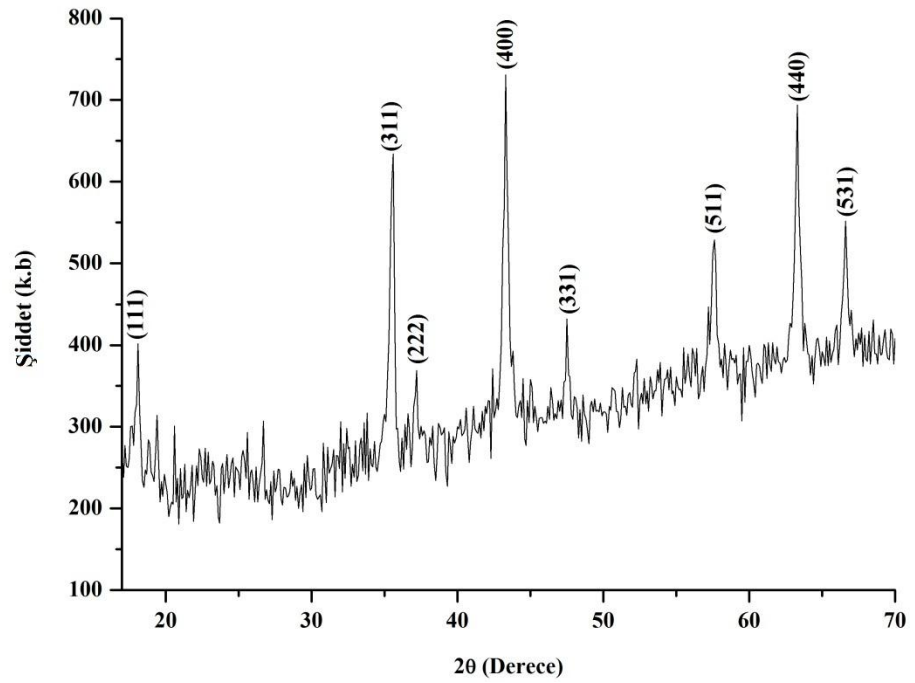
Şekil 4.22. 20 saat boyunca 900°C hava ortamında sentezlenen LiMn_2O_4



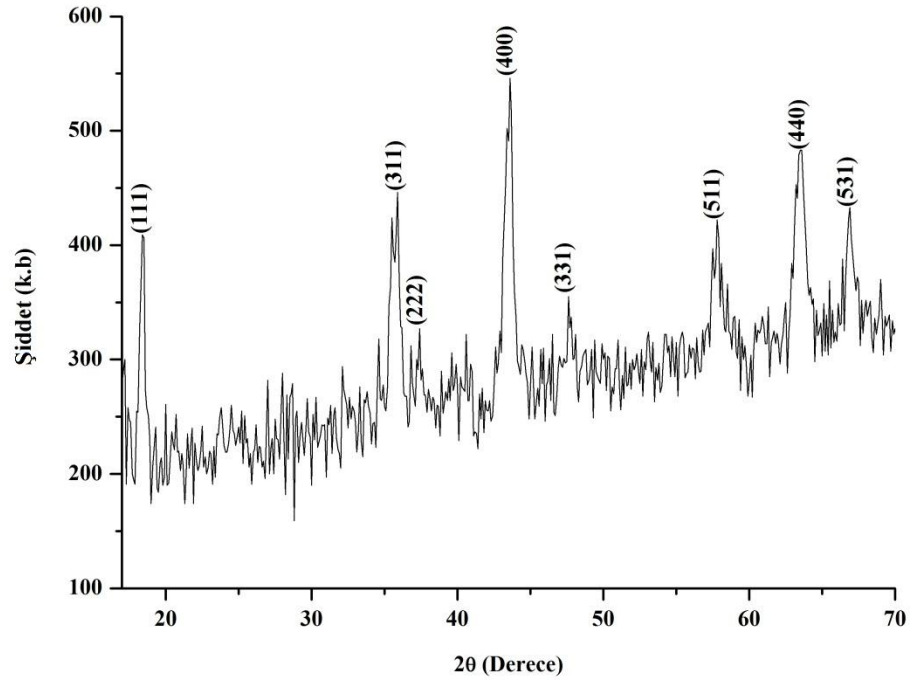
Şekil 4.23. 20 saat boyunca 850°C oksijen ortamında sentezlenen LiMn_2O_4



Şekil 4.24. 20 saat boyunca 850°C hava ortamında sentezlenen LiMn_2O_4

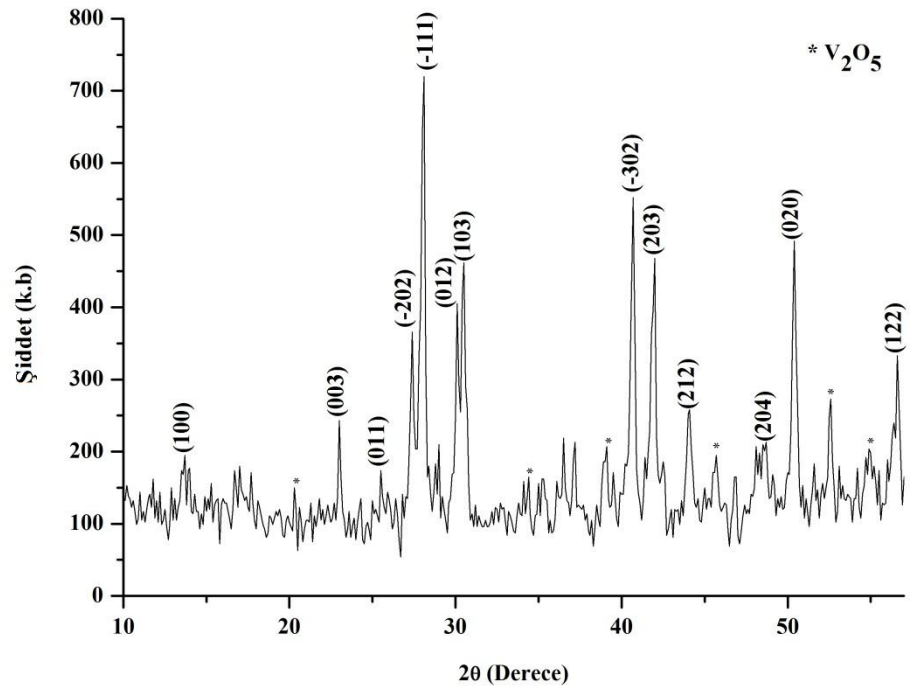


Şekil 4.25. 20 saat boyunca 750°C oksijen ortamında sentezlenen LiMn_2O_4

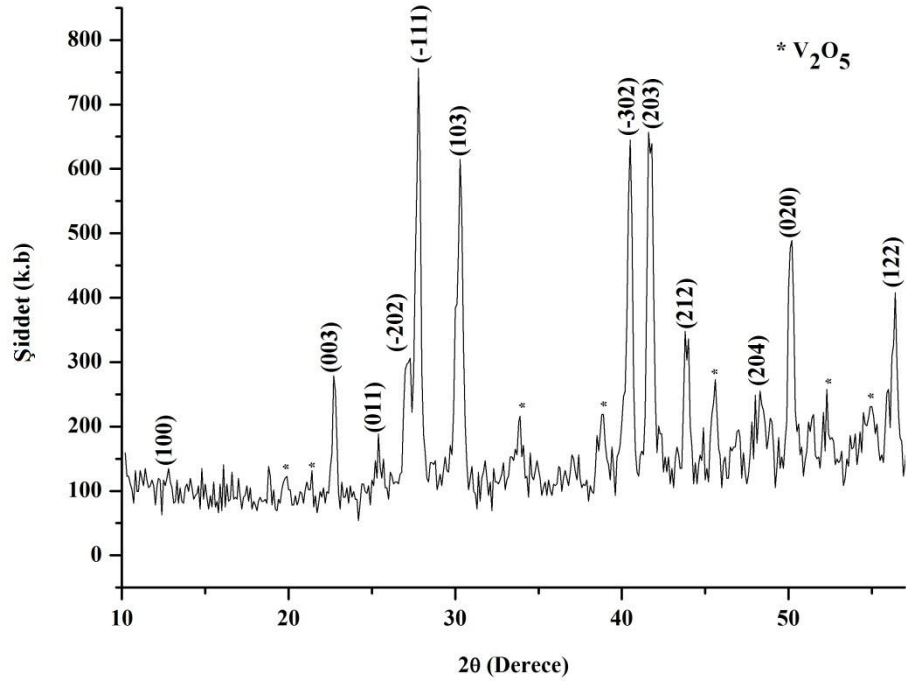


Şekil 4.26. 20 saat boyunca 650°C oksijen ortamında sentezlenen LiMn_2O_4

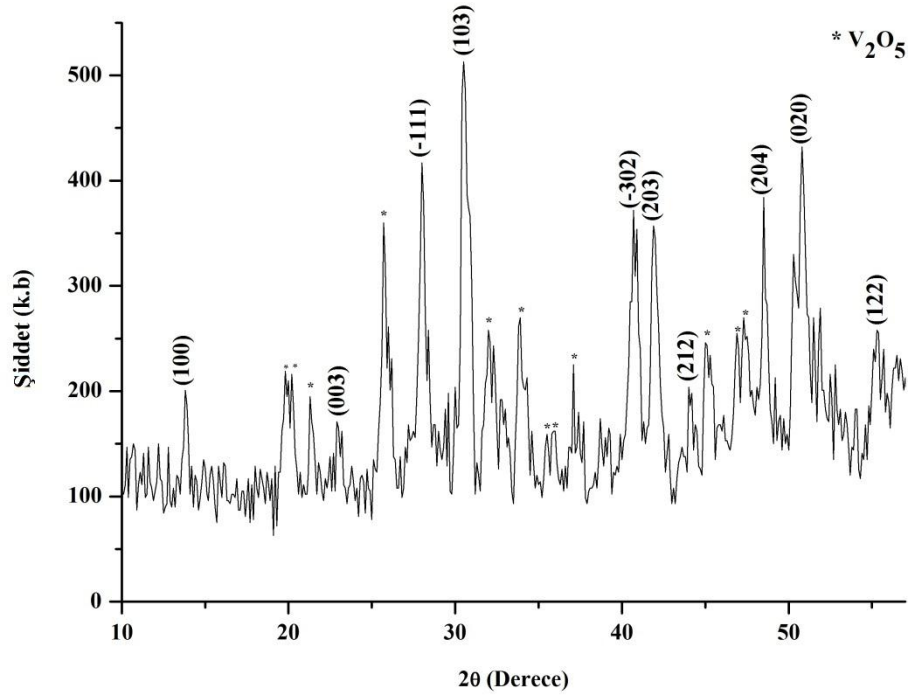
4.1.4. LiV_3O_8 'e ait XRD sonuçları



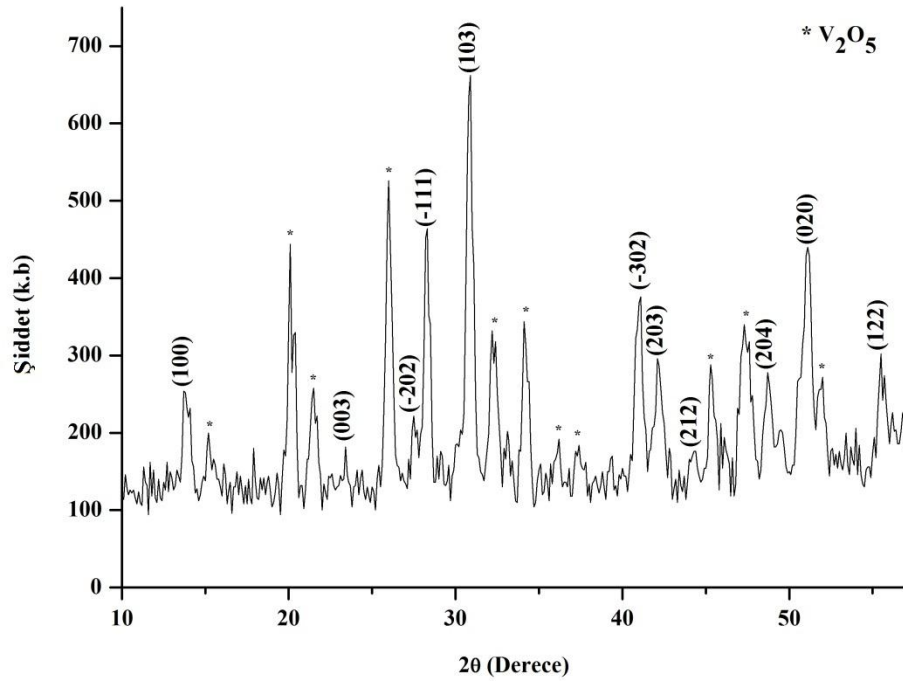
Şekil 4.27. 13 saat boyunca 600°C hava ortamında sentezlenen LiV_3O_8



Şekil 4.28. 13 saat boyunca 550°C hava ortamında sentezlenen LiV_3O_8



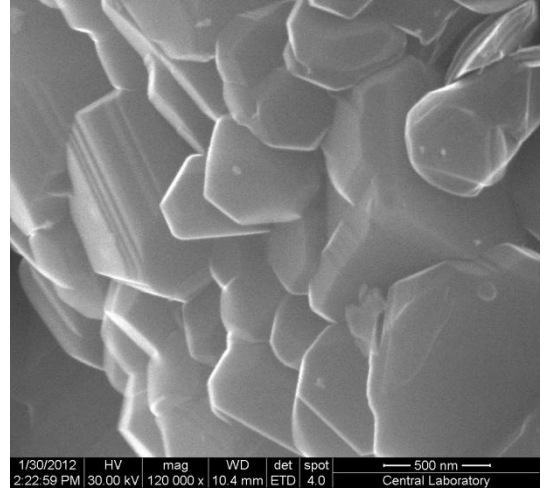
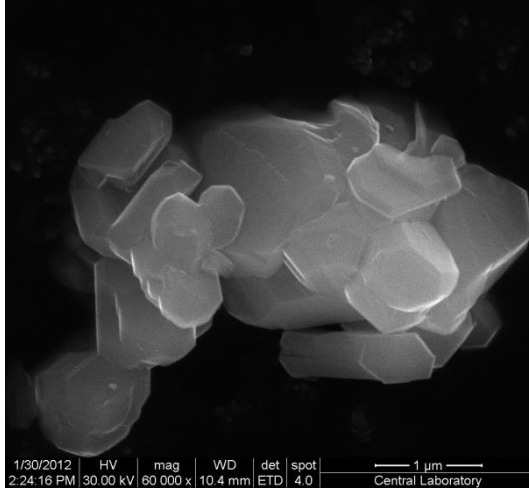
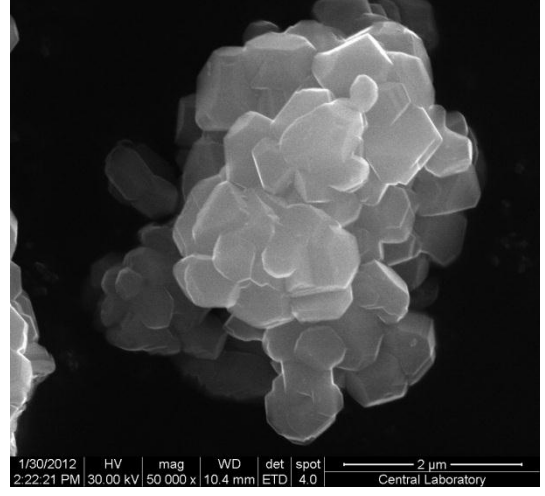
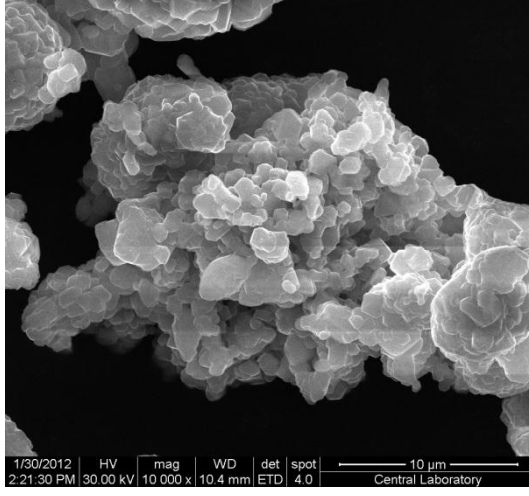
Şekil 4.29. 13 saat boyunca 500°C hava ortamında sentezlenen LiV_3O_8



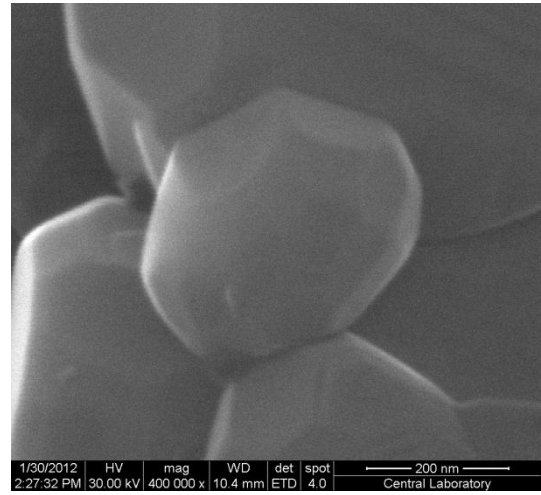
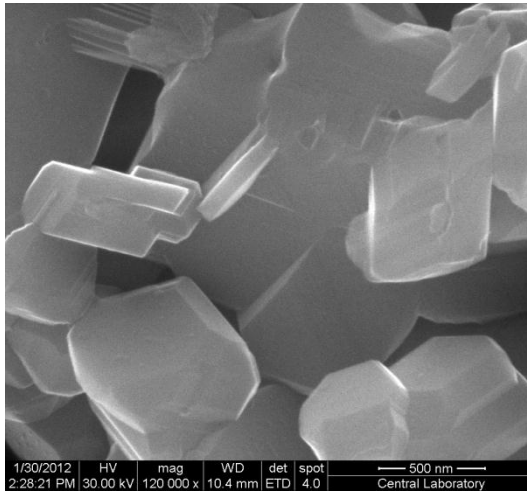
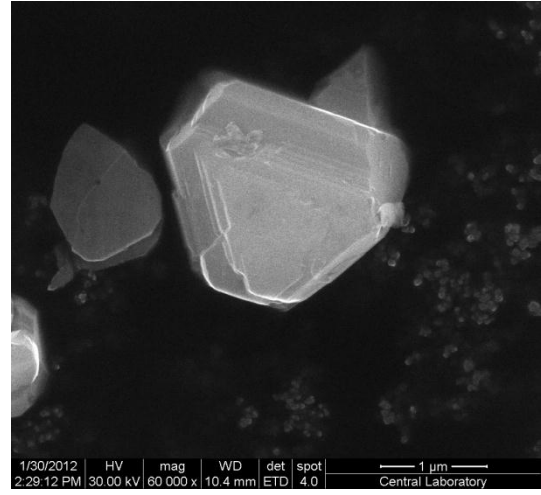
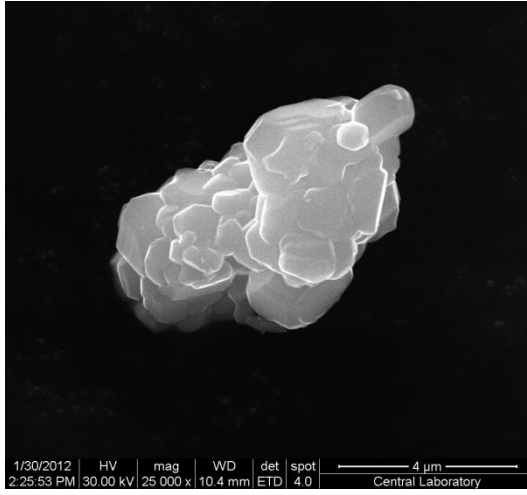
Şekil 4.30. 13 saat boyunca 450°C hava ortamında sentezlenen LiV_3O_8

4.2. SEM Sonuçları

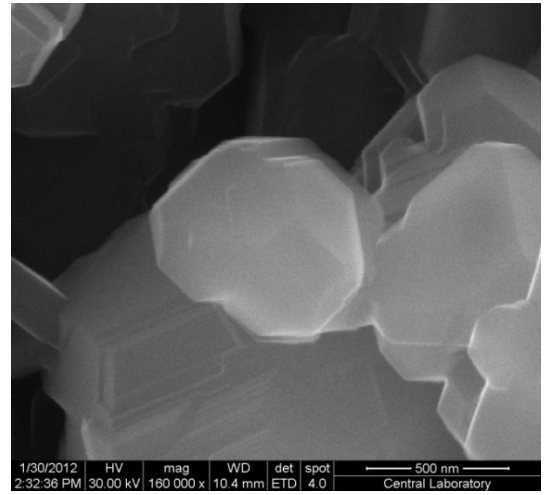
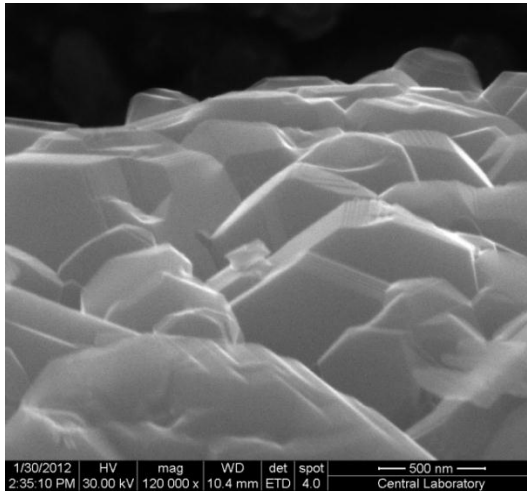
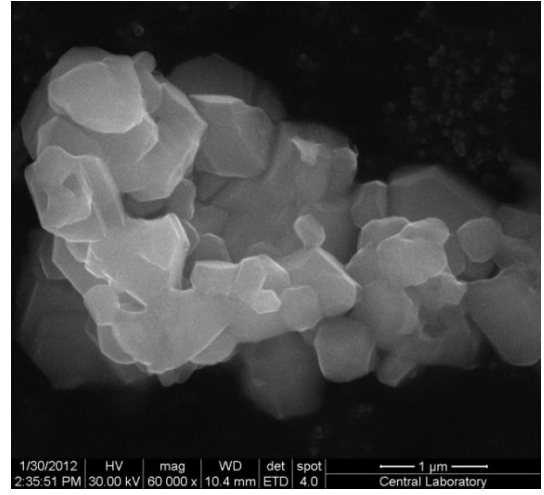
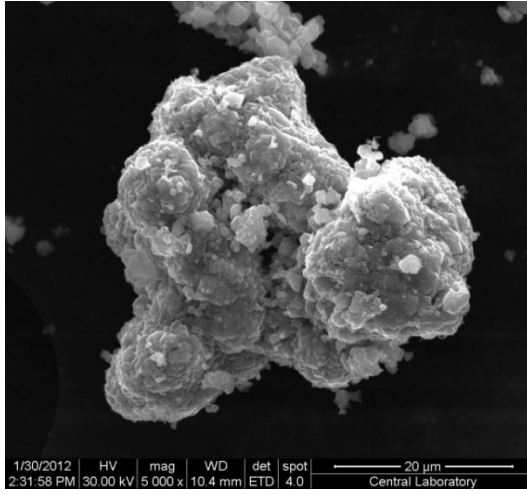
Farklı sıcaklık, zaman ve ortamlarda sentezlenen $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiMn_2O_4$ ve LiV_3O_8 örneklerine ait SEM sonuçları aşağıda grafiklerde sunulmuştur.



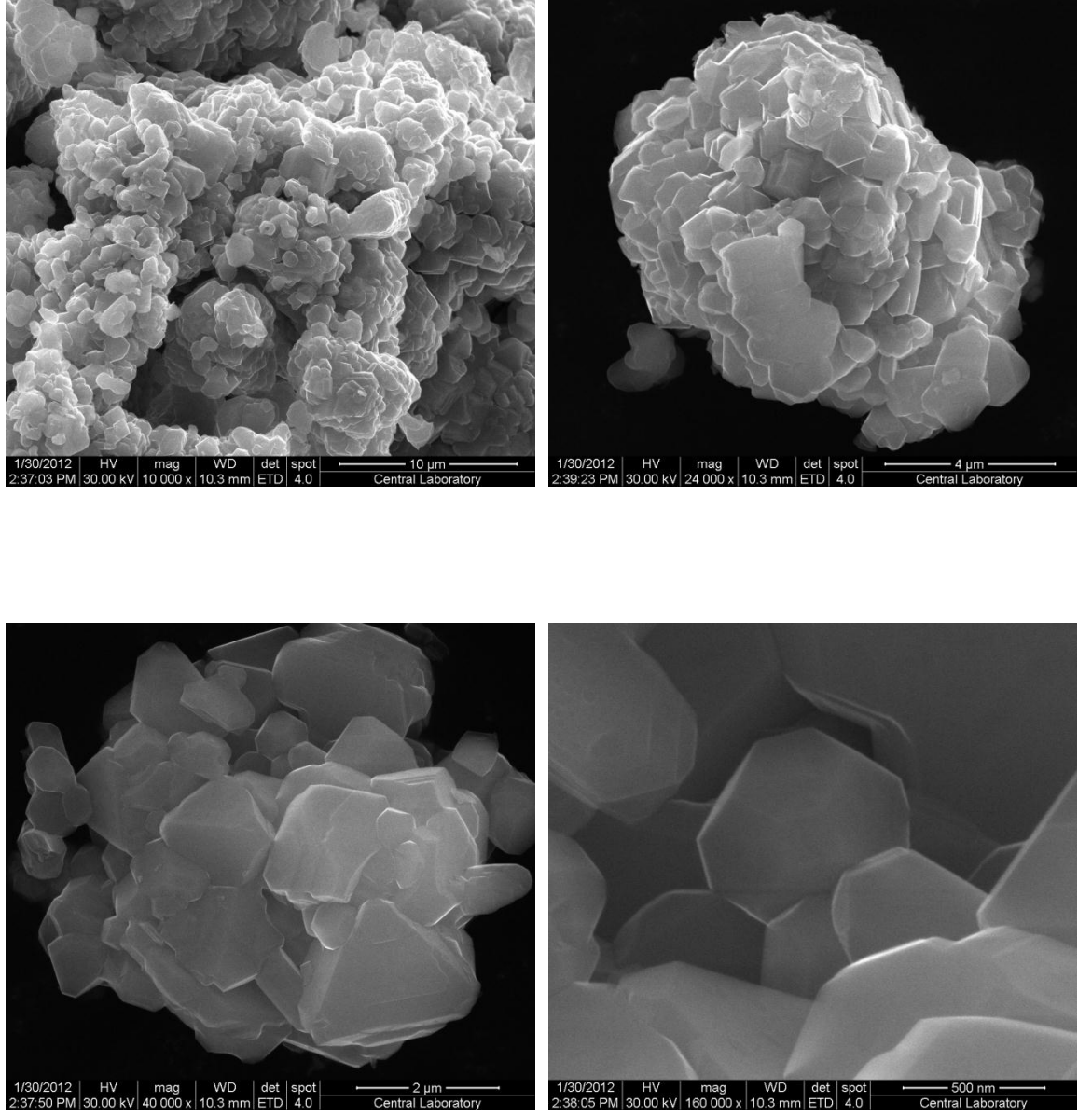
Şekil 4.31. 13 saat 950°C oksijen gazı ortamında sentezlenen LiCoO_2 'e ait SEM görüntüsü



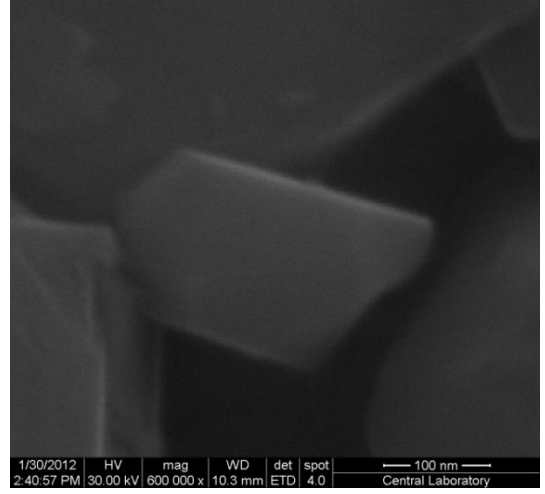
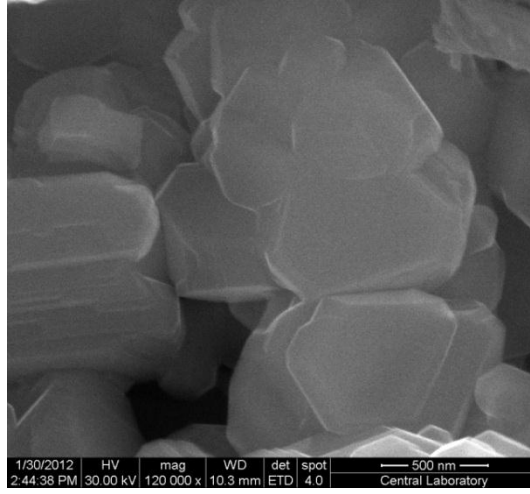
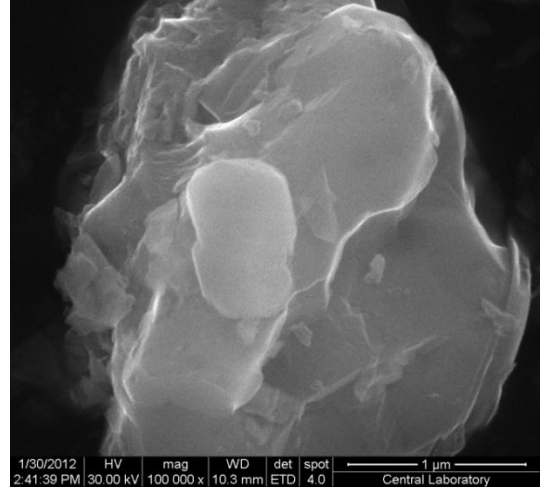
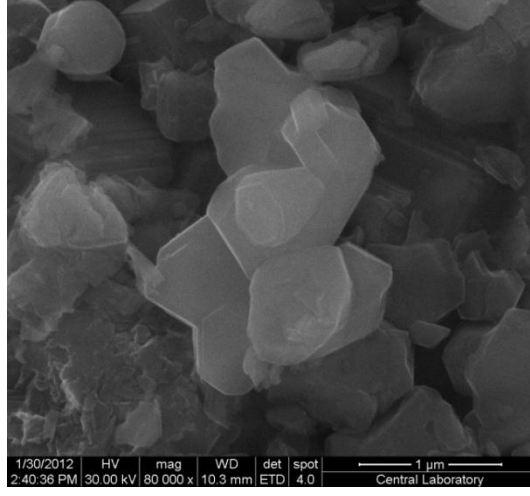
Şekil 4.32. 13 saat 950°C hava ortamında sentezlenen LiCoO_2 'e ait SEM görüntüsü



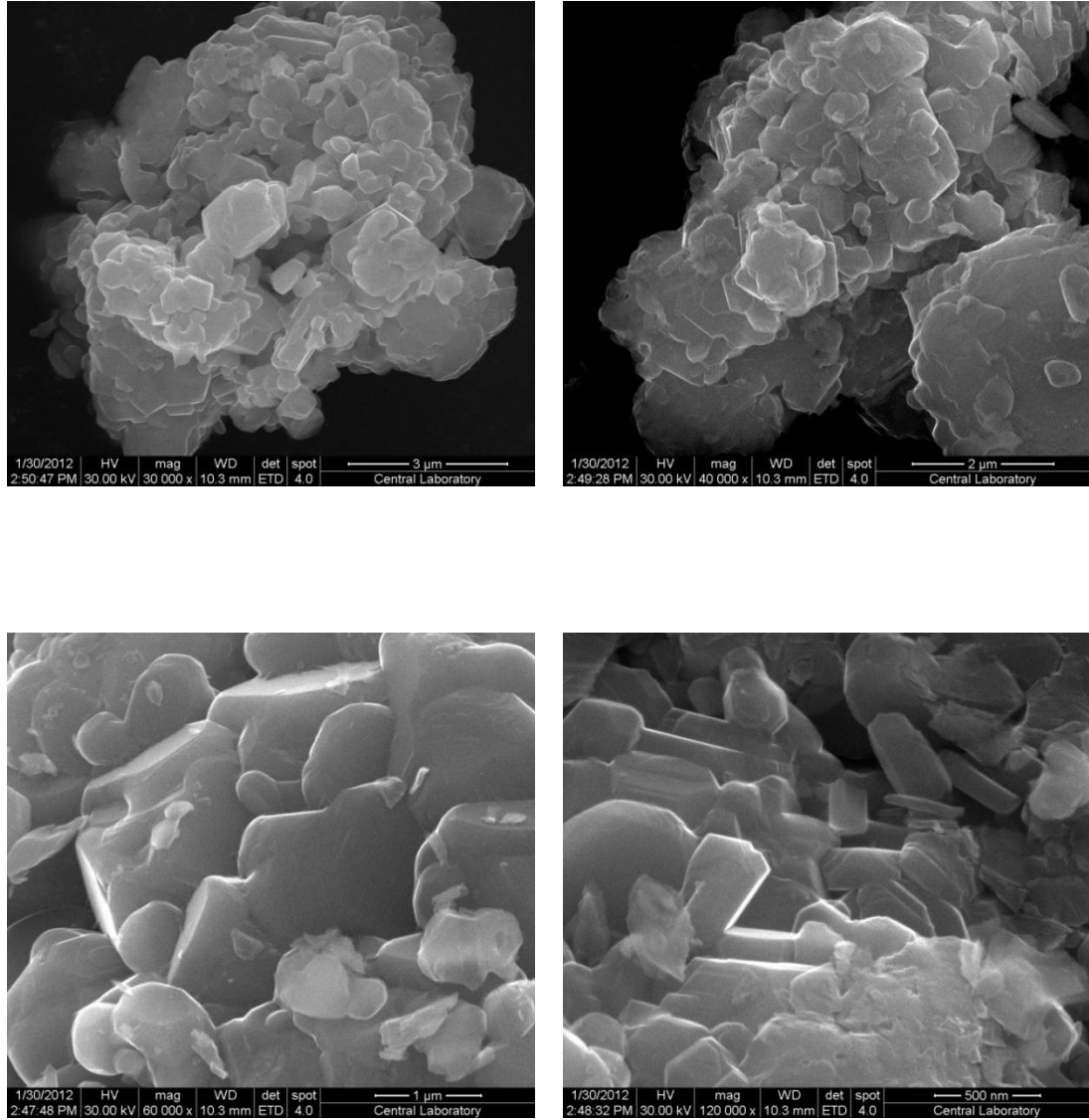
Şekil 4.33. 13 saat 900°C oksijen gazı ortamında sentezlenen LiCoO₂'e ait SEM görüntüsü



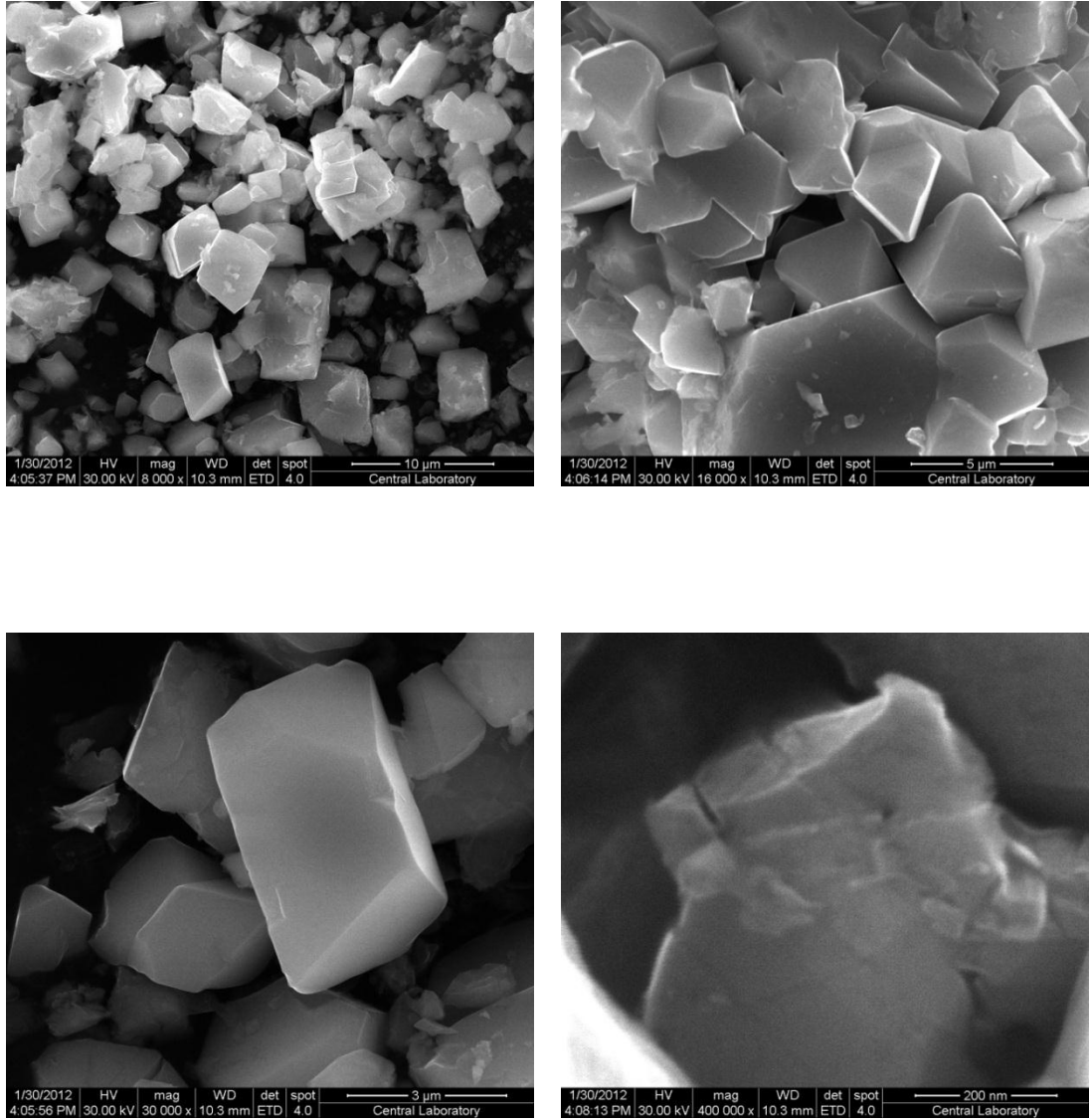
Şekil 4.34. 13 saat 900°C hava ortamında sentezlenen LiCoO₂'e ait SEM görüntüsü



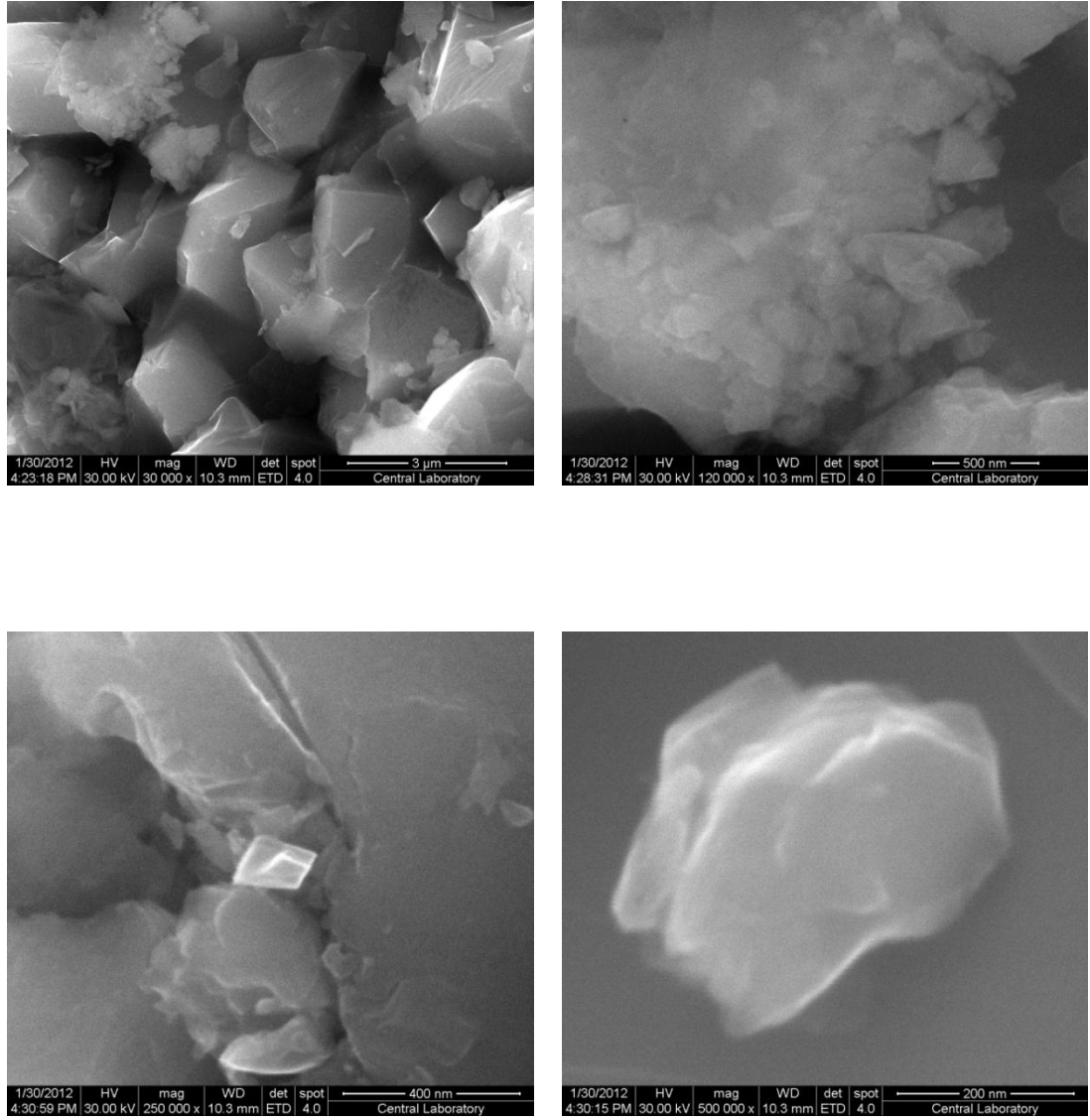
Şekil 4.35. 13 saat 850°C oksijen gazı ortamında sentezlenen LiCoO₂'e ait SEM görüntüsü



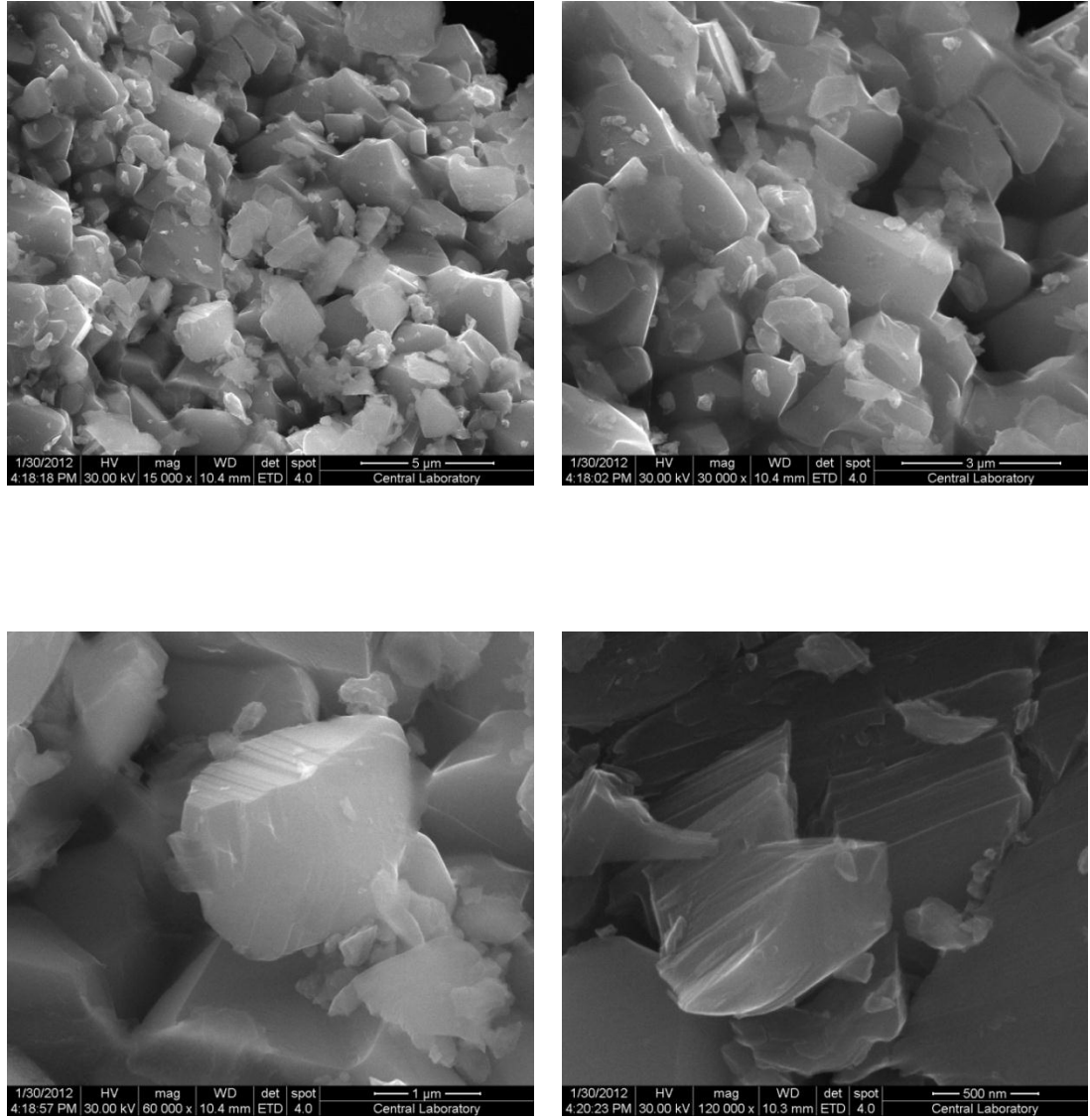
Şekil 4.36. 13 saat 800°C oksijen gazı ortamında sentezlenen LiCoO_2 'e ait SEM görüntüsü



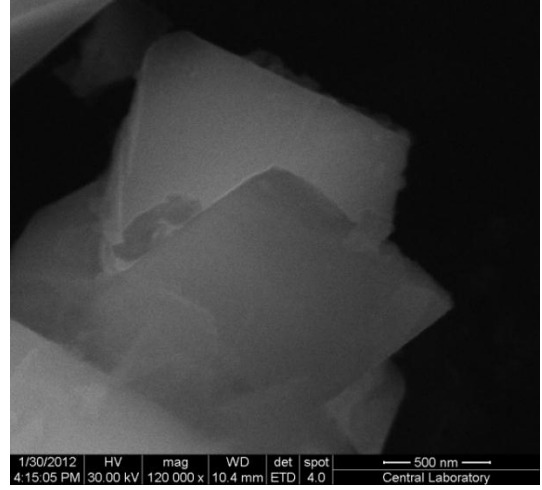
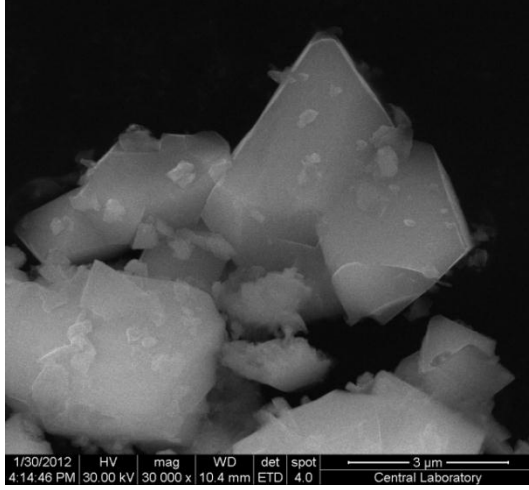
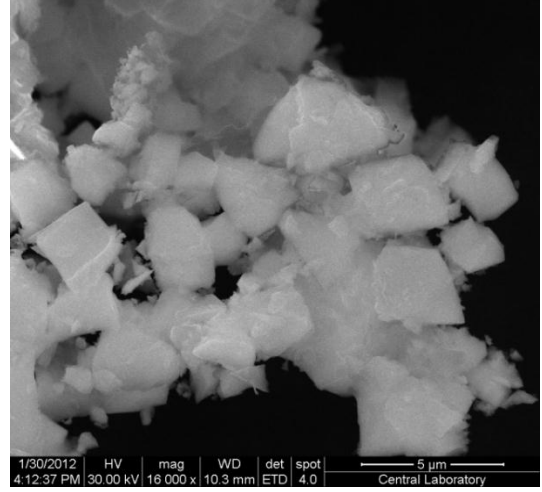
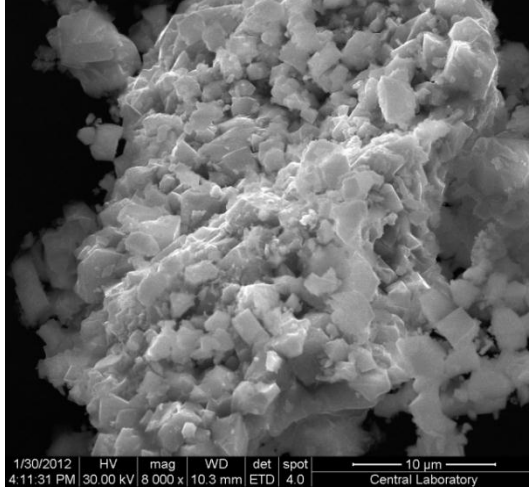
Şekil 4.37. 13 saat 900°C oksijen gazı ortamında sentezlenen LiNiO_2 'e ait SEM görüntüsü



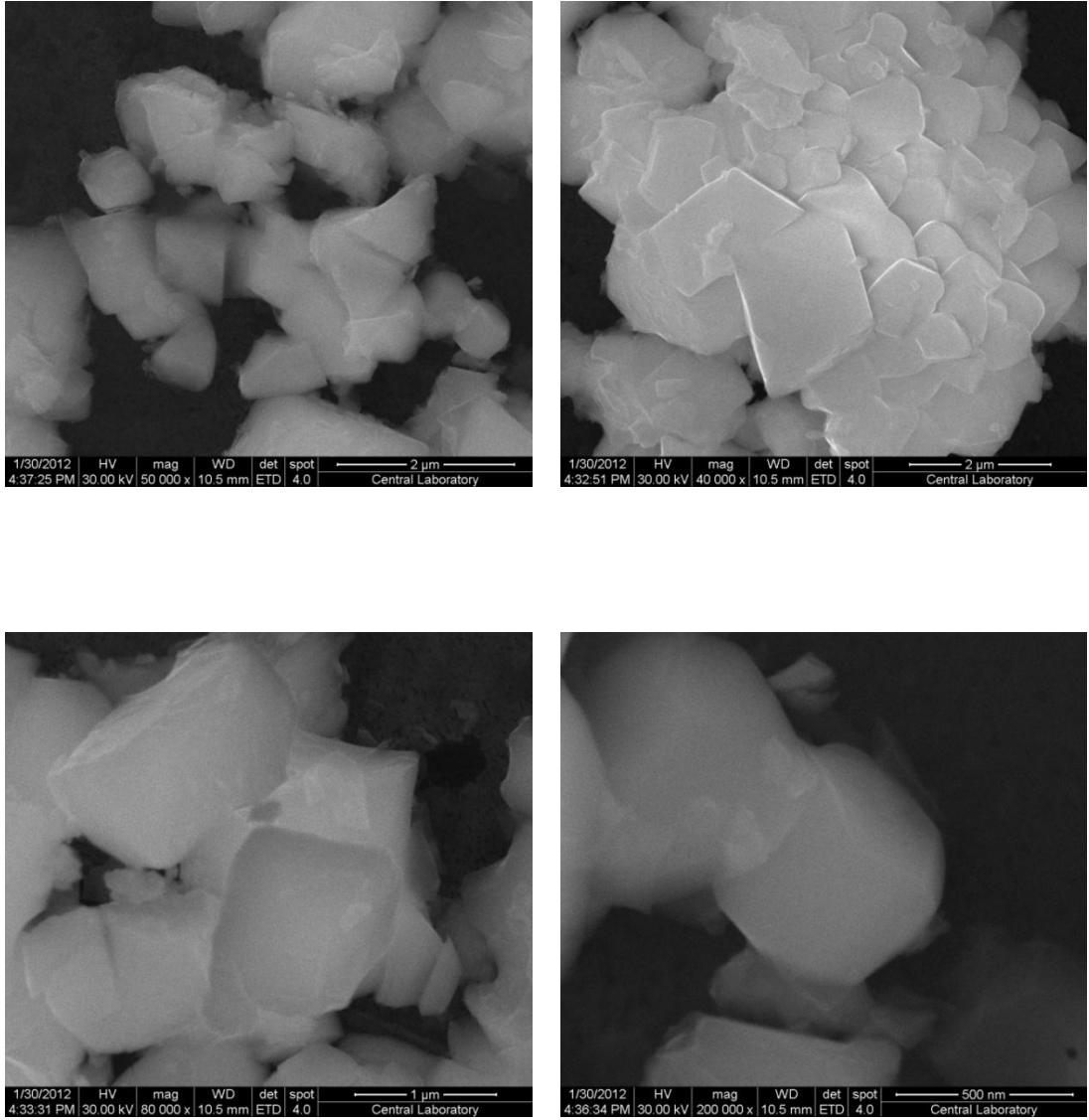
Şekil 4.38. 13 saat 900°C hava ortamında sentezlenen LiNiO₂'e ait SEM görüntüsü



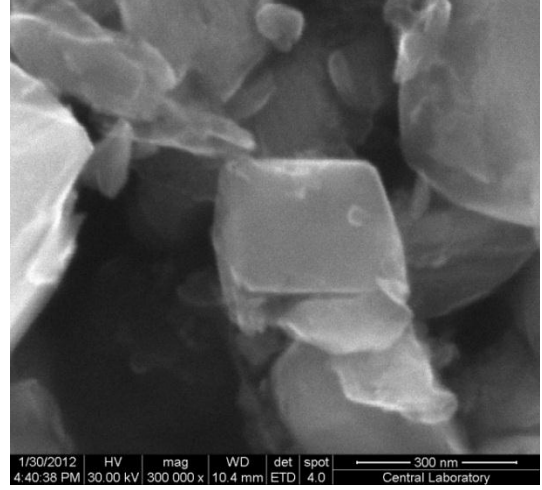
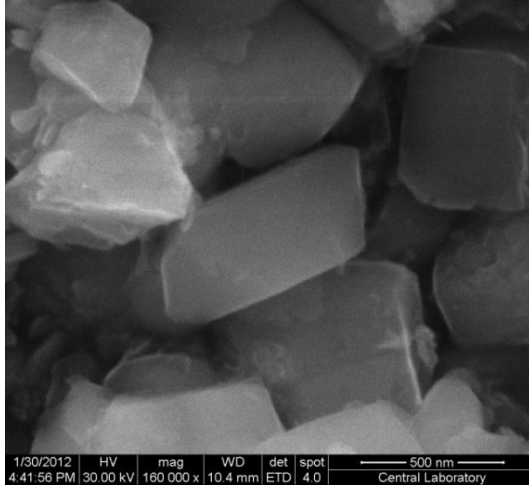
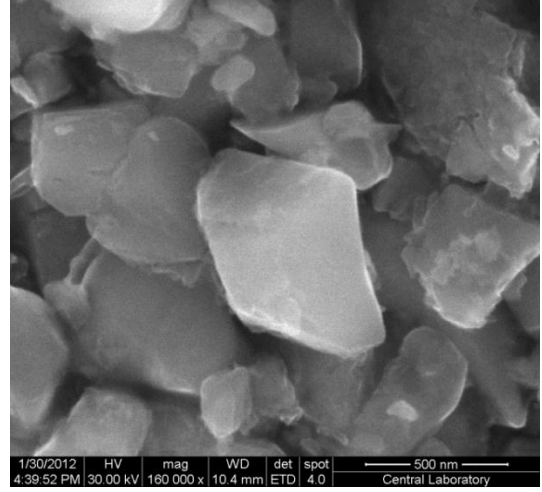
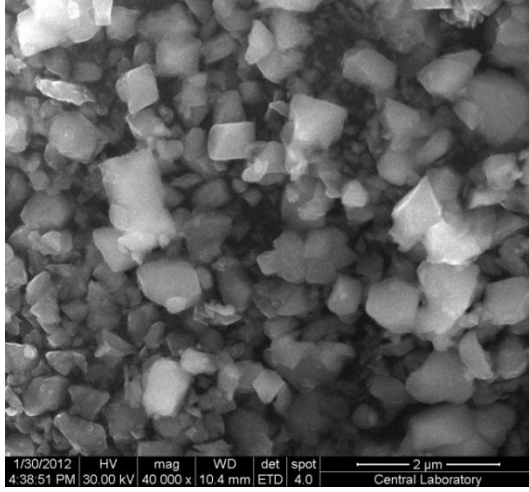
Şekil 4.39. 13 Saat 850°C Oksijen Gazı Ortamında Sentezlenen LiNiO₂'e ait SEM görüntüsü



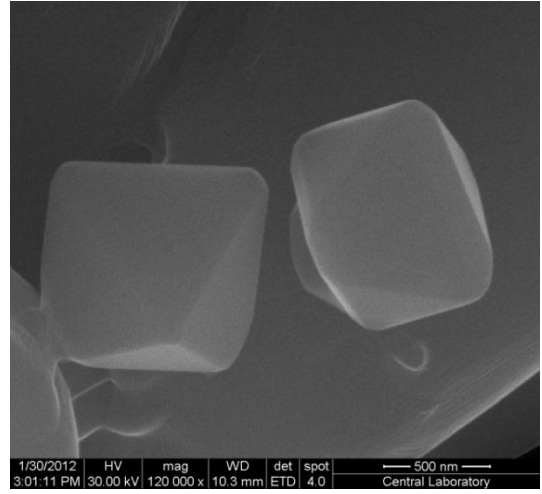
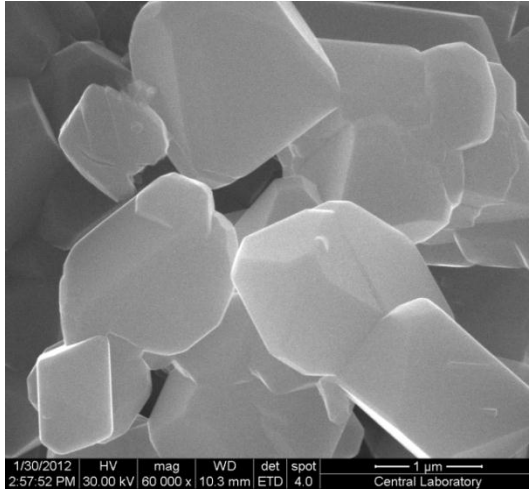
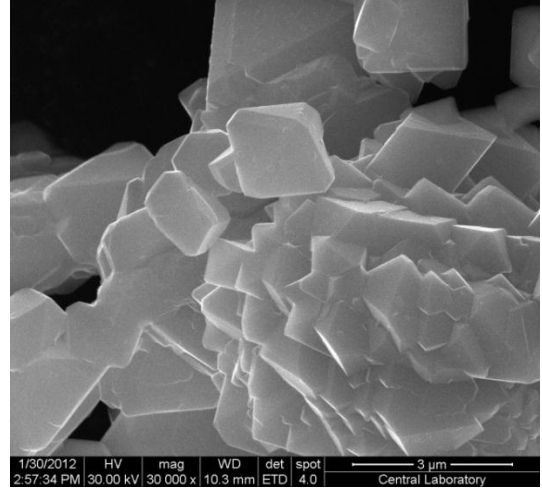
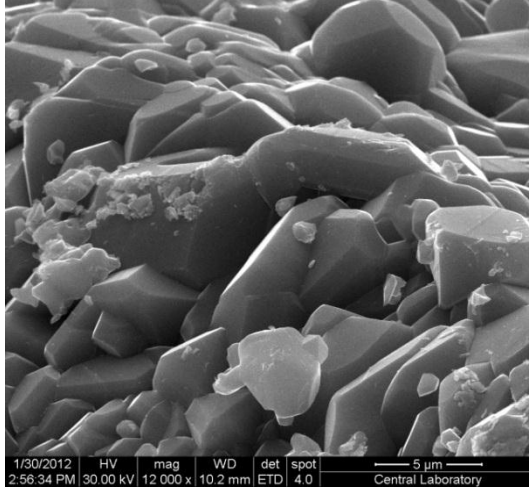
Şekil 4.40. 13 saat 850°C Hava Ortamında Sentezlenen LiNiO_2 'e ait SEM görüntüsü



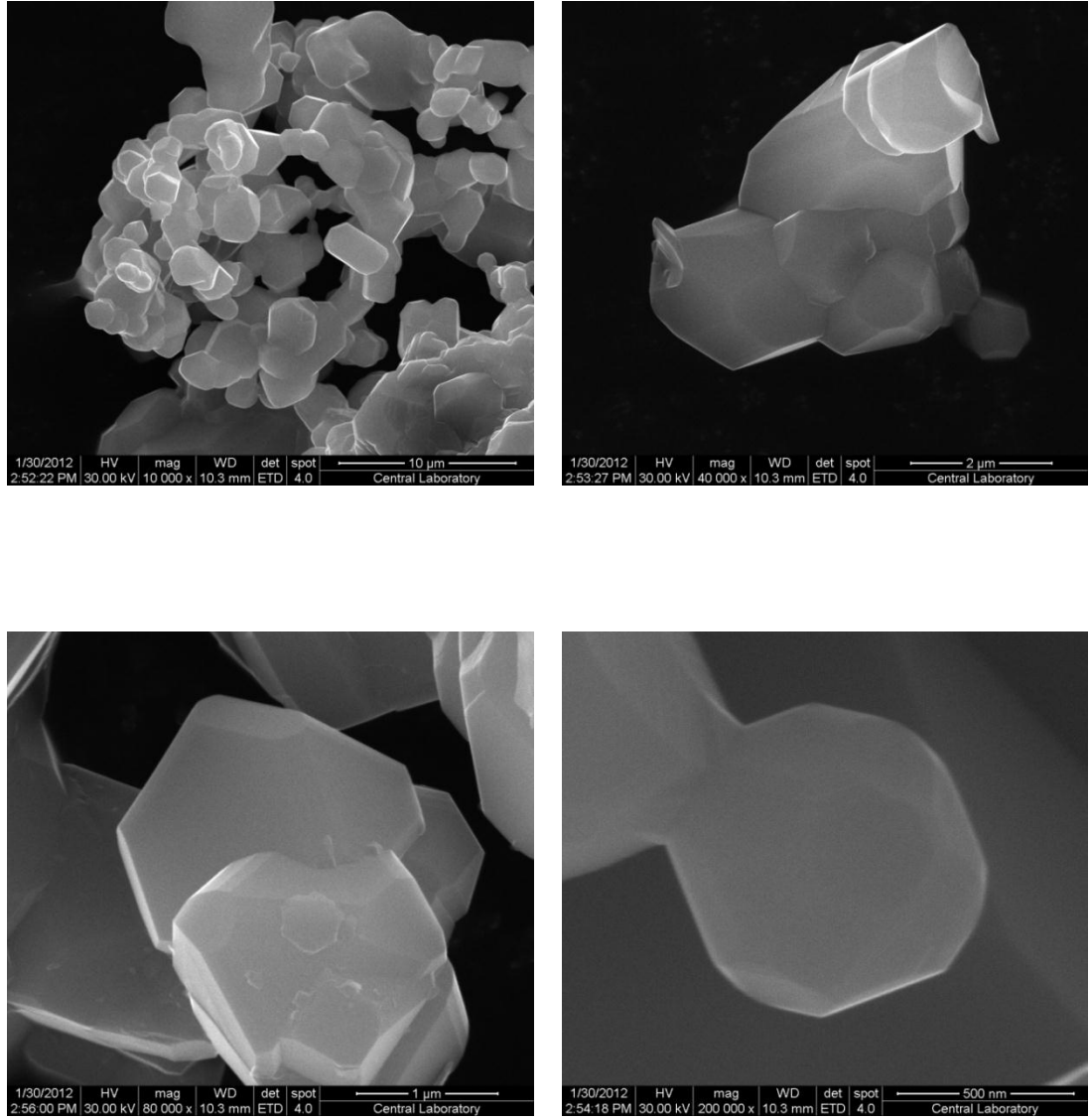
Şekil 4.41. 13 Saat 800°C Oksijen Gazı Ortamında Sentezlenen LiNiO₂'e ait SEM görüntüsü



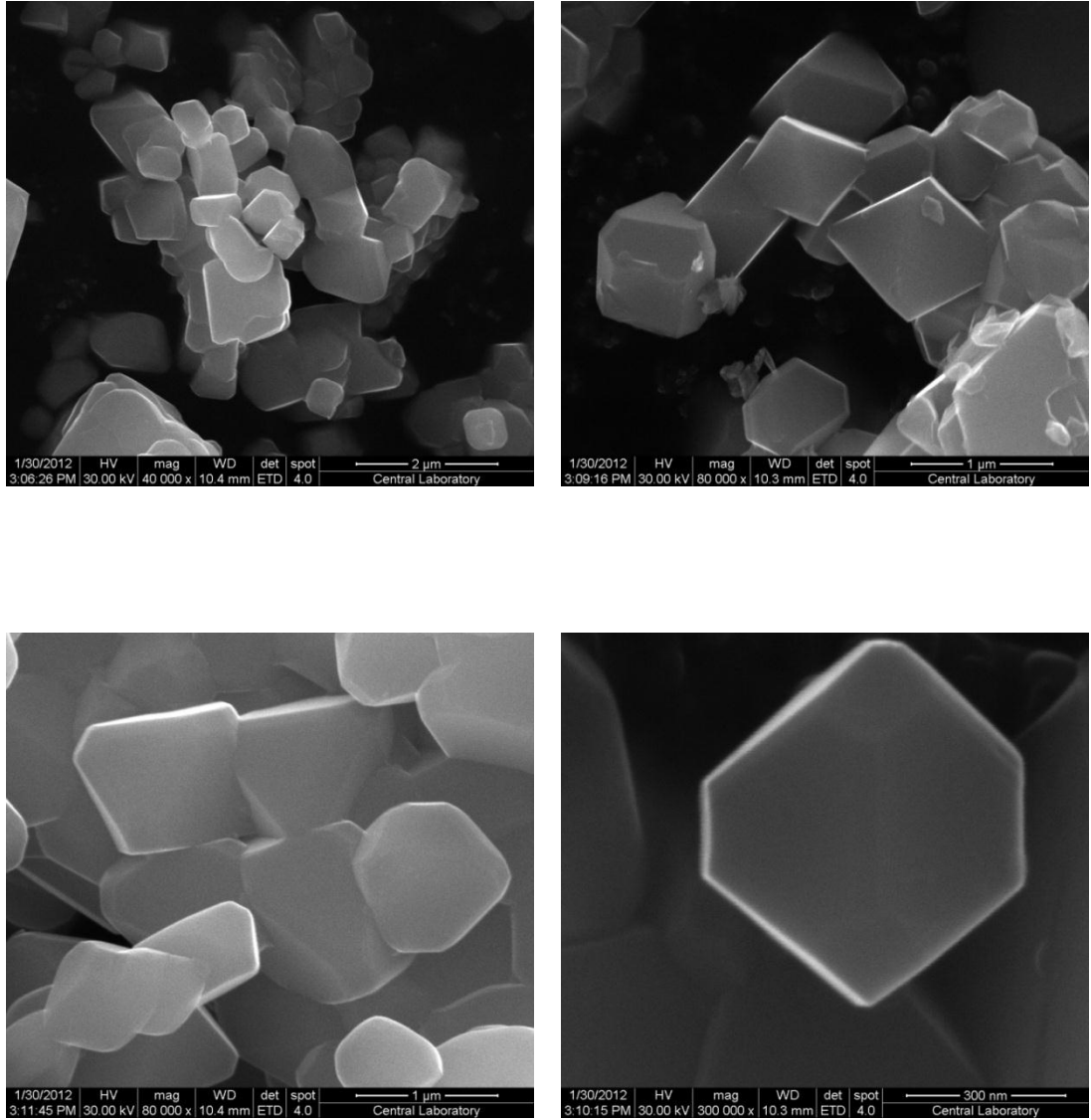
Şekil 4.42. 13 Saat 750°C Oksijen Gazı Ortamında Sentezlenen LiNiO_2 'e Ait SEM görüntüsü



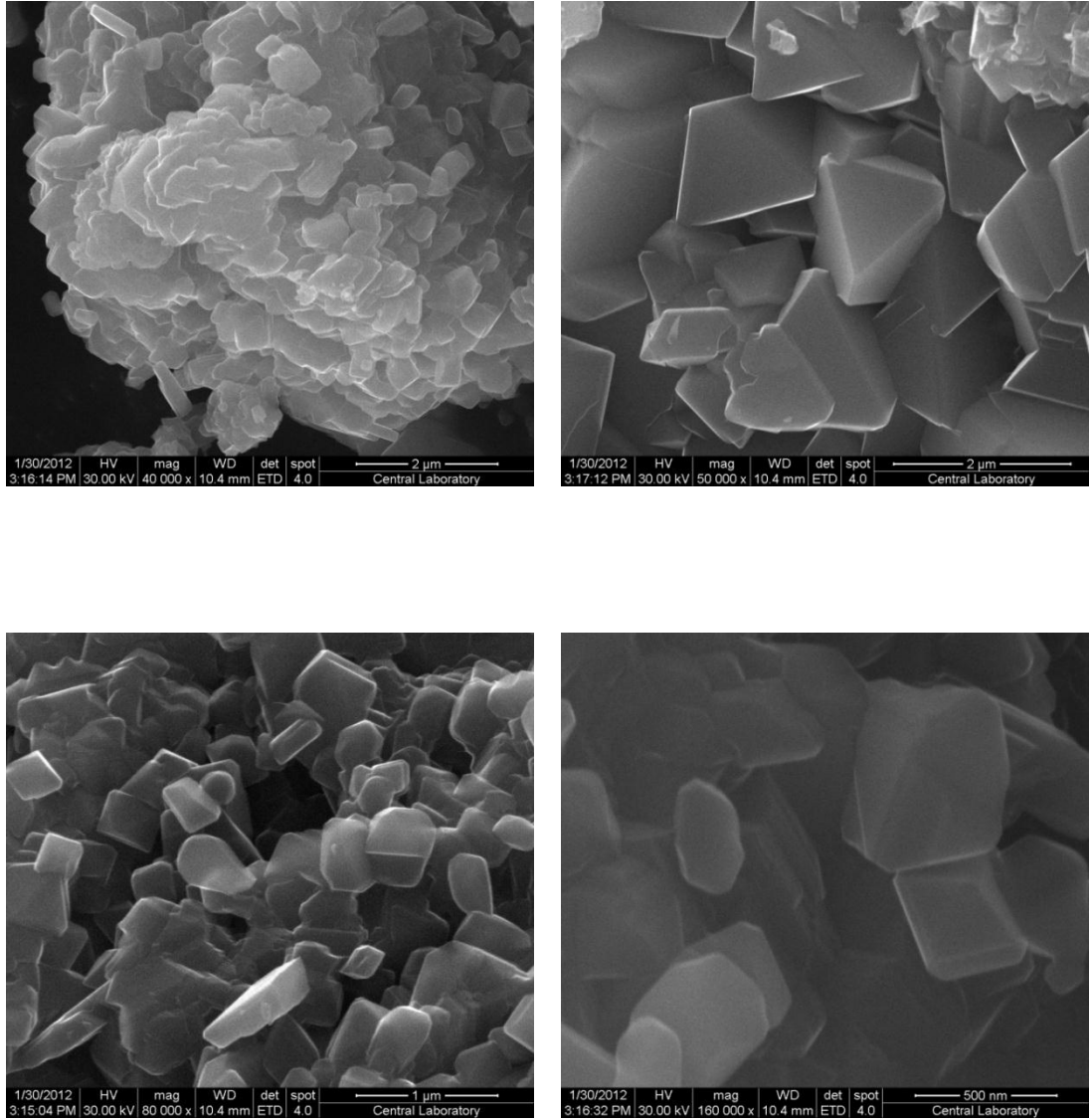
Şekil 4.43. 20 Saat 900°C Oksijen Gazı Ortamında Sentezlenen LiMn_2O_4 'e Ait SEM görüntüsü



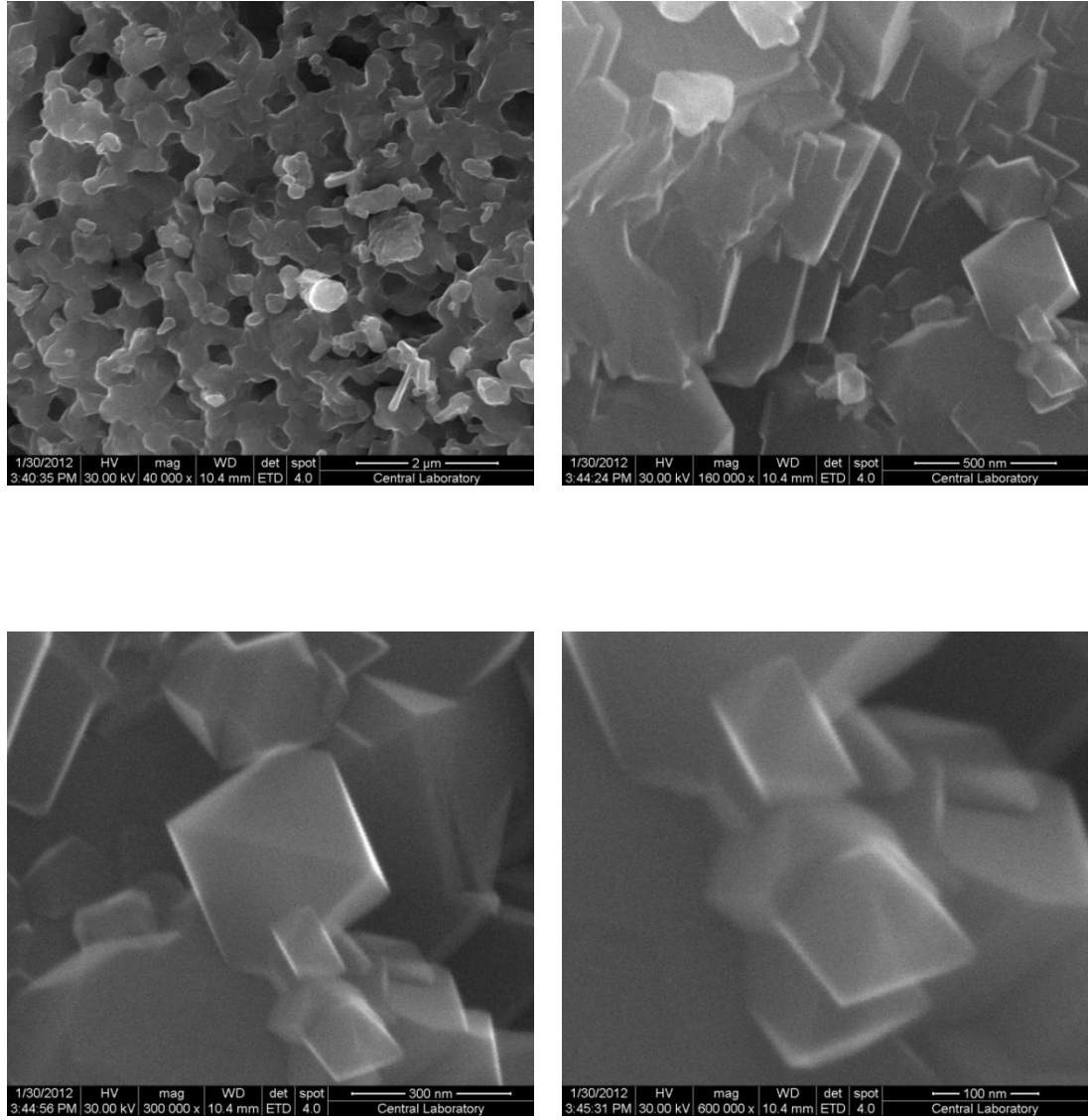
Şekil 4.44. 20 saat 900°C hava ortamında sentezlenen LiMn_2O_4 'e ait SEM görüntüsü



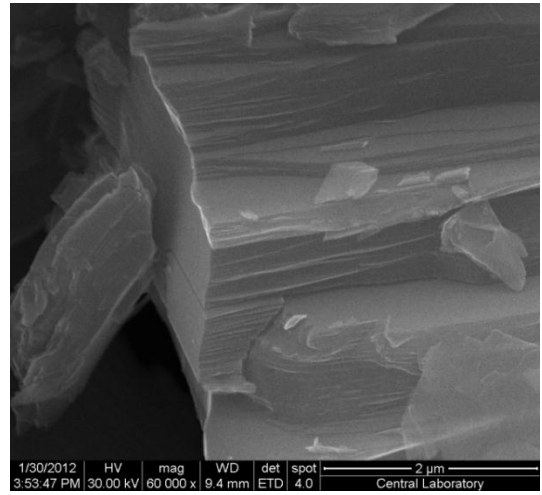
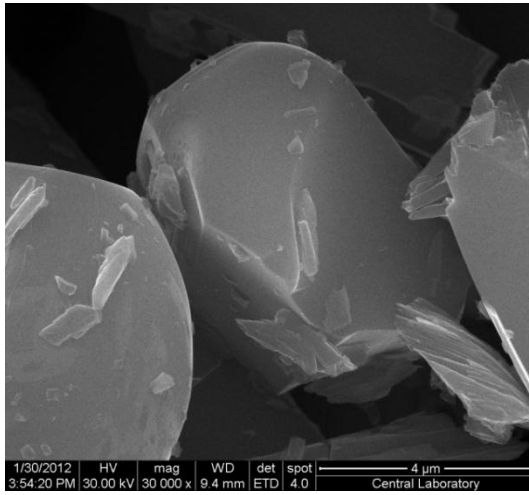
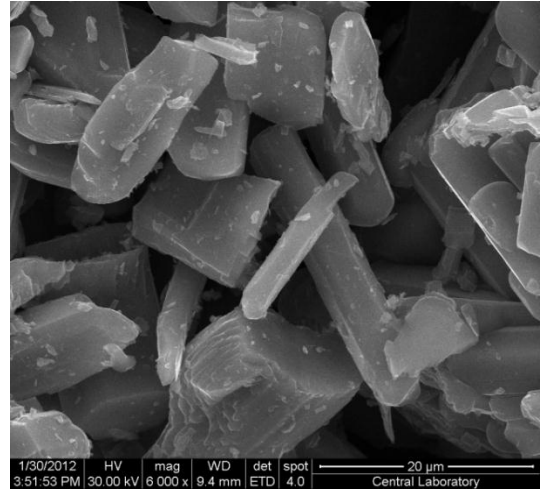
Şekil 4.45. 20 saat 850°C oksijen gazı ortamında sentezlenen LiMn_2O_4 'e ait SEM görüntüsü



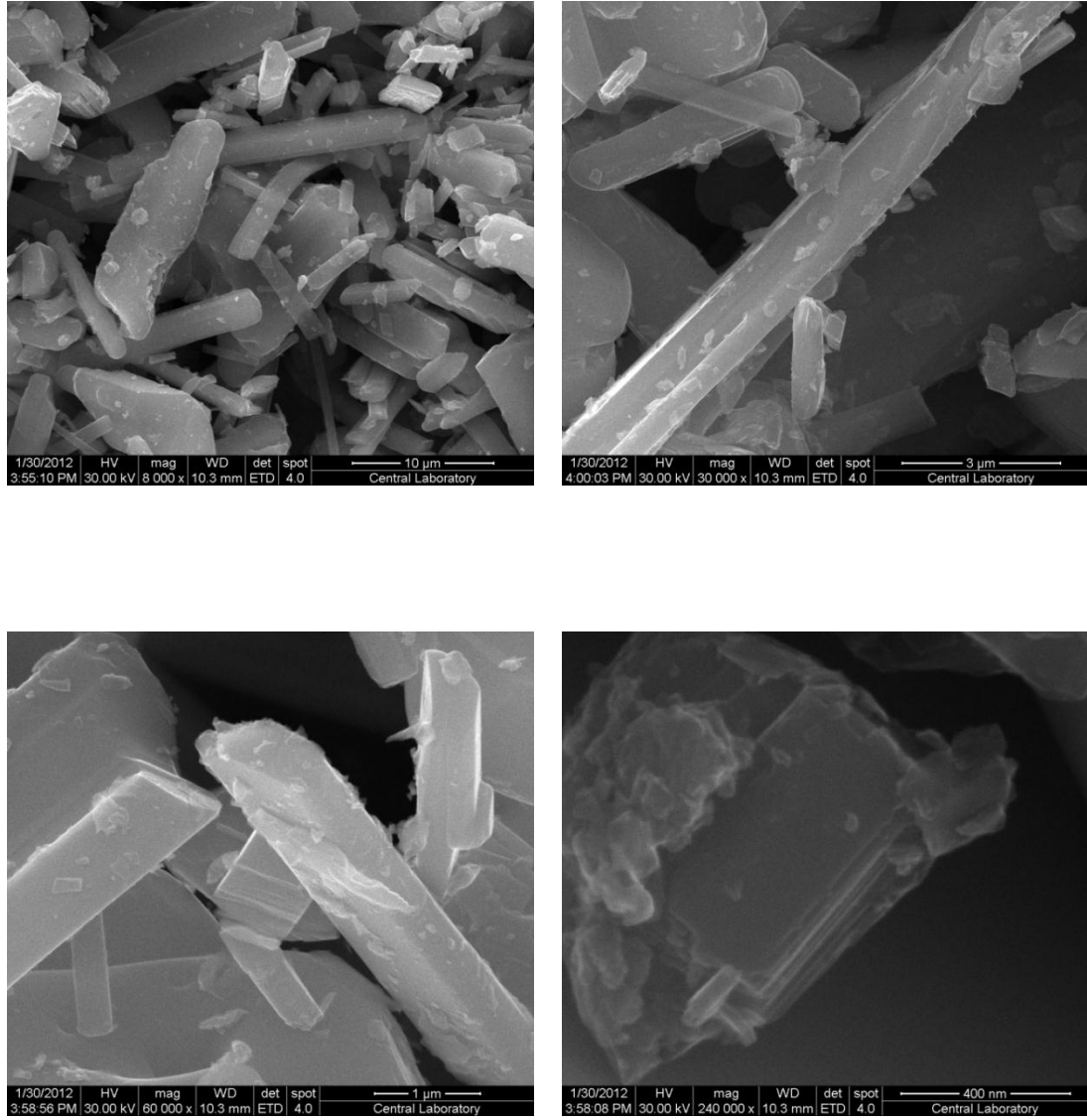
Şekil 4.46. 20 saat 750°C oksijen gazı ortamında sentezlenen LiMn_2O_4 'e ait SEM görüntüsü



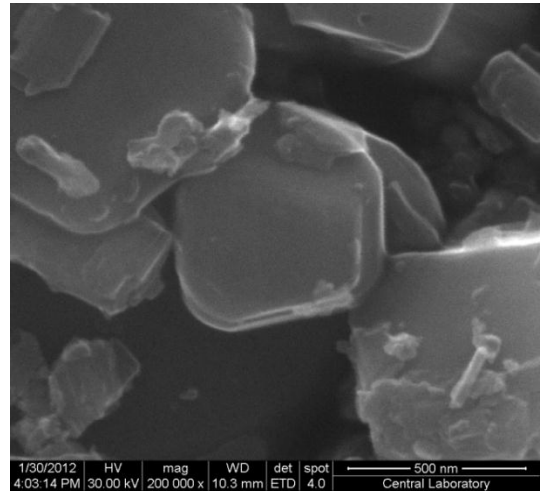
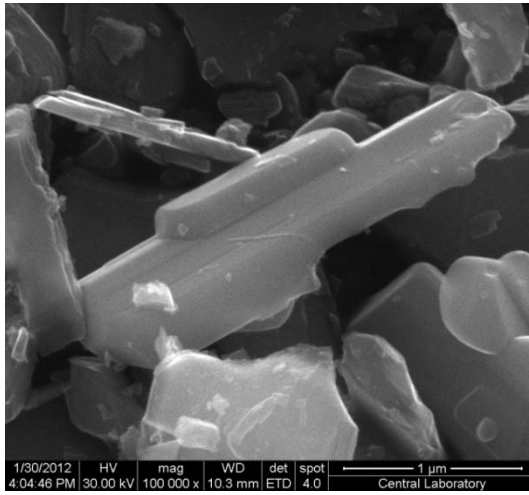
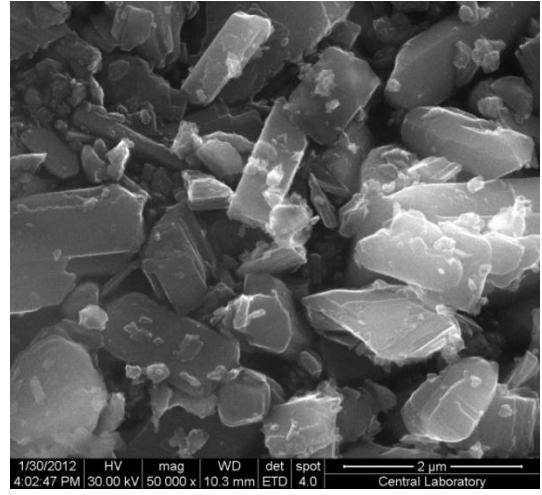
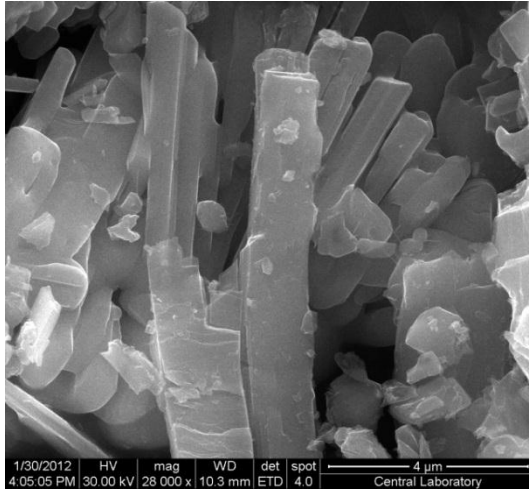
Şekil 4.47. 20 saat 650°C oksijen gazı ortamında sentezlenen LiMn_2O_4 'e ait SEM görüntüsü



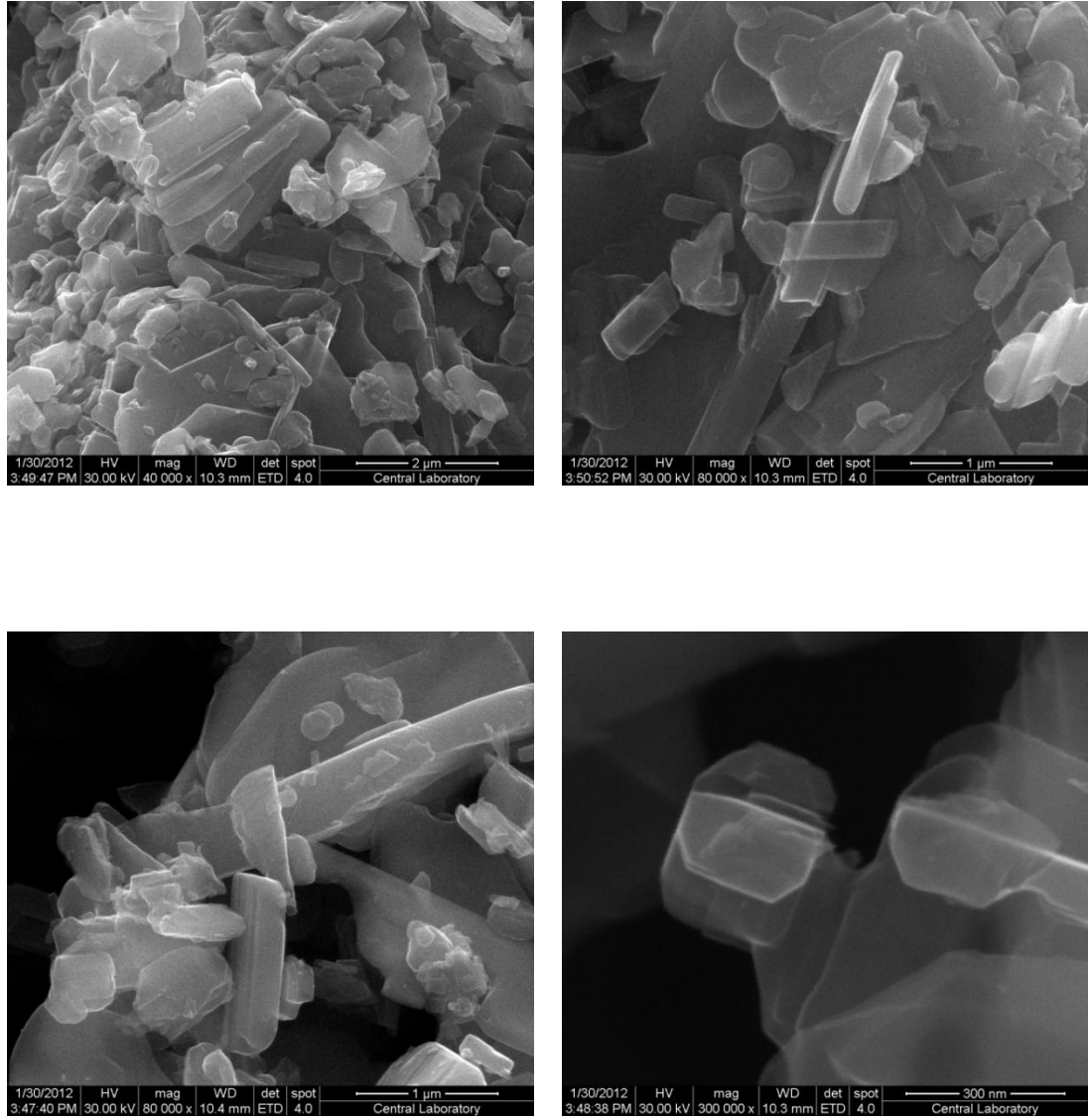
Şekil 4.48. 13 saat 600°C hava ortamında sentezlenen LiV_3O_8 'e ait SEM görüntüsü



Şekil 4.49. 13 saat 550°C hava ortamında sentezlenen LiV_3O_8 'e ait SEM görüntüsü



Şekil 4.50. 13 saat 500°C hava ortamında sentezlenen LiV_3O_8 'e ait SEM görüntüsü



Şekil 4.51. 13 saat 450°C hava ortamında sentezlenen LiV_3O_8 'e ait SEM görüntüsü

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

5.2. LiCoO₂'e Ait Sonuçlar

Bu çalışmada TGA/DTA (Termal Gravimetrik/Diferansiyel Termal Analiz) analizi, LiCoO₂ başlangıç materyallerinin kompozisyon ve dekompozisyon sıcaklıklarını belirlemek amacıyla yapılmıştır. Buna göre TGA eğrisinde kütle kaybı yaklaşık 400°C civarında $Li_2CO_3 \rightarrow Li_2O + CO_2$ denklemine göre dekompoze olmasıyla başlamaktadır. TGA eğrisinde görülen kütle kaybının temel sebebi olarak Li₂CO₃'ün bozulması gösterilebilir. 400-720°C civarında enerji lityum karbonatın bozulması için harcamış ve bu durum DTA eğrisinde 720°C civarında görülen endotermik pikin varlığı ile gösterilmiştir (Lu and Wei-Cheng 2000). 785°C civarında DTA eğrisinde görülen egzotermik pik ise bu sıcaklıktan itibaren lityum karbonatın dekompoze olmasıyla meydana gelen Li₂O ile Co₂O₃'ün reaksiyona girerek LiCoO₂ oluşturduğu anlamına gelmektedir.

Çizelge 5.1'de standart ve katıhal reaksiyon tekniği ile sentezlenen LiCoO₂'lere ait düzlemler arası mesafe değerleri verilmiştir. Buna göre; “Örnek 1” 13 saat 950 °C oksijen gazı ortamında sentezlenen LiCoO₂, “Örnek 2” 13 saat 950 °C hava ortamında sentezlenen LiCoO₂, “Örnek 3” 13 saat 900 °C oksijen gazı ortamında sentezlenen LiCoO₂, “Örnek 4” 13 saat 900 °C hava ortamında sentezlenen LiCoO₂, “Örnek 5” 13 saat 850 °C oksijen ortamında sentezlenen LiCoO₂, “Örnek 6” 13 saat 800 °C oksijen ortamında sentezlenen LiCoO₂ olarak belirtilmiştir. Tüm örneklerle ait XRD sonuçlarında hegzagonal yapıda LiCoO₂'lerin olduğu JCPDS Card No:50-0653'dan alınan veriler doğrultusunda gösterilmiştir. Ayrıca XRD sonuçlarında “Örnek 2” ve “Örnek 4” 'de Co₃O₄' e ait piklerin var olduğu belirlenmiştir. Bunun sebebi olarak ise, başlangıç materyallerinin kalsinasyonu sırasında oksijen yetersizliğinden dolayı karbonat kalıntılarının meydana gelmesi ve bu kalıntıların başlangıç materyalleri ile reaksiyona girerek çeşitli formlar oluşturması veya difüzyon sırasında yüksek sıcaklıktan dolayı lityum kaybının meydana gelmesi olarak gösterilebilir (Park *et al.* 2002).

Sentezlenen örnekler için düzlemler arası mesafe “d” ise (Yilmaz *et al.* 2011);

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (5.1)$$

formülü ile hesaplanmıştır. Buna göre “n” tamsayı olup genelde 1 dir. “λ” X-ışınlarının dalga boyu “d” kristal düzlemleri arası mesafe ve “θ” gelen X-ışını ve saçılma düzlemi arasındaki açı olarak tanımlanmaktadır.

Çizelge 5.1. LiCoO₂’e ait standart ve hesaplanan “d” değerleri

Düzlem	Standart d (Å)	Örnek 1 d (Å)	Örnek 2 d (Å)	Örnek 3 d (Å)	Örnek 4 d (Å)	Örnek 5 d (Å)	Örnek 6 d (Å)
(003)	4,6771	4,7076	4,7083	4,7027	4,6405	4,6761	4,6630
(101)	2,4002	2,4044	2,4065	2,4050	2,3957	2,3994	2,3964
(006)	2,3401	2,3529	2,3489	2,3481	2,3107	2,3399	2,3357
(012)	2,3020	2,3094	2,3072	2,3057	2,2863	2,3022	2,2984
(104)	2,0019	2,0060	2,0068	2,0049	1,9898	2,0016	1,9993
(015)	1,8412	1,8430	1,8446	1,8434	1,8323	1,8412	1,8380
(107)	1,5491	1,5535	1,5530	1,5518	1,5461	1,5496	1,5485
(018)	1,4247	1,4279	1,4274	1,4267	1,4208	1,4249	1,4238
(110)	1,4075	1,4088	1,4088	1,4085	1,4044	1,4069	1,4059
(113)	1,3480	1,3482	1,3498	1,3489	1,3435	1,3476	1,3467

Çizelge 5.1’de verilen düzlemler arası mesafe değerleri JCPDS Card No:50-0653’den alınan LiCoO₂’nin standart değerleri ile uyum içinde olduğu görülmüştür. Sentezlenen hegzagonal yapıdaki örnekler için “a=b” ve “c” latis parametreleri ise; (Yilmaz *et al.* 2012)

$$d = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3a^2}(h^2+hk+k^2)+\frac{l^2}{c^2}}} \quad (5.2)$$

(5.2) ifadesinden faydalanılarak hesaplanmıştır. Bu eşitlikteki “d” düzlemler arası mesafeyi “a” ve “c” latis parametrelerini “hkl” ise miller indislerini göstermektedir.

Çizelge 5.2. Sentezlenen LiCoO₂'lere ait hesaplanan latis sabitleri

Numune adı	a (Å)	c(Å)	c/a (Å)
Örnek 1	2,8176	14,1228	5,0212
Örnek 2	2,8176	14,1249	5,0130
Örnek 3	2,8170	14,1081	5,0082
Örnek 4	2,8088	13,9215	4,9563
Örnek 5	2,8138	14,0283	4,9855
Örnek 6	2,8118	13,9890	4,9751

Katıhal reaksiyon tekniği ile sentezlenen LiCoO₂'lere ait “a” ve “c” latis sabitlerinin değerleri çizelge 5.2’de varılmıştır. Buna göre sentezlenen örneklerin hepsinin sahip olduğu latis sabiti değerlerinin literatür de hesaplanan değerler ile uyum içinde olduğu görülmüştür (Sathiya 2009). Hazırlanan bu 6 örneğe ait ortalama partikül büyüklüğü XRD datalarından ve Scherrer fomülünden faydalanılarak hesaplanmıştır (Yılmaz *et al.* 2012).

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (5.3)$$

Bu eşitlikte ise “D” ortalama partikül büyüklüğünü, “λ” X ışını dalga boyunu (λ=1,5418 Å), “β” pike ait FWHM değerini, “θ” ise pike ait açı değerini (Bragg açısı) göstermektedir. Ayrıca hesaplanan ortalama partikül büyüklüğü kullanılarak “δ” tahmini dislokasyon yoğunluğu ise (Yılmaz *et al.* 2012)

$$\delta = 1/D^2 \quad (5.4)$$

(5.4) ifadesinden faydalanılarak hesaplanmıştır.

Çizelge 5.3. Sentezlenen LiCoO_2 'lere ait hesaplanan “D” ve “ δ ” değerleri

Numune Adı	D(nm)	$\delta \times 10^{14}$ (çizgi/m ²)
Örnek 1	72,57	1,91
Örnek 2	70,93	1,99
Örnek 3	63,33	2,49
Örnek 4	66,30	2,27
Örnek 5	63,22	2,53
Örnek 6	59,92	2,79

Çizelge 5.3’de verilen “D” ve “ δ ” değerlerine göre sıcaklık artışı ile kristallenmenin ve buna bağlı olarak da partikül büyüklüğünün arttığı görülmektedir. Bu sonuç örneklere ait c/a latis oranı ve SEM fotoğrafları ile uyum içindedir. Ayrıca SEM fotoğraflarında sıcaklık artışıyla birlikte partiküllerin bağımsızlıklarının azaldığı yani daha büyük partiküllerin oluşmaya başladığı bu durumun tam tersine sıcaklığın azalmaya başlaması ile birlikte LiCoO_2 formuna ait partiküllerin birbirinden bağımsız olduğu dolayısıyla daha küçük yapıda partiküllerin oluştuğu ve partiküllerin 20 μm ile 100 nm arasındaki değerlerde homojen bir dağılıma sahip olduğu görülmektedir. Sonuç olarak bu çalışmada LiCoO_2 öncül tozlarına ait TGA/DTA sonuçlarının yanında örneklere ait hesaplanan latis parametreleri, ortalama partikül büyüklüğü ve tahmini dislokasyon yoğunluğu sonuçları elde edilmiştir. Bu sonuçlardan yola çıkarak katıhal reaksiyon tekniği ile LiCoO_2 elde etmek için gerekli optimum şartların; LiCoO_2 öncül tozlarına oksijen ortamında 850°C sıcaklıkta 13 saat boyunca ısıtma işlemi uygulanmasıyla sağlanacağı tespit edilmiştir.

5.3. LiNiO_2 'e Ait Sonuçlar

LiNiO_2 öncül tozlarından elde edilen TGA sonuçlarında yaklaşık %10’luk kütle kaybı görülmüştür. Bu durumun sebebi olarak; lityum karbonatın $\text{Li}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Li}_2\text{O} + \text{CO}_2$ denklemine göre bozunması ve reaksiyon sonucu oluşan CO_2 ’nin yapıdan ayrılması gösterilebilir. DTA eğrisinde ise iki endotermik pik gözlenmiştir. Buna göre yaklaşık 615°C’de endotermik pikin görülmesi lityum karbonatın bu sıcaklıkta spontan olarak

bozulmasından kaynaklandığı söylenebilir. İkinci endotermik pik yaklaşık 720°C’de görülmüştür. Bu durumun sebebi olarak ise lityum karbonatın erimesi ve NiO ile LiNiO₂ formunu oluşturmaya başlaması olarak açıklanabilir. Ayrıca TGA sonuçlarında 800°C’nin üzerindeki sıcaklıklarda kütle kaybının devam ettiği gözlemlenmiştir. Bu durumun da 800°C’nin üzerindeki sıcaklıklarda meydana gelen lityum kaybından kaynaklandığı söylenebilir. Bu sonuçlar literatür ile de benzerlik göstermektedir (Yoshio *et al.* 1998; Lu and Wei-Cheng 2000; Berbenni *et al.* 2003).

Çizelge 5.4’de LiNiO₂’e ait düzlemler arası mesafe “d” değerleri verilmiştir. Burada; “Örnek 1” oksijen ortamında 900°C sıcaklıkta 13 saat ısıtıl işlem uygulanan LiNiO₂, “Örnek 2” hava ortamında 900°C sıcaklıkta 13 saat ısıtıl işlem uygulanan LiNiO₂, “Örnek 3” oksijen ortamında 850°C sıcaklıkta 13 saat ısıtıl işlem uygulanan LiNiO₂, “Örnek 4” hava ortamında 850°C sıcaklıkta 13 saat ısıtıl işlem uygulanan LiNiO₂, “Örnek 5” oksijen ortamında 800°C sıcaklıkta 13 saat ısıtıl işlem uygulanan LiNiO₂, “Örnek 6” ise oksijen ortamında 750°C sıcaklıkta 13 saat ısıtıl işlem uygulanan LiNiO₂ olarak belirtilmiştir.

Çizelge 5.4. LiNiO₂’ e ait standart ve hesaplanan “d” değerleri

Düzlem	Standart d (Å)	Örnek 1 d (Å)	Örnek 2 d (Å)	Örnek 3 d (Å)	Örnek 4 d (Å)	Örnek 5 d (Å)	Örnek 6 d (Å)
(003)	4,7200	4,8008	4,7632	4,7448	4,7252	4,7718	4,6393
(101)	2,4500	2,4859	2,4672	2,4605	2,4668	2,4648	2,4324
(006)	2,3600	2,3840	2,3655	2,3647	2,3649	2,3631	2,3369
(012)	2,3500	2,3756	2,3594	2,3587	2,3590	2,3554	2,3252
(104)	2,0400	2,0618	2,0483	2,0439	2,0486	2,0463	2,0249
(015)	1,8620	1,8901	1,8800	1,8768	1,8802	1,8787	1,8603
(107)	1,5700	1,5861	1,5786	1,5760	1,5791	1,5773	1,5657
(018)	1,4440	1,4542	1,4482	1,4448	1,4500	1,4456	1,4365
(110)	1,4390	1,4423	1,4441	1,4388	1,4459	1,4396	1,4349
(113)	1,3770	1,3887	1,3833	1,3796	1,3852	1,3797	1,3716

Çizelge 5.4’de katıhal reaksiyon tekniği ile elde edilen örneklerin sahip olduğu düzlemler arası mesafe “d” değerleri (5.1) ifadesinden faydalanılarak hesaplanmıştır.

Hesaplanan bu değerlerin JCPDS Card No: 09-0063'den alınan LiNiO_2 'e ait standart "d" değerleri ile uyum içinde olduğu belirtilmiştir. Örneklere ait XRD sonuçlarında sentezlenen örneklerin hepsinin hegzagonal kristal yapıda olduğu JCPDS Card No: 09-0063'den alınan verilen doğrultusunda tespit edilmiştir. Ayrıca (006) ve (018) piklerinin 800°C nin üzerindeki sıcaklıklarda fazla belirgin olmadığı görülmüştür. Bu durumun ise TGA/DTA sonuçlarıyla uyum içinde olduğu görülmektedir. Çizelge 5.4.'den alınan "d" değerleri ve (5.2) ifadesi kullanılarak sentezlenen örneklere ait "a=b" ve "c" latis parametreleri de hesaplanmıştır.

Çizelge 5.5. Sentezlenen LiNiO_2 'lere ait hesaplanan latis sabitleri

Numune Adı	a (Å)	c (Å)	c/a (Å)
Örnek 1	2,8846	14,1228	4,8959
Örnek 2	2,8882	14,2896	4,9475
Örnek 3	2,8776	14,2344	4,9466
Örnek 4	2,8918	14,1756	4,9019
Örnek 5	2,8792	14,3154	4,9720
Örnek 6	2,8698	13,9179	4,8497

Çizelge 5.5'de sentezlenen LiNiO_2 'lere ait latis parametreleri hesaplanmıştır. Elde edilen verilerin literatür verileri ile uyum içinde olduğu gözlemlenmiştir (Kalyani and Kalaiselvi 2005).

Sentezlenen 6 örneğe ait ortalama partikül büyüklüğünü hesaplamak için XRD dataları ve (5.3) ifadesi kullanılmış ve tahmini dislokasyon yoğunluğu ise (5.4) ifadesinden faydalanılarak hesaplanmıştır.

Çizelge 5.6. Sentezlenen LiNiO₂'lere ait hesaplanan "D" ve "δ" değerleri

Numune Adı	D (nm)	δ x10 ¹⁴ (çizgi/m ²)
Örnek 1	55,99	3,19
Örnek 2	56,07	3,18
Örnek 3	54,17	3,41
Örnek 4	51,84	3,72
Örnek 5	50,14	3,98
Örnek 6	39,25	6,49

Çizelge 5.6'da katıhal reaksiyon tekniği ile hazırlanan örneklerle ait ortalama partikül büyüklüğü ve buna bağlı dislokasyon yoğunluğu hesabı yapılmıştır. Sonuçlara göre sıcaklığın artışı ile kristallenmenin arttığı bunun neticesi olarak ise ortalama kristal büyüklüğünün arttığı gösterilmiştir. Kristallenmenin artışına bağlı olarak δ dislokasyon yoğunluğunun azaldığı görülmüştür. Ayrıca sentezlenen LiNiO₂'lere ait SEM fotoğraflarında da sıcaklık artışı ile partiküllerin bir arada toplanmaya başladığı buna bağlı olarak partiküllerin boyutunun artmaya başladığı bunun tam tersine düşük sıcaklıklarda sentezlenen LiNiO₂'lere ait SEM fotoğraflarında ise partiküllerin birbirinden bağımsızlaşıp daha küçük partikül boyutlarının olduğu gözlemlenmiştir. Bu çalışmada katıhal reaksiyon tekniği ile stokiyometrik LiNiO₂ sentezlemek için gerekli optimum şartlar LiNiO₂ öncül tozlarının TGA/DTA sonuçlarının yanında sentezlenen örneklerle ait XRD ve SEM sonuçlarına dayanarak LiNiO₂ öncül tozlarına oksijen ortamında 800°C sıcaklıkta 13 saat boyunca ısıtılmasının uygulanması olarak belirlenmiştir.

5.4. LiMn₂O₄'e Ait Sonuçlar

Katıhal reaksiyon tekniği ile LiMn₂O₄ elde etmek için Li₂CO₃ ve MnO₂'nin stokiyometrik karışımı kullanılmıştır. Elde edilen karışımın TGA analizine göre yaklaşık %15'lik bir kütle kütle kaybı gözlenmiştir. Yaklaşık 510°C'deki kütle kaybı MnO₂'nin Mn₂O₃'e bozunması olarak gösterilebilir. Bu durum DTA eğrisinde aynı sıcaklıkta endotermik pik olarak da görülmektedir. 615°C'deki kütle kaybının sebebi lityum karbonatın bu sıcaklıkta spontane olarak bozunması (Berbenni *et al.* 2003) ve

720°C'deki kütle kaybının sebebi olarak da lityum karbonatın erimesi gösterilebilir. Bu sonuç DTA eğrisinde görülen endotermik piklerin varlığı ile desteklenmiştir. MnO_2 'nin Mn_2O_3 ' e bozulmasıyla toplam reaksiyon; $2Li_2CO_3 + 4Mn_2O_3 + O_2 \rightarrow 4LiMn_2O_4 + 2CO_2$ şeklinde gerçekleşir ve TGA eğrisinde 720°C'den sonra kütle kaybı olmadığından bu sıcaklıktan itibaren $LiMn_2O_4$ yapısının oluşmaya başladığı söylenebilir. Bu sonuçlar literatür ile uyumluluk göstermektedir (Hashem 2004).

Çizelge 5.7'de $LiMn_2O_4$ spinel sistemine ait düzlemler arası mesafe “d” sonuçları verilmiştir. Burada “Örnek 1” oksijen ortamında 900°C sıcaklıkta 20 saat ısıtıl işlem uygulanan $LiMn_2O_4$ öncül tozlarını, “Örnek 2” hava ortamında 900°C sıcaklıkta 20 saat ısıtıl işlem uygulanan $LiMn_2O_4$ öncül tozlarını, “Örnek 3” oksijen ortamında 850°C sıcaklıkta 20 saat ısıtıl işlem uygulanan $LiMn_2O_4$ öncül tozlarını, “Örnek 4” hava ortamında 850°C sıcaklıkta 20 saat ısıtıl işlem uygulanan $LiMn_2O_4$ öncül tozlarını, “Örnek 5” oksijen ortamında 750°C sıcaklıkta 20 saat ısıtıl işlem uygulanan $LiMn_2O_4$ öncül tozlarını, “Örnek 6” oksijen ortamında 650°C sıcaklıkta 20 saat ısıtıl işlem uygulanan $LiMn_2O_4$ öncül tozlarını belirtmektedir.

Çizelge 5.7. $LiMn_2O_4$ 'e ait standart ve hesaplanan “d” değerleri

Düzlem	Standart d (Å)	Örnek 1 d (Å)	Örnek 2 d (Å)	Örnek 3 d (Å)	Örnek 4 d (Å)	Örnek 5 d (Å)	Örnek 6 d (Å)
(111)	4,7638	5,2398	5,2418	4,8095	4,8665	4,9039	4,8198
(311)	2,4870	2,5112	2,5190	2,5130	2,5278	2,5238	2,5255
(222)	2,3812	2,4367	2,3709	2,4277	2,4105	2,4182	2,4055
(400)	2,0621	2,0875	2,0835	2,0785	2,0892	2,0877	2,0750
(331)	1,8921	1,8972	1,8998	1,9217	1,9226	1,9122	1,9066
(511)	1,5874	1,6007	1,5923	1,6035	1,6014	1,5993	1,5941
(440)	1,4581	1,4663	1,4645	1,4660	1,4698	1,4680	1,4622
(531)	1,3941	1,4015	1,3991	1,4028	1,4044	1,4031	1,3976

Çizelge 5.7'de katıhal reaksiyon tekniği ile elde edilen $LiMn_2O_4$ örneklerine ait düzlemler arası mesafe “d” değerleri (5.1) ifadesinden faydalanılarak hesaplanmıştır. Hesaplanan değerlerin JCPDS Card No:35-0782'den alınan standart değerler ile uyum

içinde olduğu görülmektedir. XRD sonuçlarında sentezlenen numunelerin kübik yapıda olduğu “Örnek1” ve “Örnek 2” ye ait XRD sonuçlarında ise (111) pikiinde yöneliminin fazla olduğu bunun sebebinin ise yüksek sıcaklık olabileceği söylenmiştir (Wu and Chen 2003). XRD sonuçları literatür ile kıyaslandığında örneklerin hacim merkezli kübik (fcc) yapıda oldukları görülmüştür (Zhang *et al.* 2010).

Sentezlenen örneklere ait latis parametlerini hesaplamak için (Yilmaz *et al.* 2011);

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (5.5)$$

(5.5) ifadesinden faydalanılmıştır. Burada “a” latis parametresini (hkl) ise miller indislerini göstermektedir.

Çizelge 5.8. LiMn₂O₄’e ait hesaplanan ve standart latis parametreleri

Numune Adı	Standart a (Å)	a (Å)
Örnek 1	8,30	8,35
Örnek 2	8,30	8,33
Örnek 3	8,30	8,31
Örnek 4	8,30	8,35
Örnek 5	8,30	8,35
Örnek 6	8,30	8,30

Çizelge 5.8’de LiMn₂O₄’e ait hesaplanan latis parametrelerinin JCPDS Card No:54-0258’den alınan standart latis parametreleri ile uyum içinde olduğu görülmektedir. Sentezlenen örneklere ait XRD sonuçlarından yola çıkarak ortalama partikül büyüklüğü ve tahmini dislokasyon yoğunluğu (5.3) ve (5.4) ifadelerinden faydalanılarak hesaplanmıştır.

Çizelge 5.9. LiMn₂O₄'e ait hesaplanan “D” ve “δ” değerleri

Numune Adı	D (nm)	δ x10 ¹⁴ (çizgi/m ²)
Örnek 1	23,53	18,06
Örnek 2	23,41	18,25
Örnek 3	22,06	20,25
Örnek 4	37,50	7,11
Örnek 5	41,12	5,91
Örnek 6	25,37	15,54

Çizelge 5.9’da katıhal reaksiyon tekniği ile sentezlenen örneklerle ait ortalama partikül büyüklüğü ve tahmini dislokasyon yoğunluğu değerleri verilmiştir. XRD datalarından elde edilen veriler doğrultusunda ve SEM fotoğraflarına dayanılarak katıhal reaksiyon tekniği ile sentezlenen LiMn₂O₄’de dar yapıda nanoyapıların varlığı ispatlanmış ve bu yapıların homojen bir yüzey morfolojisine sahip olduğu gösterilmiştir. Bu çalışmada LiMn₂O₄ öncül tozlarının TGA/DTA sonuçlarının yanında hesaplanan “d” düzlemler arası mesafe ve “a” latis parametre sonuçlarına bakarak kübik yapıda LiMn₂O₄ sentezlemek için gerekli optimum şartların “Örnek 6” ya ait sentezleme şartları olduğu tespit edilmiştir.

5.5. LiV₃O₈’e Ait Sonuçlar

LiV₃O₈ öncül tozlarına ait TGA eğrisinde yaklaşık %4 oranında kütle kaybı meydana gelmiştir. Kütle kaybının temel sebebi olarak, zayıf bağlı H₂O moleküllerinin yapıdan ayrılması gösterilebilir (Kosova *et al.* 2001). DTA eğrisinde 430°C civarında meydana gelen zayıf egzotermik pikin, bu sıcaklıkta lityum hidroksitin $2LiOH \rightarrow Li_2O + H_2O$ (Masset 2010) denklemine göre bozunmaya başlaması ve açığa çıkan Li₂O ile V₂O₅ in reaksiyona girerek LiV₃O₈ yapısını oluşturmaya başlaması nedeniyle olduğu söylenbilir. Bunun yanında DTA eğrisinde 490°C civarında görülen zayıf endotermik pik, LiOH’in (Cannon and Zhang 1995), 620°C’de görülen şiddetli endotermik pik ise, Li_{1+x}V₃O₈ yapısının erimiş halde olduğu göstermektedir (Kosova *et al.* 2001).

450°C’de sentezlenen örneğe ait XRD sonuçlarında LiV_3O_8 kristal yapısının olduğu JCPDS Card No:35-0437’den alınan veriler doğrultusunda gösterilmiştir. Ayrıca katıhal reaksiyon tekniği ile sentezlenen tüm örnekler için XRD sonuçları literatür ile karşılaştırılmış ve literatür ile uyumlu olduğu gözlemlenmiştir (Xu *et al.* 2004). Ancak XRD sonuçlarında V_2O_5 ’e ait piklerin varlığı görülmüştür. Bu piklerin görülmesinin sebebi olarak ise reaksiyona girmeyen V_2O_5 ’lerin varlığı gösterilmiştir (Yang *et al.* 2005). Sıcaklık artışı ile birlikte XRD sonuçlarında görülen V_2O_5 ’e ait piklerin varlığında azalma meydana gelmiştir. Bu durumun sebebi olarak ise sıcaklığın artışı ile difüzyon hızının artması gösterilebilir. Elde edilen sonuçlara dayanarak katıhal reaksiyon tekniği ile saf yapıda LiV_3O_8 elde etmek için daha yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulduğu görülmüştür. 450°C, 500°C, 550°C ve 600°C’de sentezlenen monoklinik yapıdaki LiV_3O_8 ’e ait latis parametreleri hesaplanmıştır. Monoklinik yapıda LiV_3O_8 ’e ait “a”, “b”, “c” latis parametrelerini hesaplamak için birim hücre yazılımı (Unit cell software) kullanılmıştır.

Çizelge 5.10. LiV_3O_8 ’e ait hesaplanan latis parametreleri

Numune Adı	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β
Örnek 1	7,4384	3,6307	11,1466	106,3231
Örnek 2	7,4757	3,3652	11,3731	106,3649
Örnek 3	7,6973	3,6239	11,5484	108,0340
Örnek 4	7,5293	3,6077	11,3672	106,7955

Çizelge 5.10’da katıhal reaksiyon tekniği ile sentezlenen LiV_3O_8 ’e ait hesaplanan latis parametreleri gösterilmiştir. Burada “Örnek 1”, “Örnek 2”, “Örnek 3” ve “Örnek 4” sırasıyla 450°C, 500°C, 550°C ve 600°C’de sentezlenen LiV_3O_8 örneklerini belirtmektedir. Örnekler için latis parametrelerinin literatür ile uyum içinde olduğu görülmüştür (Yang *et al.* 2005; Liu *et al.* 2009).

Çizelge 5.11. LiV_3O_8 'e ait hesaplanan “D” ve “ δ ” değerleri

Numune Adı	D (nm)	$\delta \times 10^{14}$ (çizgi/m ²)
Örnek 1	35,02	8,15
Örnek 2	34,40	8,45
Örnek 3	35,91	7,75
Örnek 4	53,16	3,54

Çizelge 5.11’de katıhal reaksiyon tekniği ile sentezlenen örneklerle ait “D” ve “ δ ” değerleri verilmiştir. Verilen değerlerden sıcaklık artışı ile partikül büyüklüğünün arttığı buna bağlı olarak dislokasyon yoğunluğunun azaldığı gözlemlenmiştir. Bu durum SEM fotoğraflarında da açıkça görülmektedir. 600°C’de sentezlenen örneğe ait SEM fotoğraflarında LiV_3O_8 çubuk benzeri yapıların oluştuğu gözlemlenmiştir. Bu çalışmada katıhal reaksiyon tekniği elde edilen LiV_3O_8 çubuklarının boyutları sıcaklıkla artış gösterdiği gözlemlenmiştir. 600°C’de sentezlenen örneğe ait SEM fotoğrafında LiV_3O_8 çubukların mikron seviyede oldukları saptanmış, bundan dolayıda maksimum kalsinasyon sıcaklığı 600°C olarak belirlenmiştir. Ayrıca katıhal reaksiyon sentezi ile saf fazda LiV_3O_8 sentezlemek için kalsinasyon sıcaklığının 600°C’den daha büyük olması gerektiği söylenmiştir. Bu sonuçlar literatür verileri ile uyum içindedir (Köhler *et al.* 2000).

Sonuç olarak; bu çalışmada LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 ve LiV_3O_8 katıhal reaksiyon tekniği ile sentezlenmiştir. İlk olarak TGA/DTA analizi ile dört farklı katot aktif materyaline ait öncül tozların kompozisyon ve dekompozisyon sıcaklıkları belirlenmiş, daha sonra XRD analizi ile sentezlenen örneklerle ait kristal yapıları incelenmiştir. Sonrasında ise SEM analizi ile nanoyapıların varlığı gösterilmiştir. Tüm sonuçlar göz önüne alındığında katıhal reaksiyon tekniği ile LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 ’e ait optimum oluşma şartları; LiCoO_2 için LiCoO_2 öncül tozlarına 850°C oksijen gazı ortamında 13 saat, LiNiO_2 için LiNiO_2 öncül tozlarına 800°C oksijen gazı ortamında 13 saat, LiMn_2O_4 için LiMn_2O_4 öncül tozlarına 650°C oksijen gazı ortamında 20 saat boyunca ısı işlem uygulanması olarak belirlenmiştir. Ayrıca bu çalışmada saf fazda LiV_3O_8 sentezlemek için sıcaklığın 600°C’den büyük olması gerektiği gösterilmiştir.

KAYNAKLAR

- Abe, H., Murai, T., and Zaghib, K., 1999. Vapor-grown carbon fiber anode for cylindrical lithium ion rechargeable batteries. *Journal of Power Sources*, 77 (2), 110–115.
- Akimoto, J., Takahashi Y., Gotoh Y., and Kawaguchi, K., 2003. Synthesis, crystal structure, and magnetic property of delithiated Li_xMnO_2 ($x < 0.1$) single crystal: a novel disordered rocksalt-type manganese dioxide. *Chem. Mater.*, 15 (15), 2984–2990.
- Aktaş, S., 2007. Bitmiş Lityum İyon İkincil Pillerden Metalik Değerlerin Geri Kazanımı ve Fray-Farthing-Chen (FFC) Cambridge Prosesi ile Metalik Kobalt Üretimi. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Alp, E., 2008. $\text{AlMg}_3/\text{SiCp}$ Kompozitlerinin Kaynak Edilebilirliğinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.
- Andersson, A., 2001. Surface Phenomena in Li-Ion Batteries. Doktora Tezi. Acta Universitatis Upsalienensis, Uppsala.
- Arai, H., Okada, S., Sakurai, Y., and Yamaki, J., 1997. Reversibility of LiNiO_2 , cathode. *Solid State Ionics*, 95 (3-4), 275–282.
- Arnold, G., Garche, J., Hemmer, R., Ströbele, S., Vogler, C., and Wohlfahrt-Mehrens, M. 2003. Fine-particle lithium iron phosphate LiFePO_4 synthesized by a new low-cost aqueous precipitation technique. *Journal of Power Sources*, 119–121 (1), 247–251.
- Aslan, N., 2005. Güneş arabasında fizik ve elektronik (Formula-G 2005 Yarışları). Çağdaş Fizik Bilimsel ve Mesleki Dergi, <http://nucleus.istanbul.edu.tr/~cfe/> adresinden 11.02.2012 tarihinde erişilmiştir.
- Aydoğan, Ş., 2011. Katıhal Fiziği, Nobel Yayın Evi, İstanbul.
- Balandeh, M., and Asgari, S., 2010. Synthesis and characterization of LiNiO_2 nanopowder with various chelating agents. *Journal of Nanomaterials*, [doi>10.1155/2010/695083]
- Batıgöç, Ç., Akbaş, H., and Boz, M., 2011. Thermodynamics of non-ionic surfactant Triton X-100-cationic surfactants mixtures at the cloud point. *J. Chem. Thermodynamics*, 43 (12), 1800–1803.
- Benedek, R., Vaughey, J., and Thackeray., 2006. Theory of the overlithiation reaction in LiMO_2 battery electrodes. *Chem. Mater.*, 18 (5), 1296–1302.
- Berbenni, V., Marini, A., Matteazzi, P., Ricceri, and R., Welham, N.J., 2003. Solid-state formation of lithium ferrites from mechanically activated $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mixtures. *Journal of the European Ceramic Society*, 23 (3), 527–536.
- Beznosikov, B.V., and Aleksandraov, K.S., 2009. Predictions of compounds in the family of delafossites. *Journal of Structural Chemistry*, 50 (1) 102–107.
- Billaud, D., Henry, F.X., and Willmann, P., 1993. Electrochemical synthesis of binary graphite-lithium intercalations compounds. *Mat.Res.Bull.*, 28 (5), 477–483.
- BİLTEK, 2005. TÜBİTAK Bilim ve Teknik Dergisi, Türkiye, <http://www.biltek.tubitak.gov.tr/bdergi/yeniufuk/icerik/turkiyenano.pdf> (28.01.2012).

- Bouwman, P.J., 2002. Lithium intercalation in preferentially oriented submicron LiCoO_2 films. PhD. Thesis, University of Twente, Netherlands.
- Cannon, J.C., and Zhang, Y., 1995. Catalytic and inhibiting effect of lithium peroxide and hydroxide on sodium chlorate decomposition. *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (9), 3146-3148.
- Cao, X., Yuan, C., Tang, X., Xie, L., Liu, X., Wang, H., and Yan, X., 2009. A novel approach to massive preparation of LiV_3O_8 as a cathode material for lithium rechargeable Battery. *J. Iran. Chem. Soc.*, 6 (4), 698-704.
- Chang Lee, S., Man Lee, S., Won Lee, J., Bae Lee, J., Moon Lee, S., Sup Han, S., Cheon Lee, H., and Jin Kim, H., 2009. Spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanotubes for energy storage materials. *J. Phys. Chem. C.*, 113 (42), 18420–18423.
- Chen, Z., and Dahn, J.R., 2004. Methods to obtain excellent capacity retention in LiCoO_2 cycled to 4.5 V. *Electrochimica Acta*, 49 (7), 1079–1090.
- Chena, H., Qiua, X., Zhua, W., and Hagenmullerb, P., 2002. Synthesis and high rate properties of nanoparticled lithium cobalt oxides as the cathode material for lithium-ion battery. *Electrochemistry Communications*, 4 (6), 488–491.
- Choi, N.S., Kim, J.S., Yin, R.Z., and Kim, S.S., 2009. Electrochemical properties of lithium vanadium oxide as an anode material for lithium-ion battery. *Materials Chemistry and Physics*, 116 (2-3), 603–606.
- CromptonTR., 2000. Battery Reference Book 3rd ed., Butterworth, 15p, London.
- Cui, Z., 2008. Nanofabrication Principles, Capabilities and Limits, Springer, United Kingdom.
- Dell, R.M., 2000. Batteries fifty years of materials development. *Solid State Ionics*, 134 (1-2), 139–158.
- Dell, R.M., and Rand, D.A.J., 2001. Understanding Batteries, Royal Society of Chemistry, 143-162 pp, Cambridge.
- Delobel, B., Larcher, D., Blach, J-F., Croguennec, L., Menetrier, M., Simon, E., and Baudrin, E., 2010. One-step precipitation of nanometric LiMO_2 powders ($\text{M}=\text{Co}, \text{Fe}$) in alcoholic media. *Solid State Ionics*, 181 (13-14), 623–630.
- Düzgün, B. 2009. Kristalografi. Bizim Kırtasiye, Erzurum.
- Ergun, C., 2012. Kristal yapı, <http://eng.harran.edu.tr/~kturk/Malzeme%20I/Ek%20Kaynak.pdf> adresinden 18.02.2012 tarihinde erişilmiştir
- Fang, Z., K., Bin Mu, D., Chen, S., Wu, F., and Jun Zeng, X., 2011. Thermal behavior of nickel–metal hydride battery during charging at a wide range of ambient temperatures. *J Therm Anal Calorim*, 105 (1), 383–388.
- Fu, L.J., Liu, H., Li, C., Wu, Y.P., Rahm, E., Holze, R., and Wu, H.Q., 2005. Electrode materials for lithium secondary batteries prepared by sol-gel methods. *Progress in Materials Science*, 50 (7), 881-928.
- Fu, X.Z., Wang, X., Peng, H.F., Ke, F.S., Lei, J.H., Huang, L., Lin, J.D., and Liao, D.W., 2010. Low temperature synthesis of $\text{LiNiO}_2@ \text{LiCoO}_2$ as cathode materials for lithium ion batteries. *J Solid State Electrochem*, 14 (6), 1117–1124.
- Gabrisch, H., Yazami, R., and Fultz, B., 2002. The character of dislocations in LiCoO_2 . *Electrochemical and Solid-State Letters*, 5 (6), 111-114.
- Gnanaraj, J.S., Pol, V.G., Gedanken, A., and Aurbach, D., 2003. Improving the high-temperature performance of LiMn_2O_4 spinel electrodes by coating the active

- mass with MgO via a sonochemical method. *Electrochemistry Communications*, 5 (11), 940-945.
- Gopukumar, S., Jeongb, Y., and Kimb, K.B., 2003. Synthesis and electrochemical performance of tetravalent doped LiCoO_2 in lithium rechargeable cells. *Solid State Ionics*, 159 (3-4), 223–232.
- Göktepe, H., 2003. Demir Katkılanmış Lityum İçerme Bileşiklerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Doldurulabilir Lityum İyon Piller. Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- Gu, Y., Chen, D., and Jiao, J., 2007. Synthesis and characterization of hollow LiNiO_2 fibers via sol-electrospinning method. *J Sol-Gel Sci Technol.*, 43 (2), 245–249.
- Guerfi, A., Dontigny, M., Charest, P., Petitclerc, M., Lagacé, M., Vijh, A., and Zaghib, K., 2010. Improved electrolytes for Li-ion batteries: mixtures of ionic liquid and organic electrolyte with enhanced safety and electrochemical performance. *Journal of Power Sources*, 195 (3), 845–852.
- Hashem, A.M.A., 2004. Preparation, Characterization and Electrochemical Performance of $\gamma\text{-MnO}_2$ and LiMn_2O_4 as Cathodes for Lithium Batteries. *Ionics*, 10 (3-4), 206-212.
- Hon, Y.M., Fung, K.Z., Lin, S.P., and Hon, M.H., 2002. Effects of metal ion sources on synthesis and electrochemical performance of spinel LiMn_2O_4 using tartaric acid gel process. *Journal of Solid State Chemistry*, 163 (1), 231-238.
- Horn, Y.S., Hackney, A., Kahaian, A.J., and Thackeray, M.M., 2002. Structural Stability of LiCoO_2 at 400°C . *Journal of Solid State Chemistry* 168 (1), 60–68.
- Huang, M-R., Lin, C-W., and Lu, H-Y., 2001. Crystallographic faceting in solid-state reacted LiMn_2O_4 spinel powder. *Applied Surface Science*, 177 (1-2), 103-113.
- Hwang, B.J., Santhanam, R., and Chen, C.H., 2003. Effect of synthesis conditions on electrochemical properties of $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ cathode for lithium rechargeable batteries, *Journal of Power Sources*, 114 (2), 244-252.
- Jo, M., Jeong, S., and Cho, J., 2010. High power LiCoO_2 cathode materials with ultra energy density for Li-ion cells. *Electrochemistry Communications*, 12 (7), 992–995.
- Ju, S.H., Kim, D.Y., Jo, E.B., and Kang, Y.C., 2007. LiMn_2O_4 particles prepared by spray pyrolysis from spray solution with citric acid and ethylene glycol. *J. Mater Sci.*, 42 (14), 5369-5374.
- Julien C., Haro-Poniatowski E., Camacho-Lopez M.A., Escobar-Alarcon L., and Jimenez-Jarquin J., 2000. Growth of LiMn_2O_4 thin films by pulsed-laser deposition and their electrochemical properties in lithium microbatteries. *Materials Science and Engineering*, 72 (1), 36-46.
- Kalyani, P., and Kalaiselvi, N., 2005. Various aspects of LiNiO_2 chemistry: A review. *Science and Technology of Advanced Materials*, 6 (6), 689–703.
- Kanamura, K., Naito, H., Yao, T., and Takehara, Z.I., 1996. Structural change of the LiMn_2O_4 spinel structure induced by extraction of lithium. *J. Mater. Chem.*, 6 (1), 33-36.
- Kataoka K., Takahashia Y., Kijima N., Akimotoa J., and Ohshima K., 2008. Single Crystal growth and structure refinement of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69 (5-6), 1454-1456.
- Kılıç, F., 2008. Bazı Lityum Metal Vanadat İçerme Bileşiklerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans

- Tezi. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.
- Kim, B.H., Kim, J.H., Kwon, I.H., and Song, M.Y., 2007. Electrochemical properties of LiNiO_2 cathode material synthesized by the emulsion method. *Ceramics International*, 33 (5), 837-841.
- Kim, D.K., Muralidharan, P., Lee, H.W., Ruffo, R., Yang, Y., Candace K.C., Peng, H., Robert, A.H., and Cui, Y., 2008. Spinel LiMn_2O_4 nanorods as lithium ion battery cathodes. *Nanoletters*, 8 (11), 3948-3952.
- Kim, D.Y., Ju, S.H., and Kang, Y.C., 2007. Fine-sized LiCoO_2 particles prepared by spray pyrolysis from polymeric precursor solution. *Mater. Res. Bull.*, 42 (2), 362-370.
- Kosova, N.V., Vosel, S.V., Anufrienko, V.F., Vasenin, N.T., and Devyatkina, E.T., 2001. Reduction processes in the course of mechanochemical synthesis of $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$. *Journal of Solid State Chemistry*, 160 (2), 444-449.
- Köhler, J., Makihara, H., Uegaito, H., Inoue, H., and Toki, M., 2000. LiV_3O_8 : characterization as anode material for an aqueous rechargeable Li-ion battery system. *Electrochimica Acta*, 46(1), 59-65.
- Kuba, K., Fujiwara, M., Yamada, S., Arai, S., and Kanda, M., 1997. Synthesis and electrochemical properties for LiNiO_2 substituted by other elements. *Journal of Power Sources*, 68 (2), 553-557.
- Kumar, V.G., Gnanaraj, J.S., Ben-David, S., Pickup, D.M., Van-Eck, E.R.H., Gadanken, A., and Aurbach, D., 2003. An aqueous reduction method to synthesize spinel- LiMn_2O_4 nanoparticles as a cathode material for rechargeable lithium-ion batteries. *Chem. Mater.*, 15 (22), 4211-4216.
- Laubach, S., Schmidt, P.C., Ensling, D., Schmid, S., Jaegermann, W., Thißen, A., Nikolowski, K., and Ehrenberg, H., 2009. Changes in the crystal and electronic structure of LiCoO_2 and LiNiO_2 upon Li intercalation and de-intercalation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11 (17), 3278-3289.
- Lee, Y-S., Sun, Y-K., and Nahm, K-S., 1998. Synthesis of spinel LiMn_2O_4 cathode material prepared by an adipic acid-assisted sol-gel method for lithium secondary batteries. *Solid State Ionics*, 109 (3-4), 285-294.
- Li, R., and Li, M., 2009. Enhancement of the electrochemical properties of LiMn_2O_4 by glycolic acid-assisted sol-gel method. *Ionics*, 15 (2), 215-219.
- Li, Y., Wan, C., Wu, Y., Jiang, C., and Zhu, Y., 2000. Synthesis and characterization of ultrafine LiCoO_2 powders by a spray-drying method. *Journal of Power Sources*, 85 (2), 294-298.
- Liu, G.Q., Xu, N., Zeng, C.L., and Yang, K., 2002. Synthesis and electrochemical properties of LiV_3O_8 phase. *Materials Research Bulletin*, 37 (4), 727-733.
- Liu, H., Wang, Y., Wang, K., Wang, Y., and Zhou, H., 2009. Synthesis and electrochemical properties of single-crystalline LiV_3O_8 nanorods as cathode materials for rechargeable lithium batteries. *Journal of Power Sources*, 192 (2), 668-673.
- Liu, Q., Liu, H., Zhou, X., Cong, C., and Zhang, K., 2005. A soft chemistry synthesis and electrochemical properties of LiV_3O_8 as cathode material for lithium secondary batteries. *Solid State Ionics*, 176 (17-18), 1549-1554.
- Liu, X., Wang, J., Zhang, J., and Yang, S., 2007. Sol-gel template synthesis of LiV_3O_8 nanowires. *J. Mater. Sci.*, 42 (3), 867-871.

- Liu, Y., Zhou, X., and Guo, Y., 2009. Structure and electrochemical performance of LiV_3O_8 synthesized by solid-state routine with quenching in freezing atmosphere. *Materials Chemistry and Physics*, 114 (2-3) 915-919.
- López-Iturbe, J., Camacho-López, M.A., Escobar-Alarcón, L., and Camps, E., 2005. Synthesis and characterization of LiNiO_2 targets for thin film deposition by pulsed laser ablation. *Superficies y Vacío*, 18 (4), 27-30.
- Lu, C-H., and Saha, S.K., 2001. Low temperature synthesis of nano-sized lithium manganese oxide powder by the Sol-Gel process using PVA. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 20 (1), 27-34.
- Lu, C-H., and Wei-Cheng, L., 2000. Reaction mechanism and kinetics analysis of lithium nickel oxide during solid-state reaction. *J. Mater. Chem.*, 10 (6), 1403-1407.
- Ma, H., Yuan, Z., Cheng, F., Liang, J., Tao, Z., and Chen, J., 2011. Synthesis and electrochemical properties of porous LiV_3O_8 as cathode materials for lithium-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (20), 6030-6035.
- Manthiram, A., 2003. *Materials Aspects: An Overview*. *Lithium Batteries Science and Technology*, Eds: G.A. Nazri and G.Pistoia. Kluwer Academic/Plenum: Boston, 3-41.
- Masset, P.J., 2010. Effect of impurities (oxides, hydroxides) in molten salt electrolytes on the thermal stability of FeS_2 cathode material for thermal batteries. *ECS Transactions*, 25 (25), 155-165.
- Matsuda, K., and Taniguchi, I., 2004. Relationship between the electrochemical and particle properties of LiMn_2O_4 prepared by ultrasonic spray pyrolysis. *Journal of Power Sources*, 132 (1-2), 156-160.
- Mohamed, N.S., and Arof, A.K., 2004. Investigation of electrical and electrochemical properties of PVDF-based polymer electrolytes. *Journal of Power Sources*, 132 (1-2), 229-234.
- Mohan Rao, M., Liebenow, C., Jayalakshmi, M., Wulff, H., Guth, U., and Scholz, F., 2001. High-temperature combustion synthesis and electrochemical characterization of LiNiO_2 , LiCoO_2 and LiMn_2O_4 for lithium ion secondary batteries. *J. Solid State Electrochemistry*, 5 (5), 348-354.
- Moran, E., Blesa, M.C., Medina, M.E., Tornero, J.D., Mene'ndez, N., and Amador, U., 2002. Nonstoichiometric Spinel Ferrites Obtained from $\alpha\text{-NaFeO}_2$ via Molten Media Reactions. *Inorg. Chem.*, 41 (23), 5961-5967.
- Morgan, D., Van der Ven, A., and Ceder, G., 2004. Li Conductivity in Li_xMPO_4 (M= Mn, Fe, Co, Ni) olivine materials. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 7 (2), 30-32.
- Morkoç Karadeniz, S., 2011. Nanoyapıda tungsten oksit ince filmlerinin büyütülmesi ve yapısal, elektriksel, optik özelliklerinin incelenmesi. Doktora tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Myung, S.T., Kumagai, N., Komaba, S., and Chung, H.T., 2000. Preparation and electrochemical characterization of LiCoO_2 by the emulsion drying method. *Journal of Applied Electro- Chemistry*, 30 (9), 1081-1085.
- Nishi, Y., 2001. Lithium ion secondary batteries; past 10 years and the future. *Journal of Power Sources*, 100 (1-2), 101-106.
- Oh, I.H., Hong, S.A., and Sun, Y.K., 1997. Low-temperature preparation of ultrafine LiCoO_2 powders by the sol-gel method. *J. Mater. Sci.*, 32 (12), 3177-3182.

- Ohzuku, T., Ueda, A., and Yamamoto, N., 1995. Zero-strain insertion materials of $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ for rechargeable lithium cells. *J. Electrochem. Soc.*, 142 (5), 1431-1435.
- Özçelik, E., ve Özkan, G., 2006. İkincil lityum pillerinde katot aktif maddesi olarak kullanılan LiCoO_2 'in sentezi ve karakterizasyonu. *Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der.*, 21 (3), 423-425.
- Pan, A., Liu, J., Zhang, J.-G., Cao, G., Xu, W., Nie, Z., Jie, X., Choi, D., Arey, B.W., Wang, C., and Liang, S., 2011. Template free synthesis of LiV_3O_8 nanorods as a cathode material for high-rate secondary lithium batteries. *Journal of Materials Chemistry*, 21 (4), 1153-1161.
- Park, M.S., 2008. Synthesis and Characterization of Nanostructured Electrode Materials for Rechargeable Lithium ion Batteries, PhD. Thesis, University of Wollongong, Wollongong, Australia.
- Peng, Z.S., Wan, C.R., and Jiang, C.Y., 1998. Synthesis by sol-gel process and characterization of LiCoO_2 cathode materials. *Journal of Power Sources*, 72 (2), 215-220.
- PHY, 2012. Michigan Technological University- Department of Physics, USA, www.mtu.edu/ (27.01.2012).
- Physics Central, 2012. Physics Central, USA, <http://physicscentral.org/explore/action/lithium-1.cfm> (11.02.2012).
- Qian, X., Cheng, X., Wang, Z.Y., Huang, X.J., Guo, R., Mao, D.L., Chang, C.K., and Song, W.J., 2009. The preparation of LiCoO_2 nanoplates via a hydrothermal process and the investigation of their electrochemical behavior at high rates. *Nanotechnology*, 20 (11), 1-7.
- Rao M.C., 2011. Effect of target composition on the growth of stoichiometric LiCoO_2 , $\text{LiTi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ and $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ thin films. *Optoelectronics and Advanced Materials–Rapid Communications*, 5 (6), 651–654.
- Rönnebro, E., Yin, J., Kitano, A., Wada, M., and Sakai, T., 2005. Comparative studies of mechanical and electrochemical lithiation of intermetallic nanocomposite alloys for anode materials in Li-ion batteries. *Solid State Ionics*, 176 (37-38), 2749 – 2757.
- Ruiz, F.C., Peretti, H.A., Visintin, A., and Triaca, W.E., 2011. A study on ZrCrNiPt_x alloys as negative electrode components for NiMH batteries. *International Journal Of Hydrogen Energy*, 36 (1), 901-906.
- Santiago, E.I., Andrade, A.V.C., Paiva-Santos, C.O., and Bulhões, L.O.S., 2003. Structural and electrochemical properties of LiCoO_2 prepared by combustion synthesis. *Solid State Ionics*, 158 (1-2), 91-102.
- Sathya, M., Prakash, A.S., Ramesha, K., and Shukla, A.S., 2009. Nitrate-melt synthesized HT- LiCoO_2 as a superior cathode material for lithium-ion batteries. *Materials*, 2 (3), 857-868.
- Sayılgan, E., 2009. Kullanılmış Pillerden Çinko Ve Mangan Metallerinin Geri Kazanımı–Ekonomik Analiz ve Matematik Modelleme. Doktora Tezi. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Schumm, B., 2002. Nonrechargeable Batteries. *Electrochemistry Encyclopedia*, <http://electrochem.cwru.edu/encycl/art-b02-batt-nonr.htm> adresinden 11.02.2012 tarihinde erişilmiştir.

- Song, M., Kwon, I., Kim, H., Shim, S., and Mumm, D.R., 2006. Synthesis of LiNiO_2 cathode by the combustion method. *Journal of Applied Electrochemistry*, 36 (7), 801-805.
- Song, M.Y., and Lee, R., 2002. Synthesis by Sol-Gel Method and Electrochemical Properties of LiNiO_2 Cathode Material for Lithium Secondary Battery. *J. Power Sources*, 111 (1), 97-103.
- Sugiyamat, J., Tamura, T., and Yamauchiz, H., 1995. Elasticanelastic behaviour during the phase transition in spinel LiMn_2O_4 . *J. Phys.: Condens. Matter*, 7 (50), 9755-9764.
- Sun, Y.K., and Oh, I.H., 1997. Synthesis of LiNiO_2 Powders by a Sol-Gel Method. *J. Mater. Sci. Lett.*, 16 (1), 30-32.
- Şahan, H., 2003. Kobalt Katkılanmış Lityum İçerme Bileşiklerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Doldurulabilir Lityum Piller. Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- TAP, 2012. Taşınabilir Pil Üreticileri ve İthalatçıları Derneği, Türkiye, www.tap.org.tr (27.01.2012).
- Tateishi, K., Suda, K., Boulay, D., Ishizawa, N., and Oishi, S., 2004. LiMn_2O_4 : a spinel-related low-temperature modification. *Acta Cryst.*, 60 (2), 18-21.
- Tian, W., Chisholm, M.F., Khalifah, P.G., Jin, R., Sales, B.C., Nagler, S.E., and Mandrus, D., 2004. Single crystal growth and characterization of nearly stoichiometric LiVO_2 . *Materials Research Bulletin*, 39 (9), 1319-1328.
- Tran, T.D., and Kinoshita, K., 1995. Lithium intercalation/deintercalation behavior of basal and edge planes of highly oriented pyrolytic graphite and graphite powder. *J. Electroanal.Chem.*, 386 (1-2), 221-224.
- Urbano, A., Ferreira, F.F., deCastro, S.C., Landers, R., Fantini, M.C.A., and Gorenstein, A., 2001. Electrochromism in lithiated nickel oxide films deposited by rf sputtering. *Electrochimica Acta*, 46 (13-14), 2269-2273.
- Wan, C., Nuli, Y., Zhuang, J., and Jiang, Z., 2002. Synthesis of spinel LiMn_2O_4 using direct solid state reaction. *Materials Letters*, 56 (3), 357-363.
- Wang, D., Cao, L., Huang, J., and Wu, J., 2012. Synthesis and electrochemical properties of submicron sized sheet-like LiV_3O_8 crystallites for lithium secondary batteries. *Materials Letters*, 71, 48-50.
- Wen, S.J., Rottkay, K.V., and Rubin, M., 1997. Electrochromic lithium nickel oxide thin film by pulsed laser deposition. *Proc. Electrochem Soc.*, 96 (24), 54-63.
- WolfWikis, 2012. Wikis for the NC State Community, USA, <http://wikis.lib.ncsu.edu/index.php/Spinel> (28.01.2012).
- Wook Ha, H., Hee Jeong, K., and Kim, K., 2006. Effect of titanium substitution in layered LiNiO_2 cathode material prepared by molten-salt synthesis. *Journal of Power Sources*, 161(1), 606-611.
- Wu, E.J., Tepesch, P.D., and Ceder, G., 1998. Size and charge effects on the structural stability of LiMO_2 (M = transition metal) compounds. *Philosophical Magazine B*, 77 (4), 1039-1047.
- Wu, S-H., and Chen H-L., 2003. The effects of heat-treatment temperature on the retention capacities of spinels prepared by the Pechini process. *Journal of Power Sources*, 119 (121), 134-138.

- Xia, H., Lu, L., Meng, Y. S., and Ceder, G., 2007. Phase transitions and high-voltage electrochemical behavior of LiCoO_2 thin films grown by pulsed laser deposition. *Journal of The Electrochemical Society*, 154 (4), 337-342.
- Xiao, L., Yang, Y., Zhao, Y., Ai, X., Yang, H., and Cao, Y., 2008. Enhanced electrochemical performance of submicron LiCoO_2 synthesized by polymer pyrolysis method. *J. Solid State Electrochem*, 12 (2), 149-153.
- Xiao, X., Lu, J., Li, Y., 2010. LiMn_2O_4 microspheres: synthesis, characterization and use as a cathode in lithium ion batteries. *Nano Res.*, 3 (10), 733-737.
- Xu, H.Y., Wang, H., Song, Z.Q., Wang, Y.W., Yan, H., and Yoshimura, M., 2004. Novel chemical method for synthesis of LiV_3O_8 nanorods as cathode materials for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 49 (2), 349-353.
- Yan, H., Huang, X., Lu, Z., Huang, H., Xue, R., and Chen, L., 1997. Microwave synthesis of LiCoO_2 cathode materials, *J. Power Sources*, 68 (2), 530-532.
- Yang, G., Wang, G., and Hou, W., 2005. Microwave Solid-State Synthesis of LiV_3O_8 as Cathode Material for Lithium Batteries. *J. Phys. Chem. B*, 109(22) 11186-11196.
- Yang, J., Wang, M., Zhu, Y., Zhao, H., Wang, R., and Chen, J., 2011. Thermodynamic and kinetic analysis for carbothermal reduction process of CoSb alloy powders used as anode for lithium ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (28), 7657-7661.
- Yang-Kook, S. and In-Hwan, O., 1997. Synthesis of LiNiO_2 powders by a sol—gel method. *Journal of Materials Science Letters*, 16 (1), 30-32.
- Yazami, R., and Touzain Ph., 1983. A reversible graphite-lithium negative electrode for electrochemical generators. *Journal of Power Sources*, 9 (3), 365-371.
- Yilmaz, M., Aydın, S., Turgut, G., Yurtcan, M.T., Demir, Y., and Ertugrul, M., 2011. Synthesis and characterization $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for Li-ion batteries. *Energy Education Science and Technology Part A: Energy Science and Research*, 28 (1), 411-416.
- Yilmaz, M., Turgut, G., Aydın, S., Ertuğrul, M., 2012. LiCoO_2 structures by spray pyrolysis technique for rechargeable Li-ion battery. *J. Chem. Soc. Pak.*, 34 (2), 283-286.
- Yoshio, M., Todorov, Y., Yamato, K., Noguchi, H., Itoh, J-I., Okada, M., and Mouri, T., 1998. Preparation of $\text{Li}_y\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ as a cathode for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 74 (1), 46-53.
- Yu, A., Kumagai, N., Liu, Z., and Lee, J.Y., 1998. A new method for preparing lithiated vanadium oxides and their electrochemical performance in secondary lithium batteries. *Journal of Power Sources*, 74 (1), 117-121.
- Zeren, A., 1999. *Elektrokimya*, Birsen yayınevi, 392 s, İstanbul.
- Zhang, L., Takada, K., Ohta, N., Osada, M., Sasaki, T., 2007. Synthesis and electrochemistry of new layered $(1-x) \text{LiVO}_2 \cdot x \text{Li}_2\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$) electrode materials. *Journal of Power Sources*, 174 (2), 1007-1011.
- Zhang, Q-H., Li, S-P., Sun, S-Y., Yin X-S., and Yu, J-G., 2010. LiMn_2O_4 spinel direct synthesis and lithium ion selective adsorption. *Chemical Engineering Science*, 65 (1), 169-173.
- Zhong, S.W., Zhao, Y.J., Lian, F., Li, Y., Hu, Y., Li, P.Z., Mei, J., and Liu Q.G., 2006. Characteristics and electrochemical performance of cathode material Co-coated LiNiO_2 for Li-ion batteries. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 16 (1), 137-141.

Zhou, K.C., Cao, D.M., and Li, Z.Y., 2006. Soft-chemical synthesis and high temperature electrochemical characteristic of VO₂. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 16 (3), 517-521.

ÖZGEÇMİŞ

8 Mart 1985 tarihinde Isparta’da dünyaya geldi. İlk, orta ve lise öğrenimini Burdur ili Bucak ilçesinde tamamladı. 2003 Yılında Erzurum Atatürk Üniversitesi Kazım Karabekir Eğitim Fakültesi Fizik Öğretmenliği bölümünü kazanarak Haziran 2007 yılında mezun oldu. Aynı yıl Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Doktora eğitimine başladı. 2009 Ocak ayından beri Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.