



**T.C.
KAHRAMANMARAS SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**BAZI LİTYUM METAL VANADAT İÇERME BİLEŞİKLERİNİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROKİMYASAL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Fatma KILIÇ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KAHRAMANMARAS
EYLÜL–2008**

T.C.

**KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**BAZI LİTYUM METAL İÇERME BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU
VE ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

FATMA KILIÇ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kod No :

**Bu Tez 19/09/2008 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından
Oy Birliği ile Kabul Edilmiştir.**

Prof. Dr. Şaban PATAT
Ünvanı, Adı Soyadı, İmzası
DANIŞMAN

Prof. Dr. Mehmet TÜMER
Ünvanı, Adı Soyadı, İmzası
ÜYE

Doç. Dr. Ayşegül GÖLCÜ
Ünvanı, Adı Soyadı, İmzası
ÜYE

Doç. Dr. Ümit ALVER	Yrd. Doç. Dr. Muhsin EZER
Ünvanı, Adı Soyadı, İmzası	Ünvanı, Adı Soyadı, İmzası
ÜYE	ÜYE

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Süleyman TOLUN
Ünvanı, Adı Soyadı, İmzası
Enstitü Müdürü

**Bu çalışma Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir.
Proje No: FBT 07- 38**

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

İÇİNDEKİLER

SAYFA

İÇİNDEKİLER.....	I
ÖZET.	III
ABSTRACT	IV
ÖNSÖZ.....	V
TABLolar DİZİNİ.....	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VII
EK TABLolar DİZİNİ	IX
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	X
1.1 GİRİŞ.....	1
1.2. Çalışmanın Amacı, Yeri ve Materyal	2
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	3
2.1 Lityum İyon Pilleri	3
2.2 Elektrolitler	5
2.2.1 Organik Sıvı Elektrolitler	5
2.3. Katot Aktif Maddeleri.....	8
2.3.1. α -NaFeO ₂ Yapısındaki Katot Aktif Maddeler	9
2.3.2. Zigzag Tabakalı Yapılı Li _x (Mn _{1-x} Co _x) O ₂	10
2.3.3. LiMn ₂ O ₄ Spinel Sistemi.....	10
2.3.4 Diğer Oksitler.....	14
2.4 Anot Aktif Maddeler	14
2.4.1 Karbonlu Maddeler	14
2.4.2 Li ₄ NiVO ₄ Spinel Sistemi.....	16
2.4.3 Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ Spinel Sistemi	17
3. MATERYAL VE METOT	20
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	20
3.2. Kullanılan Cihazlar	20
3.3 Bileşiklerin Sentezi	20
3.3.1 LiNiVO ₄ Bileşiği ve Türev Bileşiklerinin Sentezlenmesi.....	20
3.3.2 Li _{4+x} Ti ₅ O ₁₂ Bileşiklerinin Sentezi.....	21
3.4 Sentezlenen Bileşiklerin Karakterizasyonu	21
3.4.1. AAS ve Alev Fotometresi ile Elementel Analiz.....	21
3.4.2 X-Işını Toz Kırınım Deseni Ölçümü	21
3.4.3. SEM Ölçümü.....	21
3.4.4 İletkenlik Ölçümü	22
3.5 Elektrokimyasal Çalışmalar	22
3.5.1. Elektrolitin Hazırlanması	22

3.5.1.1 Etilen karbonatın (EC) Saflaştırılması	22
3.5.1.2 Dietil karbonatın (DEC) Saflaştırılması	22
3.5.2. Anot ve Katodun Hazırlanması.....	22
3.5.2.1 Anot'un Hazırlanması.....	22
3.5.2.2 Katot'un Hazırlanması	22
3.5.2.3 Asetilen Siyahının (Karbon Siyahı) Saflaştırılması	23
3.5.3. Kronopotansiyometrik (Galvanostatik)Ölçümler	23
4.BULGULAR VE TARTIŞMA	27
4.1 LiNiVO ₄ Bileşikleri.....	27
4.2 Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ Bileşiği	300
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	39
5.1.Sonuçlar	39
5.2.Öneriler	39
KAYNAKLAR.....	40
EKLER	46
ÖZGEÇMİŞ.....	61

T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÖZET

**BAZI LİTYUM METAL İÇERME BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU
VE ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

FATMA KILIÇ
DANIŞMAN : Prof.Dr. Şaban PATAT
Yıl : 2008 Sayfa : 61
Jüri : Prof.Dr. Şaban PATAT
:Prof.Dr. Mehmet TÜMER
:Doç.Dr.Ayşegül GÖLCÜ
:Doç.Dr. Ümit ALVER
:Yrd.Doç.Dr.Muhsin EZER

Lityum temelli şarj edilebilir bataryalar diğer şarj edilebilir batarya sistemlerinden daha büyük çalışma voltajı ve enerji yoğunluğuna sahip ve elektronik cihazlardan elektrikli ve hibrid elektrikli araçlara kadar kullanılmaktadırlar.

Lityum bataryaların kapasitesi çoğunlukla elektrot maddesinin özelliği ile sınırlıdır. LiNiVO_4 bileşiğinin Li/Li^+ elektroda karşı elektrot potansiyeli 4.8V'dır. Bu LiCoO_2 , LiMn_2O_4 ve LiNiO_2 bileşiklerinin elektrot potansiyelinden daha yüksek bir değerdir. Ayrıca LiNiVO_4 maddesi 0.2V'dan daha düşük voltaja kadar deşarj edildiğinde, formül birimi başına 7 tane lityum ile tepkime vererek 800-900 mAh/g spesifik kapasite değerine ulaşmaktadır. Bu kapasite ticari olarak kullanılan grafit elektrotun ulaştığı değerin iki katı kadardır. Ancak LiNiVO_4 ilk şarj-deşarj döngüsünde düşük tersinirlik ve daha sonraki döngülerde ise kapasite kaybı göstermektedir. Genelde elektroaktif bir maddenin elektrokimyasal performansını artırmak için yeni bir sentez metodu geliştirilmekte veya yapıya uygun katyonlar yerleştirilmektedir. Bir diğer anot aktif madde lityum titanattır, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ şarj ve deşarj sırasında iyi bir tersinirlik göstermekte ve lityum elektroda karşı sabit bir voltaj değeri (1.5V) vermektedir. Bu yüzden $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ lityum-iyon bataryalar için iyi bir anot aktif madde adayı olarak kabul edilmektedir. Ancak akım kapasitesi, maddenin düşük olan elektronik iletkenliği ile sınırlıdır. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bileşiğinin elektronik iletkenliğini artırmak için birçok metot önerilmiştir. Bunlar arasında tanecik boyutunun düşürülmesi, bazı metallerin (Mg, Cr, Ni, V) katkılanması ve taneciklerin karbon ile modifiye edilmesi metotları kullanılmaktadır.

Bu çalışmada değişik metal/ametal katkılanmış $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{VO}_4$ (M=Mn, Co, Cu) ve $\text{LiNiM}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4$ (M=P, Si, Se, Ti) bileşikleri jel yakma (yavaş yakma) yöntemine göre, $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (x=0.0, 0.05, 0.15, 0.25) ise katı hal yöntemine göre sentezlendi.

Sentezlenen bileşiklerin saflıkları ve kristal örgü parametreleri XRD metodu ile belirlendi. Bileşiklerin yüzey yapısı ve tanecik boyutu taramalı elektron mikroskobu (SEM, LEO) ile incelendi. Ürünlerin iletkenliği dört nokta metodu ile ölçüldü. Bileşiklerin elektrokimyasal özelliklerini ölçmek için sentezlenen bileşiklerin katot, lityum metalinin anot ve 1M LiPF_6 'ın ağırlıkça 1:1 oranında etilen karbonat-dietil karbonat (EC-DEC) karışımındaki çözeltisinin elektrolit olarak kullanıldığı elektrokimyasal hücreler kullanıldı.

Katyon katkılanmanın, LiNiVO_4 maddesinin kapasite kaybını azalttığı ve $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bileşiğinin saf olarak sentezlenebilmesi için sentez sırasında lityum miktarının $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ stokiometrisine göre kullanılması gerektiği bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: LiNiVO_4 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, Lityum Bataryalar

UNIVERSITY OF KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY
MSc THESIS
ABSTRACT

**SYNTHESIS ,CHARACTERIZATION AND RESEARCH OF ELECTROCHEMICAL
PROPERTIES OF SOME LITHIUM METAL OXIDE INSERTION COMPOUNDS**

FATMA KILIÇ
SUPERVISOR: Prof. Dr. Şaban PATAT
Year : 2008 Pages : 61
Jury : Prof.Dr. Şaban PATAT
: Prof.Dr. Mehmet TÜMER
:Doç.Dr.Ayşegül GÖLCÜ
: Doç.Dr. Ümit ALVER
:Yrd.Doç.Dr.Muhsin EZER

Lithium and Li-ion rechargeable batteries offer an operative voltage and energy density higher than those of other rechargeable battery systems and have been used in a wide range of applications such as electronic devices, hybrid electric vehicles (HEVs) and electric vehicles (EVs)

The capacity of lithium batteries is limited mostly by the properties of electrode materials. The use of LiNiVO_4 as compared to LiCoO_2 , LiMn_2O_4 or LiNiO_2 offers a high voltage of 4.8V. Moreover, LiNiVO_4 has also been found to have the most promising electrochemical behavior as anode. The material can reversibly react with 7 Li per formula unit when discharged to voltages lower than 0.2V, giving rise to a specific capacity of 800-900 mAh/g, which is about twice as large as the value that can be obtained with the graphite electrodes being used at present. However, bulk LiNiVO_4 shows a low reversibility on the first cycle and continuous capacity loss with further cycling. Generally improvement in the electrochemical performance of any electroactive material may be addressed either by adopting new synthesis strategies or by modifying the undoped matrix through the incorporation of suitable cations. Other electrode material for li-ion batteries is lithium titanate, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ has a good reversibility in the charge-discharge process. It offers a stable operating voltage of approximately 1.5V v.s Li/Li^+ electrode. Therefore, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ was always demonstrated as a good candidate as negative electrode for solid state lithium ion batteries. But its rate performance is limited heavily due to the low electronic conductivity of material. To improve the the conductivity of spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, several methods have been proposed. Reducing the particle size, doping with metal (Mg, Cr, Ni, V etc) and modifying its particles with carbon have been studied. In this work, various metal and ametal dopped $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{VO}_4$ (M=Mn, Co, Cu) and $\text{LiNiM}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4$ (M=P, Si, Se, Ti) were prepared by the gel combustion (soft combustion) method and $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (x=0.0, 0.05, 0.15, 0.25) by the solid state method. The lattice parameters and the structure of the compounds were determined by XRD (Bruker D8 Advance with graphite monochromator) analysis. The grain morphology and particle size was determined by the scanning electron microscope (SEM, LEO). The conductivity of the products was measured by four probe method. To measure the electrochemical properties of synthesized compounds, the electrochemical cells were consisted of the synthesized compound as positive electrode, Li metal as the negative electrode, and electrolyte of 1 M LiPF_6 in ethylene carbonate and diethyl carbonate (EC-DEC 1:1, w/w).

It has been found that some cation doping can decrease the capacity fading of LiNiVO_4 as an anode active material and pure $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ can be obtained by using the stoichiometry, $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ during the synthesis process

Keywords: LiNiVO_4 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, Lithium batteries

ÖNSÖZ

Bu çalışmada son yıllarda kullanımı ve gereksinimi hızla artan lityum-iyon pillerde anot ve katot aktif madde olarak kullanılan $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{VO}_4$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Co}, \text{Cu}$), $\text{LiNiM}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{P}, \text{Si}, \text{Se}, \text{Ti}$) ve $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bileşikleri sentezlenerek karakterize edildi.

Tez çalışmasının her aşamasında yakın ilgi ve desteğini gördüğüm, çalışmalarımın yönlendirilmesi ve sonuçlandırılmasında büyük emeği geçen tez danışmanım sayın Prof. Dr. Şaban PATAT'a, teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin başlangıç aşamasından itibaren tüm laboratuvar çalışmalarım boyunca benden her konuda desteğini esirgemeyen Arş. Gör. Halil ŞAHAN'a ve Arş. Gör. Hüseyin GÖKTEPE'ye teşekkür ederim.

Ayrıca tez çalışmalarım esnasında her konuda gösterdikleri manevi destek ve hoşgöründen ötürü Prof.Dr. Mehmet TÜMER'e, Doç.Dr. Ayşegül GÖLCÜ'ye ve Dr.Mustafa DOLAZ hocalarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Eğitim hayatım boyunca beni her konuda destekleyen aileme teşekkür ederim.

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 2.1 Etilen Karbonat ile Farklı Çözücülerin 1:1 Oranında Karıştırılması ile Elde Edilen Elektrolit Çözeltilerinin Spesifik İletkenlik Değerleri	7
Tablo 2.2 $MO_{1.5}$, MO_2 ve $MO_{1.75}$ Bileşiklerinde Sekizyüzlü Konum için hesaplanmış Bağ Enerjisi Değerleri.....	12
Tablo 4.1 Bazı İyonların Koordinasyon Sayısı, İyon Yarıçapı ve Birim Atom Başına Oluşum Entalpisi Değerleri (Outokumpu HSC Chemistry, 1999)	28
Tablo 4.2 $LiNiVO_4$, $LiNi_{1-x}M_xVO_4$ ($M=Mn, Co, Cu$), $LiNiM_xV_{1-x}O_4$ ($M=P, Si, Se, Ti$) ve $Li_{4+x}Ti_5O_{12}$ Bileşiklerin Birim Hücre Parametreleri	29
Tablo 4.3 $LiNiVO_4$, $LiNi_{1-x}M_xVO_4$ ($M=Mn, Co, Cu$), $LiNiM_xV_{1-x}O_4$ ($M=P, Si, Se, Ti$) ve $Li_{4+x}Ti_5O_{12}$ Bileşiklerin DC İletkenlik Değerleri.....	29
Tablo 4.4 $Li_{4+x}Ti_5O_{12}$ ($x=0.0, 0.05, 0.15, 0.25$) bileşiğinin başlangıç kapasitesi ve kapasitenin döngü sayısı ile değişimi	38

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 2.1 Bazı doldurulabilir bataryaların gravimetrik ve volumetrik enerji yoğunluklarının karşılaştırılması.....	4
Şekil 2.2. Şarj edilebilir lityum iyon bataryalarda şarj-deşarjın şematik gösterimi..	4
Şekil 2.3. Bazı Önemli Organik Çözücülerin Kimyasal Formülleri	6
Şekil 2.4 İçinde LiClO ₄ veya LiPF ₆ Çözünmüş PC+DME Karışımının Molar İletkenliğinin DME Derişimi ile Değişim.....	7
Şekil 2.5 α-NaFeO ₂ Bileşiğinin Kristal Yapısı.....	9
Şekil 2.6 Spinel LiMn ₂ O ₄ Bileşiğinin Yapısı (a) Birim Hücre (b) Lityumun Difüzyon Yolu	10
Şekil 2.7. Li _x Mn ₂ O ₄ (0<x<2) Bileşiğinin Açık Devre Geriliminin x ile Değişimi	11
Şekil 2.8 LiMn ₂ O ₄ Bileşiğinin Oda Sıcaklığında 4V Bölgesinde Dolma-Boşalma Eğrileri	12
Şekil 2.9 Li _x M _{1/6} Mn _{11/6} O ₄ (M=Cr, Co, Al ve Ni) Bileşiğinin Oda Sıcaklığında Birinci Dolma Boşalma Eğrisi	12
Şekil 2.10 Li _{1/6} Mn _{11/6} O ₄ (M=Cr; Co, Ni, Al) Bileşiği İçin Kapasitenin Çevrim Sayısı ile Değişimi	13
Şekil 2.11 Karbonun Üç Tipi	15
Şekil 2.12 LiNiVO ₄ 'ın Kristal Yapısı.....	16
Şekil 2.13 Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ 'nin Kristal Yapısı	18
Şekil 3.1. Gaz Kabini (Glove Box).....	24
Şekil 3.2. Schlenk Hattı	25
Şekil 3.3. Kullanılan Pil Düzeneği	25
Şekil 3.4. Li 1M LiPF ₆ (EC:DEC) (Asetilen siyahı+PVDF+alüminyum kaplı paslanmaz çelik örgü) Pilinin Şarj/Deşarj Eğrisi	26
Şekil 4.1 LiNiVO ₄ Bileşiğinin Sabit Akımda (1C) Dolma-Boşalma Eğrisi	31
Şekil 4.2 LiNi _{0,95} Mn _{0,05} VO ₄ Bileşiğinin Sabit Akımda (1C) Dolma-Boşalma Eğrisi.....	31
Şekil 4.3 LiNi _{0,9} Cu _{0,05} VO ₄ Bileşiğinin Sabit Akımda (1C) Dolma-Boşalma Eğrisi	32
Şekil 4.4 LiNi _{0,9} Co _{0,1} VO ₄ Bileşiğinin Sabit Akımda (1C) Dolma-Boşalma Eğrisi.....	32
Şekil 4.5. LiNiSi _{0,1} V _{0,9} O ₄ Bileşiğinin Sabit Akımda (1C) Dolma-Boşalma Eğrisi	33
Şekil 4.6 LiNiTi _{0,1} V _{0,9} O ₄ Bileşiğinin Sabit Akımda (1C) Dolma-Boşalma Eğrisi.....	33
Şekil 4.7 LiNiP _{0,05} V _{0,95} O ₄ Bileşiğinin Sabit Akımda (1C) Dolma-Boşalma Eğrisi	34
Şekil 4.8 LiNiSe _{0,1} V _{0,9} O ₄ Bileşiğinin Sabit Akımda (1C) Dolma-Boşalma Eğrisi	34
Şekil 4.9 LiNiVO ₄ ve katkılı türevlerinin anot aktif madde olarak kullanıldığı pillerin döngü performansları	35

Şekil 4.10 $\text{Li}_{4.0}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Bileşiğinin Sabit Akımda (1C) Dolma-Boşalma Eğrisi.....	35
Şekil 4.11 $\text{Li}_{4.05}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Bileşiğinin Sabit Akımda (1C) Dolma-Boşalma Eğrisi.....	36
Şekil 4.12 $\text{Li}_{4.15}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Bileşiğinin Sabit Akımda (1C) Dolma-Boşalma Eğrisi.....	36
Şekil 4.13 $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Bileşiğinin Sabit Akımda (1C) Dolma-Boşalma Eğrisi.....	37
Şekil 4.14 $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (x=0.0, 0.05, 0.15, 0.25) bileşiğinin kullanıldığı pillerin kapasitesinin döngü sayısı ile değişimi.	37

EK TABLOLAR DİZİNİ

EK-A.1 LiNiVO ₄ Bileşiğinin XRD Toz Deseni ve XRD Verisi	46
EK-A.2 LiNi _{0,095} Cu _{0,05} VO ₄ Bileşiğinin XRD Toz Deseni ve XRD Verisi	47
EK-A.3 LiNi _{0,9} Co _{0,1} VO ₄ Bileşiğinin XRD Toz Deseni ve XRD Verisi	48
EK-A.4 LiNi _{0,095} Mn _{0,05} VO ₄ Bileşiğinin XRD Toz Deseni ve XRD Verisi	49
EK-A.5 LiNiP _{0,05} V _{0,095} O ₄ Bileşiğinin XRD Toz Deseni ve XRD Verisi	50
EK-A.6 LiNiSe _{0,1} V _{0,9} O ₄ Bileşiğinin XRD Toz Deseni ve XRD Verisi	51
EK-A.7 LiNiSi _{0,1} V _{0,9} O ₄ Bileşiğinin XRD Toz Deseni ve XRD Verisi	52
EK-A.8 LiNiTi _{0,1} V _{0,9} O ₄ Bileşiğinin XRD Toz Deseni ve XRD Verisi	53
EK-A.9 Li _{4,0} Ti ₅ O ₁₂ Bileşiğinin XRD Toz Deseni ve XRD Verisi	54
EK-A.10 Li _{4,05} Ti ₅ O ₁₂ Bileşiğinin XRD Toz Deseni ve XRD Verisi	55
EK-A.11 Li _{4,15} Ti ₅ O ₁₂ Bileşiğinin XRD Toz Deseni ve XRD Verisi	56
EK-A.12 Li _{4,25} Ti ₅ O ₁₂ Bileşiğinin XRD Toz Deseni ve XRD Verisi	57
EK B.1 LiNiVO ₄ Bileşiğinin SEM Fotoğrafı	58
EK B.2 LiNi _{0,9} Co _{0,1} VO ₄ Bileşiğinin SEM Fotoğrafı	58
EK B.3 LiNi _{0,95} Cu _{0,05} O ₄ Bileşiğinin SEM Fotoğrafı	58
EK B.4 LiNi _{0,95} Mn _{0,05} O ₄ Bileşiğinin SEM Fotoğrafı	58
EK B.5 LiNiP _{0,05} V _{0,95} O ₄ Bileşiğinin SEM Fotoğrafı	59
EK B.6 LiNiSi _{0,1} V _{0,9} O ₄ Bileşiğinin SEM Fotoğrafı	59
EK B.7 LiNiTi _{0,1} V _{0,9} O ₄ Bileşiğinin SEM Fotoğrafı	59
EK B.8 LiNiSe _{0,1} V _{0,9} O ₄ Bileşiğinin SEM Fotoğrafı	59
EKB.9 Li _{4,0} Ti ₅ O ₁₂ Bileşiğinin SEM Fotoğrafı	60
EK B.10 Li _{4,05} Ti ₅ O ₁₂ Bileşiğinin SEM Fotoğrafı	60
EK B.11 Li _{4,15} Ti ₅ O ₁₂ Bileşiğinin SEM Fotoğrafı	60
EK B.12 Li _{4,25} Ti ₅ O ₁₂ Bileşiğinin SEM Fotoğrafı	60

m	: Metre
cm	: Santimetre
mm	: Milimetre
µm	: Mikrometre
dk	: Dakika
l	: Litre
ml	: Mililitre
µl	: Mikrolitre
gr	: Gram
mg	: Miligram
°C	:Santigrad Derece
V	:Voltaj
Ah	:Amper saat
C	:Coulomb

1.1 Giriş

Günümüzde dünya enerji ihtiyacını büyük oranda fosil yakıtlarla karşılamaktadır. Fosil yakıtlar hızla tükenmekte ve çevre için önemli bir kirlilik unsuru oluşturmaktadır. Fosil yakıtların yanma ürünü olarak açığa çıkan SO_x , CO_x ve NO_x gibi gazların atmosferdeki miktarının artması; asit yağmurlarına, ozon tabakasının zarar görmesine, sera etkisine ve atmosferdeki uçucu organik bileşiklerin miktarının artmasına sebep olmaktadır. Yanma ürünleri kadar önemli olan diğer bir unsur da ısı kirliliğidir. Her tür yanma sonucu açığa çıkan ısı küresel ısınmayı tetiklemektedir. Bu sebeple yakma teknolojilerine gereksinimi azaltacak sistemleri geliştirmek ve yaygınlaştırmak önem kazanmaktadır. Günümüzde araç teknolojisindeki pazar fosil yakıtla çalışan içten yanmalı motorlar kullanan araçların egemenliğindedir. Fosil yakıtların yakın gelecekte tüenecek olması ve çevre sorunlarının büyük boyutlara ulaşması, insanları bu teknolojinin kullanımını azaltan veya tamamen ortadan kaldıracak olan hibrit elektrikli araç ve elektrikli araç teknolojilerine yöneltmiştir. Toplumdaki beklenti, araç üreticilerini harekete geçirmiş ve bu konuda yapılan çalışmaları hızlandırmıştır. Elektronik cihazlarda başarılı bir şekilde uygulanan ve diğer doldurulabilir bataryalara kıyasla daha yüksek enerji ve/veya güç yoğunluğuna sahip lityum temelli bataryalar otomotiv sanayii ve elektrik enerjisini depolama ihtiyacı duyan sektörlerde de kullanılmaya başlanmıştır. Lityum temelli bataryaların en yüksek enerji yoğunluğuna sahip olan türü lityum iyon bataryalardır.

Lityum iyon pillerde kullanılan anot ve katot aktif maddeler genelde metal oksit türü lityum içermeye bileşikleridir. Ticari lityum iyon bataryalarda katot aktif madde olarak $LiCoO_2$, $LiNiO_2$ ve $LiMn_2O_4$, anot aktif madde olarak da çoğunlukla karbon kullanılmaktadır.

Lityum metali yüksek spesifik kapasiteye (3.860 mAh.g^{-1}) ve düşük elektrot potansiyeline (standart hidrojen elektroda karşı $-3.045V$) sahiptir. Bu yüzden doldurulabilir bataryalarda anot aktif madde olarak kullanılması çok cazip görünmektedir. Ancak uzun süreli doldurma/boşalma, lityum metalinin dentritik büyümesine ve dentritik büyümeyle oluşan kısa devre bataryanın yanması ve patlamasına neden olmaktadır. Yoğun çalışmalar sonucu ticari lityum iyon pillerde lityum metalinden daha güvenli olan karbonlu maddeler anot aktif madde olarak kullanılmaya başlanmıştır. Karbonlu maddelerin anot olarak kullanılması lityumdan kaynaklanan güvenlik probleminin kısmen çözülmesine ve lityum iyon pil teknolojisinin büyük oranda ticarileşmesine neden oldu. Lityum iyonları Li^+/Li elektroduna karşı yaklaşık 0.05 V gibi düşük potansiyel değerlerinde karbonlu maddelerle içermeye tepkimesi vermektedir. Grafit, oda sıcaklığında lityum ile konak-konuk tepkimesi vererek spesifik kapasitesi 372 mAh/g olan LiC_6 bileşiğini oluşturur.

Çoğu elektrolit bu potansiyel değerlerinde ($0.05V$) kararsız olup elektrot yüzeyinde bozunmaktadır. Karbonlu anot'un yüzeyinde elektrolit bozunarak katı-elektrolit ara yüzey (SEI) tabakası olarak adlandırılan pasivasyon tabakası oluşur. Oluşan bu tabaka elektrolitin daha fazla bozunmasını ve lityum iyonunun başka türlerle birlikte karbon anoda doğru difüz olmasına engel olmaktadır. Ancak bataryanın fazla şarj edilmesi sonucu karbon anotta biriken metalik lityum çözücü ile tepkime vererek yanıcı gaz karışımının oluşmasına neden olabilir. Bazı durumlarda aşırı lityum ile yüklenmiş karbonlu anot yanıcı patlamaya neden olabilir. Bu yüzden büyük kazaların önlenmesi için şarj işleminin kontrol edilmesi

gerekmektedir. Güvenlik kaygılarını azaltmak için iki yol izlenmektedir. Bunlar, i)yüksek voltajlı anot aktif maddesi ve ii)sıvı elektrolitlerden daha yüksek kararlılığa sahip olan katı elektrolitlerin kullanılmasıdır. Düşük buhar basıncına sahip ve çözücü içermeyen gerçek katı elektrolitlerin kullanılması bataryaların uzay aracı gibi özel dizayn ve dikkat gerektiren araçlarda kullanımını mümkün kılmaktadır.

Anot aktif madde olarak ticari lityum iyon bataryalarda kullanılan karbonun yerine geçebilecek daha güvenli, yüksek spesifik kapasiteye ve güç yoğunluğuna sahip anot aktif maddelerin sentezlenmesi ve geliştirilmesi ilgili yoğun çalışmalar sürmektedir. Bunlardan biri spesifik kapasitesi grafitin yaklaşık iki katı olan LiNiVO_4 diğeri ise grafitten daha yüksek elektrot potansiyeline sahip ancak spesifik kapasitesi düşük olan $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bileşiğidir. Ancak şarj-deşarj sırasında LiNiVO_4 bileşiğini anot aktif madde olarak kullanan lityum iyon bataryalar kapasite kaybına uğramakta, elektronik ve iyonik iletkenliği düşük olan $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bileşiğini anot aktif madde olarak kullanan piller ise düşük akım yoğunluğu kapasitesine sahiptir. LiNiVO_4 bileşiğinin kapasite kaybını gidermek için değişik sentez metotları denenirken $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bileşiğinin iletkenliğini artırmak için ise değişik metal katkılama, iletken bir fazla kaplama ve uygun sentez metotları kullanılmaktadır.

1.2. Çalışmanın Amacı, Yeri ve Materyal

Bu çalışmanın amacı değişik metal/ametale katkılama yaparak anot aktif madde olarak kullanılan LiNiVO_4 bileşiğinin şarj-deşarj kapasite kaybını gidermek ve $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bileşiğini saf olarak sentezlemek için gerekli olan lityum miktarını bulmaktır. Bunun için $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{VO}_4$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Co}, \text{Cu}$) ve $\text{LiNiM}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{P}, \text{Si}, \text{Se}, \text{Ti}$) bileşikler, jel yakma (yavaş yakma) yöntemine göre ve $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($x=0.0, 0.05, 0.15, 0.25$) bileşikler ise katı hal yöntemine göre sentezlendi.

Sentezlenen bileşiklerin saflıkları ve kristal örgü parametreleri XRD metodu ile belirlendi. Bileşiklerin yüzey yapısı ve tanecik boyutu taramalı elektron mikroskobu (SEM, LEO) ile incelendi. Ürünlerin iletkenliği dört nokta metodu ile ölçüldü. Bileşiklerin elektrokimyasal özelliklerini ölçmek için sentezlenen bileşiklerin katot, lityum metalinin anot ve 1M LiPF_6 'ın ağırlıkça 1:1 oranında etilen karbonat-dietil karbonat (EC-DEC) karışımındaki çözeltisinin elektrolit olarak kullanıldığı elektrokimyasal hücreler kullanıldı.

Bu çalışma Erciyes Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde yürütüldü. Çalışmada kullanılan çeşitli kimyasal madde, cam malzeme ve XRD, SEM AAS ve Galvanostat/Potansiyostat cihazları aynı üniversitenin Kimya Bölümü ve Teknoloji Araştırma ve Geliştirme Merkezinden temin edildi.

2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

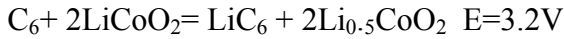
2.1 Lityum İyon Pilleri

Lityum pillerle ilgili ilk çalışma 1912 yılında G. N. Lewis tarafından yapılmıştır. Buna rağmen ilk ticari lityum birincil pilleri 1970'li yıllarda piyasaya sürülebildi. Doldurulabilir lityum pillerle ilgili araştırma geliştirme çalışmaları 1980'li yıllarda hız kazandı, ancak güvenlik problemleri yapılan çalışmaları aksattı. Metallerin en hafifi olan lityum en büyük yükseltgenme potansiyeli ve enerji yoğunluğuna sahiptir. Bu yüzden yüksek enerji yoğunluğu ve yüksek gerilime sahip olan doldurulabilir pillerde negatif elektrot olarak kullanılması cazip görünmektedir (Y.Nishi, 2001).

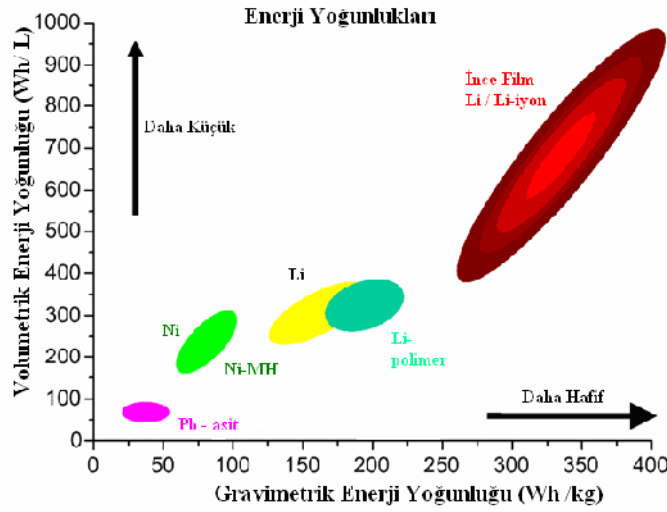
1980'li yıllarda doldurulabilir lityum pillerle ilgili yapılan birçok araştırma sonucu, lityum elektrot'un çevrim (dolma-boşalma) sayısı arttıkça termal kararlılığının azalarak termal bozunmaya uğradığı tespit edildi. Lityum elektrotta meydana gelen bu değişme sonucu pil sıcaklığı hızlı bir şekilde lityumun erime noktasına (180°C) ulaşmakta ve pilde şiddetli tepkimeler meydana gelmektedir. Nitekim cep telefonlarında kullanılmak üzere üretilen lityum pillerinde gaz sıkışmasından dolayı kullanıcıya zarar veren ani patlamalar gerçekleşmiş ve bunların 1991 yılında piyasadan geri çekilmesine neden olmuştur. Lityum pillerindeki bu problemi aşmaya yönelik çalışmalarda metalik lityum yerine yeni anot aktif maddeler (grafit, metalik alaşımlar ve içerme bileşikleri) geliştirilmiştir. Yeni geliştirilen anot aktif maddelerin enerji yoğunluğu metalik lityumdan düşük olsa bile pillerde güvenlik problemi kalmamış ve azaltılmıştır. Yüksek enerji yoğunluğu ve yüksek boşalma voltajına (3,7 volt) sahip ilk ticari lityum iyon piller 1991 yılında Japon Sony Firması tarafından geliştirilerek piyasaya sürüldü. Japon firmaları günümüzde dünya pil pazarında bulunan pillerin %90'nını karşılamaktadır. İlk yıllarda silindirik piller kullanılmasına rağmen günümüzde cep telefonlarının yaygınlaşmasıyla birlikte prizmatik ve kare şekilli piller pazarda yerini almaktadır (M Wakihara, 2001).

Şekil 2.1'de doldurulabilir bataryaların gravimetrik ve volumetrik enerji yoğunlukları karşılaştırılmıştır. Şekilde görüldüğü gibi lityum temelli bataryaların enerji yoğunlukları diğer bataryalardan daha yüksektir. Lityum temelli bataryaların en yüksek enerji yoğunluğuna sahip olan türü ise lityum iyon bataryalardır. Lityum iyon pillerin çalışma gerilimi 3,7 V olup diğer pillerin (Ni-MH ve Ni-Cd) yaklaşık 3 katıdır (J.M.Tarascon ve Ark, 2001). Lityum iyon pillerin yüksek çalışma gerilimi, anot ve katot aktif madde ile lityum arasındaki içerme tepkimesinden kaynaklanmaktadır.

Bir lityum iyon bataryada şarj-deşarj sırasında gerçekleşen elektrokimyasal değişim Şekil 2.2 de görüldüğü gibi içerme (konak-konuk) tepkimesi şeklinde yürümektedir.

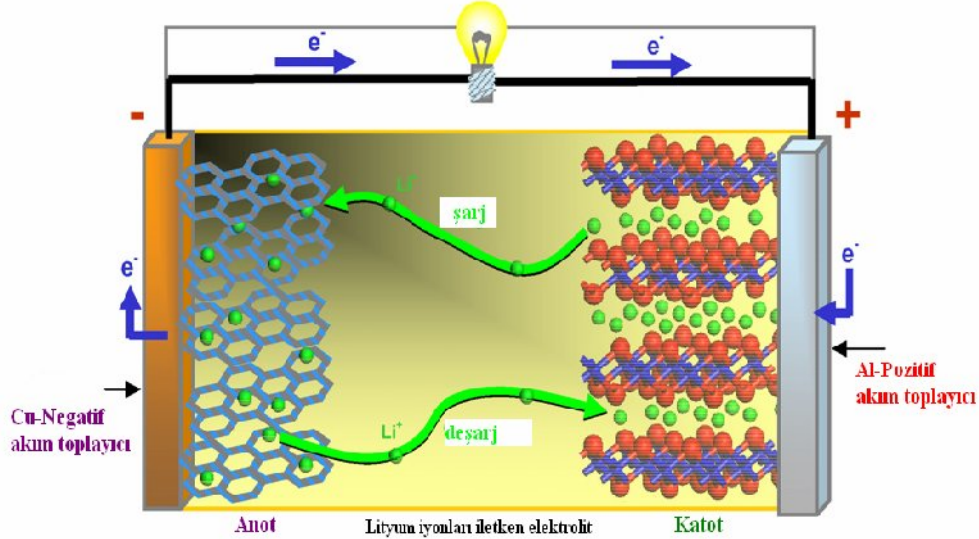


Lityum iyonları dolma-boşalma tepkimesi esnasında sürekli olarak anot-katot arasında gidip gelmektedir. Şarj esnasında katot aktif maddenin (LiCoO₂) kristal örgüsünün uygun boşluklarına yerleşmiş olan lityum iyonları anoda göç ederken,deşarj esnasında ise bu olayın tam tersi durum meydana gelmektedir. Hem boşalma hem de dolma sırasında dış devreden lityum iyon geçişini karşılayacak miktarda akım geçer.



Şekil 2.1 Bazı doldurulabilir bataryaların gravimetrik ve volumetrik enerji yoğunluklarının karşılaştırılması (A.Patil ve Ark.,2008).

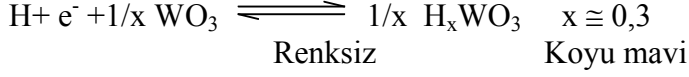
Doldurulabilir lityum iyon pili, dolma ve boşalma sırasında lityum iyonunun elektrolit içinde anot ve katot arasında iki yönlü hareketinden dolayı salıncak sandalye pili (rocking chair battery) veya salıncak pil (swing battery) olarak da adlandırılır.



Şekil 2.2. Şarj edilebilir lityum iyon bataryalarda şarj-deşarjın şematik gösterimi (A.Patil ve Ark.,2008).

İçerme bileşikler (konak-konuk), konak adı verilen bir kristalin örgü boşluğuna konuk adı verilen uygun büyüklükteki bir atom ya da atom grubunun yerleşmesiyle oluşan bileşiklerdir. Konuk atom veya atom grubunun konak türün kristal örgü boşluğuna yerleşmesi sonucunda konak türün elektronik özelliklerinde önemli değişiklik olurken

kristal yapısında çok az değişiklik meydana gelir. Kristal yapının çok az değişmesi tepkimenin tersinir olmasına neden olmaktadır. Örneğin:



tepkimesi tersinir bir tepkime olup renksiz olan WO_3 'den aynı kristal yapıya sahip koyu mavi renkli H_xWO_3 içerme bileşiği oluşmaktadır (B.W.Faughnan ve Ark.).

İçerme bileşiklerinin doldurulabilir pillerde anot veya katot aktif madde olarak kullanılmasının nedeni tersinir indirgenme-yükseltgenme tepkimesi vermeleridir. Lityum iyon pillerde kullanılan anot ve katot aktif maddeler genelde metal oksit türü lityum içerme bileşikleridir. Katot aktif madde olarak LiCoO_2 , LiNiO_2 ve LiMn_2O_4 , anot aktif madde olarak da çoğunlukla karbon kullanılmaktadır.

Lityum iyon pillerde kesim geriliminin (cut-off voltage) yaklaşık 4,5V civarında olması nedeniyle sulu elektrolitler kullanılamaz. Sulu elektrolitler bu gerilim değerinde bozunurlar. Bunun yerine LiClO_4 , LiPF_6 ve LiBF_4 gibi lityum tuzlarının PC, EC, DEC, DMC gibi çözücülerde çözünmüş çözeltisi kullanılır. Bu elektrolitler yüksek voltaj değerinde kararlı olup geniş bir elektrokimyasal pencereye sahiptirler ve dolma-boşalma tepkimeleri sırasında kurşun-asit temelli pillerin aksine harcanmazlar (B. Scrosati, 2000).

2.2 Elektrolitler

2.2.1 Organik Sıvı Elektrolitler

Doldurulabilir lityum iyon pillerde ortalama dolma veya boşalma gerilimi ~3V aralığında olup sulu elektrolitler bu aralıkta bozunması nedeniyle kullanılamaz. Bunun yerine, LiClO_4 gibi bir inorganik tuzun propilen karbonat gibi bir organik sıvıdaki çözeltisi geniş bir elektrokimyasal pencere aralığına sahip olması nedeniyle elektrolit olarak kullanılır. Susuz bir elektrolit iyi bir iyonik iletken olmalı, kimyasal olarak kararlı olmalı, ucuz ve güvenli olmalıdır (B.Scrosati, 2000). Şekil 2.3'de bazı organik çözücülerin kimyasal formülleri verilmektedir.

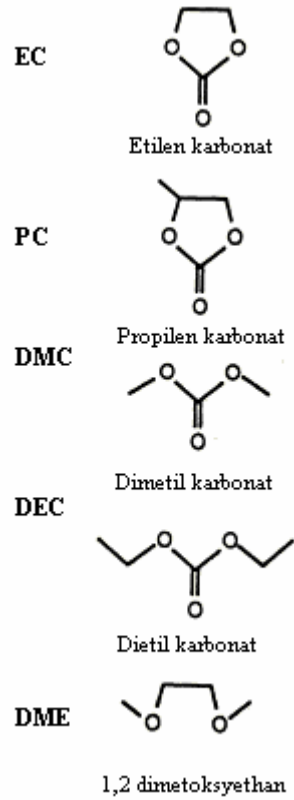
Doldurulabilir lityum iyon pillerinin çalışma sıcaklığı aralığı genelde -20 ile +60°C arasında olduğu için düşük erime noktası, yüksek kaynama noktası ve düşük buhar basıncı olan çözücüler tercih edilir.

Lityum iyonunun iyonik iletkenliği, hareketliliği (mobilité) ve hareketli iyonların sayısı ile doğru orantılıdır. PC ve EC gibi halkalı karbonik asit esterlerinin dielektrik sabitlerinin yüksek olmasına rağmen moleküller arası etkileşim nedeniyle vizkoziteleri yüksektir. Moleküller arası etkileşim, molekülün elektrik yükü dağılımının sapmasına neden olur. Düşük vizkozite lityum iyonlarının daha kolay hareket etmeleri nedeniyle arzu edilir (M.Wakihara, 2001). Diğer yandan dimetil karbonat (DMC) ve dietil karbonat (DEC) gibi zincirli esterlerin dielektrik sabiti ve vizkozitelerinin oldukça düşük olmasına rağmen lityum iyonlarının moleküller arası hareketini fazla kısıtlamazlar. Dielektrik sabiti arttıkça bir moleküldeki pozitif ve negatif merkezler arasındaki kolombik kuvvet artarak komşu molekülde makul ölçüde iyonik ayrışmaya neden olur (M.Wakihara, 2001).

Yüksek performanslı pillerde arzu edilen özelliklerin elde edilmesi için pratikte iki veya daha fazla çözücü karıştırılarak kullanılır. İçinde LiClO_4 veya LiPF_6 'nın çözündüğü

PC+DME karışımının molar iletkenliğinin DME derişimi ile değışimi Şekil 2.4’de görölmektedir.

PC esaslı elektrolitin grafit anot ile temas ettiğinde bozunması nedeniyle Yamaki ve arkadaşları EC/DEC çözücü karışımını önermektedirler (M.Arakawa ve Ark., 1987). Ayrıca, lityum karbonatın karbon yüzeyinde koruyucu bir film oluşturduğu bulunmuştur.

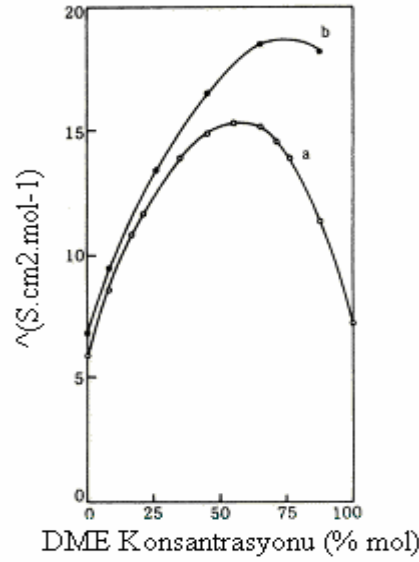


Şekil 2.3. Bazı Önemli Organik Çözücülerin Kimyasal Formülleri

EC ve diğer çözücü karışımlarının iletkenliği Tablo 2.1’de verilmiştir. Bu sistemlerin iletkenliği yaklaşık $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ dir. Karbonatlı çözücü karışımının kullanıldığı elektrolitlerin iletkenliği, lityum tuzunun türüne bağlı olmasına rağmen, genelde DME’nin çözücü olarak kullanıldığı elektrolitlerin iletkenliklerinin yaklaşık yarısı kadardır. Elektrolit bileşiminin karbonun dolma-boşalma performansına olan etkisi yaygın bir şekilde incelenmiştir (M.Wakihara, 2001).

Organik çözücülerin su içeriği metalik lityumla istenmeyen kimyasal tepkimeleri önlemek için 20 ppm’den düşük olmalıdır (J.M.Tarascon ve Ark.,2001; C.W.Kwon ve Ark.,2001). Termal kararlılık ve dönüşümlü voltametre dahil yapılan çeşitli çalışmalar sonucunda LiPF_6 esaslı organik elektrolitler ticari el tipi elektronik ürünler için en çok tercih edilen tuz olmuştur.

Seçilen elektrolit yanmayan, üst gerilim sınırının 5V dan büyük olduğu geniş bir elektrokimyasal pencereye sahip ve anot ve katot aktif maddesi ile uyumlu olan bir elektrolit olmalıdır (J.M.Tarascon ve Ark.,2001).



Şekil 2.4 İçinde LiClO_4 veya LiPF_6 Çözülmüş PC+DME Karışımının Molar İletkenliğinin DME Derişimi ile Değişimi

Tablo 2.1 Etilen Karbonat ile Farklı Çözücülerin 1:1 Oranında Karıştırılması ile Elde Edilen Elektrolit Çözeltilerinin Spesifik İletkenlik Değerleri

Elektrolit Tuzu (1 mol/dm ³)	EC+Çözücü (Hacimce 1:1)	Spesifik iletkenlik (mS/cm)
$\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$	DME	13,3
	DMC	9,2
	DEC	6,5
	MP	10,8
LiCF_3SO_3	DME	8,3
	DMC	3,1
	DEC	2,1
	MP	3,7
LiPF_6	DME	16,6
	DMC	11,2
	DEC	7,8
	MP	13,3

2.3. Katot Aktif Maddeleri

1970’li yılların ortasında Wittingham, yüksek güç yoğunlu ve spesifik kapasiteye sahip olan susuz doldurulabilir pillerde TiS_2 ’ün katot aktif maddesi olarak kullanılmasını önerdi. İyi bir metalik karaktere sahip olan bu bileşik, lityumla konak-konuk bileşiği oluşturmak üzere tersinir tepkime vermektedir. 1-10 mA/cm² aralığında akım yoğunluğu ve 2V üzerinde sabit boşalma gerilimine sahip olmasına rağmen susuz pillerdeki güçlükler ve lityum elektrot üzerinde birikme, ticari Li_xTiS_2/Li pilinin düğme boyutunda geliştirilmesini engellemektedir (M.Wakihara, 2001). 1980’li yıllarda tabakalı yapıdaki $LiCoO_2$ bileşiğinin katot aktif maddesi olarak kullanılması önerildi (B.Scrosati ve Ark., 2001; Y.K.Sun ve Ark., 2000). Li_xCoO_2/Li pilinin ölçülen açık devre gerilimi Li_xTiS_2 ’ün yaklaşık iki katıdır. Bu değer kullanılarak hesaplanan teorik enerji yoğunluğu ise 1,1 kWh/kg dır. $LiCoO_2$ bileşiğinin katot aktif madde olarak ticarete kullanılmaya başlanması 10 yıl sürdü. $LiCoO_2$ bileşiğinin kristal yapısı TiS_2 bileşiğinden daha karardır (M.Wakihara, 2001).

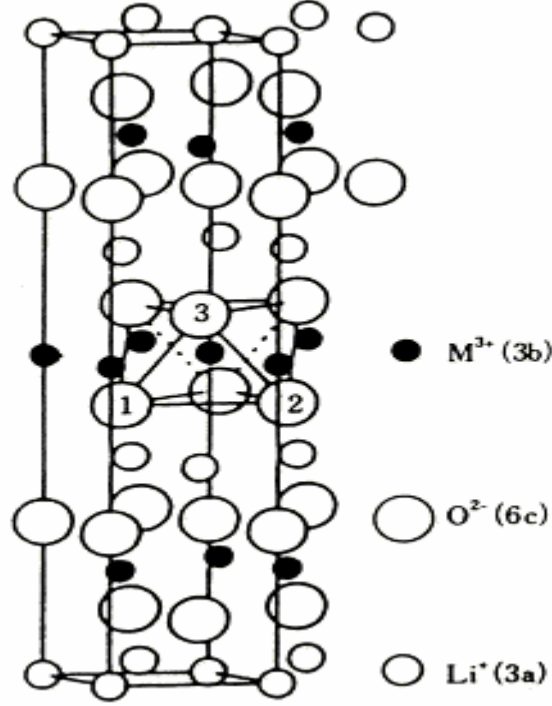
Doldurulabilir lityum pillerde kullanılan katot aktif madde şu özelliklere sahip olmalıdır (M.M.Thackeray, 1997):

- 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

2.3.1. α - $NaFeO_2$ Yapısındaki Katot Aktif Maddeler

Daha önce belirtildiği gibi α - $NaFeO_2$ tipi yapıya sahip $LiCoO_2$ günümüzde ticari lityum iyon pillerinde katot aktif madde olarak kullanılmaktadır. Bu bileşiğin sentezlenmesi kolaydır. Şekil 2.5’da α - $NaFeO_2$ bileşiğinin kristal yapısı görülmektedir. $LiNiO_2$, $LiCrO_2$ ve $LiVO_2$ de aynı kristal yapıya sahiptir. Bu bileşikler iyonik çapları Mn^{+3} den daha küçük olan Ni, Cr, V gibi +3 yüklü birinci sıra geçiş metallerini içerirler. Bu bileşikler, oksijenin oluşturduğu sık istiflenmiş bir örgüde (111) düzlemlerine Li^+ ve M^{+3} iyonlarının değişmeli olarak yerleştiği kaya tuzu yapısına sahip olan bileşiklerdir. İyonların (111) düzlemlerine değişmeli olarak dizilişi örgünün hafif bir şekilde altıgen (hekzagonal) simetriye kaymasına neden olmaktadır. Bundan dolayı $LiCoO_2$, birim hücre sabitlerinin; $a=2,816\text{\AA}$ ve $c=14,08\text{\AA}$ olduğu $R\bar{3}m$ uzay grubunda kristallenir. Lityum iyonları içerme tepkimesi sırasında CoO_2 tabakaları arasındaki van der Waals boşluklarına (3a konumu)

tersinir olarak girer ve bu boşluklardan tersinir olarak ayrılır (M.Wakihara, 2001). Dünyada toplam kobalt rezervinin yaklaşık 10 milyon ton olduğu bilinmektedir. Buna karşın mangan rezervi kobalt rezervinden yaklaşık 500 kat daha fazladır (5 milyar ton) ve bu yüzden mangan kobalttan daha ucuzdur (M.Wakihara, 2001; S.J.Hong ve Ark., 1999).



Şekil 2.5 α -NaFeO₂ Bileşiğinin Kristal Yapısı

LiCoO₂ ve LiNiO₂ bileşikleri formülü LiCo_yNi_{1-y}O₂ (0<y<1) olan katı çözelti oluşturur. Bu katı çözeltinin dolma-boşalma özellikleri ilk defa Delmas ve Saadoune tarafından incelenmiştir (M.Wakihara, 2001). Bu çalışmada, ⁷LiNMR ölçümlerinden birinci basamakta nikelin ikinci basamakta ise kobaltın yükseltgendiği bulunmuştur. LiCoO₂'in kapasitesi yaklaşık 130 mAh/g olmasına karşın kobaltın belli miktarda nikel ile yer değiştirmesi sonucu oluşan LiCo_yNi_{1-y}O₂ bileşiğinin kapasitesi yaklaşık 150 mAh/g değerine ulaşmakta fakat, boşalma geriliminde hafif düşme gözlenmektedir. Bu katı çözelti sisteminin formülü LiCo_{0,2}Ni_{0,8}O₂ olan bileşiğinin, LiCoO₂'den sonra yakın gelecekte en çok kullanılan katot aktif maddesi olması beklenmektedir (M.Wakihara, 2001).

Birçok araştırmacı tarafından araştırılmış ve tabakalı yapıya sahip bir başka bileşik olan LiNiO₂, yüksek yükseltgenme basamaklarında (Ni⁺³/Ni⁺⁴) zayıf termal kararlılığa sahiptir. Düşük spinli Ni⁺³, den kaynaklanan Jahn-Teller bozulması kararsızlıktan sorumlu

bir faktör olabilir. Gerçekten LiNiO_2 bileşiğinden lityumun yarısının ayrılması ile yarı kararlı tabakalı yapıda $\text{Li}_{0,5}\text{NiO}_2$ bileşiği oluşur. $\text{Li}_{0,5}\text{NiO}_2$ bileşiği 300°C 'a kadar ısıtıldığında kübik spinel yapıda $\text{Li}[\text{Ni}_2]\text{O}_4$ bileşiğine dönüşür. Kübik yapıdaki gerginlik, lityum iyonlarının kristal yapıya girmesi için spinel yapıyı seçici yapsa da, lityum iyonlarının hareketliliği ve dolayısıyla iletkenliğini azaltır. Bütün bunlardan dolayı LiNiO_2 bileşiğinin katot aktif maddesi olarak kullanılması şimdilik mümkün görünmemektedir (M.Wakihara, 2001).

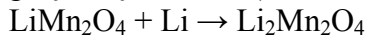
2.3.2. Zigzag Tabakalı Yapılı $\text{Li}_x(\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{O}_2$

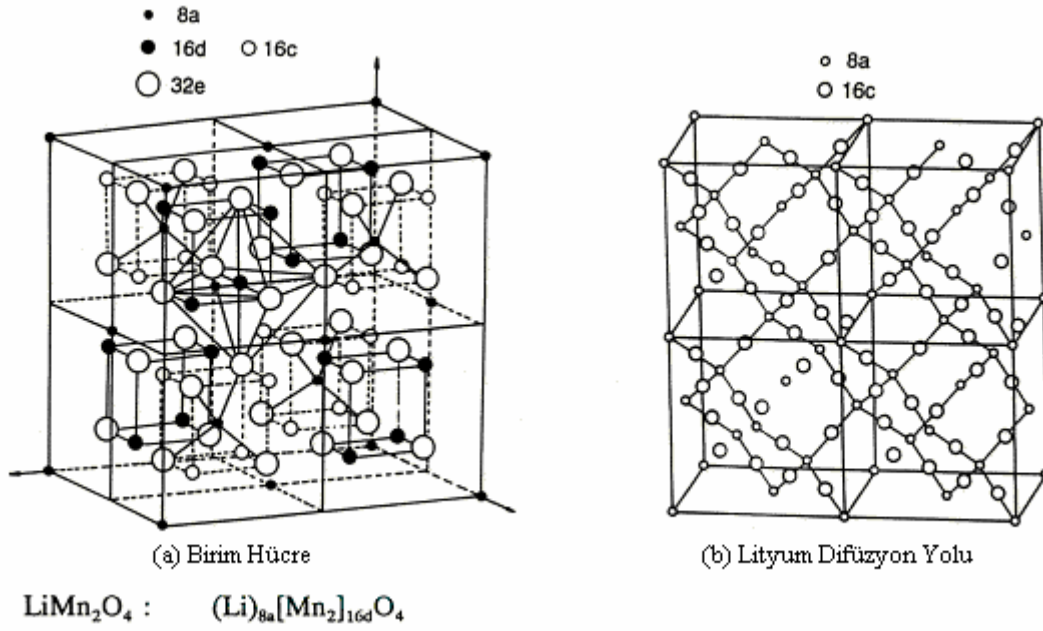
Yüksek sıcaklıkta katı hal tepkimesiyle hazırlanan LiMnO_2 elektrokimyasal çevrim sırasında yavaş bir şekilde spinel yapıya dönüşür. Buna bağlı olarak büyüklüğü, kesim gerilim aralığı

ile değişen kapasite kaybı gözlenir. Bu problem, mangan atomlarının bir kısmının başka metallerle yer değiştirmesiyle azaltılabilir. Son zamanlarda Armstrong ve arkadaşları yüksek sıcaklıkta katı hal reaksiyonlarıyla sentezledikleri NaMnO_2 bileşiğinden iyon değiştirme yöntemiyle zig-zag tabaka yapılı $\text{Li}_x(\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_2$ ve Li_xMnO_2 bileşiklerini sentezlemişlerdir. Kesim voltaj aralığı 2,5-4,8V ve akım yoğunluğu $0,1 \text{ mA/cm}^2$ olarak seçildiğinde, $\text{Li}_x(\text{Mn}_{0,9}\text{Co}_{0,1})\text{O}_2$ bileşiğinin kapasitesi 200 mAh/g değerini aşmıştır. Bu bileşik hazırlanmasının zor, çevrim performansının kötü olmasına rağmen yüksek başlangıç kapasitesi nedeniyle bilim adamlarının ilgisini çekmektedir (M.Wakihara, 2001).

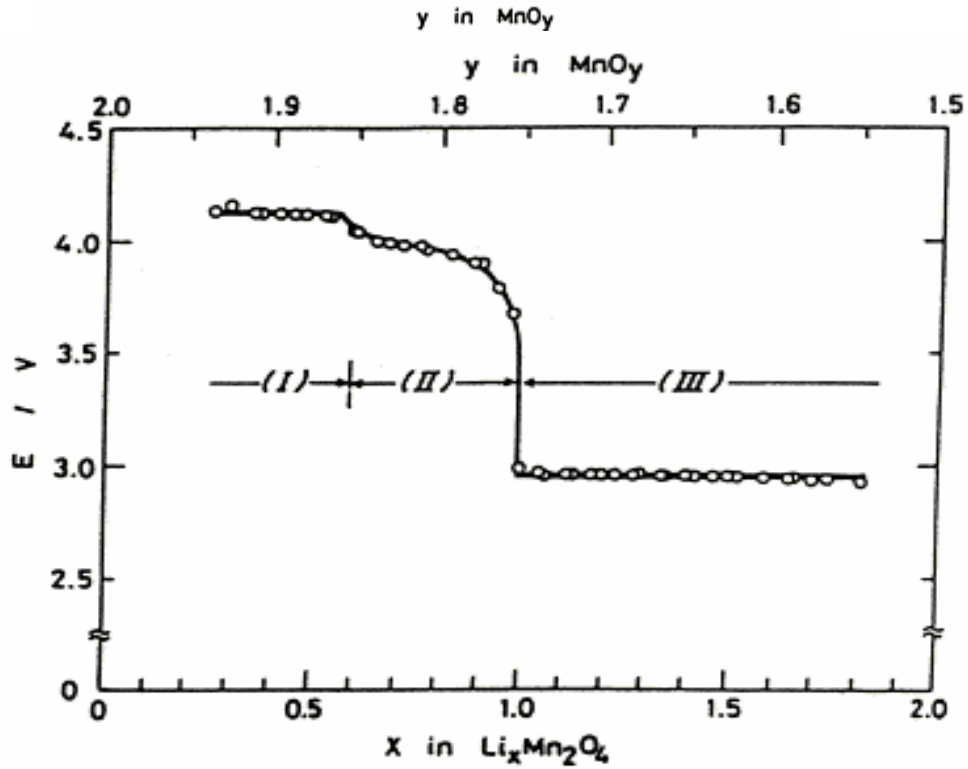
2.3.3. LiMn_2O_4 Spinel Sistemi

Spinel yapıdaki LiMn_2O_4 ve türevleri; mangan, lityum ve başka metal tuzlarının stokiometrik orandaki karışımlarının havada yaklaşık 750°C sıcaklıkta ısıtılması ile hazırlanır (Y.K.Sun ve Ark., 2000). LiMn_2O_4 kübik spinel yapıya sahiptir ($\text{Fd}\bar{3}\text{m}$). Dörtüzlü 8a konumlarında Li, sekizyüzlü 16d konumlarında Mn atomları bulunurken sekizyüzlü 16c konumu boştur. Oksijen yüzey merkezli kübik düzende istiflenmiştir (S.S.Yoon ve Ark., 2002). İdeal kübik bir birim hücre Şekil 2.6.a da görülmektedir. Difüzyon yolu (8a-16c-8a) olan Li^+ iyonu, difüzyon sırasında dörtüzlü 8a konumundan komşu konum olan boş sekizyüzlü 16c konuma oradan da dörtüzlü 8a konumuna geçer (Şekil 2.6.b). Difüzyon yolu açısı yaklaşık 108° dir. $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ katot aktif maddesinin dolma-boşalma özelliği ile ilgili çok sayıda araştırma yapılmıştır. $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 < x < 2$) katot aktif maddenin açık devre gerilim eğrisi Şekil 2.7'de görülmektedir. (I+II) bölgesinde aynı yapıda dolma-boşalma döngüsü gerçekleşirken, düz bölge olan (III) de ise kübik spinel yapıdan düzenli ve tetragonal NaCl tipi yapıya geçişin olduğu bir faz dönüşümü gerçekleşmektedir (M.Wakihara, 2001).



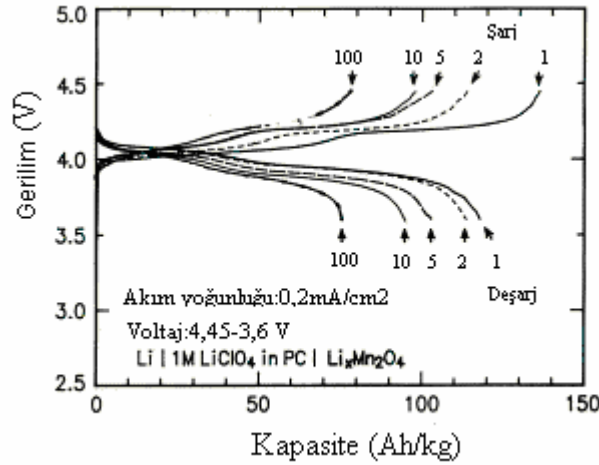


Şekil 2.6 Spinel LiMn_2O_4 Bileşiğinin Yapısı (a) Birim Hücre (b) Lityumun Difüzyon Yolu



Şekil 2.7. $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 < x < 2$) Bileşiğinin Açık Devre Geriliminin x ile Değişimi

Faz dönüşümü sırasında yaklaşık %6,4 kadar bir hacim genişlemesi nedeniyle 3V civarında ($1 < x < 2$) iyi bir çevrim performansı elde edilememiştir. Bu faz dönüşümünün nedeni lityumun yapıya girmesi sırasında Jahn-Teller bozunmasına neden olan $Mn^{+3}(d^4)$ iyonu derişiminin artmasıdır (C.S.Yoon ve Ark.,2002). $x < 0,5$ aralığına karşılık gelen boşalma eğrisinin düz kısmının, $x=0,2$ de yeni bir kübik fazın bulunduğu, iki fazlı bir bölge olduğu düşünülmektedir. $x=0,5$ civarında gerilimin çok az bir miktar artması, dörtyüzlü 8a konumunun yarısındaki lityum iyonlarının yeniden düzenlenmesinden kaynaklanmaktadır. Wakihara ve arkadaşlarının kuru metotla sentezlediği $LiMn_2O_4$ 'un 4V bölgesindeki dolma-boşalma eğrisi Şekil 2.8'da görülmektedir. $LiMn_2O_4$ un kapasitesi, 100 çevrim sonunda başlangıç kapasitesinin (120 mAh/g) yaklaşık %60'a kadar düşmektedir (L.Guohua ve Ark., 1996). Wakihara ve arkadaşları, Born-Haber çevrimi ve ideal iyonik kristal modeli kullanarak sekizyüzlü konum için bazı metal-oksijen (M-O) bağ enerjilerini hesapladılar ve kapasite kaybını sekizyüzlü 16d konumundaki Mn ile oksijen arasındaki Mn-O bağının zayıf olmasına yorumladılar. Hesaplanan veriler Tablo 2.2'de görülmektedir. Tablo 2.2'deki değerler karşılaştırıldığında Mn-O bağının en zayıf bağ olduğu görülmektedir. Bu yüzden dolma-boşalma döngü sayısı arttıkça meydana gelen kapasite kaybını önlemek için sekizyüzlü 16d konumlarının kararlı hale getirilmesi gerekmektedir. Bazı bilim adamları, bir kısım Mn atomlarını geçiş metalleri ve ametallerle değiştirerek sekizyüzlü konumun kararlılığını artırmışlardır (L.Guohua ve Ark., 1996)

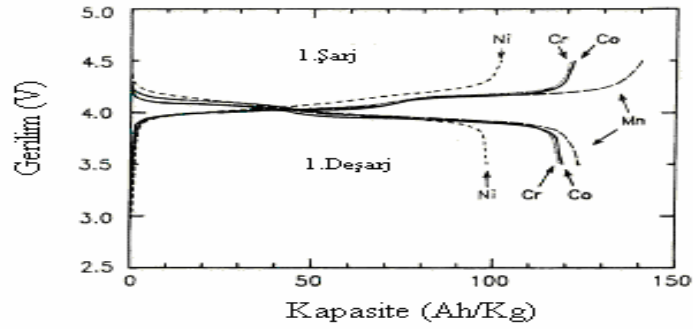


Şekil 2.8 $LiMn_2O_4$ Bileşiğinin Oda Sıcaklığında 4V Bölgesinde Dolma-Boşalma Eğrileri

Tablo 2.2 $MO_{1,5}$, MO_2 ve $MO_{1,75}$ Bileşiklerinde Sekizyüzlü Konum için hesaplanmış Bağ Enerjisi Değerleri

Metal	E_{BE} (kJ/mol)		
	$MO_{1,5}$	MO_2	$MO_{1,75} (0,5M_2O_{3,5})$
Ti	1602	1912	1757
V	1497	1727	1612
Cr	1340	1492	1416
Mn	1133	1296	1215

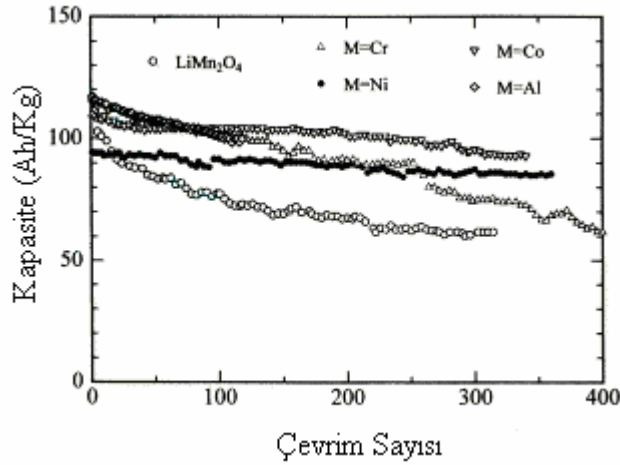
$Li_xM_{1/6}Mn_{11/6}O_4$ (M=Cr, Co, Al ve Ni) bileşiklerinin oda sıcaklığında birinci dolma-boşalma eğrisi Şekil 2.9'da görülmektedir. Bu formülde, $M_{1/6}$ sembolü M metalinin 16d konumundaki mangan atomlarından 1/12 kadarı ile yer değiştirdiği anlamına gelir.



Şekil 2.9 $Li_xM_{1/6}Mn_{11/6}O_4$ (M=Cr, Co, Al ve Ni) Bileşiğinin Oda Sıcaklığında Birinci Dolma Boşalma Eğrisi

$Li_xM_{1/6}Mn_{11/6}O_4$ (M=Cr, Co, Ni ve Al) bileşiğinin kapasite kaybı minimumdur. Katkılanmış bileşiklerin, $Li_xM_{1/6}Mn_{11/6}O_4$ (M=Cr, Co, Al), başlangıç boşalma kapasitesi (>110 mAh/g) $Li_xNi_{1/6}Mn_{11/6}O_4$ bileşiğinin başlangıç kapasitesinden (95 mAh/g) daha büyüktür. Nikel katkılanmış bileşik ile diğerleri arasındaki fark nikelin değerliğinin (Ni^{+2}) düşük olmasıdır. Cr^{+3} ve Co^{+3} doğrudan Mn^{+3} ile yer değiştirirken Ni^{+2} in Mn^{+3} ile yer değiştirmesi sırasında yük denkliliğinin sağlanması için Mn^{+4} miktarının artması gerekmektedir. Bu da Mn^{+3} miktarının azalması dolayısıyla nikel katkılı bileşiğin kapasitenin azalması anlamına gelir. Diğer yandan anaç bileşik, $LiMn_2O_4$, ile metal katkılı bileşiklerin, $LiM_{1/6}Mn_{11/6}O_4$, boşalma gerilimleri arasında çok küçük farklar vardır. $LiM_{1/6}Mn_{11/6}O_4$ (M: Cr, Co, Ni ve Al) bileşiğinin enerji kapasitesinin dolma-boşalma çevrim sayısı ile değişimi Şekil 2.10'de görülmektedir (M.Wakihara, 2001). Katkılı bileşiğin çevrim performansının katkısız bileşiğinkinden daha iyi olduğu görülmektedir. Katkılamanın elektrokimyasal çevrim performansına olan etkisi birçok bilim adamı tarafından incelenmiştir (F.Bonino ve Ark., 2001; G.X.Wang ve Ark., 1999; C.C.Chang ve Ark., 2000; Q Zhong ve Ark., 1997).Yapılan çalışmalar, dolma-boşalma çevrim performansını iyileştirmek için 16d konumundaki Mn^{+3} 'ün sadece %10 mol oranında diğer metallerle yer değiştirmesinin

yeterli olduğunu göstermiştir (L.Guohua ve Ark.,1996; G.X.Wang ve Ark., 1999). $Mn^{+3}(3d^4)$ ün bir Jahn-Teller iyonu olduğu ve $LiMn_2O_4$ bileşiğinin yaklaşık $0^\circ C$ civarında kübikten tetragonal yapıya olan faz geçişine (1,4 kJ/mol) neden olduğu bulunmuştur (G.T.K.Fey ve Ark., 2002). Fakat katkılı bileşiklerde faz dönüşüm entalpisinin katkılamanın miktarı ile azaldığı ve sekizyüzlü Mn atomunun yaklaşık %10-20 mol oranında diğer metallerle yer değiştiğinde faz dönüşümünün tamamen ortadan kalktığı bulunmuştur(M.Wakihara, 2001).



Şekil 2.10 $Li_{1/6}Mn_{11/6}O_4$ (M=Cr; Co, Ni, Al) Bileşiği İçin Kapasitenin Çevrim Sayısı ile Değişimi

Yüksek çevrim performansı elde etmek için içerme tepkimesi sırasında faz dönüşümünün olmaması arzu edilir. Daha öncede belirtildiği gibi $LiMn_2O_4$ ve $LiM_yMn_{2-y}O_4$, havada yüksek sıcaklıkta ısı iletimle kolayca sentezlenebilir (Z.Liu ve Ark., 1998). Bu oksitler, minyatür pillerden elektrikli taşıtlar (EV) ve enerji depolama için üretilen büyük ölçekli bataryalara kadar kullanılabilen ucuz ve çevre dostu katot aktif maddelerdir (H.Horie ve Ark., 1997). Ancak bunun yanında, $50-70^\circ C$ gibi yüksek sıcaklıklarda çevrim sayısı arttıkça kapasite kaybı çok daha yüksek olmaktadır (M.Wakihara, 2001). Dolma-boşalma döngüsü sırasında Mn iyonlarının organik elektrolit içinde çözünmesi, kapasite azalmasını nedenlerinden biri olduğu bulunmuştur. Ayrıca, metalik manganın anot yüzeyinde birikmesi büyük kapasite kaybının muhtemel nedeni olarak görülmektedir. Yakın zamanda yapılan bir çalışmada katkılı $LiMn_2O_4$ bileşiğinin $50^\circ C$ de bile çok az miktarda çözündüğü bulunmuştur (M.Wakihara, 2001). Katkılanan elementler arasında en etkin olanın kobalt olduğu ve kobalt katkılanmış bileşik için iyi bir çevrim performansı elde edilmiştir. Mangan elektrolit içinde Mn^{+2} şeklinde çözünür. Ayrıca elektrolitteki bazı Li^+ iyonlarının 16d konumuna yerleşerek sekizyüzlü konumdaki bir kısım Mn^{+3} iyonunun Mn^{+4} iyonuna yükseltgenmesine neden olduğu kabul edilmektedir (M.Wakihara, 2001). Elektrikli araçlarda yaz mevsiminde batarya sıcaklığı $70^\circ C$ 'e kadar artar. Bu yüzden yüksek sıcaklıklarda manganın çözünmesi problemi ortadan kaldırılmalıdır. Bunun için katkılama yanında kristal kusurunun oluşturulması, polimer elektrolit membran kullanımı ve yeni kalitede sıvı elektrolitin araştırılması gibi yeni teknikler düşünülmektedir.

2.3.4 Diğer Oksitler

Makas yapılı V_2O_5 , amorf $\alpha-V_2O_5$, $\alpha-V_2O_5-B_2O_3$ ve $\alpha-V_2MoO_8$ bileşikleri katot aktif madde olarak araştırılmıştır (J.P.Pereira ve Ark., 1988; J.S.Braithwaite ve Ark., 1999). Bu bileşiklerin ortalama boşalma potansiyeli 2,5V civarında olup $LiCoO_2$ ve $LiM_yMn_{2-y}O_4$ bileşiklerinki kadar yüksek değildir. Çevrim sırasında yüksek kapasite kaybına uğradıkları için büyük ölçekli kullanım amaçlı incelenmemişlerdir. Yakın zamanda 200°C'de sentezlenen ve Li^+/Fe^{+3} oranı 0,69 olan $Li_xFe_yO_z$ bileşiğinin boşalma potansiyeli ortalama 2V ve boşalma kapasitesi yaklaşık 140 mAh/g bulunmuştur (M.Wakihara, 2001). Demir, çok ucuz olması nedeniyle gelecekte katot aktif madde olarak ilgi çekebilir. Padhi ve arkadaşları olivine (M_2SiO_4) esaslı katot aktif maddeler üzerinde çalışmalar yapmışlardır (M.Wakihara, 2001). İncelenen $Li_3Fe_2(PO_4)_3$, $LiFeP_2O_7$, $Fe_4(P_2O_7)_3$ ve $LiFePO_4$ bileşiklerinden Li_xFePO_4 ün ortalama 3,3V gerilimde 130 mAh/g kadar bir kapasiteye sahip olduğu bulundu. Boşalma gerilimini artırmak için $LiFePO_4$ yerine $LiCoPO_4$ sentezlenip çevrim performansı incelendi. $LiCoPO_4$ bileşiğinin boşalma geriliminin yüksek (4,5V) olmasına rağmen organik esaslı elektrolitin bozunması nedeniyle tatmin edici bir çevrim performansı elde edilememiştir. Günümüzde 4,5V üzerindeki gerilim değerlerinde kararlı olan bir organik sıvı elektrolit yoktur. Bu yüzden gelecekte organik elektrolitlerin elektriksel özelliklerinin iyileştirilmesine yönelik çalışmalara gerek duyulmaktadır (M.Wakihara, 2001).

2.4 Anot Aktif Maddeler

2.4.1 Karbonlu Maddeler

Piyasada bulunan doldurulabilir lityum iyon pillerde anot aktif madde olarak karbon kullanılmaktadır. Grafit, van der Waals kuvvetleri ile bir arada tutulan ABAB tabakalarından oluşur ve her tabakada konjuge olmuş sp^2 bağları bulunur. Lityum iyonları bu tabakalar arasına girerse, tabaka düzeni AAA^{-2} şekline dönüşür. Grafitin yapısı, lityumun tabakalar arasına kolay girmesi ve ayrılmasına imkan veren bir tersinirliği sağlayan esnekliktedir. Grafit kristal halden amorf hale kadar bir çok formda bulunur. Doğal grafit, kömür katranı, hidrokarbon gazlar, benzen, petrol, çeşitli reçineler vb. maddeler anot üretimi için kullanılabilir (Y. Nishi, 2001). Kullanılan maddeye göre karbon anot genel olarak üç grupta toplanır.

a) Grafit

b) Sert karbon

c) Yumuşak karbon

Sert karbon yüksek ısılarda dahi grafit formuna dönüşmezken yumuşak karbon ısıtılarak kolaylıkla değiştirilebilir. Bu karbonların şematik profilleri Şekil 2.11'de görülmektedir.



Şekil 2.11 Karbonun Üç Tipi

Pillerde anot olarak genelde grafit ve sert karbon kullanılır. Grafit, oda sıcaklığında lityum ile konak-konuk tepkimesi vererek spesifik kapasitesi 372 mAh/g olan LiC_6 bileşiğini oluşturur. Grafit ile lityumun tepkimesi ve grafit anot'un elektrokimyasal özellikleri birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Petrolün polikondenzasyonu ile elde edilen sert karbon durumunda, lityum sadece karbon tabakaları arasına değil aynı zamanda kristal tanecikleri arasındaki çatlaklara da yerleşir. Bunun sonucu sert karbon, LiC_6 formülünde olduğundan daha fazla lityum ile tepkime verir ve bundan dolayı grafitten daha yüksek anot kapasitesine sahiptir. Sert karbon durumunda konak-konuk tepkimesine eşlik eden potansiyel değişikliği ve birinci çevrimin tersinmezliği grafit ile kıyaslandığında kabul edilebilir düzeydedir. Sert karbon anot aktif maddesi olarak kullanıldığında, boşalma gerilimi zamanla tedrici olarak değişir (Y. Nishi, 2001). Böyle bir boşalma deseni pilin geri kalan kapasitesinin kolaylıkla tahmin edilmesine imkan verir.

Genelde karbon anot yüksek enerji kapasitesine sahip değildir ve lityum iyonunun karbon tabakaları arasına difüzyonu yavaştır. Lityumun, karbon içinde kimyasal difüzyon katsayısı, $\tilde{D}$, pilin güç yoğunluğu ile doğrudan ilgilidir. Bazı grafitize edilmiş karbon liflerin difüzyon katsayıları doğal grafitten bir kat daha yüksektir. Takamura ve arkadaşları grafit lifin yüzeyini buharlaştırılmış Ag, Zn veya Sn ile film şeklinde kaplayarak dolma-boşalma tepkime hızını iyileştiren bir teknik geliştirdiler. Bu etki yeni bir katı-elektrolit ara yüzeyinin oluşması şeklinde açıklanabilir.

Yeni ve daha yüksek performanslı anot maddesi ile ilgili yapılan araştırmalar, Si ve Sn temelli alaşım anotların geliştirilmesine neden olmuştur. Lityumlanmış $\text{Li}_4\text{M-Li}_{4,4}\text{M}$ (M: metal) yaklaşık 800-3000 mAh/g gibi yüksek kapasiteye ulaşmasına rağmen lityumun yapıya girmesi sırasında gözlenmiş olan dört kattan daha büyük hacim değişikliği sonucu kararlı bir çevrim performansı elde edilememiştir (B.Scrosati,2000).

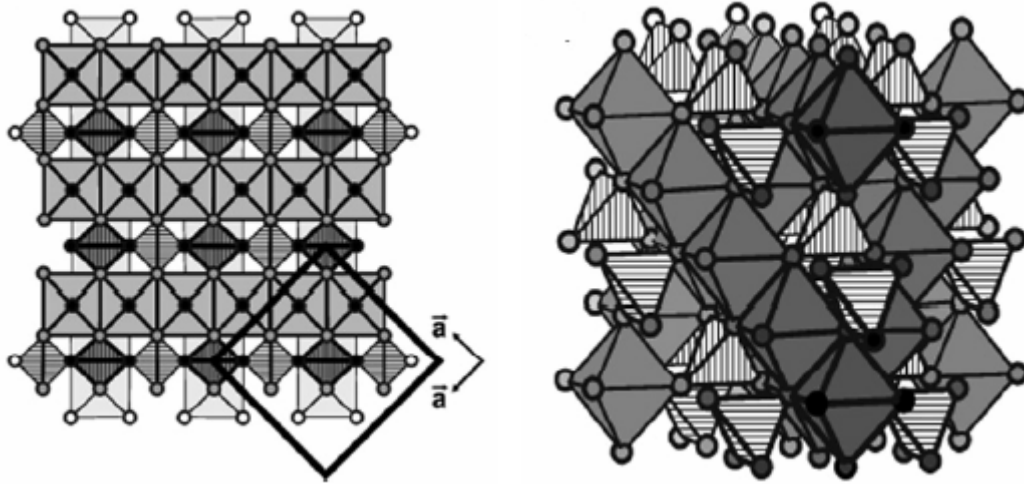
Oksitlerin anot olarak kullanımı önerilmiş ve bu amaçla kalay oksitler, InVO_4 , FeVO_4 ve Brannerite-tip MnV_2O_6 (A.N.Fuentes ve Ark., 1999) incelenmiştir. Bu oksitlerin hemen hepsinin, yapıya lityumun girmesi sırasında kristal halden amorf yapıya geçiş yaptıkları gözlenmiştir. Brannerite, birinci çevrimde çok yüksek kapasiteye (~1000 mAh/g) sahipken

sonraki çevrimlerde tepkimenin çok yüksek tersinmeali göstermesi nedeniyle kapasitesi düşer. Pratikte Brannerite'in anot aktif madde olarak kullanılabilmesi için kapasite

kaybının önlenmesi gerekmektedir. Bu oksitlerin yapılarının kararlı hale getirilmesi, geçiş metallerinin diğer elementlerle kısmen yer değiştirilmesi ile mümkün olabilmektedir (M Wakihara, 2001).

2.4.2 Li_4NiVO_4 Spinel Sistemi

Vanadatlar, lityum iyon bataryalarda elektroaktif madde olarak en çok araştırılan kimyasal madde sınıfından biridir (D. Guyomard ve Ark.,1997; C. Julien ve Ark.,1999; E. Baba Ali ve Ark.,2002; C.M. Julien ve Ark.,1997). Bunlardan özellikle LiNiVO_4 doldurulabilir lityum bataryalarda hem anot hem de katot aktif madde olarak kullanılabilme potansiyeline sahip olması bakımından ilgi çekmektedir (F.Orsini ve Ark.,1998; M.Arrabito ve Ark.,1998). LiNiVO_4 bileşiği Şekil 2.12 de görüldüğü gibi uzay grubu $\text{Fd}\bar{3}m$ (227) olan kübik ters spinel yapıya sahiptir(M.V.Reddy ve Ark.,2008). Oksijen atomlarının oluşturduğu kübik sık istiflenmiş yapıda Li ve Ni atomları sekizyüzlü konumlara ($16d, 1/2, 1/2, 1/2$), vanadyum atomları dörtyüzlü konumlara ($8a, 1/4, 1/4, 1/4$) ve oksijen atomları da 32a konumlarına (x, x,x) yerleşmişlerdir.



Şekil 2.12 LiNiVO_4 'ın Kristal Yapısı (M.V.Reddy ve Ark.,2008)

Yüksek sıcaklıkta sentezlenmiş kristal LiNiVO_4 , Li/Li^+ elektroda karşı 0.2V değerine kadar inildiğinde geçiş metali başına 7 tane lityum iyonu ile tepkime vererek 800-900 mAh/g spesifik kapasiteye ulaşmaktadır. Bu değer anot aktif madde olarak kullanılan grafit elektrotların ulaştığı değer yaklaşık iki katı kadardır. LiNiVO_4 katot aktif madde olarak da Li/Li^+ elektroda karşı 4.8 V elektrot potansiyeline ve 148 mAh/g teorik kapasiteye sahiptir. Elektrot potansiyeli değeri katot aktif madde olarak kullanılan LiNiO_2 , LiCoO_2 ve LiMn_2O_4 maddelerinin elektrot potansiyeli değerlerinden daha büyüktür.

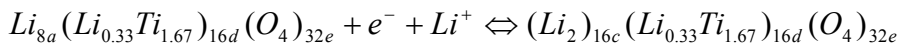
LiNiVO_4 bileşiğini anot aktif madde olarak kullanan bataryalarda şarj-deşarj sırasında kapasite kaybı meydana gelmektedir. Bu kaybı azaltmak için genelde uygun bir sentez metodu araştırılmakta veya katyon katkılama yapılmaktadır (P.Kalyani ve Ark.,2005).

Diğer elektrot maddelerinde olduğu gibi LiNiVO_4 maddesinin elektrokimyasal özellikleri; tanecik boyutu, stokiyometri, homojenlik ve tanecik boyutu dağılımı gibi fiziksel ve kimyasal özelliklere bağlıdır (Y-S. Lee ve Ark.,1998). Sentez metodu elektrot maddelerinin fizikokimyasal özelliklerini iyileştirmede temel rol oynamaktadır (S.Vivekanandham ve Ark.,2004). Elektrot maddelerini sentezlemede kullanılan geleneksel metot katı hal metodudur. Katı hal metodu, sentezin yüksek sıcaklıkta ve daha uzun sürede yapılması, ürünün tanecik boyutunun büyük olması ve stokiyometrinin kötü olması gibi dezavantajlara sahiptir. Bu dezavantajlar sol-jel, hidrotermal, yavaş yanma gibi yaş kimyasal metotlar kullanılarak giderilebilir (S.Vivekanandham ve Ark.,2004). Bunlar arasında yavaş yanma metodu, oksitlerin sentezinde geçerli, basit ve düşük maliyeti olan bir metottur. Elektrot maddelerinin elektrokimyasal özelliklerini iyileştirmede kullanılan başka bir metot ise değişik metal katyonlarının katkılanmasıdır.

Bu çalışmada lityum bataryalarda elektro aktif madde olarak kullanılan LiNiVO_4 bileşiğinin elektrot özelliğini iyileştirmek için vanadyum yerine P, Si, Ti ve Se, katkılanmış $\text{LiNiV}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (M=P, Si, Ti ve Se, $x=0.05$ ve 0.1) bileşikler ve nikel yerine Mn, Cu ve Co katkılanmış $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{VO}_4$ (M=Mn, Cu, Co, $x=0.05$, 0.1) bileşikler sentezlenerek karakterize edilecek ve şarj-deşarj döngü performansları incelenecektir.

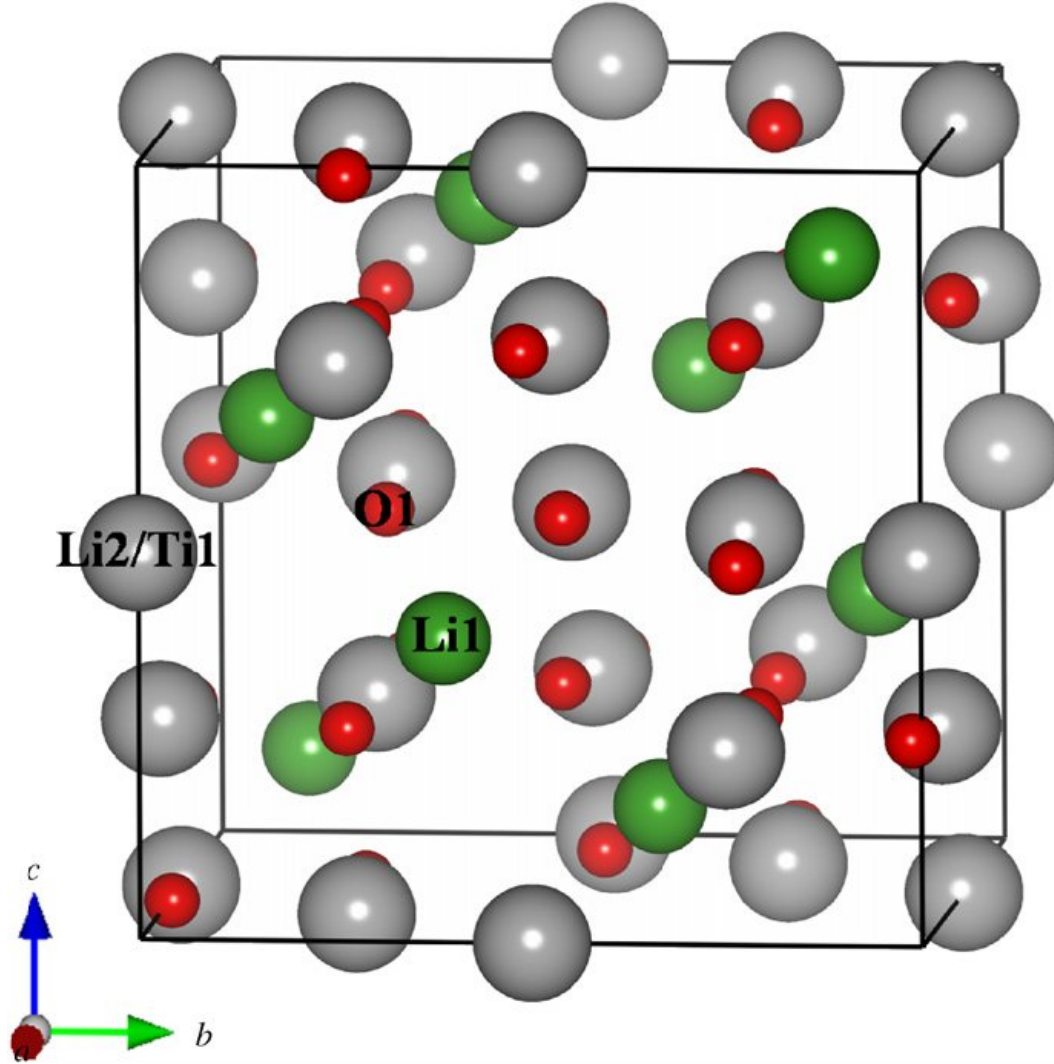
2.4.3 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Spinel Sistemi

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ilk olarak 1971 yılında Raveau ve arkadaşları tarafından LiTi_2O_4 spinel bileşiklerinin bir üyesi olarak sentezlenmiştir (A.Deschanvres ve Ark.,1971). LiTi_2O_4 koyu mavi renkli bir süper iletken, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ise beyaz renkli bir yalıtkandır. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ile ilgili başlangıçta yapılan araştırma, birbiriyle ilişkili olan bu iki spinelin elektronik özelliklerinin farklı olmasının nedenini anlamak içindi (M.R. Harrison,1975). Colbow ve arkadaşları 1989 yılında ilk defa $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bileşiğinin lityum ile içerme tepkimesini incelediler. İçerme tepkimesinin Li^+/Li elektroda karşı 1.56 V değerinde gerçekleştiği ve spinelin teorik kapasitesinin 175 mAh/g olduğu bulundu (K.M.Colbow ve Ark.,1989). Aşağıdaki eşitliğe göre içerme tepkimesinin iki fazlı yürümesi nedeniyle şarj/deşarj eğrisi plato şeklindedir.



$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bileşiğinin yapısı (K. Kataoka ve Ark.,2008) Şekil 2.13 de görüldüğü gibi oksijenin oluşturduğu sık istiflenmiş kübik örgünün dört yüzlü boşluklarının (8a konumu) $1/8$ 'i Li^+ iyonu, sekizyüzlü boşlukların (16d konumu) yarısının ise geri kalan Li^+ iyonu ve Ti^{4+} iyonu tarafından rastgele doldurulması ile oluşan bir spinel yapı olarak tanımlanabilir. 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 $\text{Fd}\bar{3}m$ uzay grubunda kristallenir 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 içerme bileşiği olduğunu göstermektedir (T.Ohzuku ve Ark.,1995). Karbon anotun içerme tepkimesi gerilimi Li^+/Li elektroda karşı yaklaşık 0.5 V ve teorik kapasitesi 372 mAhg^{-1} dır (W.A. Van Schalkwijk ve Ark.,2002). $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, elektrot

potansiyeli karbondan daha büyük ancak teorik kapasitesi karbonun yarısı kadar olan bir anot aktif maddedir. Karbonun yüzeyinde elektrolitin indirgenmesi sonucu katı-elektrolit ara yüzey (SEI) tabakası olarak adlandırılan pasivasyon tabakası meydana gelir. SEI tabakası indirgenmiş çözücü ve elektrolit tuzundan oluşmaktadır ve Li^+ iyonunun başka türlerle birlikte grafitin yapısına girmesine engel olmaktadır. SEI tabakası döngü için gerekli olan Li^+



Şekil 2.13 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 'nin Kristal Yapısı (K. Kataoka ve Ark.,2008)

miktarını ve hücrenin tersinir kapasitesini azaltır (D.Aurbach ve Ark.,1991). Ayrıca döngü ile meydana gelen grafit taneciklerinin hacminin değişmesi, SEI tabakasının çatlamasına ve anotta daha fazla elektrolitin indirgenmesine neden olmaktadır (D.Aurbach, E.Zinigrad ve Ark.,1991). Bütün bunların sonucu karbon anodun kapasitesi zamanla azalma göstermektedir. Diğer yandan $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bileşiğinin içirme tepkimesi geriliminin (1.2-4.0V) elektrolitin kararlılık aralığı içinde bulunması, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ taneciklerinin yüzeyinde

kapasite kaybına neden olan çözücünün indirgenmesi ve SEI tabakasının oluşumunu engellemektedir (H.Zhao ve Ark.,2007). Ayrıca $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bileşiği yapısı nedeniyle, karbondan daha yüksek şarj/deşarj akım yoğunluğuna sahiptir. Li^+ iyonunun dörtyüzlü konumdan komşu sekizyüzlü konuma kolayca geçmesi, difüzyon katsayısının (10^{-6} - $10^{-8} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$) yüksek olmasına yol açmaktadır. Karbon elektrotta lityumun difüzyon katsayısı daha düşük olup 10^{-9} - $10^{-11} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ dir. Şarj-deşarj sırasında gerçekleşen çok küçük hacim değişimi, yüksek elektrot potansiyeli, büyük difüzyon katsayısı ve düz bir şarj-deşarj platosu, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bileşiğini yüksek performanslı lityum temelli doldurulabilir piller için cazip bir anot aktif madde yapmaktadır.

Ancak $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bileşiğinin elektronik ve iyonik yalıtkan bir madde olması, akım yoğunluğu kapasitesini sınırlamaktadır (A.Singhal ve Ark.,2004; S.Huang ve Ark.,2006) İletkenliği artırmak için i) nano boyutlu tanecik sentezi (A. Guerfi ve Ark.,2003; K.Nakahara ve Ark.,2003), ii) lityum, titanyum veya oksijen yerine bazı metal iyonlarının katkılanması (P. Kubiak ve Ark.,2003; C.H. Chen ve Ark.,2001; A.D. Roberts ve Ark.,1999; K. Mukai ve Ark.,2005; S. Huang ve Ark.,2007) ve iii) elektronik iletkenliği yüksek olan ikinci bir fazın ilavesi (S. Huang ve Ark.,2005; J.Gao ve Ark.,2007) gibi yöntemler kullanılmaktadır. Ayrıca $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bileşiğinin sentezinde 800°C gibi yüksek sıcaklığın kullanılması, lityumun buharlaşarak azalmasına ve bunun sonucu elde edilen üründe bir kısım TiO_2 nin safsızlık olarak bulunmasına neden olmaktadır.

Bu çalışmada, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bileşiğini saf olarak elde etmek için gerekli olan lityum miktarını bulmak amacıyla $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($x=0.0, 0.05, 0.15, 0.25$) bileşikler katı hal yöntemiyle sentezlenerek karakterize edilecek ve anot aktif madde olarak şarj-deşarj döngü performansı incelenecektir.

3.MATERYAL VE METOT**3.1.Kullanılan Kimyasal Maddeler**

Amonyumdihidrojen fosfat(Merck)
Amonyumvanadat(Merck)
Asetilen siyahı(Alfa Easer)
Bakır(II)nitrat trihidrat(Merck)
Dietil karbonat(Merck)
Etilen karbonat(Merck)
Gliserin(Akim)
Hidroklorik asit (Merck)
Kalsiyum Klorür(Merck)
Kobalt (II) nitrat(Surechem)
Lityum nitrat (Riedel de Haen)
Lityum karbonat (Merck)
LiPF₆(Acros)
Lityum perklorat(Aldrich)
Mangan (II) nitrat (Merck)
1-metil-2-pirolidin(Merck)
Nitrik asit(Merck)
Nikel(II)nitrat hekzahidrat (Merck)
Selenyum(Merck)
Silisyum dioksit(Merck)
Sitrik Asit (Merck)
Titanyum(IV)oksit (Acros)
Titan(IV)klorür (Merck)
Saf su
Sodyum karbonat(Surechem)

3.2.Kullanılan Cihazlar

Bruker Marka D8 Advance Model XRD ve LEO Marka SEM: Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Geliştirme Merkezi, KAYSERİ
Perkin Elmer Marka 3110 Model AAS: Erciyes Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Enstrümental Analiz Araştırma Laboratuvarı, KAYSERİ
Jenway Marka PFP 7 Model Alev Fotometresi: Erciyes Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Öğrenci Laboratuvarı, KAYSERİ
Dört Nokta DC İletkenlik Cihazı (yerli yapım) ve Gaz (argon) Çemberi (yerli yapım): Erciyes Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Anorganik Kimya I Araştırma Laboratuvarı, KAYSERİ

3.3 Bileşiklerin Sentezi**3.3.1 LiNiVO₄ Bileşiği ve Türev Bileşiklerinin Sentezlenmesi**

Bu çalışmada LiNiVO₄ bileşiği, gliserin destekli jel yakma metodu olarak bilinen yavaş yakma metodu ile sentezlendi (S.Vivekanandhan ve ark., 2003). Stokiyometrik oranda

alınan lityum nitrat, nikel(II) nitrat hekza hidrat ve amonyum vanadat yeterli miktarda saf suda çözünerek karıştırıldı. Berrak olan karışıma toplam metal /gliserin mol oranı 1:1 olacak şekilde gliserin ve toplam metal/sitrik asit mol oranı 1:1 olacak şekilde de sitrik asit eklendi. Elde edilen koyu mavi renkli karışım jel oluşana kadar bir manyetik karıştırıcı ısıtıcıda 70°C da ısıtılarak çözücü uzaklaştırıldı. Jelleşen koyu mavi renkli madde 175°C de 12 saat etüvde bekletildi. Elde edilen gözenekli katı öğütülerek 600 °C 24 saat ısıtıldı. Ürünün alınan XRD toz deseninden saf olduğu tespit edildi. Türev bileşikler $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{VO}_4$ (M=Mn, Co, Cu) ve $\text{LiNiM}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4$ (M=P, Si, Se, Ti) aynı yöntemle sentezlendi. $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{VO}_4$ (M=Co, Mn, Cu) bileşiklerinin sentezinde M yerine stokiyometrik miktarda karşılık gelen metal (II) nitrat tuzları kullanıldı. $\text{LiNiM}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4$ bileşiklerinin sentezinde ise M yerine stokiyometrik miktarda olmak üzere, P için amonyumdihidrojen fosfat, Si için silisyum dioksit, Se için metalik selenyum ve Ti için TiCl_4 kullanıldı.

3.3.2 $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Bileşiklerinin Sentezi

$\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (x=0, 0.05, 0.15, 0.25) bileşikleri katı hal yöntemi ile sentezlendi (A.Singhai ve Ark.,2004). Bunun için stokiyometrik oranda alınan Li_2CO_3 ve TiO_2 karıştırılıp agat havanda öğütüldü. Elde edilen karışım 800°C de 12 saat kül fırınında ısıtılıp öğütüldükten sonra tekrar 800°C de 12 saat kül fırınında ısıtıldı.

3.4 Sentezlenen Bileşiklerin Karakterizasyonu

3.4.1. AAS ve Alev Fotometresi ile Elementel Analiz

Sentezlenen ürünlerin elementel analizi Perkin Elmer marka Analyst 800 model atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) ve Jenway marka PFP7 model alev fotometresi (FP) ile yapıldı. Bunun için yaklaşık 40 mg kadar örnek kral suyunda ısıtılarak çözüldü. Çözelti saf su ile 100 ml ye tamamlandıktan sonra alkali metaller alev fotometresi, diğerleri ise AAS ile tayin edildi. Elementel analiz her element için 3 kez tekrarlandı.

3.4.2 X-Işını Toz Kırınım Deseni Ölçümü

Ürünlerin saflığını kontrol etmek ve birim hücre parametrelerini bulmak için Bruker marka D8 Advance model XRD toz difraktometresi ile x-ışınları toz difraksiyonu (XRD) deseni alındı. Ölçümlerde bakır x-ışınları tüpü, NaI tipi sintilasyon sayıcısı dedektörü ve grafit monokromatör kullanıldı. XRD toz desenleri 0,002°'lik adım açısı kullanarak $2\theta=10-90^\circ$ açı aralığında alındı. Bütün bileşiklerin XRD toz deseni DiffracPlus ve Win-Metric programları ile kübik spinel yapı esas alınarak indislendi.

3.4.3.SEM Ölçümü

Sentezlenen bileşiklerin tanecik boyutu, tanecik boyutu dağılımı ve yüzey morfolojisi LEO marka 440 model taramalı elektron mikroskobu kullanarak incelendi. SEM ölçümleri, numuneler karbon bant üzerine serilip yüksek vakum altında Au-Pd ile kaplandıktan sonra 20 kV'da yapıldı. Her bir bileşiğin üç farklı noktasından 5000, 10000 ve 20000 kat büyütülmüş fotoğraflar alındı. Elde edilen SEM ölçümlerinden Image-Pro Plus 5.0 programı kullanılarak bileşiklerin ortalama tanecik boyutu bulundu.

Sentezlenen maddelerin iletkenlikleri dört nokta iletkenlik ölçüm cihazı ile ölçüldü. Ölçüm için 5 ton basınç altında 13mm çapında disk şekline getirilmiş madde kullanıldı

3.4.4 İletkenlik Ölçümü

Sentezlenen maddelerin iletkenlikleri dört nokta iletkenlik ölçüm cihazı ile ölçüldü. Ölçüm için 5 ton basınç altında 13mm çapında disk şekline getirilmiş madde kullanıldı.

3.5 Elektrokimyasal Çalışmalar

3.5.1. Elektrolitin Hazırlanması

Elektrolit çözeltisi olarak LiClO_4 veya LiPF_6 'ın etilen karbonat (EC) ve dietil karbonatın (DEC) hacimce 1:1 karışımındaki 1 M çözeltisi kullanıldı. Elektrolit çözeltisi hazırlarken bütün işlemler, Şekil 3.1 de görülen gaz (argon) kabini (glove box) içinde yapıldı.

3.5.1.1 Etilen karbonatın (EC) Saflaştırılması

Etilen karbonat bir gece fosfor penta oksit (P_2O_5) üzerinde kurutulduktan sonra dinamik vakum altında fraksiyonlu destilasyona tabi tutulup hava ile temas ettirilmeden argon kabinine alındı. Destilat, eser düzeyde bulunan su miktarını minimuma indirmek için daha önceden kurutulan Linda 5A tip moleküler elek üzerinde bir gece bekletildi (W.L.F. Armarego ve Ark.,2002).

3.5.1.2 Dietil karbonatın (DEC) Saflaştırılması

Dietil karbonatın 100 mL'si sırası ile 20 mL %10'luk Na_2CO_3 , 20 mL doymuş CaCl_2 ve son olarak 30 mL su ile yıkandı. Bir miktar susuz katı CaCl_2 ile çalkaladıktan sonra 1 saat bekletip süzülerek ayrıldı. Son olarak fraksiyonlu destilasyona tabi tutularak hava ile temas ettirilmeden argon kabinine alındı. Su içeriğinin minimuma inmesi için daha önce kurutulan Linda 5A tip moleküler elek üzerinde bekletildi (W.L.F. Armarego ve Ark.,2002).

3.5.2. Anot ve Katodun Hazırlanması

3.5.2.1 Anot'un Hazırlanması

Anot olarak lityum çubuktan (Merck) kesilerek hazırlanmış olan lityum disk kullanıldı. Anot hazırlama işlemi argon kabininde gerçekleştirildi.

3.5.2.2 Katot'un Hazırlanması

Ağırlıkça % 85 elektroaktif madde (lityum titanat veya lityum vanadat bileşiği), % 10 asetilen siyahı ve % 5 polivinilidenflorür (PVDF) den oluşan karışım agat havanda öğütüldükten sonra üzerine n-metil pirrolidon (NMP) eklenerek çamur haline getirildi. Elde edilen çamur 13 mm çapında alüminyum sarılı paslanmaz çelik ızgara üzerine sıvanarak çözücüyü (NMP) uzaklaştırmak için vakumlu etüvde bir gece 120°C de bekletildi ve 2 ton basınç altında preslendi. Hazırlanan disk, içinde bulunabilecek nem ve havayı uzaklaştırmak amacıyla Şekil 3.2'de görülen Schlenk hattı kullanılarak gliserin banyosunda dinamik vakum altında 120°C da 2 saat bekletildikten sonra hava ile temas ettirmeden argon kabinine alındı. Burada grafit elektronik iletken, PVDF bağlayıcı ve NMP ise çözücü olarak kullanıldı..

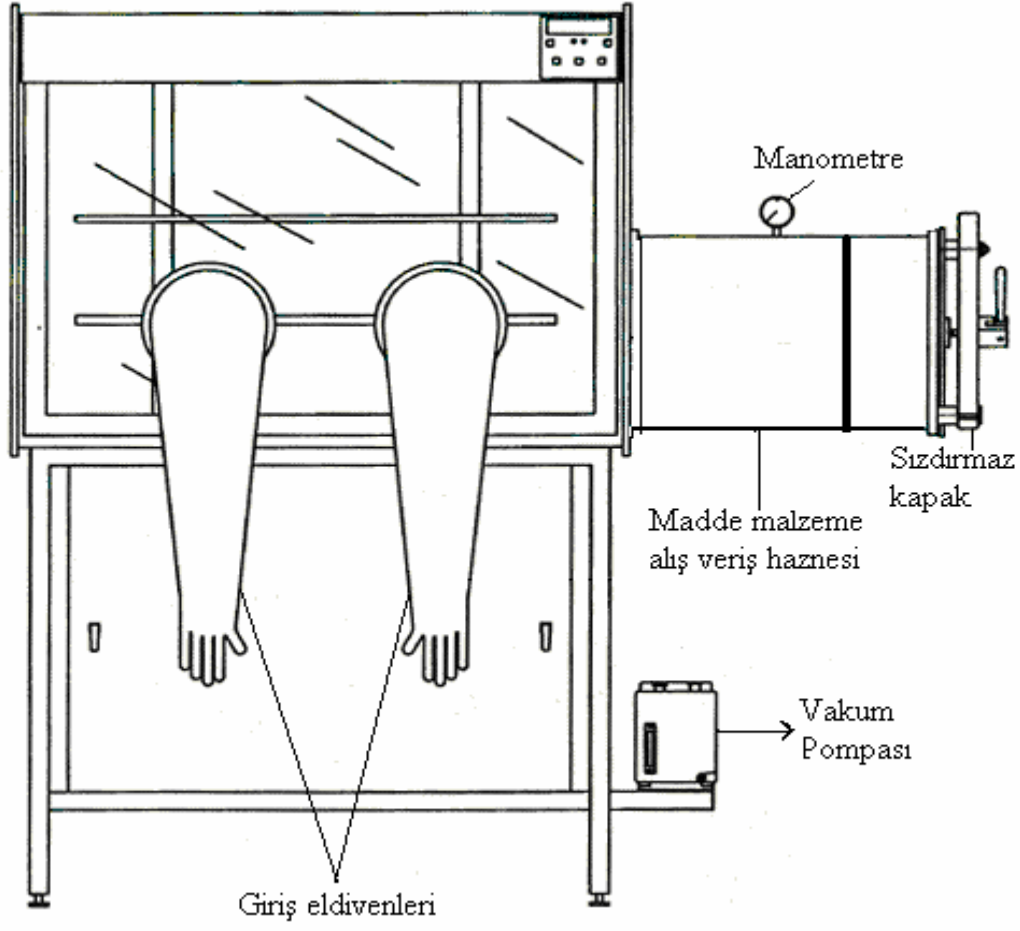
3.5.2.3 Asetilen Siyahının (Karbon Siyahı) Saflaştırılması

Asetilen siyahında bulunan yağı uzaklaştırmak için üzerine ağırlıkça 1:1 oranında derişik HCl ilave edilerek 24 saat karıştırıldı. Karışım süzöldükten sonra kalan HCl'i uzaklaştırmak için bir kaç kez saf su ile yıkandı. Oda sıcaklığında havada kurutulduktan sonra bir gün süre ile benzen ve aseton ile karıştırıldı. Tekrar oda sıcaklığında kurutulan madde, adsorbe olan gazların uzaklaştırılması için vakumlu fırında 600°C'da 24 saat ısıtıldı (W.L.F. Armarego ve Ark.2002).

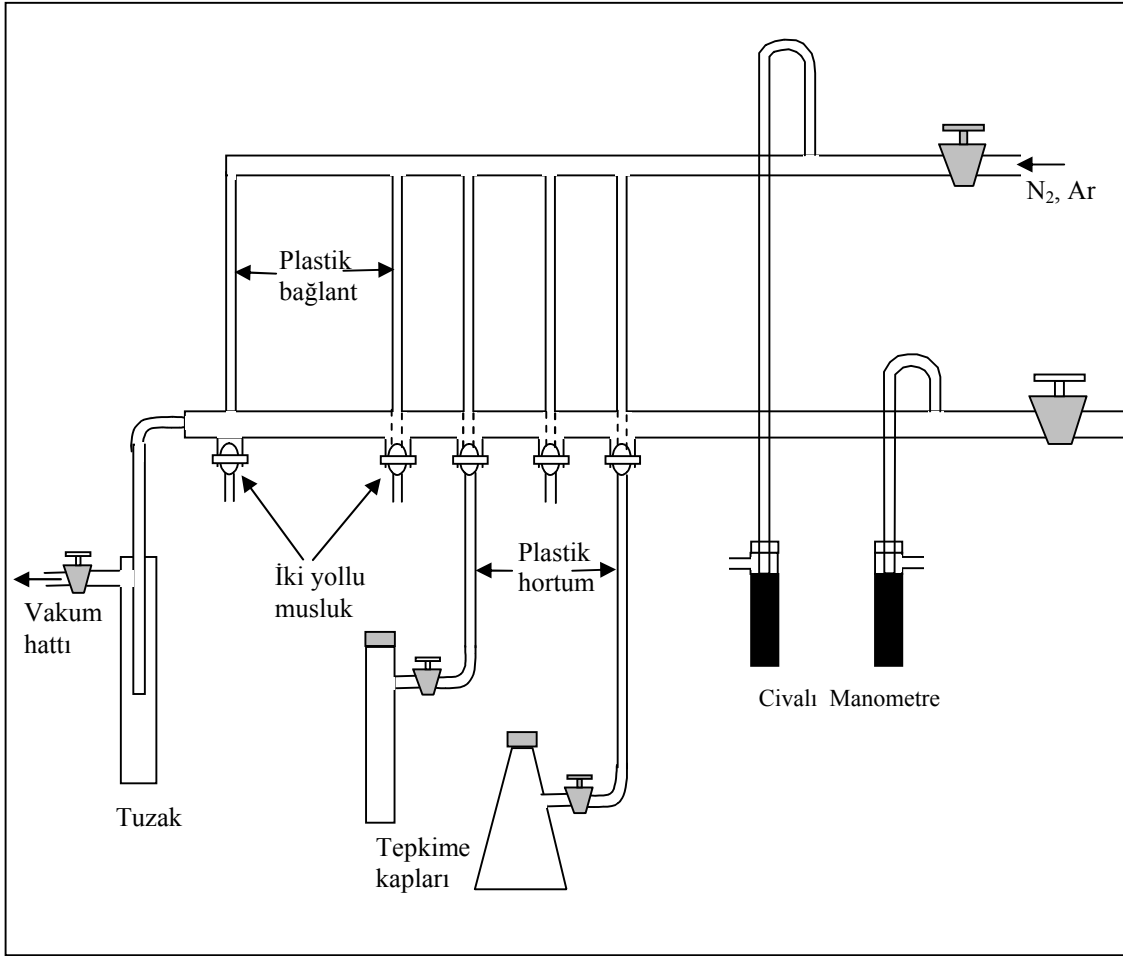
3.5.3. Kronopotansiyometrik (Galvanostatik)Ölçümler

Pilin kurulumu ve ölçüm işlemleri argon kabininde gerçekleştirildi.Kronopotansiyometrik ölçümler için Şekil 3.3'de görölen ve içinde akım taşıyıcı olarak 13 mm çapında paslanmaz çelikten yapılmış vidalı çubuk bulunan teflon gövdeli iki elektrotlu pil düzeneğı kullanıldı. Anot ve katot arasına birbiriyle doğrudan temasını engellemek için elektrolit emdirilmiş 13 mm çapında gözenek çapı 125 mm olan Glasfaser Rnfilter No:6 marka cam süzgeç kağıdı yerleştirildi. Anot, katot ve elektrolitin yerleştirilmesinden sonra pilin dengeye ulaşması için 24 saat bekletildi. Dengeye gelmiş olan pil, Wenking Marka MLab 100 model çok kanallı galvanostat/potansiyostat cihazı ile Li^+/Li elektroda karşı 0.25-2.0V potansiyel aralığında, 0.1 C ve 1C akım yoğunluğunda (1C=175 mA/g) doldurulup-boşaltıldı. Pilin kapasitesinin dolma-boşalma çevrim sayısı ile değişimini bulmak için bu işlem 30 kez tekrarlandı. Edilen verilerden kapasite/voltaj grafiğı ve şarj/deşarj döngü sayısına karşı kapasite grafikleri çizildi. Bu grafiklerden yararlanarak elektrokimyasal tepkime mekanizması, faz değişimi, kapasite kaybı ve bu kaybın türü (tersinir veya tersinmez) incelendi.

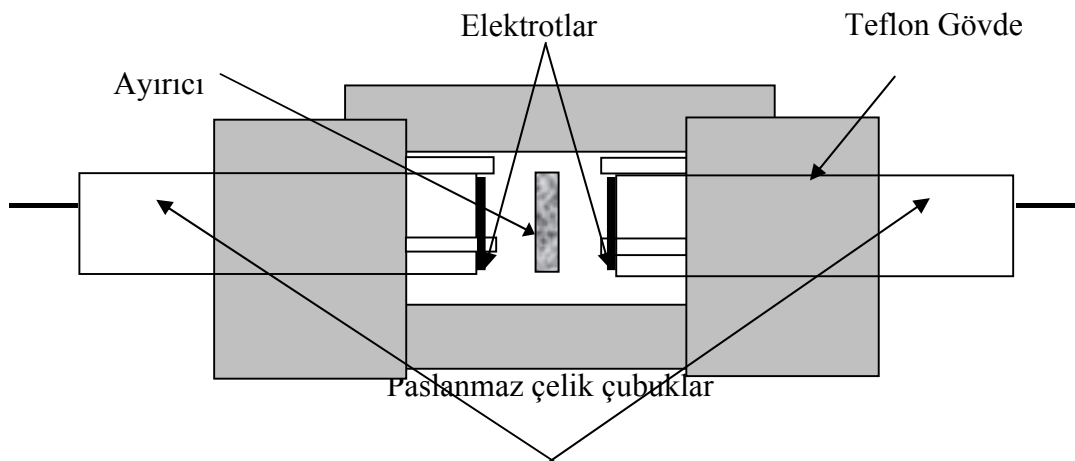
Hazırlanan elektrolitin elektrokimyasal kararlılık penceresini bulmak için elektroliti kullanarak hazırlanmış olan bir pil 0,1 mA/cm² akım yoğunluğunda doldurulup boşaltıldı. Pilde anot olarak metalik lityum, katot olarak elektroaktif madde dışında diğeri bileşenleri içeren karışımdan (alüminyum folye ile kaplı 13 mm çapında çelik tel örgü) hazırlanmış olan bir disk ve ayırıcı olarak da elektrolit emdirilmiş cam süzgeç kağıdı kullanıldı. Elde edilen elektrokimyasal pencere Şekil 3.4'de görölmektedir. Şekil 3.4'den elektrolitin elektrokimyasal kararlılık pencere aralığı 0.25-5,5V olarak bulundu. Bu değeri yukarıda hazırlanan elektrolitin bu çalışmada kullanılabileceğini göstermektedir.



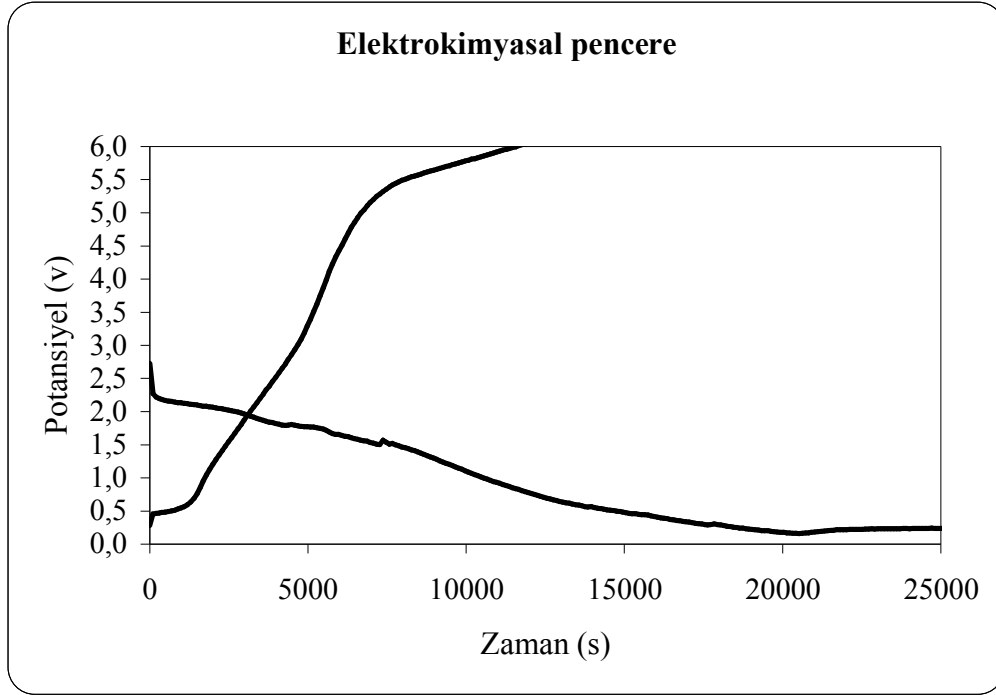
Şekil 3.1. Gaz Kabini (Glove Box)



Şekil 3.2. Schlenk Hattı



Şekil 3.3. Kullanılan Pil Düzeneği



Şekil 3.4. Li|1M LiPF₆ (EC:DEC)|(Asetilen siyahı+PVDF+alüminyum kaplı paslanmaz çelik örgü) Pilinin Şarj/Deşarj Eğrisi

4.BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 LiNiVO₄ Bileşikleri

Bu çalışmada sentezlenen LiNiVO₄, LiNi_{1-x}M_xVO₄ (M=Mn, Co, Cu) ve LiNiM_xV_{1-x}O₄ (M=P, Si, Se, Ti) bileşiklerinin XRD toz desenleri ve XRD verileri Ek-A, SEM görüntüleri Ek-B, koordinasyon sayısı, iyon yarıçapı ve metal oksitlerin birim atom başına düşen oluşum entalpi değerleri Tablo 4.1, birim hücre parametreleri Tablo 4.2, DC iletkenlik ölçüm değerleri Tablo 4.3’de verilmiştir.

Ürünlerin XRD toz deseni ve XRD toz verilerine göre safsızlık içermedikleri ve uzay grubu Fd $\bar{3}$ m olan kübik ters spinel yapıya sahip oldukları bulunmuştur. LiNiVO₄ anaç bileşiğinin birim hücre parametresi literatür değeri ile uyumludur (S.Chitra ve Ark.,2000). LiNi_{1-x}M_xVO₄ ve LiNiM_xV_{1-x}O₄ türev bileşiklerin birim hücre parametresinin anaç (katkılanmamış) bileşiğin birim hücre parametresinden daha küçük olduğu görülmektedir. Bu durum, selenyum ve bakır katkılanmış bileşikler dışındaki bileşikler için, iyon yarıçapı ve M-O (M: metal veya ametal) bağ enerjisi* değerleri ile açıklanabilir. Anaç bileşikteki atomlarla, iyon yarıçapı daha küçük ve M-O bağ enerjisi daha büyük olan atomlar yer değiştirdiğinde genelde birim hücre boyutunun küçüldüğü bilinmektedir (D. Song ve Ark.(1999), Yung-Sung Lee ve Ark.(2001); P⁺⁵ ve Si⁺⁴ iyonlarının iyon yarıçapı V⁺⁵ iyonunun yarıçapından daha küçüktür, ayrıca Si-O bağ enerjisi V-O bağ enerjisinden daha büyüktür. Her iki faktör birim hücre boyutunun küçülmesi yönünde etki etmektedir. Bu yüzden P ve Si katkılama, birim hücre boyutunu küçültmektedir. Ti⁺⁴ iyonunun yarıçapı V⁺⁵ iyonundan, Ti-O bağ enerjisi ise V-O bağ enerjisinden daha büyüktür. Burada iyon yarıçapı birim hücre boyutunun büyümesi, bağ enerjisi ise birim hücre boyutunun küçülmesi yönünde etki etmektedir. Ancak bağ enerjisi nedeniyle olan küçülme, iyon yarıçapından kaynaklanan büyümeye oranla daha fazla olduğundan Ti katkılama ile birim hücre boyutu küçülmektedir. Mn⁺² ve Ni⁺² iyonlarının iyon yarıçaplarının birbirine çok yakın, Mn-O bağ enerjisinin Ni-O bağ enerjisinden daha büyük olduğu Tablo 4.1 de görülmektedir. Mn-O bağ enerjisinin Ni-O bağ enerjisinden daha büyük olması, Mn katkılanmış bileşiğin birim hücre boyutunun anaç bileşiğin birim hücre boyutundan daha küçük olmasına neden olmaktadır. Co⁺² iyonunun yarıçapı Ni⁺² iyonundan daha küçük, Co-O bağ enerjisi ise Ni-O bağ enerjisine yakındır. Co⁺² iyonunun yarıçapının Ni⁺² iyonundan daha küçük olması kobalt katkılanmış bileşiğin birim hücre boyutunun daha küçük olmasına neden olmaktadır.

Tablo 4.3 de görüldüğü gibi LiNiVO₄, LiNi_{1-x}M_xVO₄ ve LiNiM_xV_{1-x}O₄ bileşiklerinin iletkenlik değerlerinin birbirine yakın olması, bu çalışmada yapılan katkılamanın iletkenliği önemli derecede değiştirmedigini göstermektedir.

Tablo 4.1 Bazı İyonların Koordinasyon Sayısı, İyon Yarıçapı ve Birim Atom Başına Oluşum Entalpisi Değerleri (Outokumpu HSC Chemistry, 1999)

İyon	Koordinasyon Sayısı	İyon Yarıçapı /Å ^o	Oksit	Birim Atom Başına Oluşum Entalpisi -ΔH/kJ
Li ⁺	4	0.59	1/2Li ₂ O	299,3
Li ⁺	6	0.76	1/2Li ₂ O	
V ⁺⁵	5	0.46	1/2V ₂ O ₅	775,3
V ⁺⁵	6	0.54		
P ⁺⁵	4	0.17	1/2P ₂ O ₅	746,1
Si ⁺⁴	4	0.26	SiO ₂	910,8
Ti ⁺⁴	6	0.61	TiO ₂	944,7
Se ⁺⁴	6	0.50		
Se ⁺⁶	6	0.42		
Se ⁺⁶	4	0.50		
Se ⁺⁵			1/2Se ₂ O ₅	206,7
Ni ⁺²	6	0.69	NiO	239,1
Mn ⁺²	6	0.67	MnO	385,2
Co ⁺²	6	0.65	CoO	237,9
Cu ⁺²	6	0.73	CuO	156,1

*:M-O bağ enerjisi metal/ametal oksidin atom başına düşen oluşum entalpisi ile orantılıdır

Tablo 4.2 LiNiVO_4 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{VO}_4$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Co}, \text{Cu}$), $\text{LiNiM}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{P}, \text{Si}, \text{Se}, \text{Ti}$) ve $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Bileşiklerin Birim Hücre Parametreleri

Bileşim	Birim Hücre Parametresi a (Å)
LiNiVO_4	8.2225
$\text{LiNi}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{VO}_4$	8.2218
$\text{LiNi}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{VO}_4$	8.2214
$\text{LiNi}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{VO}_4$	8.2152
$\text{Li Ni P}_{0,05}\text{V}_{0,95}\text{O}_4$	8.2217
$\text{LiNi Si}_{0,1}\text{V}_{0,9}\text{O}_4$	8.2176
$\text{LiNiTi}_{0,1}\text{V}_{0,9}\text{O}_4$	8.2174
$\text{LiNiSe}_{0,1}\text{V}_{0,9}\text{O}_4$	8.2156
$\text{Li}_{4,0}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	8.3573
$\text{Li}_{4,05}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	8.3545
$\text{Li}_{4,15}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	8.3574
$\text{Li}_{4,25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	8.3513

Tablo 4.3 LiNiVO_4 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{VO}_4$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Co}, \text{Cu}$), $\text{LiNiM}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{P}, \text{Si}, \text{Se}, \text{Ti}$) ve $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Bileşiklerin DC İletkenlik Değerleri

Bileşiğin Formülü	İletkenlik (S.cm^{-1})
LiNiVO_4	$6,01 \cdot 10^{-6}$
$\text{LiNi}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{VO}_4$	$4.71 \cdot 10^{-5}$
$\text{LiNi}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{VO}_4$	$4.89 \cdot 10^{-5}$
$\text{LiNi}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{VO}_4$	$4.58 \cdot 10^{-5}$
$\text{Li Ni P}_{0,05} \text{V}_{0,95} \text{O}_4$	$4,16 \cdot 10^{-6}$
$\text{LiNi Si}_{0,1} \text{V}_{0,9} \text{O}_4$	$1,92 \cdot 10^{-5}$
$\text{LiNiTi}_{0,1}\text{V}_{0,9}\text{O}_4$	$1,70 \cdot 10^{-5}$
$\text{LiNiSe}_{0,1}\text{V}_{0,9}\text{O}_4$	$2,30 \cdot 10^{-6}$
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$2.70 \cdot 10^{-6}$
$\text{Li}_{4,05}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$3.21 \cdot 10^{-6}$
$\text{Li}_{4,15}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$3.31 \cdot 10^{-6}$
$\text{Li}_{4,25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$3.31 \cdot 10^{-6}$

EK B de verilen SEM görüntülerine göre Mn, Se ve Si katkılanmış bileşiklerin tanecik boyutunun anaç bileşikten daha küçük, P katkılanmış bileşiğin taneciklerinin daha belirgin ve tanecik boyutu dağılımının daha homojen olduğu görülmektedir. Ayrıca Mn, Se ve Si katkılanmış bileşiklerin tanecik boyutu dağılımının anaç bileşikte olduğu gibi heterojendir. Cu, Co ve Ti katkılanmış bileşiklerin tanecik boyutu ve tanecik boyutu dağılımı anaç bileşiğe benzemektedir.

Li|1M LiPF₆(EC-DEC)|LiNiVO₄, LiNi_{1-x}M_xVO₄ ve LiNiM_xV_{1-x}O₄ pillerinin 0.1C akım yoğunluğu ve 0,25-4,4 V potansiyel aralığında dolma-boşalma eğrileri Şekil 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5, 4.6, 4.7 ve 4.8 de, kapasite kaybı ile döngü sayısı arasındaki ilişki Şekil 4.9’da verilmiştir. Eğrilerden Mn, P, Si, Se ve Ti katkılanmış bileşiklerin 3 döngü sonucu kapasite kaybının anaç bileşikten daha az olduğu görülmektedir. Bu atomların katkılanmış bileşiklerin birim hücre parametresinin anaç bileşikten daha küçük olduğu yukarıda bulunmuştu. Buradan kapasite kaybındaki azalmanın, birim hücre parametresindeki küçülmeye yakından ilişkili olduğu anlaşılmaktadır. Söz konusu atomların katkılanması ile birim hücre parametresi küçülmekte, daha kararlı yapı oluşmakta ve kapasite kaybı azalmaktadır. Yine eğrilerden bakır ve kobalt katkılanmış bileşiklerin kapasite kaybının katkılanmamış bileşikler neredeyse aynı olduğu görülmektedir. Bu durum bakır ve kobalt katkılanmanın birim hücre parametresini çok az değiştirmesi gerçeği ile uyum içindedir. Mn, Se, Si ve P katkılanmış bileşiklerde kapasite kaybı, tanecik boyutunun küçülmesi ve tanecik boyutu dağılımının daha homojen olması ile ilişkilidir. Genellikle daha iyi elektrot performansına ulaşabilmek ve kapasite kaybını minimuma indirebilmek için katot ve anot aktif maddelerin homojen tek faza, küçük tanecik boyutuna, dar tanecik boyutu dağılımına, gözenekli bir yapıya ve büyük yüzey alanına sahip olması istenmektedir (H. Chen ve Ark.(2002), J.B. Bates ve Ark.(2000), K.M. Abraham ve Ark.(2004).

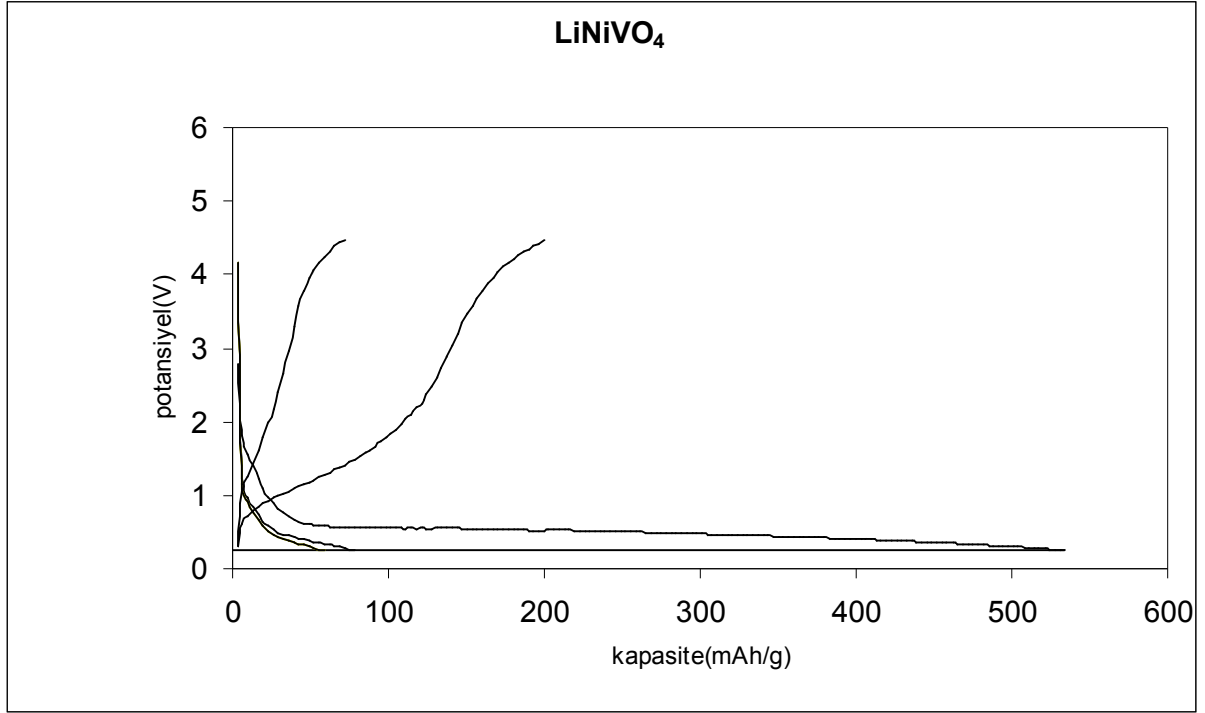
4.2 Li₄Ti₅O₁₂ Bileşiği

Bu çalışmada sentezlenen Li_{4+x}Ti₅O₁₂ (x=0.0, 0.05, 0.15, 0.25) bileşiğinin XRD toz desenleri ve XRD verileri EK-A, SEM görüntüleri EK-B, birim hücre parametreleri Tablo 4.2 ve DC iletkenlik ölçüm değerleri Tablo 4.3’de verilmiştir.

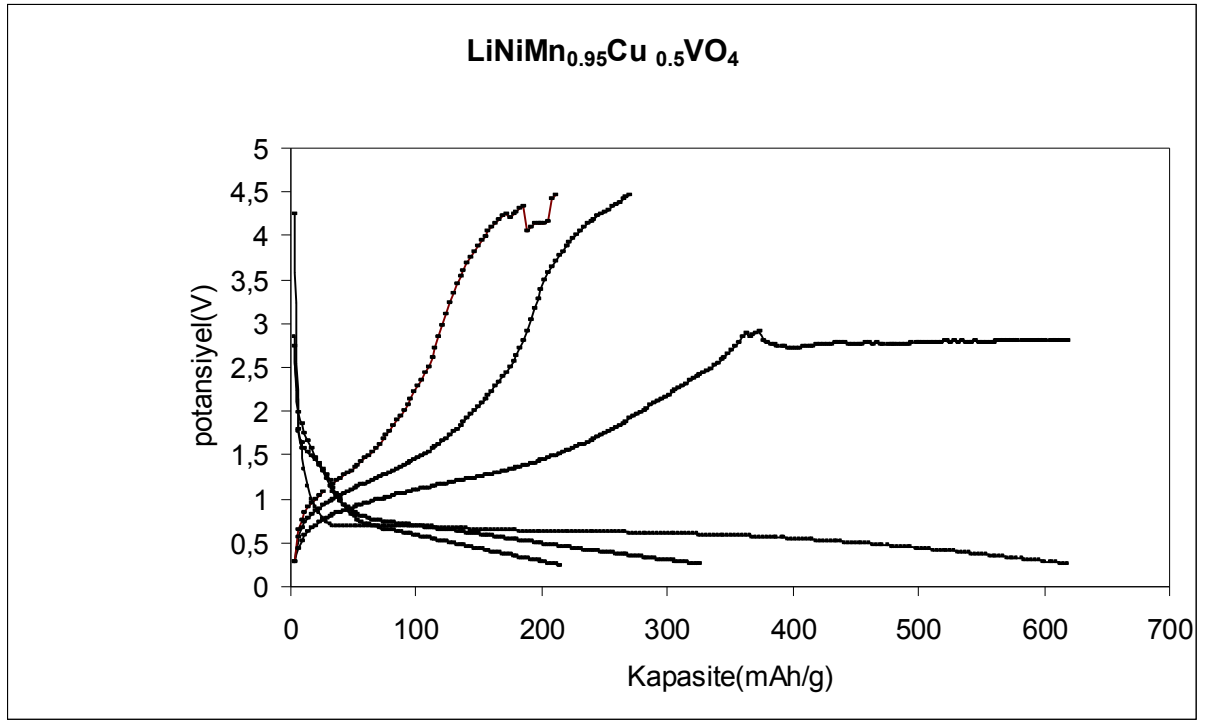
XRD toz deseni ve XRD toz verilerine göre x=0.0, 0.05 ve 0,15 değerlerinde ürünün safsızlık içerdiği x=0.25 değerinde ise safsızlık içermediği bulunmuştur. Sentezlenen Li₄Ti₅O₁₂ bileşiği uzay grubu Fd $\bar{3}$ m olan kübik spinel yapıya sahip ve birim hücre parametresi literatür değeri ile uyumludur(A. Singhai ve Ark.(2004), H.Ge ve Ark.(2008);Bu durum Li₄Ti₅O₁₂ bileşiğini saf olarak sentezlemek için x değerinin 0.25 olarak alınması gerektiğini göstermektedir.

Tablo 4.3 de görüldüğü gibi Li_{4+x}Ti₅O₁₂ (x=0.0, 0.05, 0.15, 0.25) bileşiklerinin iletkenlik değerlerinin birbirine yakın olması, lityum miktarının iletkenliği önemli derecede değiştirmediklerini göstermektedir.EK B de verilen SEM görüntülerine göre Li_{4+x}Ti₅O₁₂ (x=0.0, 0.05, 0.15, 0.25) bileşiklerinin tanecik boyutu, tanecik boyutu dağılımı ve yüzey morfolojisinin aynı olduğu görülmektedir.Li|1M LiClO₄(EC-DEC)|Li_{4+x}Ti₅O₁₂ (x=0.0, 0.05, 0.15, 0.25) pillerinin 1C akım yoğunluğu ve 1,2-2,8 V potansiyel aralığında dolma-boşalma eğrileri Şekil 4.10, 4.11, 4.12, 4.13 de,

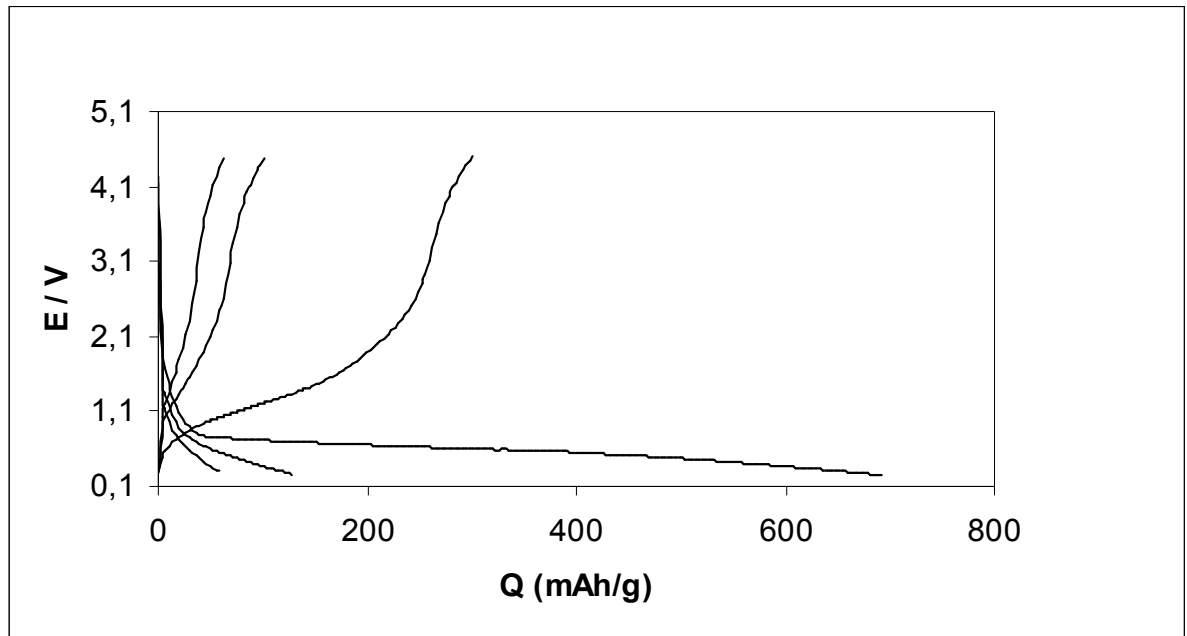
kapasite kaybı ile döngü sayısı arasındaki ilişki Şekil 4.14’da ve Tablo 4.4de verilmiştir. Eğrilerden x değeri arttıkça hem kapasitenin arttığı hem de kapasite kaybının azaldığı bulunmuştur. Bu durum saf $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bileşiğinin $x=0.25$ değerinde oluşması gerçeği ile uyumludur.



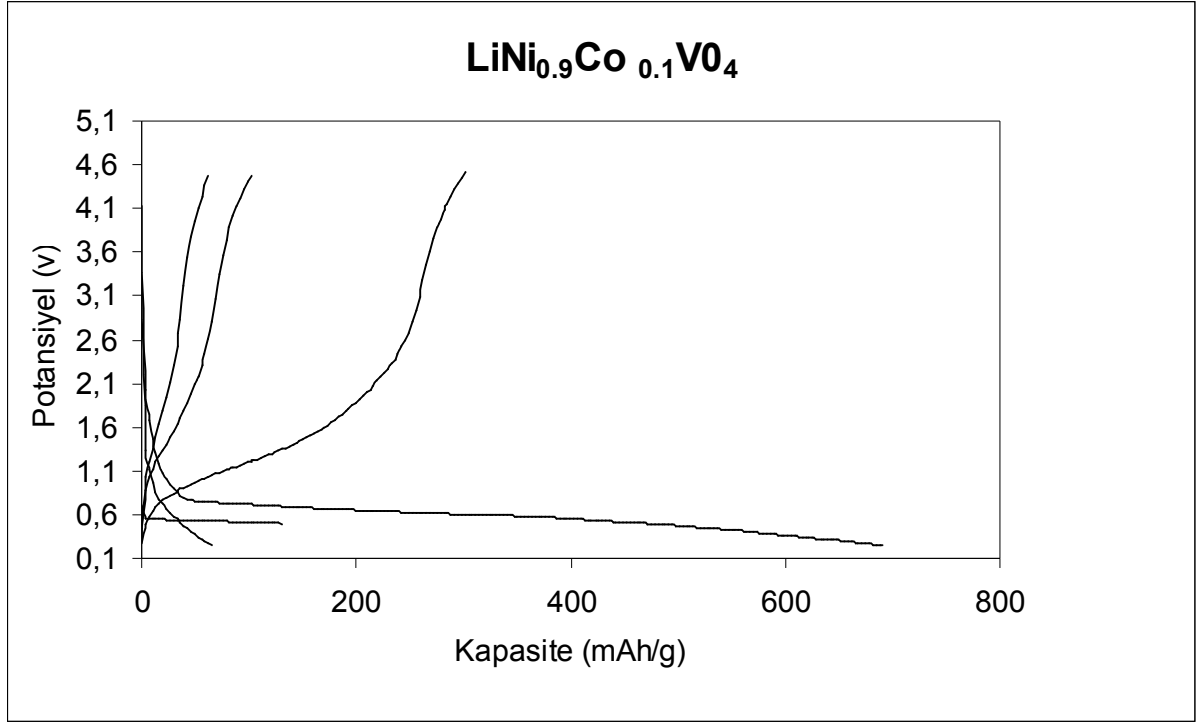
Şekil 4.1 LiNiVO₄ Bileşiğinin Sabit Akımda (0.1C) Dolma-Boşalma Eğrisi



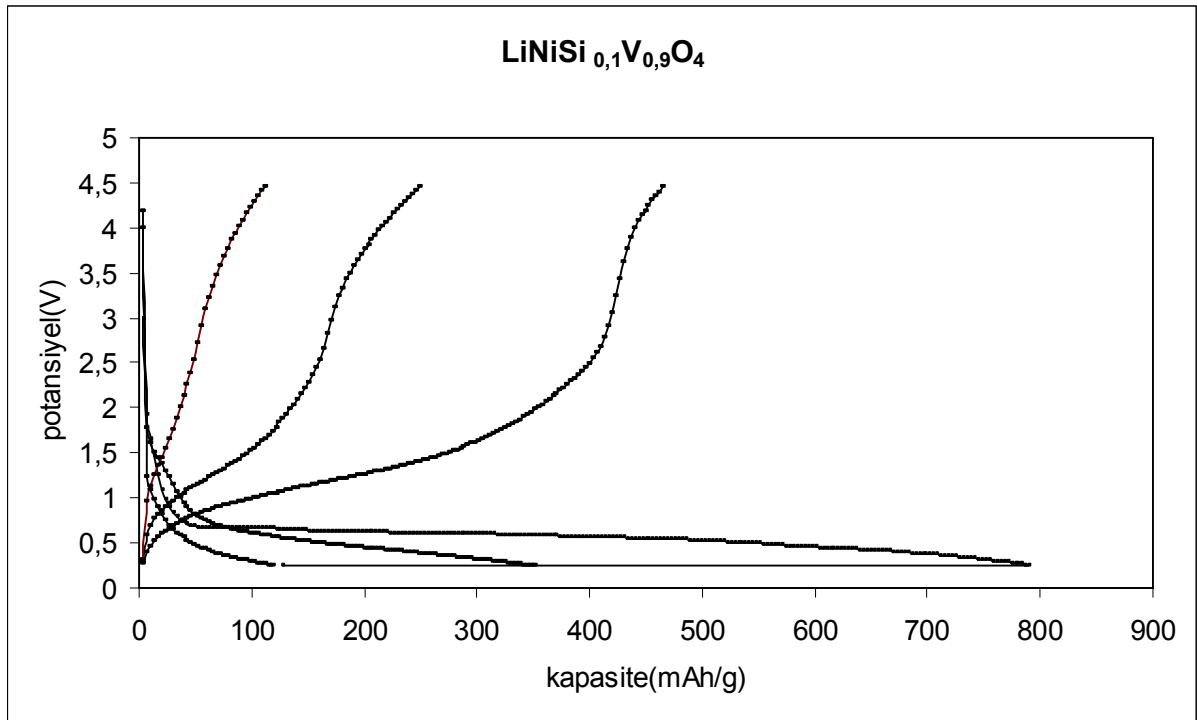
Şekil 4.2 $\text{LiNi}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{VO}_4$ Bileşiğinin Sabit Akımda (0.1C) Dolma-Boşalma Eğrisi



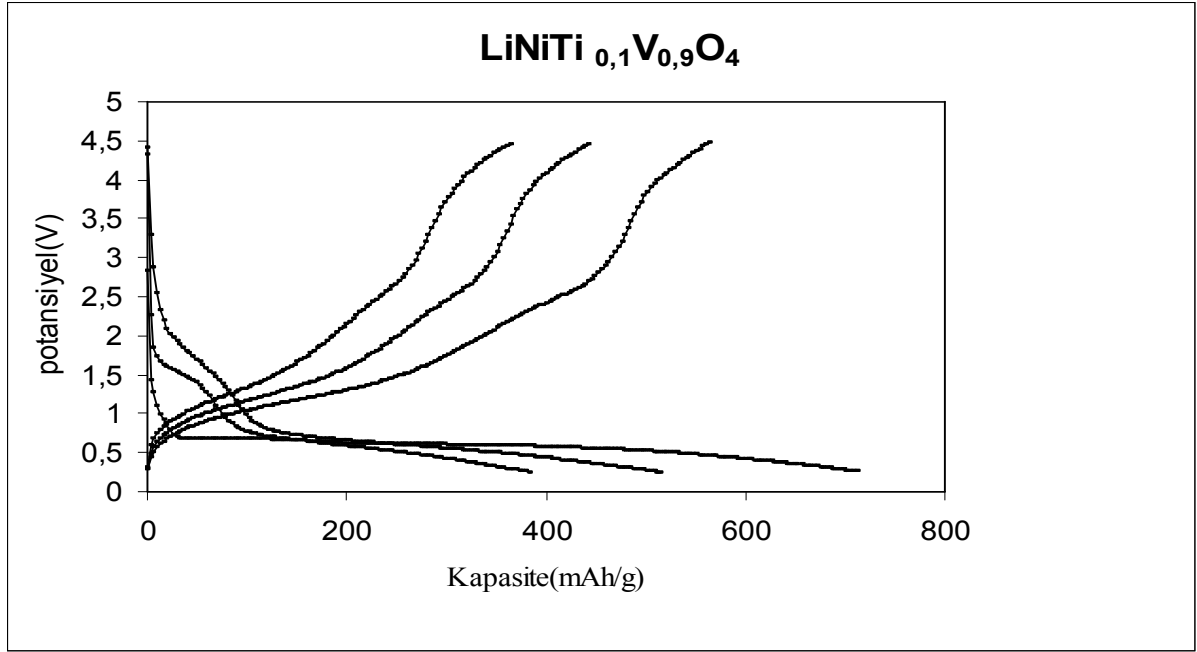
Şekil 4.3 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Cu}_{0.05}\text{VO}_4$ Bileşiğinin Sabit Akımda (0.1C) Dolma-Boşalma Eğrisi



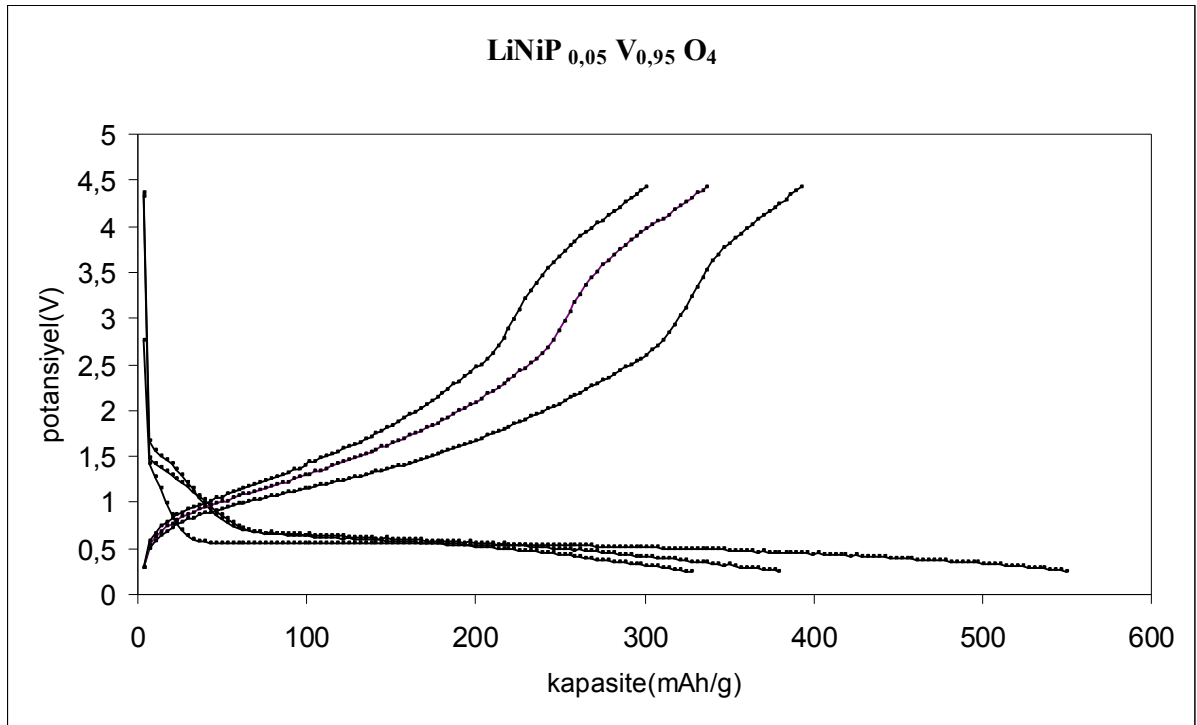
Şekil 4.4 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{VO}_4$ Bileşiğinin Sabit Akımda (0.1C) Dolma-Boşalma Eğrisi



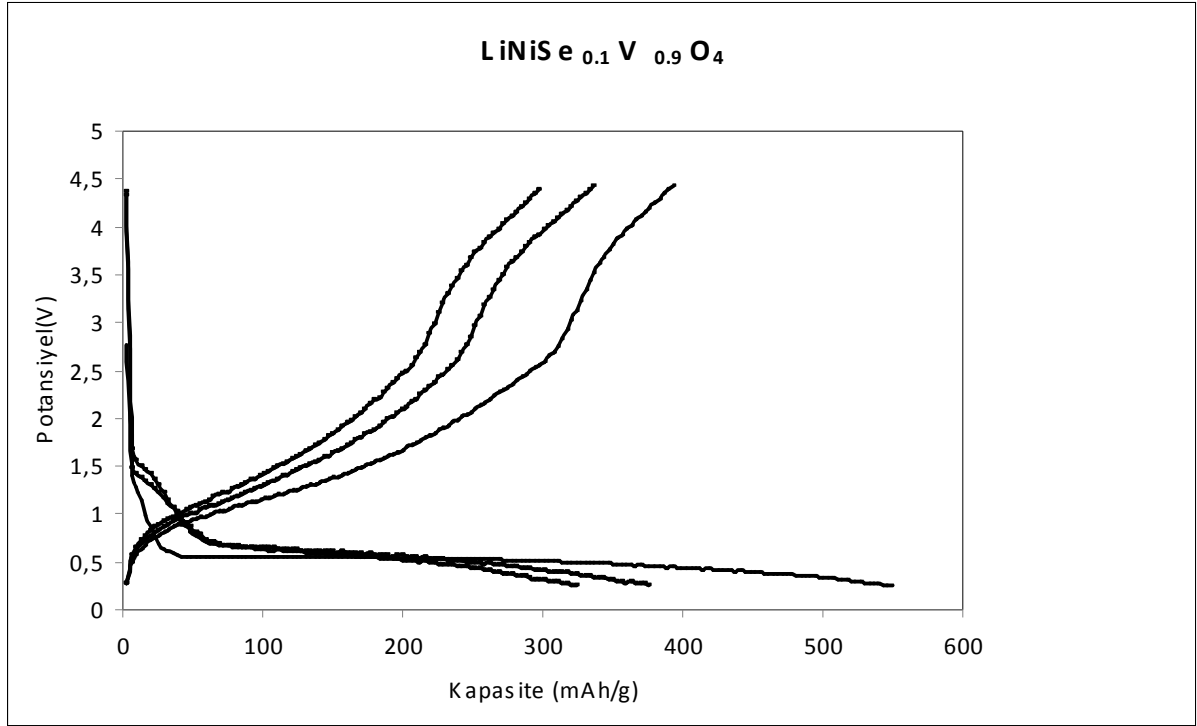
Şekil 4.5. $\text{LiNiSi}_{0.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_4$ Bileşiğinin Sabit Akımda (0.1C) Dolma-Boşalma Eğrisi



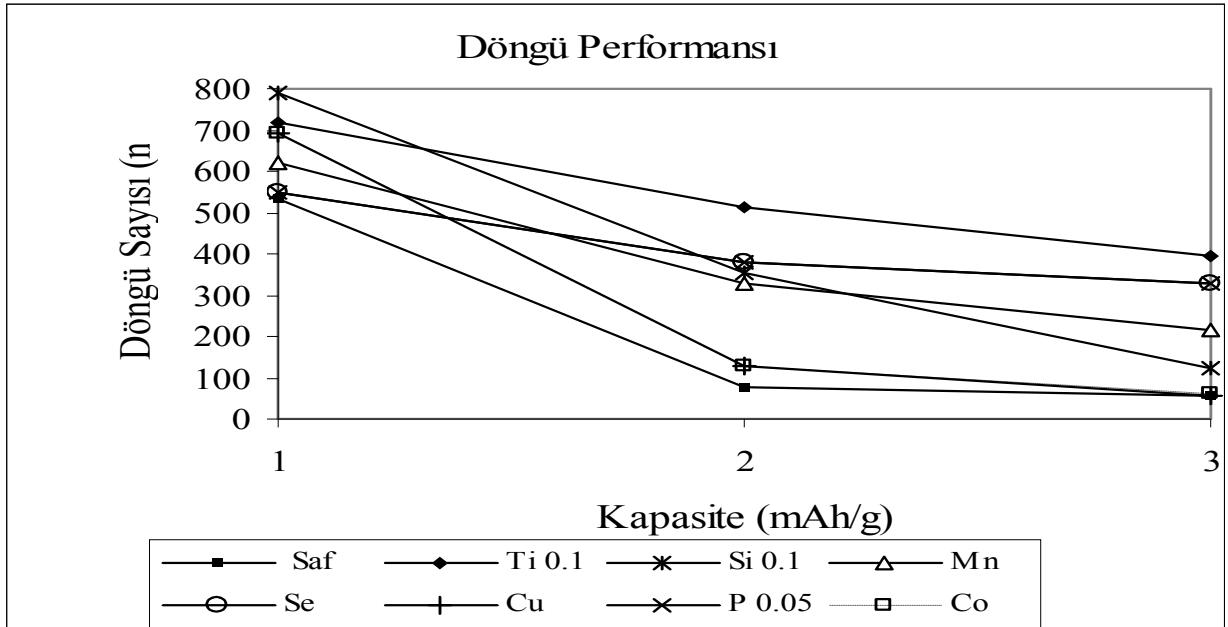
Şekil 4.6 $\text{LiNiTi}_{0.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_4$ Bileşiğinin Sabit Akımda (0.1C) Dolma-Boşalma Eğrisi



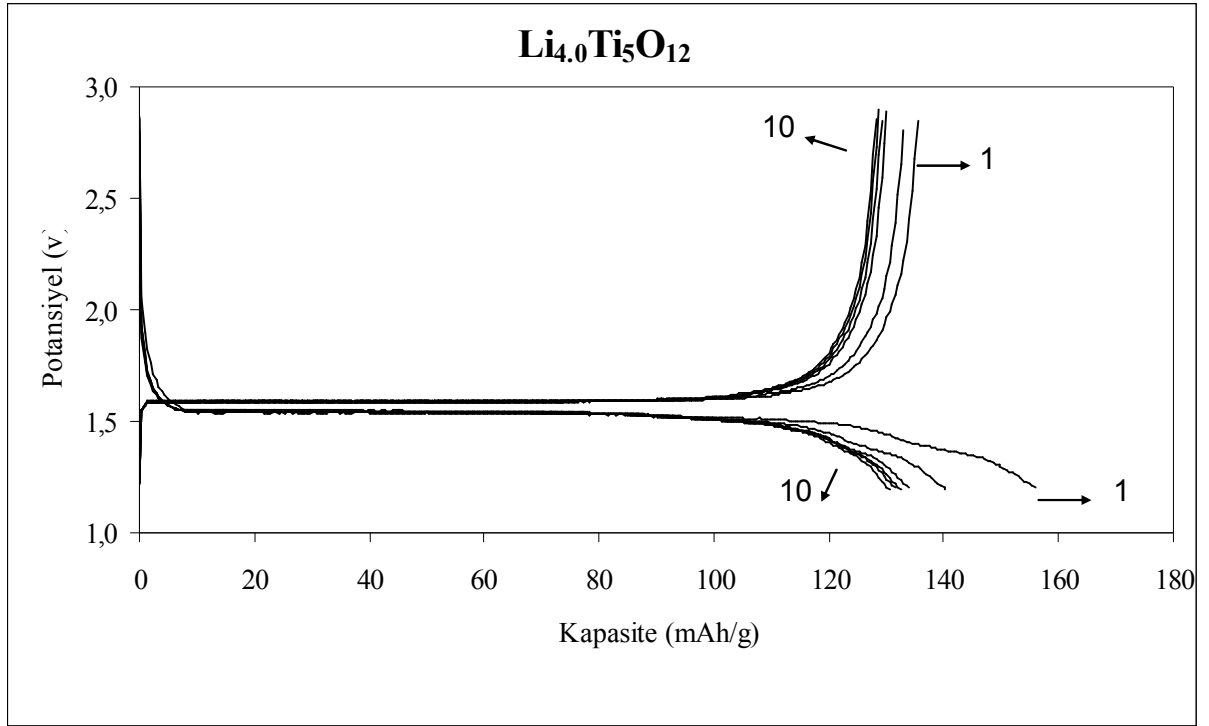
Şekil 4.7 $\text{LiNiP}_{0.05}\text{V}_{0.95}\text{O}_4$ Bileşiğinin Sabit Akımda (0.1C) Dolma-Boşalma Eğrisi



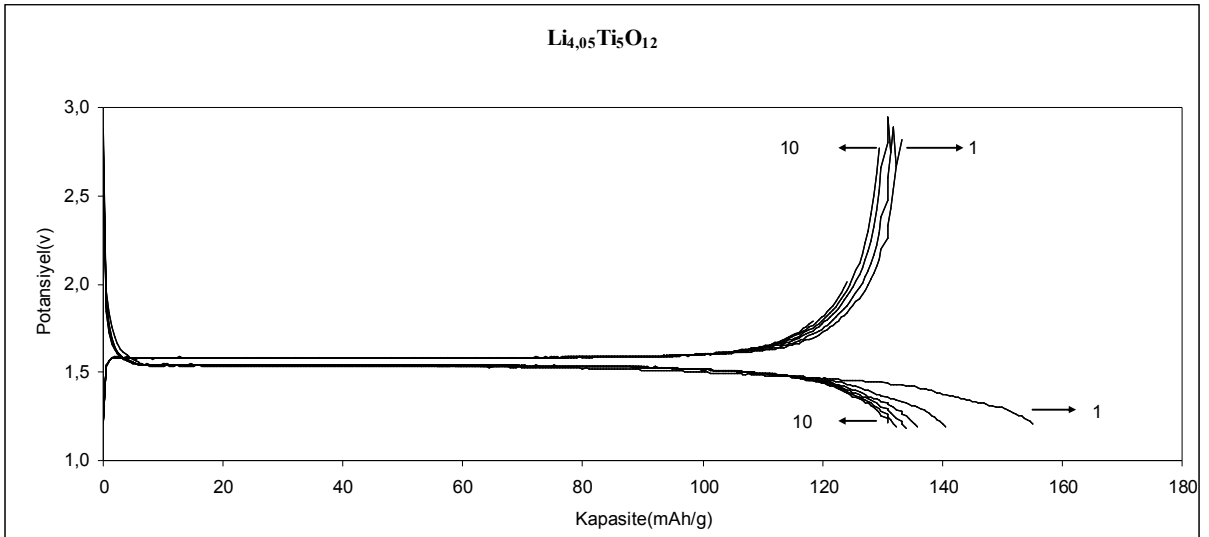
Şekil 4.8 LiNiSe_{0.1}V_{0.9}O₄ Bileşiğinin Sabit Akımda (0.1C) Dolma-Boşalma Eğrisi



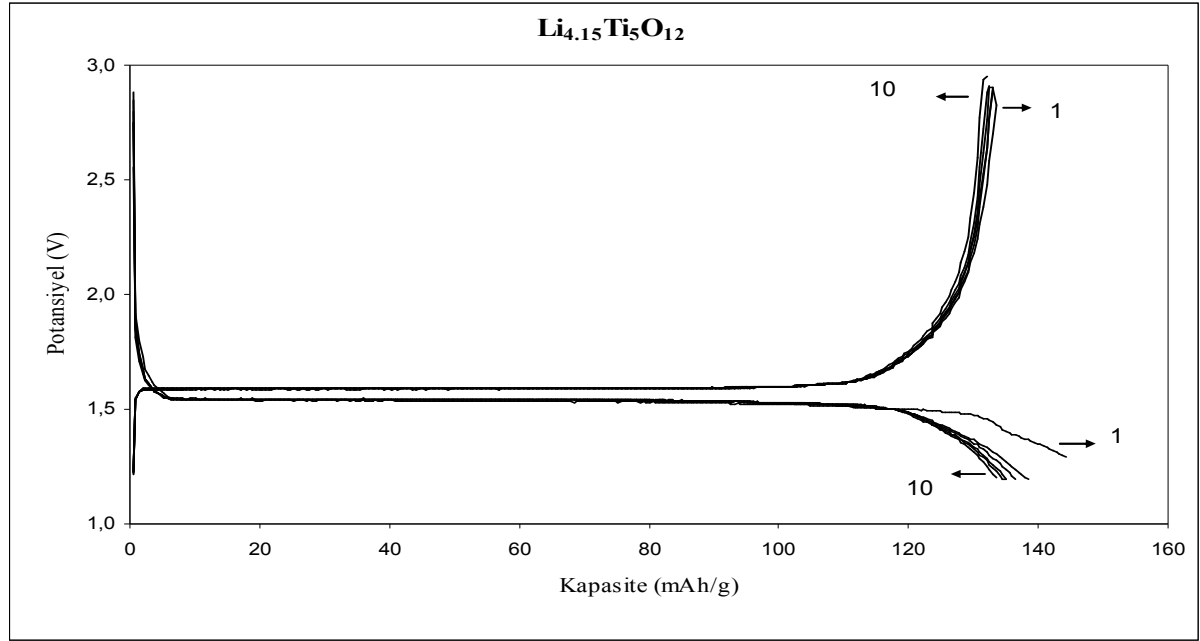
Şekil 4.9 LiNiVO₄ ve katkılı türevlerinin anot aktif madde olarak kullanıldığı pillerin döngü performansları



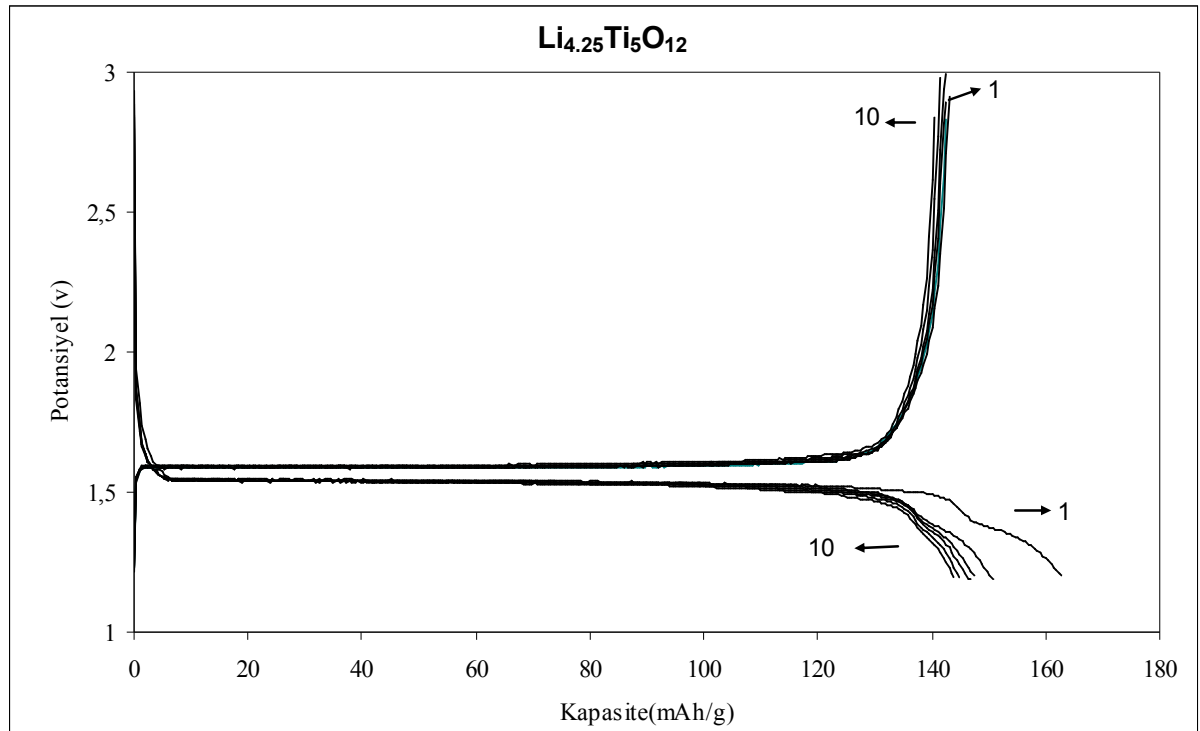
Şekil 4.10 $\text{Li}_{4.0}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Bileşiğinin Sabit Akımda (1C) Dolma-Boşalma Eğrisi.



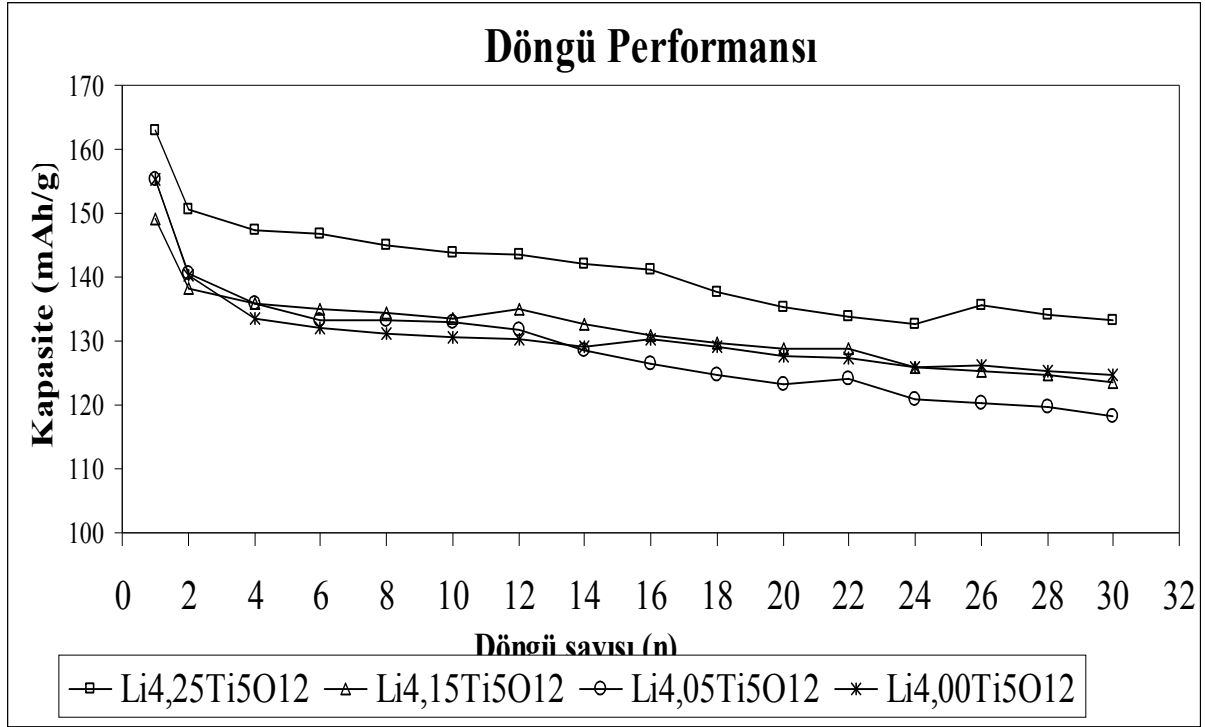
Şekil 4.11 $\text{Li}_{4.05}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Bileşiğinin Sabit Akımda (1C) Dolma-Boşalma Eğrisi.



Şekil 4.12 $\text{Li}_{4.15}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Bileşiğinin Sabit Akımda (1C) Dolma-Boşalma Eğrisi



Şekil 4.13 $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Bileşiğinin Sabit Akımda (1C) Dolma-Boşalma Eğrisi



Şekil 4.14 $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($x=0.0, 0.05, 0.15, 0.25$) bileşiğinin kullanıldığı pillerin kapasitesinin döngü sayısı ile değişimi.

Tablo 4.4 $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($x=0.0, 0.05, 0.15, 0.25$) bileşiğinin başlangıç kapasitesi ve kapasitenin döngü sayısı ile değişimi

Bileşik adı	Başlangıç Kapasitesi (mAh/g)	10. Döngüde % kapasite kaybı	20. Döngüde % kapasite kaybı	30. Döngüde % kapasite kaybı
$\text{Li}_{4.0}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	156	16.0	17.0	19.8
$\text{Li}_{4.05}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	157	15.9	21.6	24.2
$\text{Li}_{4.15}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	150	11.3	14.7	18.0
$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	164	12.2	17.0	18.9

5.SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1.Sonuçlar

1-Bu çalışmada, $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{VO}_4$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Co}, \text{Cu}$, $x=0.05$ ve 0.1), $\text{LiNiM}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{P}, \text{Si}, \text{Se}, \text{Ti}$, $x=0.05$ ve 0.1) ve $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bileşikleri başarıyla sentezlenmiştir.

2-XRD toz desenleri ve XRD verilerine göre $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{VO}_4$, $\text{LiNiM}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4$ ve $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bileşiklerinin safsızlık içermedikleri; $\text{Li}_{4.0}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{4.05}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ve $\text{Li}_{4.15}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bileşiklerinin az miktar TiO_2 şeklinde safsızlık içerdikleri bulunmuştur. Böylece $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bileşiğini saf olarak sentezlemek için lityum stokiyo metrisinin $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ şeklinde olması gerektiği bulunmuştur.

3-Sentezlenen bileşiklerin birim hücre parametre değerlerinin literatür değerleri ile uyumlu olduğu bulunmuştur

4-Anaç bileşikteki atomlarla, iyon yarıçapı daha küçük ve M-O bağ enerjisi daha büyük olan atomlar yer değiştirdiğinde genelde birim hücre boyutunun küçüldüğü bulunmuştur.

5- LiNiVO_4 bileşiğine Mn, Se ve Si katkılamanın tanecik boyutunu küçülttüğü fakat tanecik boyutu dağılımını değiştirmedeği, P katkılamanın tanecikleri daha belirgin ve tanecik boyutu dağılımını daha homojen yaptığı; Cu, Co ve Ti katkılamanın ise tanecik boyutu ve tanecik boyutu dağılımına etki yapmadığı bulunmuştur.

6- Co, Cu, Mn, Si ve Ti katkılamanın, LiNiVO_4 bileşiğin iletkenliğini yaklaşık on kat artırdığı P ve Se katkılamanın önemli derecede değiştirmedeği bulunmuştur.

7- Mn, P, Si, Se ve Ti katkılamanın LiNiVO_4 bileşiğinin kapasite kaybını azalttığı Cu ve Co katkılamanın kapasite kaybını önemli derecede etkilemediği bulunmuştur.

5.2.Öneriler

i) LiNiVO_4 bileşiğine bu çalışmada yapılan katkılama oranı dışındaki oranlarda da P, Si, Se, Ti ve Mn katkılama yaparak kapasite kaybına olan etkisi araştırılmalı.

ii) Aynı anda hem V hem de Ni yerine katkıyla yaparak kapasite kaybına olan etkisi incelenmeli.

iii) Katkılama yapılmış olan LiNiVO_4 bileşiklerinin katot aktif madde olarak davranışı incelenmeli.

- ABRAHAM K.M., PASQUARIELLO D.M., WILLSTAEDT E.M.**, J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 482.
- AHAO H., Li Y., ZHU Z., LiN J., Tian Z. AND WANG R.**, Electrochimica Acta, 53 (2008) 7079–7083
- ARAKAWA M. AND YAMAKI J.**, The Cathodic Decomposition of Propylene Carbonate in Lithium Batteries, J.Electroanalytical Chem. , 219, 273-280, 1987.
- ARMAREGO W.L.F., PERRIN.D.D.** Purification of Laboratory Chemicals, Fourth Ed.Butterworth Heinemann, Oxford, 2002.
- ARRABITO M., BODOARDO S., PENAZZI N., PANERO S., REALE P., SCROSATI.B., WANG Y., GUO X., GREENBAUM S.G.**, J. Power Sources, 97-98 (2001) 478
- AURBACH D., ZABAN A., EİN-ELI Y., WEISSMAN I., CHUSID O., MARKOVSKI B., LEVI M., SCHECHTER A., GRANOT E.**, J.Power Sources, 68 (1991) 91-98.
- AURBACH D., ZINIGRAD E., COHEN Y., TELLER H.**, Solid State Ionics, 148 (2002) 405-416
- BABA ALI E., BERNEDE J.C., GUVOMARD D.**, Thin Sold Films 402 (2002) 215.
- BATES J.B., DUDNEY N.J., NEUDECKER B., UEDA A., EVANS C.D.**, Solid State Ionics 135 (2000) 33.
- BONINO F., PANERO S., SATOLLI D., SCROSATI B.**, Synthesis and Characterization of $\text{Li}_2 \text{M}_x\text{Mn}_{4-x}\text{O}_8$ (M=Co, Fe) as Positive Active Materials for Lithium Ion Cell, Journal of Power Sources, 97-98, 389-392, 2001.
- BRAITHWAITE J. S., CATLOW C. R. A, GALE J. D.**, Harding J. H., Lithium Intercalation into Vanadium Pentaoxide: a Theoretical Study, Chem. Mater., 11, 1990-1998, 1999.

- CHANG C. C., KİM J. Y., KUMTA P. Y.,** Divalent Cation Incorporate $\text{Li}_{(1+x)}\text{MMg}_x\text{O}_{2(1+x)}$ ($\text{M}=\text{Ni}_{0,75}\text{Co}_{0,25}$):Viable Cathode Materials for Rechargeable Lithium Ion Batteries, Journal of Power Sources, 89, 56-63, 2000.
- CHEN C.H., VAUGHEY J.T., JANSEN A.N., ET AL.,** J. Electrochem. Soc. 148 (1) (2001) A102.
- CHEN H., QIU X., ZHU W., HAGENMULLER P.,** Electrochem. Commun. 4 (2002) 488.
- CHİTRA S., KALYANI P., YEBKA B., MOHAN T., HARO-PONİATOWSKI E., GANGADHARAN R. AND JULİEN C.,** Materials Chemistry and Physics, 65(2000), 32-37
- COLBOW, K.M, DAHN,J.R., HAERING, R.R.,** Structure and electrochemistry of the spinel oxides LiTi_2O_4 and $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$, J.Power Sources, 26(1989) 397-402
- DESCHANVRES, A., RAVEAU, B., SEKKAL, Z., MISE** en evidence et etude cristallographique d'une nouvelle solution solide de type spinelle $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ $0 \leq x \leq 0,33$, Mater. Res. Bull., 6 (1971) 699-704
- FAUGHNAN B.W. AND CRANDALL R.S.** in “Display Devices”, Topics in Applied Physics Vol 40, (J.I. Pankove , ed.), P.181, Springer-Verlag, Berlin, 1980
- FEY G. T. K., SHIU R.F., SUBRAMANIAN V, CHEN J.G., CHEN C.L.,** $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ Cathode Materials Synthesized by The Maleik Acid Assisted Sol-Gel Method for Lithium Batteries, Journal of Power Sources, 103, 265-272, 2002.
- FUENTES A. N., TREVİNO L.,** Cruz A. M. and Torres-Martinez L. M, Electrochemical Lithium Insertion in Some Nickel, Zinc and Cadmium Vanadates, Journal of Power Sources, 81-82, 264-267, 1999.
- GAO J., YİNG J., JİANG C., WANG C.,** J. Power Sources 166 (2007) 255.
- GE HAO, Lİ NİNG, Lİ DEYU, DAİ CHANGSONG AND WANG DİANLONG,** Electrochemistry Communications, 10 (2008) 1031-1034

GUERFI A., SEVIGNY S., LAGACE M., ET AL., J. Power Sources 119–121 (2003) 88.

GUOHUA L., IKUTA H., UCHIDA T., WAKIHARA M., The Spinel Phases $\text{Li M}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ (M=Co, Cr, Ni) as The Cathode for Rechargeable Lithium Batteries, J. Electrochem. Soc., 143, 178-182, 1996.

GUYOMARD D., SIGALA C., LE GAL LA SALLE A., Y. Piffard, J. Power Sources 68 (1997) 692.

HAKE M. G., Rechargeable Lithium Batteries: Li-Ion Technology, <http://www.varta.com/>, 2001

HARRISON M.R., EDWARDS P.P, GOODENOUGH J.B., Philos. Mag. B 52(1985) 679-99

HONG S. J., CHANG S. H, YO C. H., Structural and Electrochemical Characterization of The Spinel $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ System, Bull. Korean Chem. Soc. , 20, 53-56, 1999.

HORIE H., TANJO Y., MIYAMOTO T., KOGA Y., Development of a Lithium Ion Battery Pack System for EV, Society of Automotive Engineers of Japan (JSAE) Review, 18, 295-300, 1997.

HUANG S., WEN Z., GU Z., ZHU X., Elctrochim. Acta 50 (2005) 4057.

HUANG S., WEN Z., ZHU X., LIN Z., J. Power Sources 165 (2007) 408.

HUANG S., WEN Z., ZHANG J., GU Z., XU X., Solid State Ionics 177 (2006) 851–855

JULIEN C., HARO-PONIAKOWSKA E., . CAMACHO-LOPEZ M.A, ESCOBAR-ALARCON L., JIMENEZ-JARQUIN J., Mater. Sci. Eng. B65 (1999) 170.

JULIEN C.M., Mater. Sci. Eng. R40 (2003) 47.

KALYANI P., KALAISELV N., RENGANATHAN N.G., Materials Chemistry and Physics, 90 (2005) 196-202

- KATAOKA K., TAKAHASHI Y., KIJIMA N., AKIMOTOA J., OHSHIMA K.,**
Journal of Physics and Chemistry of Solids, 69 (2008) 1454–1456
- KUBIAK P., GARCIA A., WOMES M., ET AL.,** J. Power Sources 119–121 (2003) 626.
- KWON C. W, CHEON S. E., SONG J. M., KIM H. T., KIM K. B, SHIN C. B., KIM S. W.,** Chareacteristics of a Lithium-Polymer Battery Based on a Lithium Powder Anode, Journal of Power Sources, 93, 145-150, 2001.
- LEE Y., KUMADA N. AND YOSHIO M.,** Journal of Power Sources, 96(2001), 376-384
- LEE YUN-SUNG, SUN YANG-KOOK, NAHM KEE-SUK.** Solid State Ionics 109 (1998) 285–294
- LIU Z, YU A., LEE J. Y.,** Cycle Life Improvment of LiMn_2O_4 Cathode in Rechargeable Lithium Batteries, Journal of Power Sources, 74, 228-233, 1998.
- MUKAI K., ARIYOSHI K., OHZUKU T.,** J. Power Sources 146 (2005) 213.
- NAKAHARA K., NAKAJIMA R., MATSUSHIMA T., MAJIMA H.,** J. Power Sources 117 (2003) 131.
- NISHI Y.,**Lithium Ion Secondary Batteries; Past 10 Years and The Future, Journal of Power Sources, 100, 101-106, 2001.
- OHZUKU T., UEMEDA A., YAMAMOTO N.,** J.Electrochem. Soc. 142 (1995) 1431
- ORSINI F., BAUDRIN E., DENIS S., DUPONT L., TOUBOUL M., GUYOMARD D.,PIFFARD Y., TARASCON J.M.,** Solid State Ionics, 107 (1998) 123-133
- OUTOKUMPU HSC CHEMISTRY® FOR WINDOWS VERSION 4.0,** “Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database”, Outokumpu Research OyInformation Service ,1999, FINLAND, E-mail: hsc@outokumpu.com, www.outokumpu.com/hsc

PATİL A., PATİL V., WOOK SHİN D., CHOI J.W., PAİK D.S., YOON S.J.,
Materials Research Bulletin, , 43,1913-1942, 2008

PEREIRA J. P., MESSINA R., PERICHON J., Electrochemical Formation of
Vanadium Pentaoxide Bronzes $M_xV_2O_5$ in Molten Dimethylsulfone, J.
Electrochem. Soc., 135, 3050-3057, 1988.

REDDY M.V., WANNEK C., PECQUENARD B., VINATIER P. AND LEVASSEUR
A., Materials Research Bulletin, 43(2008) 1519-1527

ROBERTSN A.D., TREVINO L., TUKAMOTO H., IRVINE J.T.S., J. Power Sources
81–82(1999) 352.

SCROSATI B, Recent Advances in Lithium Ion Battery Materials, Electrochimica Acta,
45, 2461-2466, 2000

SCROSATI B., PANERO S., REALE P, SATOLLI D., AIHARA Y, Investigation of
New Types of Lithium-ion Battery Materials, Journal of Power Sources, 4562, 1-8,
2001.

SINGHAİ A., SKANDAN G., US Patent 6,827,921, 2004

SINGHAL A., SKANDAN G., AMATUCCI G., BADWAY F., YE N.,
MANTHIRAM A., YE H., XU J.J., Journal of Power Sources 129 (2004) 38–
44

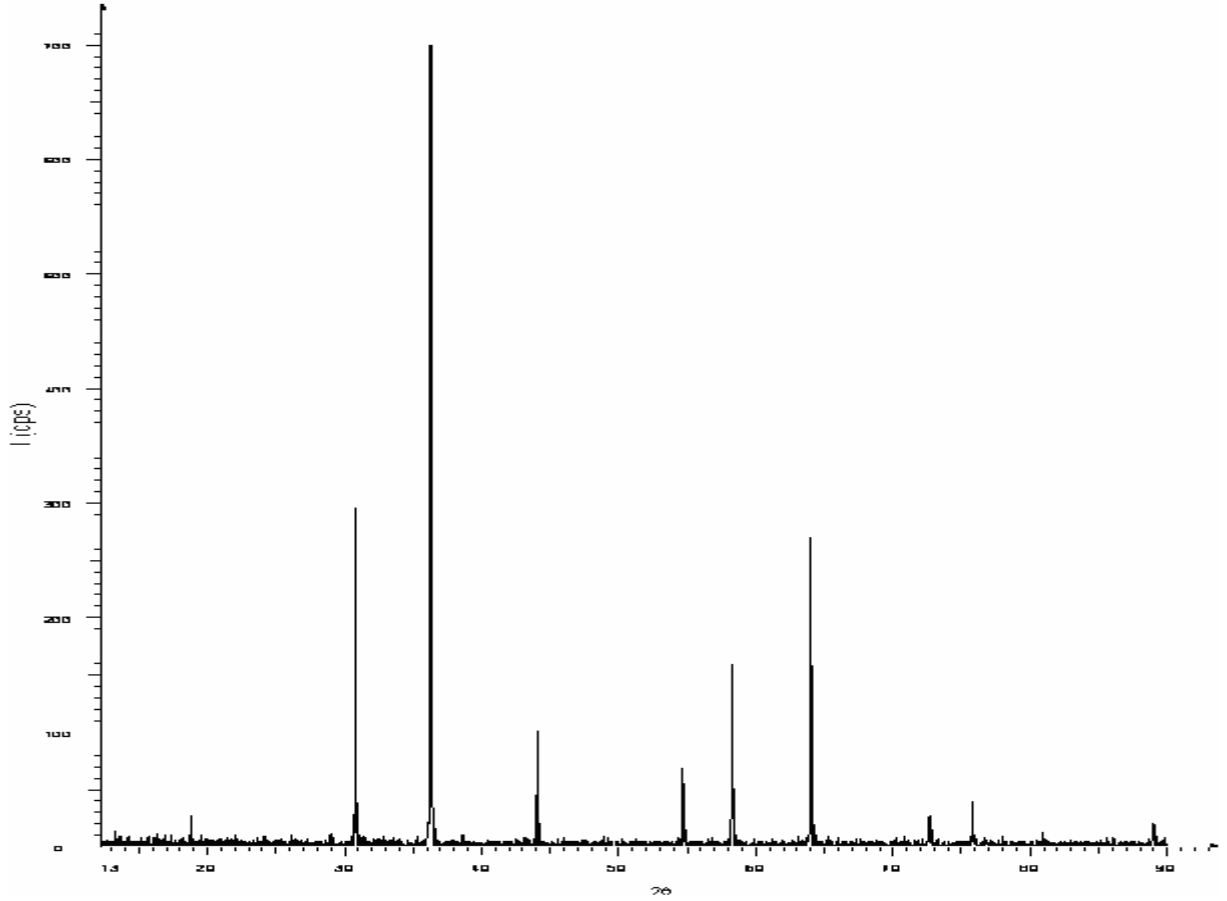
SONG D., IKUTA H., UCHIDA T., WAKIHARA M., Solid State Ionics 117 (1999)
151–156

SUN Y. K., OH B.AND LEE H. J., Synthesis and Electrochemical Characterization of
Oxysulfide Spinel $LiAl_{0,15}Mn_{1,85}O_{3,97}S_{0,03}$ Cathode Materials for Rechargeable
Batteries, Electrochimica Acta, 46, 541-546, 2000.

TARASCON J. M. AND ARMAND M., Issues and Challenges Facing Rechargeable
Lithium Batteries, Nature, 414, 359-367, 2001

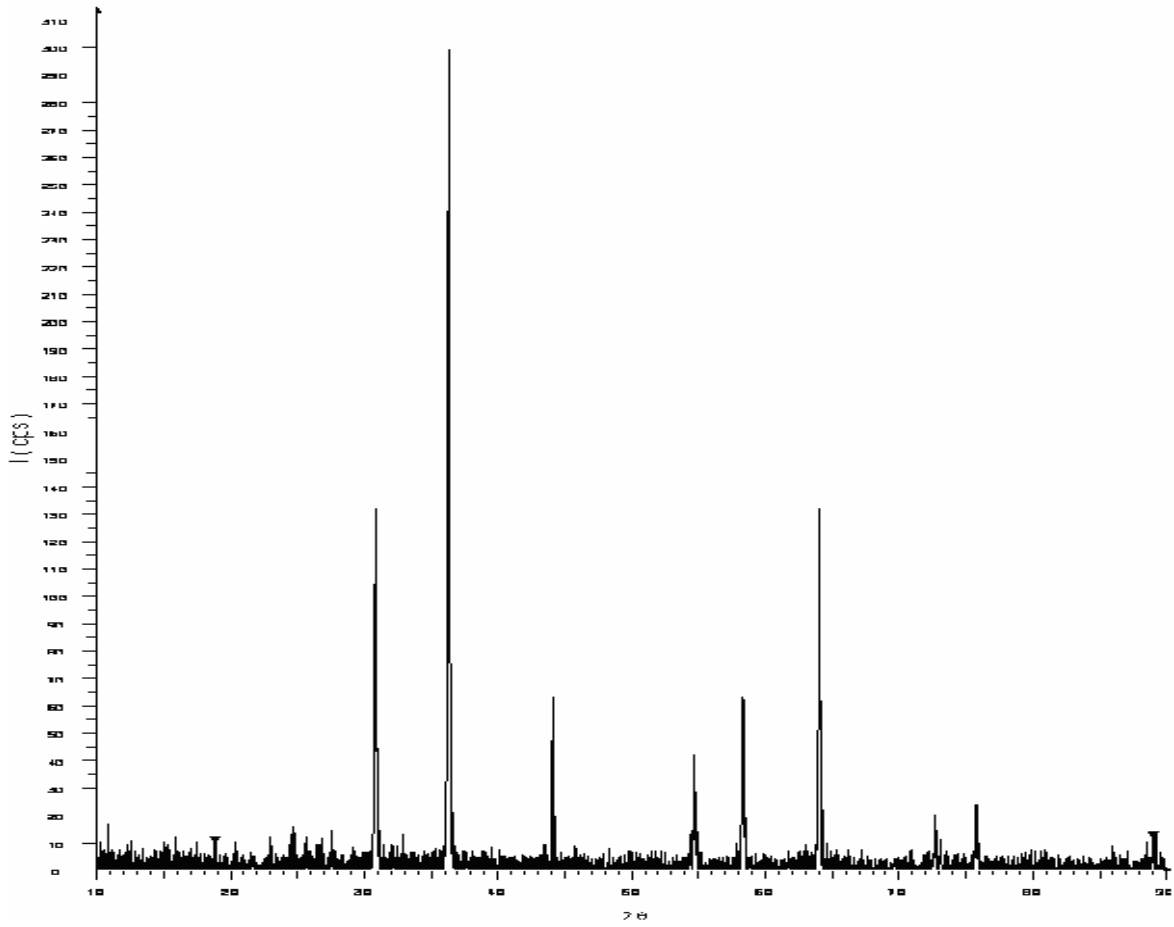
- THACKERAY M. M.**, Manganese Oxides for Lithium Batteries, Prog. Solid St. Chem., 25, 1-71, 1997
- VAN SCHALKWIJK W.A., SCROSATI B.**, Advances in Lithium-Ion Batteries, Kluwer Academic Publishers, New York, 2002
- VIVEKANANDHAN S., VENKATESWARLU M., SATYANARAYANA N.**, Materials Letters, 58(2004) 1218-1222
- YING . J., WAN C., JIANG C.**, Surface Treatment of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ Cathode Material for Lithium Secondary Batteries, Journal of Power Sources, 102, 162-166, 2001.
- YOON C. S., KIM C. K., SUN Y. K.**, Cycle Behavior of Selenium-Doped LiMn_2O_4 Spinel Cathode Material at 3 V for Lithium Secondary Batteries, Journal of Power Sources, 7551, 1-5, 2002.
- WAKIHARA M.**, Recent Developments in Lithium Ion Battery, Materials Science and Engineering , R33, 109-134, 2001.
- WANG G. X., BRADHURST D. H., DOU S. X., LIU H. K.**, Improvment of Electrochemical Properties of The Spinel LiMn_2O_4 Using a Cr Dopand Effect., Solid State Ionics, 120, 95-101, 1999.
- ZHONG Q., BONAKDARPOUR A., ZHANG M., GAO Y. AND DAHN J. R.**, Synthesis and Electrochemistry of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, J. Electrochem. Soc., 144, 205-213, 1997.

EK-A



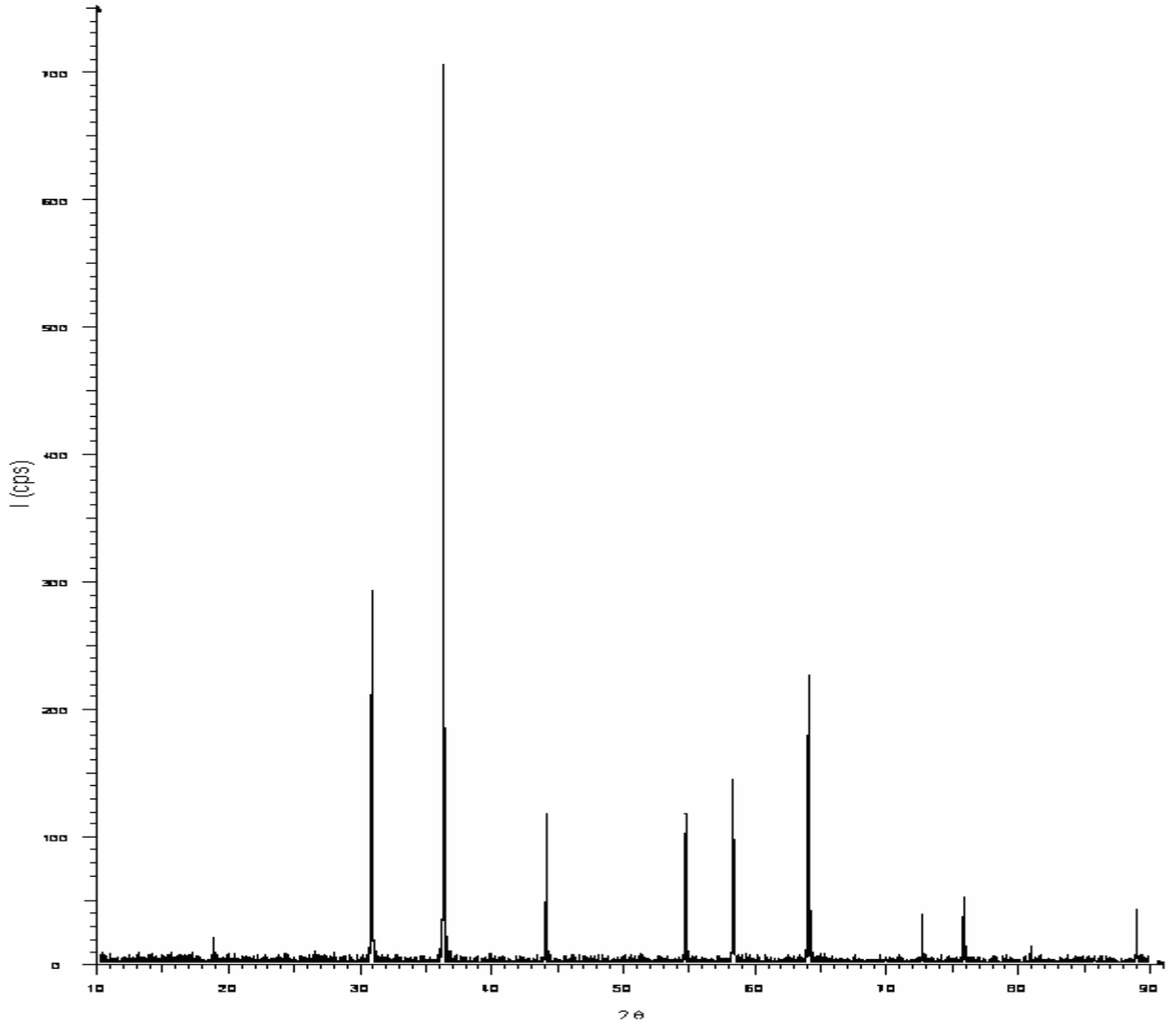
Nr	h k l	$2\theta_{göz}$	$2\theta_{hes}$	$d_{göz}[\text{Å}]$	$d_{hes}[\text{Å}]$	I/I_0
1	1 1 1	18,651	18,676	4,7537	4,7474	3,9
2	2 2 0	30,707	30,703	2,9093	2,9072	42,2
3	3 1 1	36,178	36,203	2,4809	2,4793	100,0
4	4 0 0	43,996	44,014	2,0565	2,0557	14,8
5	4 2 2	54,629	54,636	1,6787	1,6785	10,1
6	5 1 1	58,237	58,257	1,5830	1,5825	22,8
7	4 4 0	64,006	64,001	1,4535	1,4536	38,6
8	6 2 0	72,681	72,666	1,2999	1,3001	4,1
9	5 3 3	75,797	75,801	1,2540	1,2540	5,6
10	4 4 4	80,943	80,937	1,1868	1,1869	2,0
11	6 4 2	89,024	89,019	1,0988	1,0988	3,6

EK-A.1 LiNiVO₄ Bileşiğinin XRD Toz Deseni ve XRD Verisi



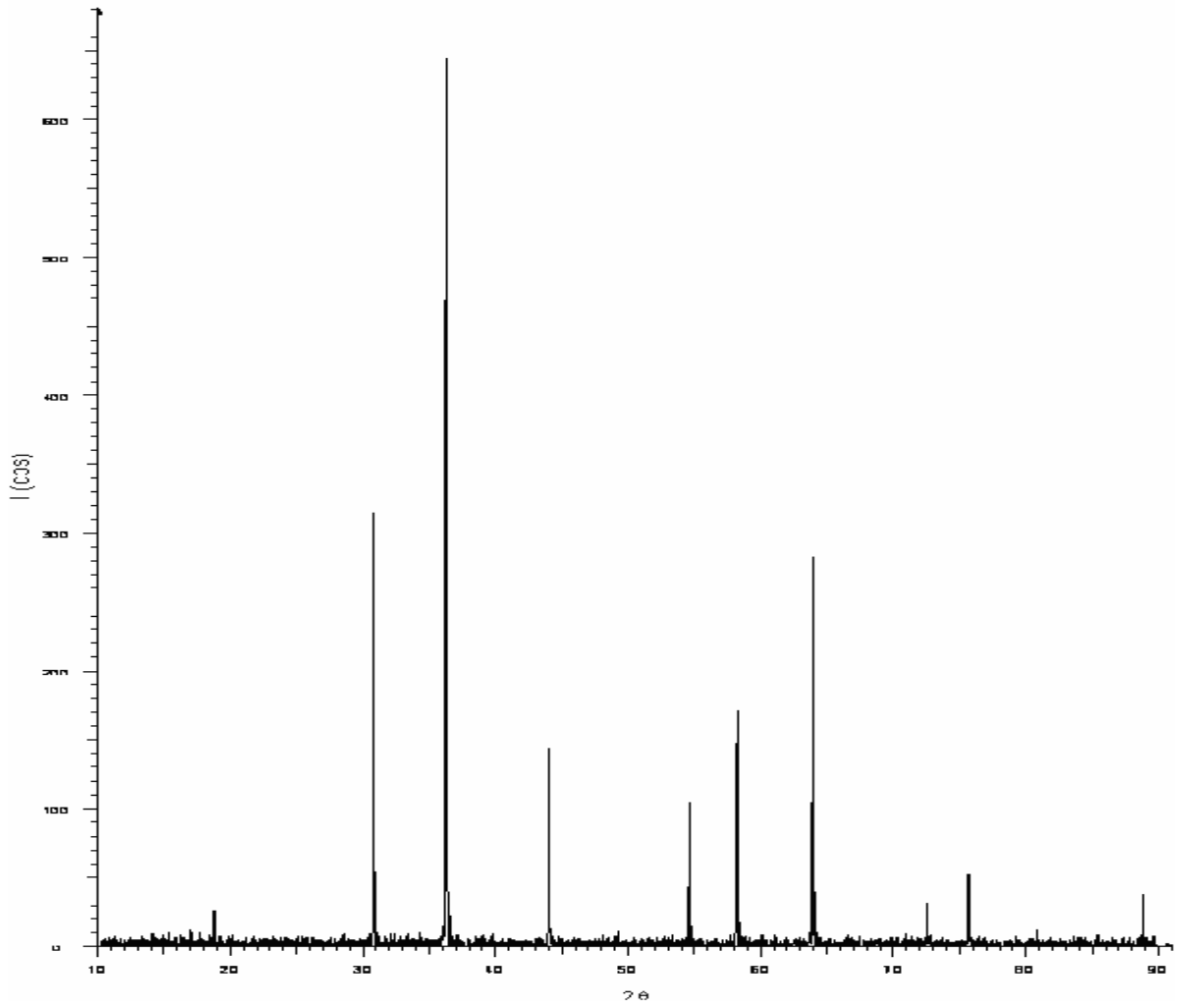
Nr	h k l	$2\theta_{göz}$	$2\theta_{hes}$	$d_{göz}[\text{Å}]$	$d_{hes}[\text{Å}]$	I/I ₀
1	1 1 1	18,701	18,692	4,741	4,7434	3,4
2	2 2 0	30,767	30,756	2,9038	2,9047	44,8
3	3 1 1	36,255	36,234	2,4758	2,4772	100,0
4	4 0 0	44,069	44,052	2,0532	2,0540	21,1
5	4 2 2	54,693	54,686	1,6769	1,6771	14,1
6	5 1 1	58,318	58,311	1,5810	1,5811	21,4
7	4 4 0	64,049	64,061	1,4526	1,4524	44,5
8	5 3 0	66,283	66,281	1,4090	1,4090	2,8
9	5 3 3	75,869	75,876	1,2530	1,2529	8,3
10	6 4 2	89,113	89,114	1,0979	1,0979	3,9

EK-A.2 LiNi_{0,095}Cu_{0,05}VO₄ Bileşiğinin XRD Toz Deseni ve XRD Verisi



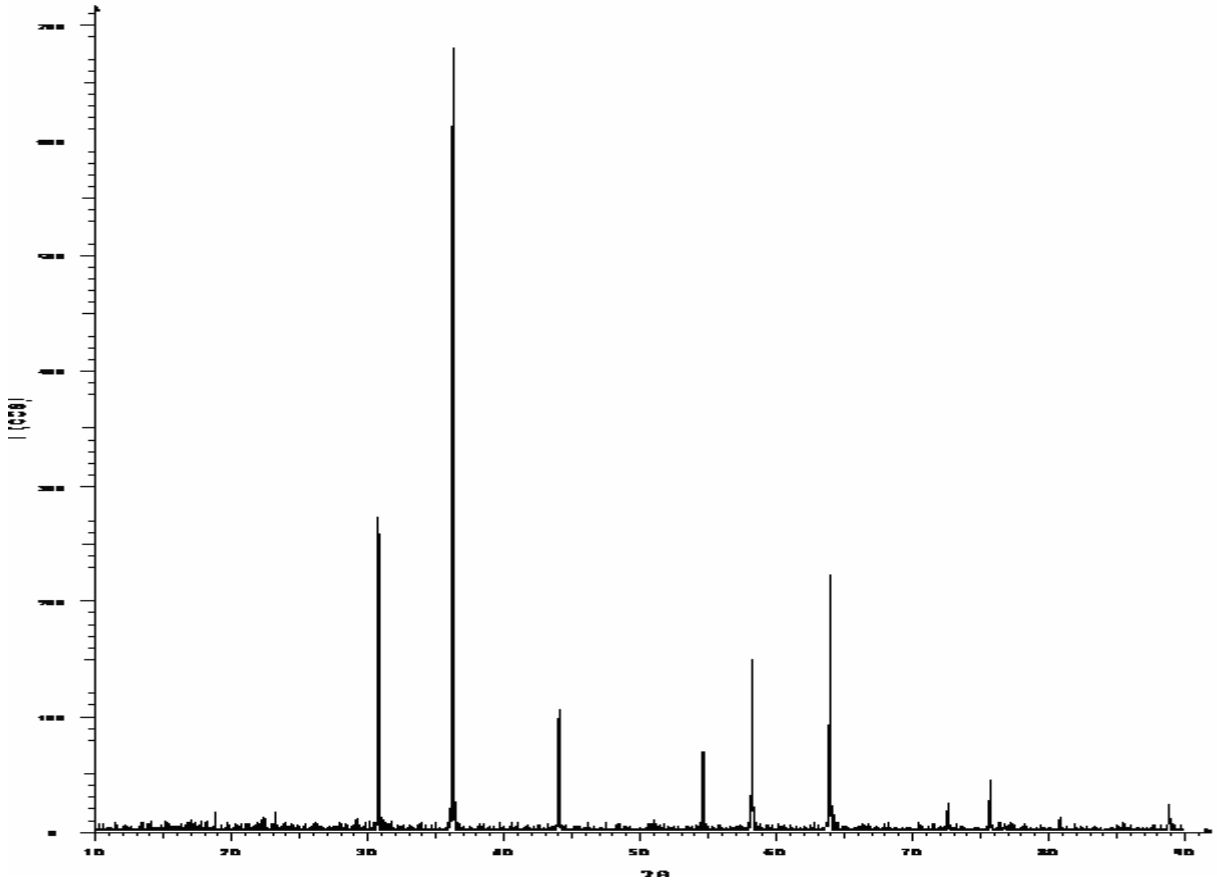
Nr	h k l	$2\theta_{\text{göz}}$	$2\theta_{\text{hes}}$	$d_{\text{göz}}[\text{\AA}]$	$d_{\text{hes}}[\text{\AA}]$	I/I ₀
1	1 1 1	18,687	18,680	4,7447	4,7463	3,1
2	2 2 0	30,753	30,737	2,9051	2,9065	41,4
3	3 1 1	36,231	36,211	2,4774	2,4787	100,0
4	4 0 0	44,033	44,024	2,0548	2,0552	16,8
5	4 2 2	54,657	54,650	1,6779	1,6781	16,6
6	5 1 1	58,281	58,271	1,5819	1,5821	20,6
7	4 4 0	64,021	64,017	1,4532	1,4533	31,9
8	6 2 0	72,679	72,685	1,2999	1,2998	5,4
9	5 3 3	75,818	75,821	1,2537	1,2537	7,4
10	6 4 2	89,038	89,045	1,0986	1,0986	6,0

EK-A.3 LiNi_{0,9}Co_{0,1}VO₄ Bileşiğinin XRD Toz Deseni ve XRD Verisi



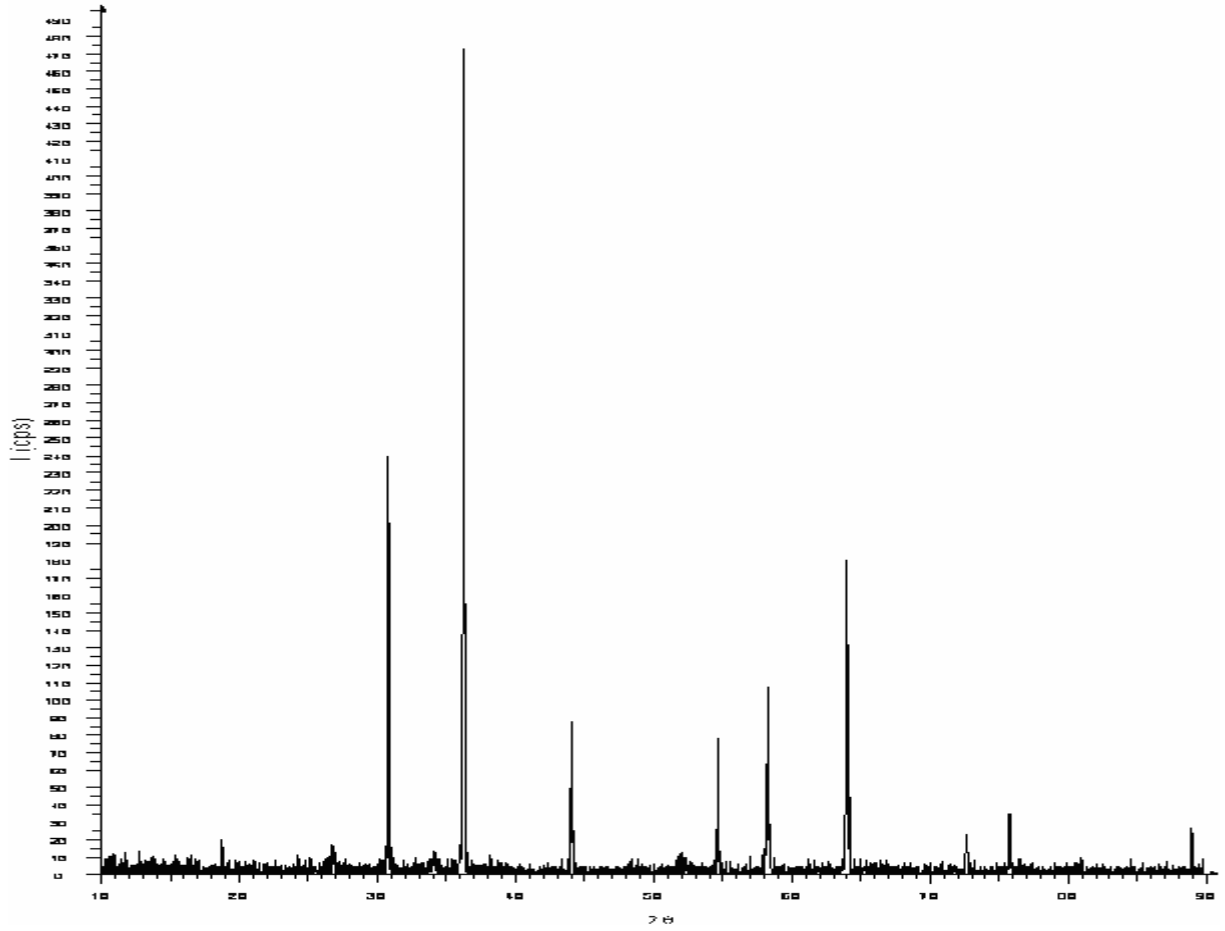
Nr	h k l	$2\theta_{göz}$	$2\theta_{hes}$	$d_{göz}[\text{Å}]$	$d_{hes}[\text{Å}]$	I/I _o
1	1 1 1	18,663	18,671	4,7508	4,7485	4,1
2	2 2 0	30,713	30,722	2,9087	2,9079	48,6
3	3 1 1	36,186	36,194	2,4803	2,4798	100,0
4	4 0 0	44,000	44,002	2,0563	2,0562	23,1
5	4 2 2	54,606	54,622	1,6793	1,6789	16,6
6	5 1 1	58,240	58,242	1,5829	1,5828	26,7
7	4 4 0	63,990	63,984	1,4538	1,4539	44,3
8	6 2 0	72,663	72,646	1,3002	1,3004	4,8
9	5 3 3	75,775	75,780	1,2543	1,2543	8,5
10	6 4 2	88,990	88,992	1,0991	1,0991	5,8

EK-A.4 $\text{LiNi}_{0,095}\text{Mn}_{0,05}\text{VO}_4$ Bileşiğinin XRD Toz Deseni ve XRD Verisi



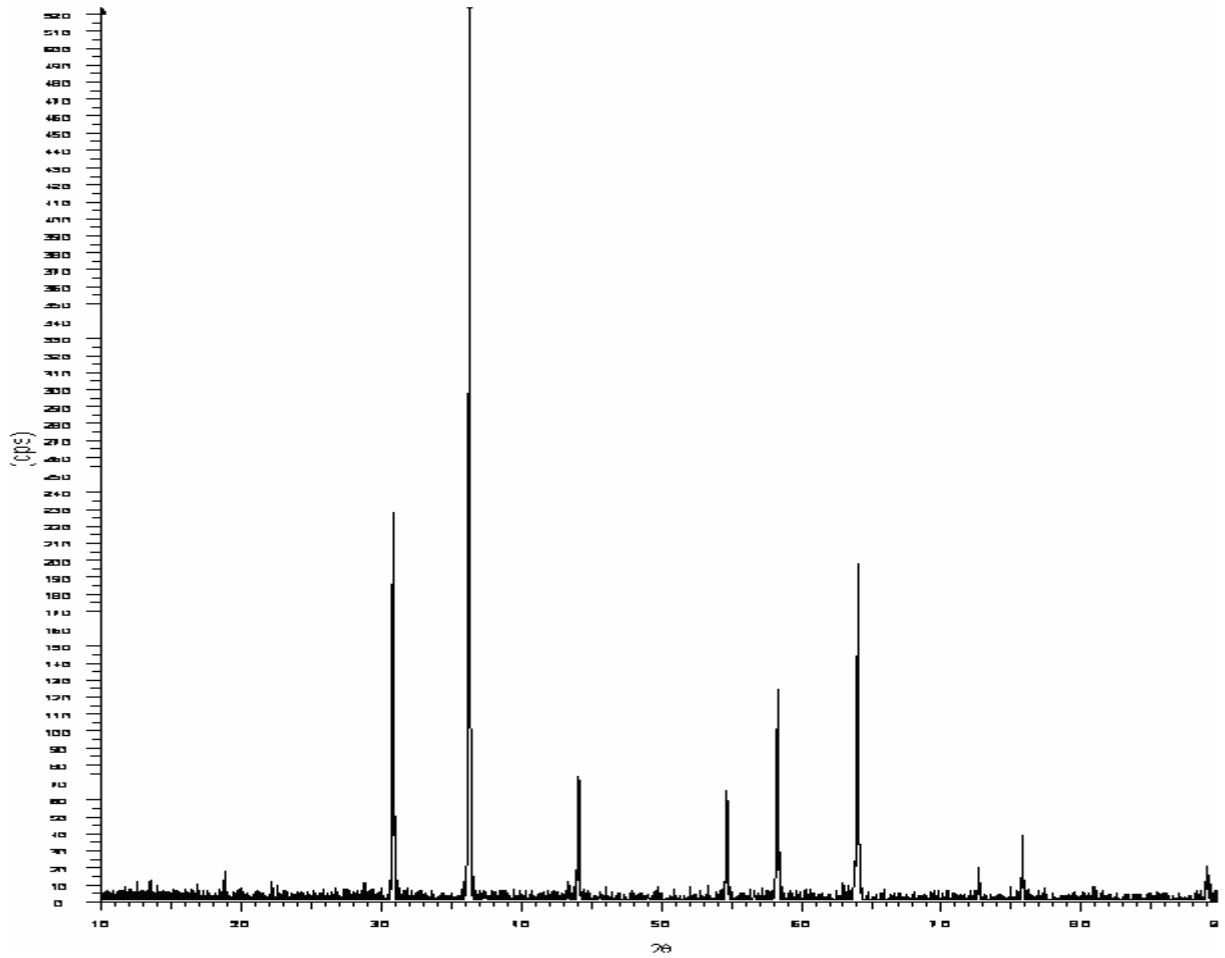
Nr	h	k	l	$2\theta_{\text{göz}}$	$2\theta_{\text{hes}}$	$d_{\text{göz}}[\text{\AA}]$	$d_{\text{hes}}[\text{\AA}]$	I/I ₀
1	1	1	1	18,654	18,672	4,7529	4,7484	2,5
2	2	2	0	30,716	30,723	2,9085	2,9078	40,2
3	3	1	1	36,186	36,195	2,4803	2,4798	100,0
4	4	0	0	43,996	44,004	2,0565	2,0561	15,8
5	4	2	2	54,610	54,624	1,6792	1,6788	10,3
6	5	1	1	58,234	58,243	1,5830	1,5828	21,9
7	4	4	0	63,981	63,986	1,4540	1,4539	32,6
8	6	2	0	72,657	72,648	1,3003	1,3004	3,7
9	5	3	3	75,794	75,782	1,2541	1,2542	6,6
10	6	4	2	88,994	88,995	1,0991	1,0990	4,0

EK-A.5 Li Ni P_{0,05} V_{0,095} O₄ Bileşiminin XRD Toz Deseni ve XRD Verisi



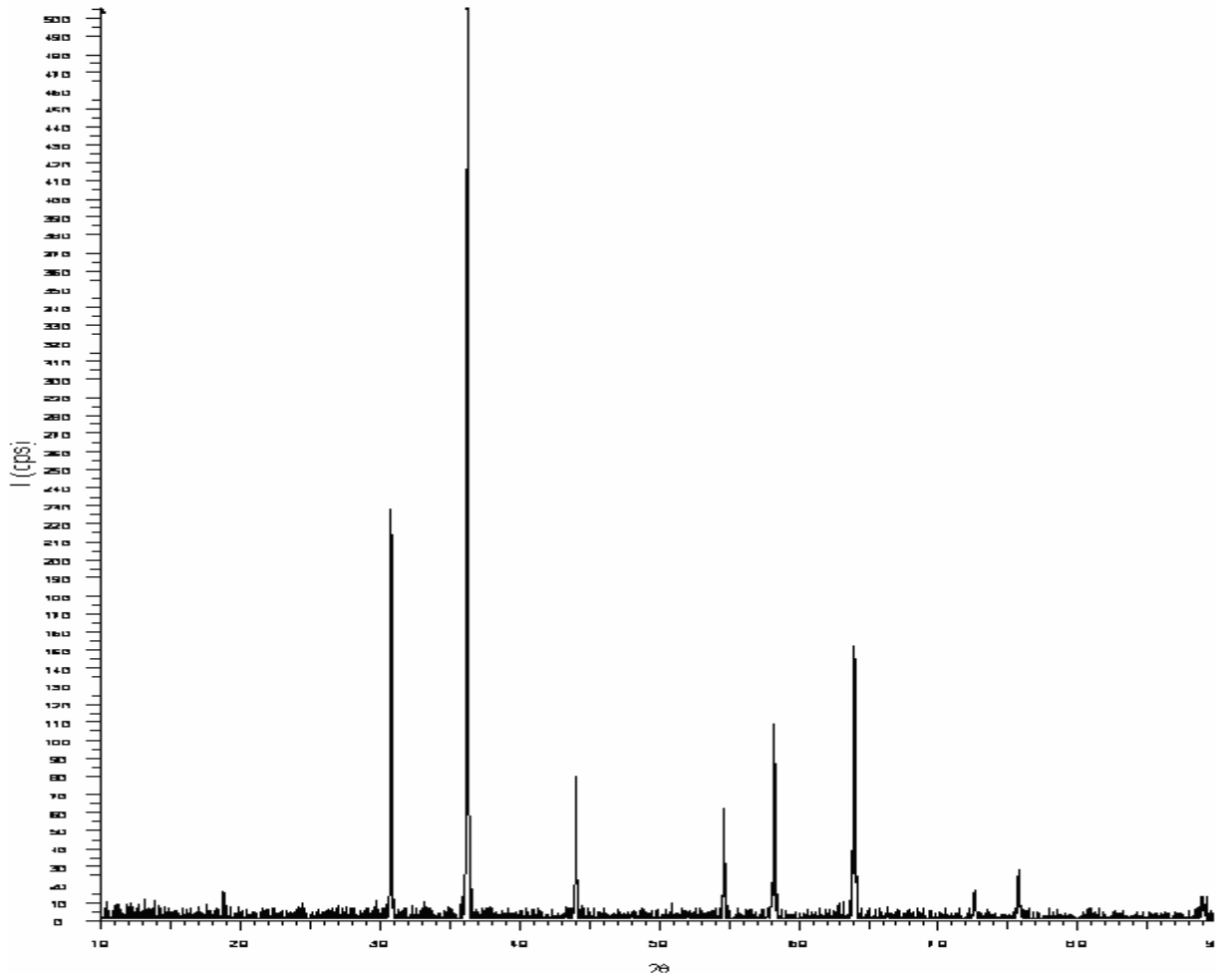
Nr	h k l	$2\theta_{göz}$	$2\theta_{hes}$	$d_{göz}[\text{Å}]$	$d_{hes}[\text{Å}]$	I/I ₀
1	1 1 1	18,640	18,682	4,7565	4,7457	4,4
2	2 2 0	30,724	30,741	2,9077	2,9062	51,0
3	3 1 1	36,204	36,216	2,4792	2,4784	100,0
4	4 0 0	44,021	44,030	2,0554	2,0550	1803,0
5	4 2 2	54,644	54,657	1,6782	1,6779	16,7
6	5 1 1	58,271	58,280	1,5821	1,5819	22,8
7	4 4 0	64,030	64,027	1,4530	1,4531	37,9
8	6 2 0	72,709	72,696	1,2995	1,2997	5,2
9	5 3 3	75,838	75,833	1,2534	1,2535	7,7
10	4 4 4	80,972	80,971	1,1864	1,1864	2,3
11	6 4 2	89,057	89,059	1,0984	1,0984	5,7

EK-A.6 LiNiSe_{0,1} V_{0,9} O₄ Bileşiğinin XRD Toz Deseni ve XRD Verisi



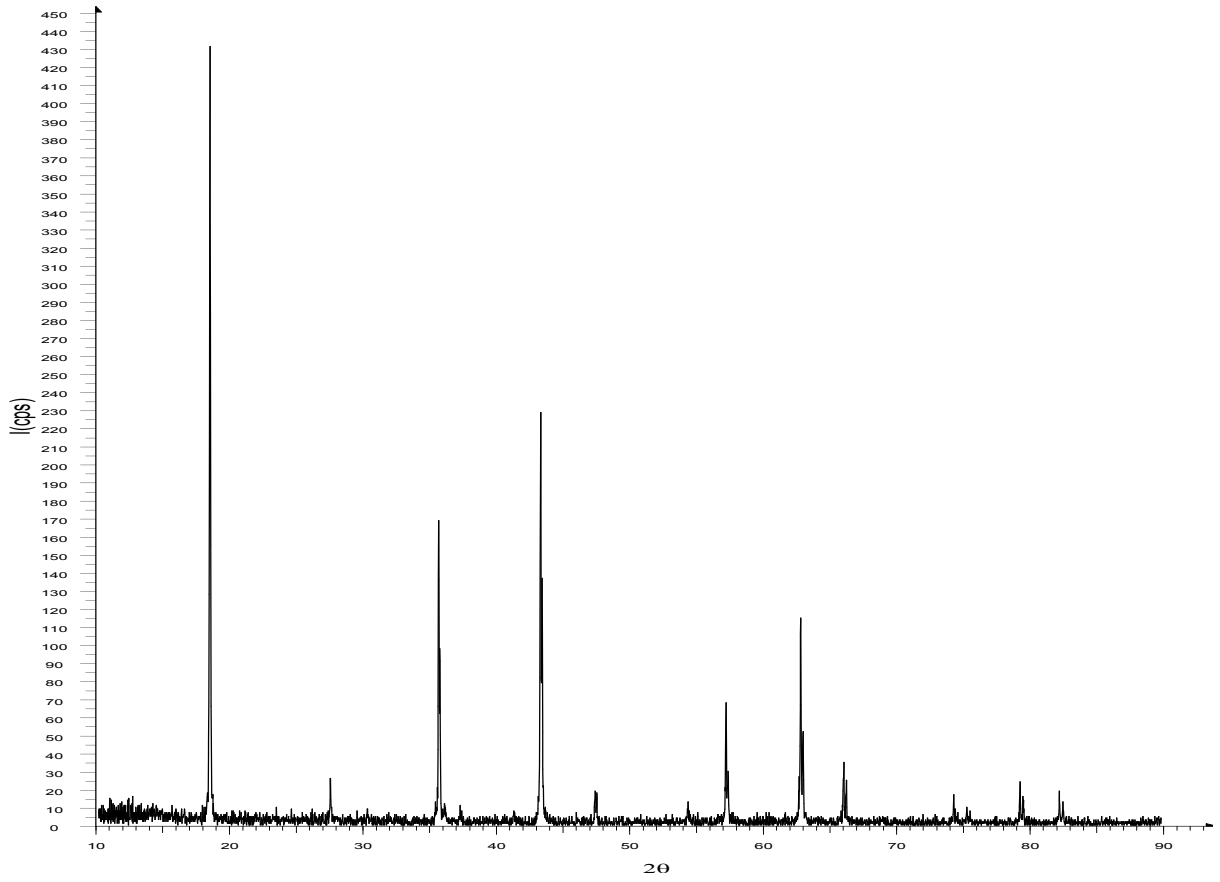
Nr	h k l	$2\theta_{\text{göz}}$	$2\theta_{\text{hes}}$	$d_{\text{göz}}[\text{Å}]$	$d_{\text{hes}}[\text{Å}]$	I/I ₀
1	1 1 1	18,697	18,687	4,7421	4,7445	3,5
2	2 2 0	30,746	30,749	2,9057	2,9054	43,9
3	3 1 1	36,220	36,225	2,4781	2,4778	100,0
4	4 0 0	44,056	44,042	2,0538	2,0544	14,3
5	4 2 2	54,669	54,672	1,6776	1,6775	12,7
6	5 1 1	58,299	58,296	1,5814	1,5815	23,9
7	4 4 0	64,029	64,045	1,4530	1,4527	38,0
8	6 2 0	72,715	72,717	1,2994	1,2993	4,0
9	5 3 3	75,857	75,855	1,2532	1,2532	7,8
10	6 4 2	89,093	89,087	1,0981	1,0981	4,4

EK-A.7 LiNi_{0.1}Si_{0.9}V_{0.4}O₄ Bileşiğinin XRD Toz Deseni ve XRD Verisi



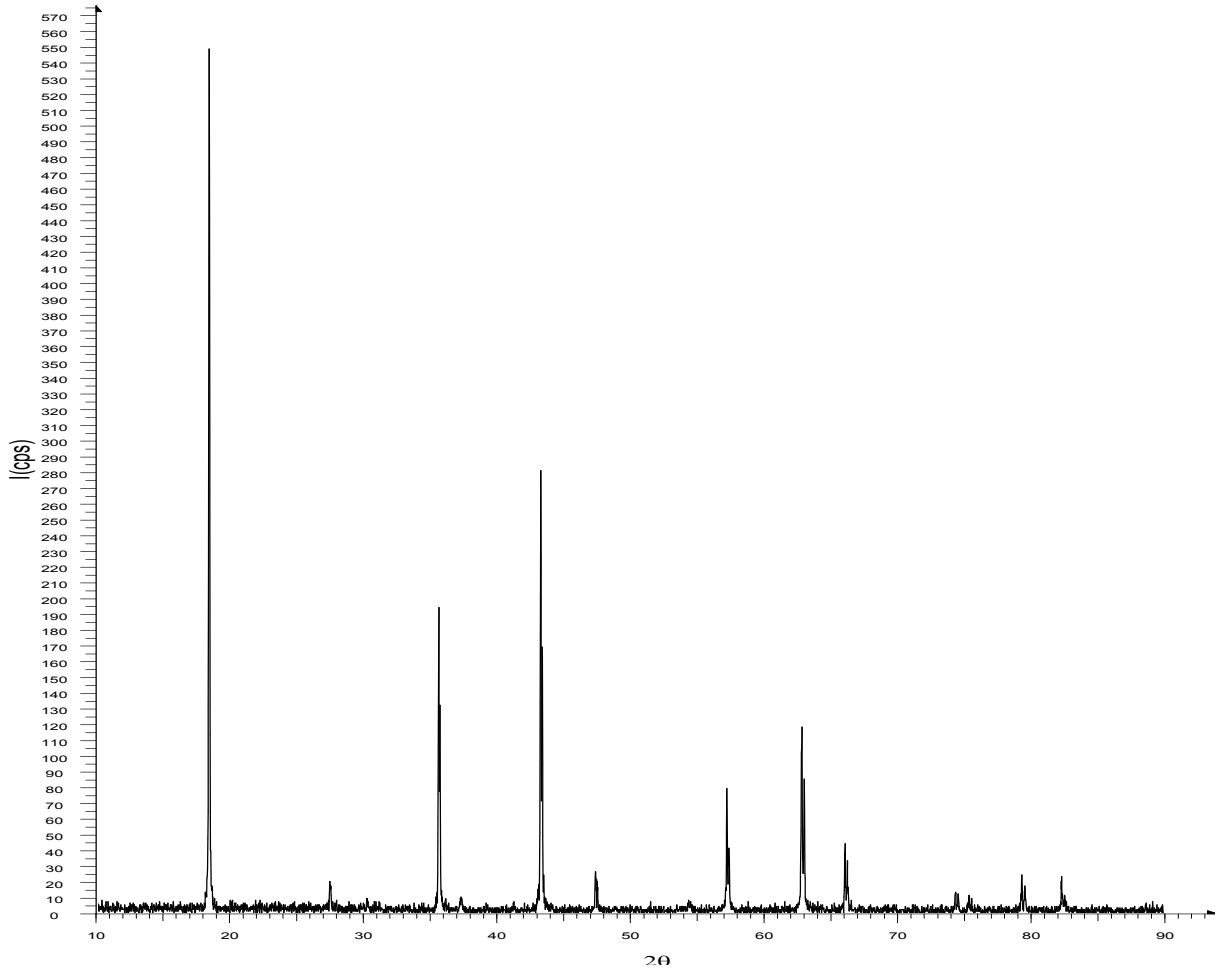
Nr	h	k	l	$2\theta_{göz}$	$2\theta_{hes}$	$d_{göz}[\text{Å}]$	$d_{hes}[\text{Å}]$	I/I_0
1	1	1	1	18,669	18,678	4,7491	4,7469	3,2
2	2	2	0	30,724	30,733	2,9077	2,9069	45,5
3	3	1	1	36,198	36,207	2,4796	2,4790	100,0
4	4	0	0	44,018	44,019	2,0555	2,0555	16,1
5	4	2	2	55,636	54,643	1,6785	1,6783	12,8
6	5	1	1	58,256	58,264	1,5825	1,5823	21,7
7	4	4	0	64,011	64,009	1,4534	1,4534	30,2
8	6	2	0	72,668	72,676	1,3001	1,3000	3,9
9	5	3	3	75,810	75,812	1,2538	1,2538	6,0
10	6	4	2	89,046	89,032	1,0986	1,0987	2,6

EK-A.8 LiNiTi_{0,1}V_{0,9}O₄ Bileşiminin XRD Toz Deseni ve XRD Verisi



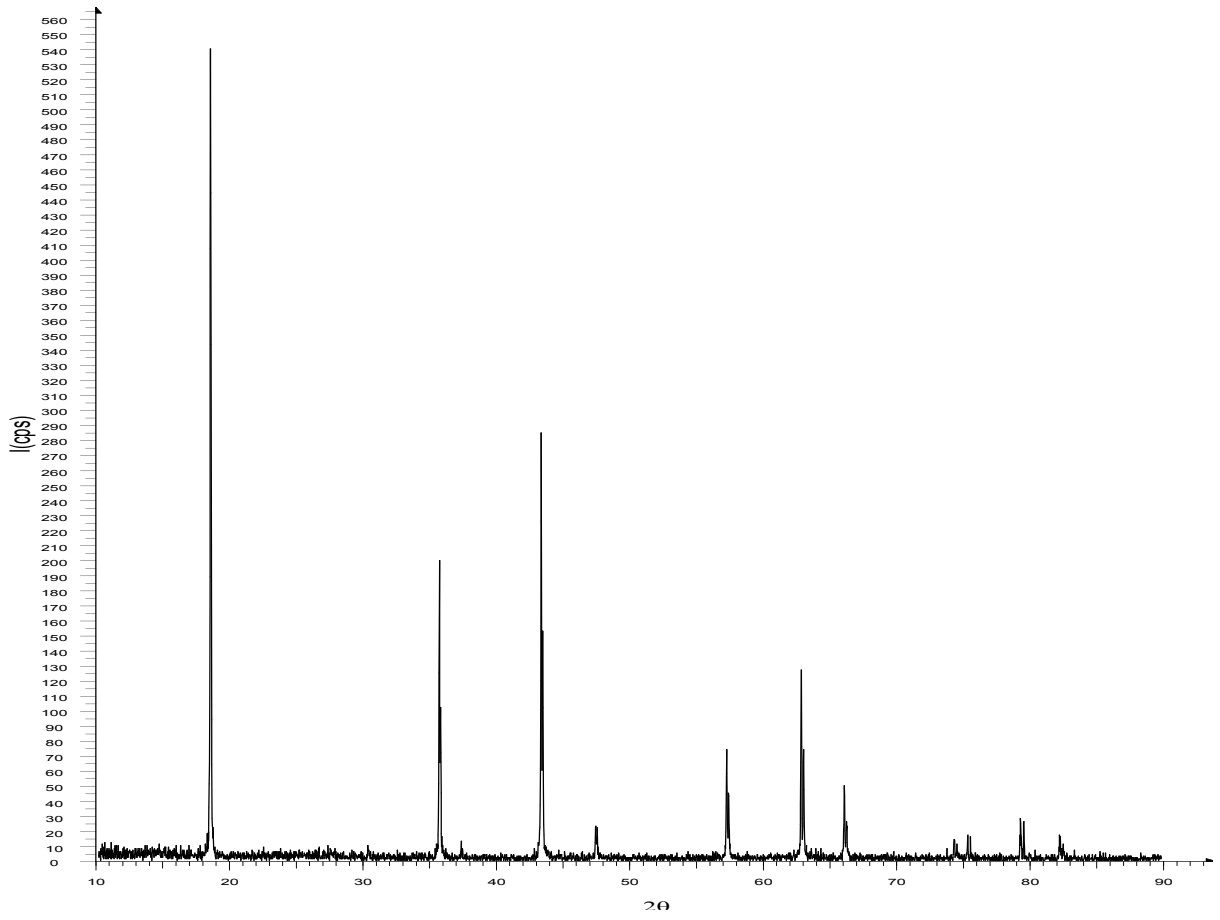
Nr	h k l	$2\theta_{göz}$	$2\theta_{hes}$	$d_{göz}[\text{Å}]$	$d_{hes}[\text{Å}]$	I/I ₀
1	1 1 1	18.376	18.372	4.8242	4.8251	100
2	2 2 2		30.223		2.9548	
3	3 1 1	35.592	35.600	2.5204	2.5198	46.2
4	2 2 2	37.210	37.240	2.4144	2.4126	2.3
5	4 0 0	43.280	43.269	2.0888	2.8393	62.3
6	3 3 1	47.380	47.377	1.9172	1.9173	5.2
7	4 2 2		53.685		1.7059	
8	5 1 1	57.241	57.231	1.6081	1.6084	18.4
9	4 4 0	62.850	62.850	1.4774	1.4774	31.0
10	5 3 1	66.092	66.089	1.4126	1.4126	10.0

EK-A.9 Li_{4.9}Ti₅O₁₂ Bileşiğinin XRD Toz Deseni ve XRD Verisi



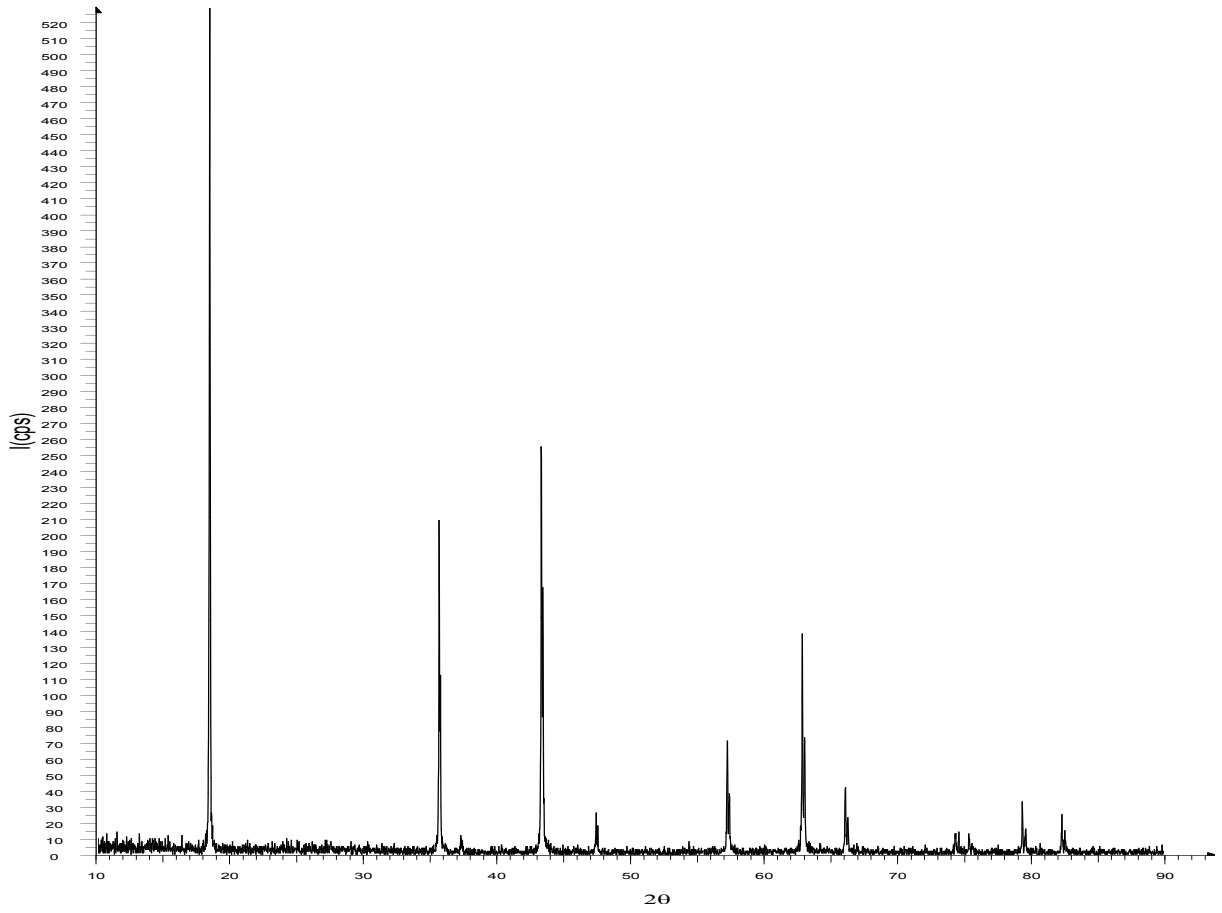
Nr	h k l	$2\theta_{göz}$	$2\theta_{hes}$	$d_{göz}[\text{Å}]$	$d_{hes}[\text{Å}]$	I/I ₀
1	1 1 1	18.363	18.379	4.8276	4.8235	100.0
2	2 2 0		30.233		2.9538	
3	3 1 1	35.621	35.612	2.5184	2.5190	40.2
4	4 0 0	37.272	37.253	2.4105	2.4117	1.6
5	3 3 1	43.286	43.284	2.0885	2.0886	59.5
6	4 2 2	47.399	47.394	1.9165	1.9167	5.3
7	4 4 0		53.705		1.7054	
8	5 1 1	57.249	57.252	1.6079	1.6078	16.6
9	4 4 0	62.861	62.875	1.4772	1.4769	24.4
10	5 3 1	66.115	66.114	1.4121	1.4122	8.6

EK-A.10 Li_{4.05}Ti₅O₁₂ Bileşiminin XRD Toz Deseni ve XRD Verisi



Nr	h k l	$2\theta_{göz}$	$2\theta_{hes}$	$d_{göz}[\text{Å}]$	$d_{hes}[\text{Å}]$	I/I _o
1	1 1 1	18.383	18.372	4.8224	4.8252	100.0
2	2 2 0		30.223		2.9548	
3	3 1 1	35.606	35.600	2.5194	2.5199	42.6
4	2 2 2	37.263	37.239	2.4111	2.4126	1.6
5	4 0 0	43.258	43.268	2.0898	2.0894	58.5
6	3 3 1	47.372	47.376	1.9175	1.9173	4.7
7	4 2 2		53.685		1.7059	
8	5 1 1	57.221	57.231	1.6086	1.6084	14.6
9	4 4 0	62.841	62.851	1.4776	1.4774	25.0
10	5 3 1	66.097	66.088	1.4125	1.4127	8.5

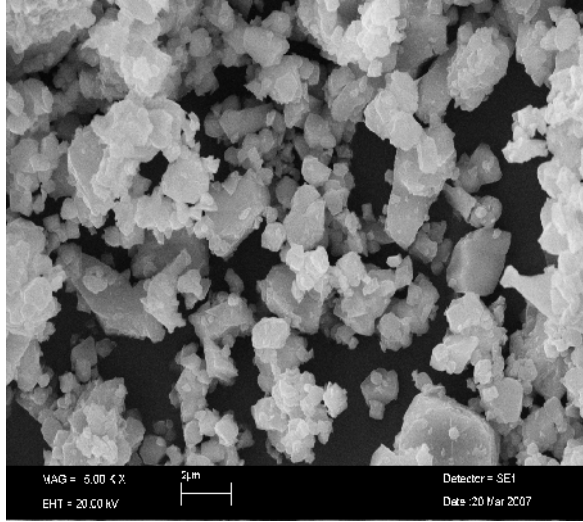
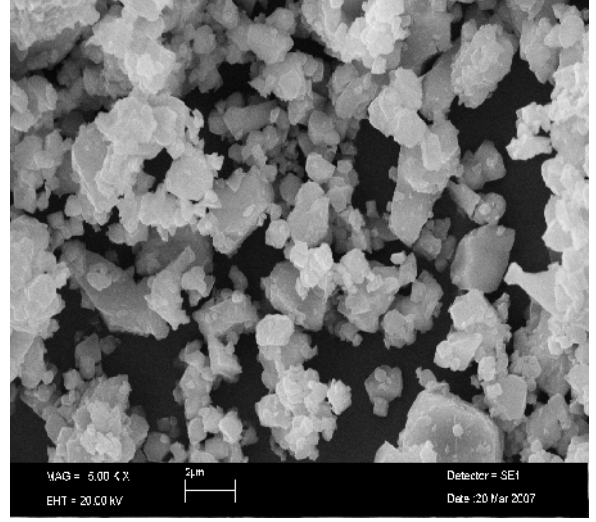
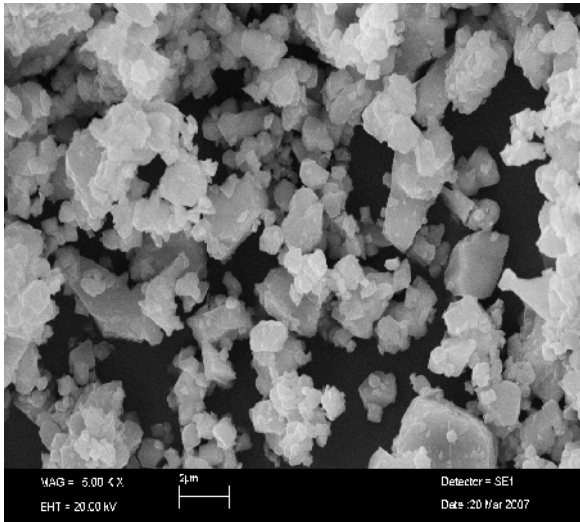
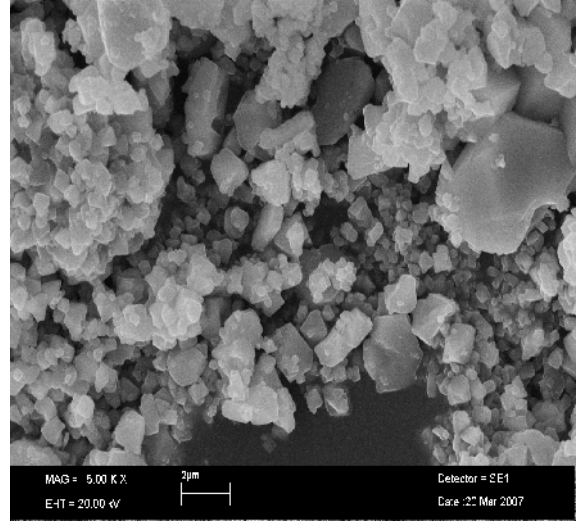
EK-A.11 Li_{4.15}Ti₅O₁₂ Bileşiminin XRD Toz Deseni ve XRD Verisi

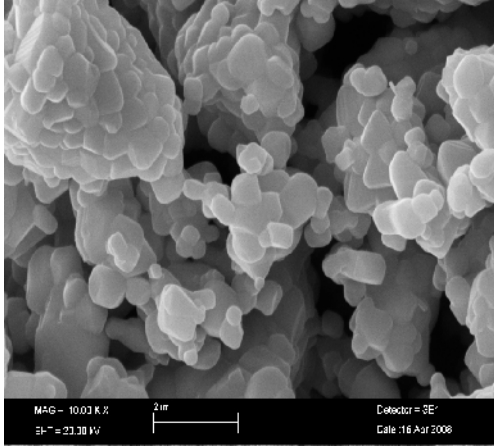
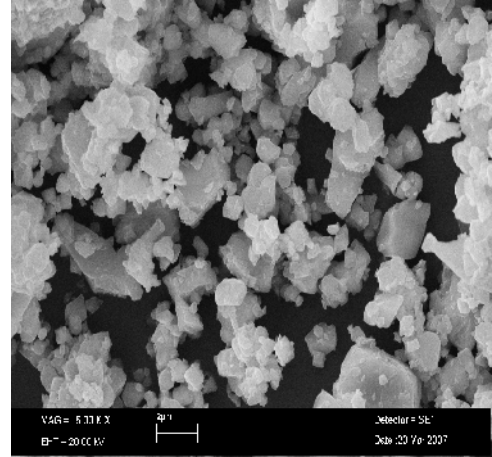
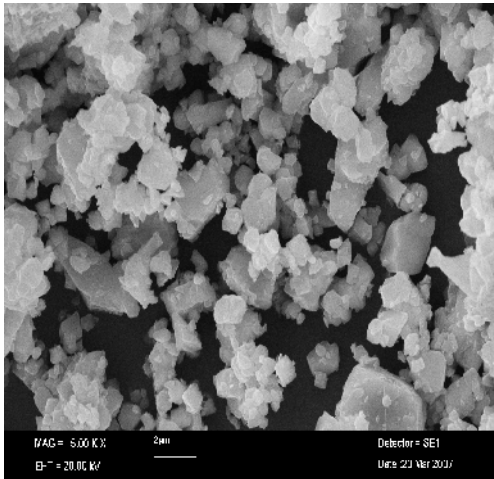
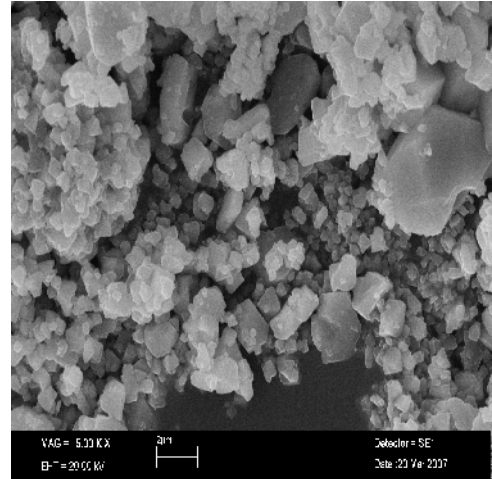


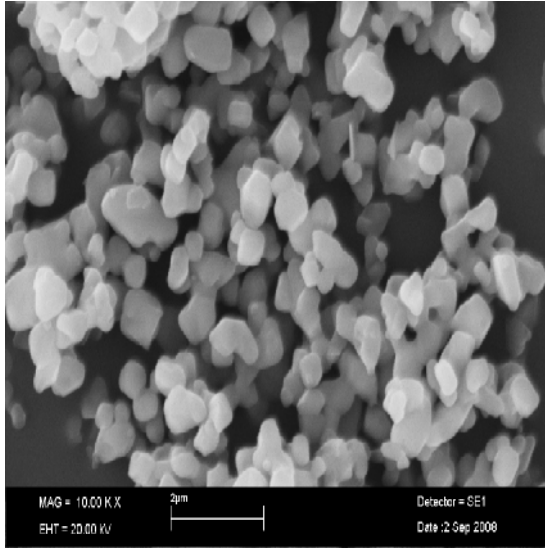
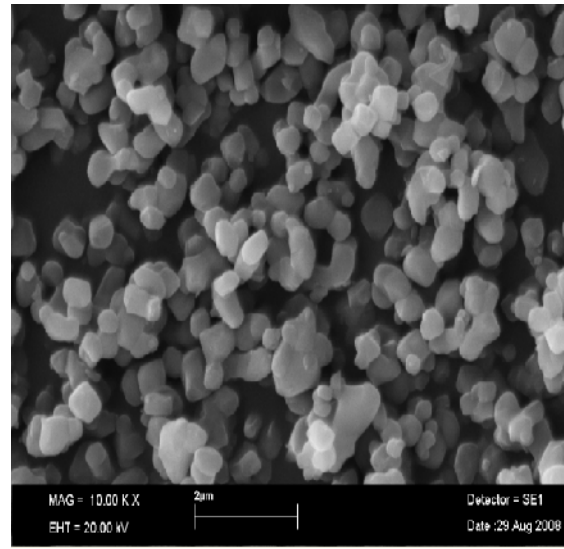
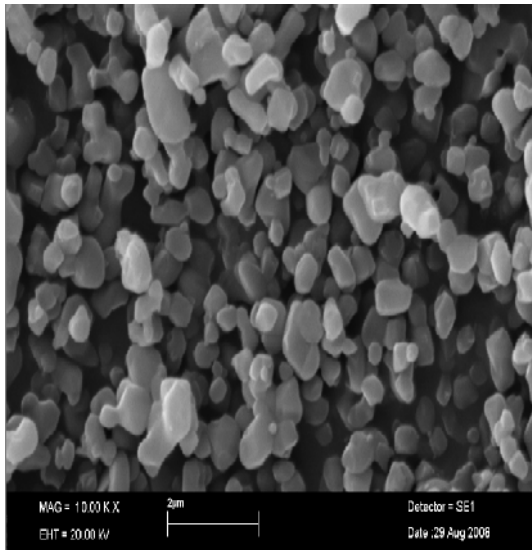
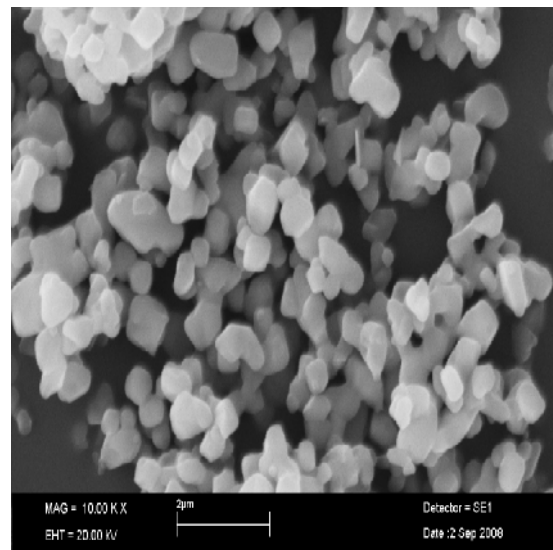
Nr	h k l	$2\theta_{\text{göz}}$	$2\theta_{\text{hes}}$	$d_{\text{göz}}[\text{\AA}]$	$d_{\text{hes}}[\text{\AA}]$	I/I _o
1	1 1 1	18.386	18.386	4.8125	4.8216	100.0
2	2 2 0	30.245	30.245		2.9526	
3	3 1 1	35.626	35.626	2.5164	2.5180	45.2
4	2 2 2	37.268	37.268	2.4113	2.4108	2.6
5	4 0 0	43.301	43.301	2.0879	2.0878	55.4
6	3 3 1	47.413	47.413	1.9156	1.9159	5.0
7	4 2 2	53.727	53.727		1.7047	
8	5 1 1	57.276	57.276	1.6076	1.6072	15.4
9	4 4 0	62.902	62.902	1.4763	1.4763	30.3
10	5 3 1	66.142	66.142	1.4118	1.4116	9.3

EK-A.12 $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Bileşiminin XRD Toz Deseni ve XRD Verisi

EK B

EK B.1 LiNiVO_4 EK B.2 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{VO}_4$ EK B.3 $\text{LiNi}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_4$ EK B.4 $\text{LiNi}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_4$

EK B.5 $\text{LiNiP}_{0,05}\text{V}_{0,95}\text{O}_4$ EK B.6 $\text{LiNiSi}_{0,1}\text{V}_{0,9}\text{O}_4$ EK B.7 $\text{LiNiTi}_{0,1}\text{V}_{0,9}\text{O}_4$ EK B.8 $\text{LiNiSe}_{0,1}\text{V}_{0,9}\text{O}_4$

**EKB.9 $\text{Li}_{4.0}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$** **EK B.10.Li_{4.05}Ti₅O₁₂****EK B.11 $\text{Li}_{4.15}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$** **EK B.12 $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$**

ÖZGEÇMİŞ

18.06.1982 tarihinde Kayseri’de doğdu; İlk orta ve lise öğrenimini Kayseri’de tamamladı, 2001 yılında Mersin Üniversitesi ‘ni kazanarak kimya eğitimine başladı, 2002 yılında yatay geçiş yaparak Erciyes Üniversitesi Fen-Edebiyat fakültesi Kimya bölümünde eğitime devam etti.2005 yılında lisans eğitimini tamamlayarak aynı yıl Erciyes Üniversitesi Fen bilimleri enstitüsü Kimya bölümünde yüksek lisans eğitime başladı, 2007 yılında Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsün de araştırma görevliliği sınavını kazanarak aynı üniversiteye geçiş yaptı, halen aynı enstitü de görev yapmaktadır.

