

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**LİTYUM İYON PİLLERDE ANOT AKTİF MADDE
OLARAK KULLANILAN $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ BİLEŞİĞİNİN
ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN
İYİLEŞTİRİLMESİ**

**Hazırlayan
Fatma KILIÇ DOKAN**

**Danışman
Prof. Dr. Şaban PATAT**

Doktora Tezi

**Temmuz 2016
KAYSERİ**

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**LİTYUM İYON PİLLERDE ANOT AKTİF MADDE
OLARAK KULLANILAN $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ BİLEŞİĞİNİN
ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN
İYİLEŞTİRİLMESİ**

(Doktora Tezi)

**Hazırlayan
Fatma KILIÇ DOKAN**

**Danışman
Prof. Dr. Şaban PATAT**

**Bu çalışma Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi
Tarafından FBD-10-3314 kodlu proje ile desteklenmiştir.**

**Temmuz 2016
KAYSERİ**

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Fatma KILIÇ DOKAN

YÖNERGEYE UYGUNLUK SAYFASI

“Lityum İyon Pillerde Anot Aktif Madde Olarak Kullanılan $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Bileşiğinin Elektrokimyasal Özelliklerinin İyileştirilmesi” adlı Doktora tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi’ne uygun olarak hazırlanmıştır.

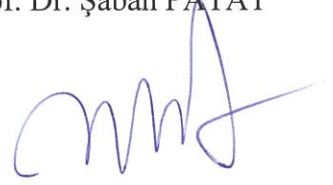
Hazırlayan

Fatma KILIÇ DOKAN



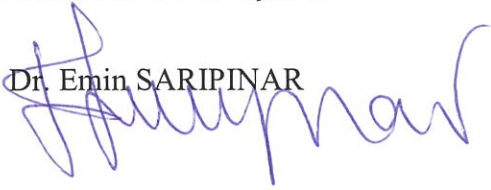
Danışman

Prof. Dr. Şaban PATAT



Kimya Anabilim Dalı Başkanı

Prof. Dr. Emin SARIPINAR



Prof. Dr. Şaban PATAT danışmanlığında **Fatma KILIÇ DOKAN** tarafından hazırlanan “**LİTYUM İYON PİLLERDE ANOT AKTİF MADDE OLARAK KULLANILAN $Li_4Ti_5O_{12}$ BİLEŞİĞİNİN ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ**” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya** Anabilim Dalında **Doktora** tezi olarak kabul edilmiştir.

25.07.2016
(Tez Savunma Sınav Tarihi)

JÜRİ:

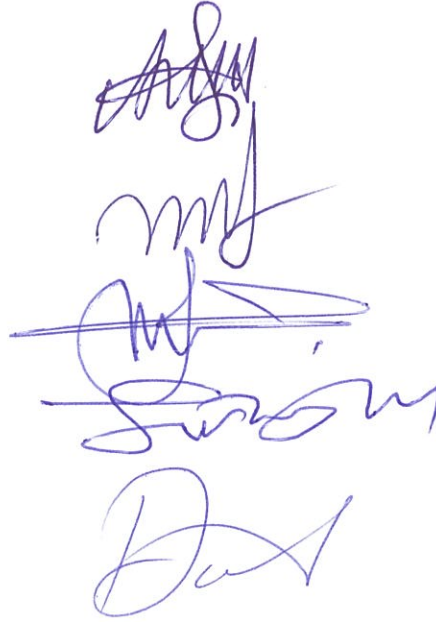
Başkan: Prof.Dr.Ahmet ÜLGEN

Üye : Prof.Dr. Şaban PATAT

Üye : Prof.Dr. Salih Zeki YILDIZ

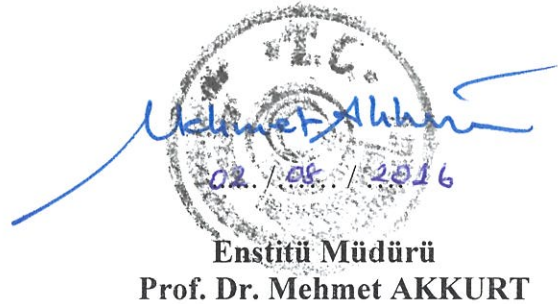
Üye : Prof.Dr. Orhan TÜRKOĞLU

Üye :Doç.Dr. Davut UZUN



ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulunun 02/08/2016 tarih ve ...2016/34-04 sayılı kararı ile onaylanmıştır.



Enstitü Müdürü
Prof. Dr. Mehmet AKKURT

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın her aşamasında yakın ilgi ve desteğini gördüğüm, çalışmalarımın yönlendirilmesi ve sonuçlandırılmasında büyük emeği geçen ve aynı zamanda kendimi geliştirmem için beni sürekli teşvik eden, destekleyen ve yönlendiren tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Şaban PATAT 'a teşekkürlerimi sunarım.

Tezi olumlu yönlendiren tez izleme komite hocalarım sayın Prof. Dr. Ahmet ÜLGEN ve Prof. Dr. Orhan TÜRKOĞLU'na ayrıca teşekkür ederim.

Doktora eğitimim boyunca ilminden faydalandığım, insani ve ahlaki değerleri ile de örnek edindiğim, yanında çalışmaktan onur duyduğum ve ayrıca tecrübelerinden yararlanırken göstermiş olduğu hoşgörü ve sabırdan dolayı sayın Doç.Dr.Halil ŞAHAN'a çok teşekkür ederim.

Erciyes Üniversitesi Mustafa Çıkrıkçioğlu Meslek Yüksekokulu öğretim üyelerinden sayın Doç.Dr. Hüseyin GÖKTEPE' ye çok teşekkür ederim.

Doktora eğitimim esnasında tanıdığım, bir dönem laboratuvar çalışma arkadaşım olan Malzeme Mühendisliği bölümünde doktora öğrencisi olan Salih VEZİROĞLU'na çok teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım esnasında gösterdikleri sabır ve saygıdan dolayı Teknoloji araştırma Uygulama Merkezi Müdürü Sayın Prof. Dr. Uğur ŞAHİN başta olmak üzere mesai arkadaşlarım, Uzm. İhsan AKŞİT, Uzm. Altınay BOYRAZ, Uzm. Semiha KÖPRÜ ve Uzm. Mehmet ÇADIR'a çok teşekkür ederim.

Tez çalışmasını maddi olarak destekleyen Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine (FBD-10-3314) çok teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca, maddi ve manevi açıdan her türlü desteklerini esirgemeyen ve bu destekleri ile bu tez çalışmasının başarıya ulaşmasını sağlayan anneme, babama ve tüm kardeşlerime çok teşekkür ediyorum.

Çalışmalarımın her aşamasında beni teşvik edip, çalışmalarına ayırdığım fazla zaman için saygı duyup, anlayış gösteren değerli eşim Sertan DOKAN ve canım kızım Zeynep İdil DOKAN 'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Fatma KILIÇ DOKAN

Kayseri, Temmuz 2016

LİTYUM İYON PİLLERDE ANOT AKTİF MADDE OLARAK KULLANILAN $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ BİLEŞİĞİNİN ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ

Fatma KILIÇ DOKAN

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Doktora Tezi, Temmuz 2016
Danışman: Prof. Dr. Şaban PATAT

ÖZET

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ maddesi, geniş bir enerji bant aralığı (2-3 eV) ve boş bir Ti 3d bandı bulundurması nedeniyle düşük elektronik iletkenliğe (yaklaşık $10^{-13} \text{ S cm}^{-1}$) sahiptir. Düşük olan elektronik iletkenlik ise düşük akım yoğunluğuna neden olmaktadır. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ maddesinin elektrokimyasal performansını artırmak için en çok kullanılan yöntemler, tanecik boyutunu nanometre ölçekli bir boyuta düşürerek lityum difüzyon yolunun kısaltılması, lityum, titanyum ve oksijeni bir metal veya ametal ile yer değiştirerek ve taneciklerin yüzeyini iletken bir madde ile kaplayarak elektronik iletkenliği artırmaktır.

Bu çalışmada, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ maddesi katı-hal, sol-jel ve hidrotermal metotlar kullanarak sentezlendi. Sentezlenen maddelerin kristal yapısı, kristal boyutu ve örgü parametreleri X-ışını toz kırınım metodu, yüzey morfolojisi ve tanecik boyutu taramalı elektron mikroskobu ve iletkenliği doğrusal taramalı voltametri metodu ile ölçümleri ile belirlendi. Sentezlenen maddelerin elektrokimyasal özelliklerini ölçmek için sentezlenen bileşiklerin çalışma elektrodu, lityum metalinin karşıt ve referans elektrot ve 1M LiPF_6 'ın ağırlıkça 1:1 oranında etilen karbonat-dietil karbonat (EC-DEC) karışımındaki çözeltisinin elektrolit olarak kullanıldığı elektrokimyasal hücreler kullanıldı.

Karbon kaplama, metal (Ca ve Nb) katkılama ve bilyalı değirmen ile öğütmenin $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ maddesinin şarj/deşarj performansına olan etkisi 1.0-2.8V voltaj aralığı ve 1C (175mAh.g^{-1}) akım yoğunluğunda araştırıldı. Elektrokimyasal ölçüm sonuçları, karbon kaplama, metal (Ca ve Nb) katkılama ve bilyalı değirmen ile öğütmenin $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ maddesinin başlangıçdeşarj kapasitesi ve döngü performansını artırdığı belirlenmiştir. Hidrotermal metot ile sentezlenen $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anot maddesinin en yüksek başlangıç kapasitesi (176mAh.g^{-1}) ve 30 şarj/deşarj döngüsü sonunda en düşük kapasite kaybı (%7) gösterdiği bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Karbon kaplama, metal katkılama, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, lityum iyon bataryalar.

ENHANCEMENT OF ELECTROCHEMICAL PERFORMANCE OF $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ AS A ANODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM-ION BATTERIES

Fatma KILIÇ DOKAN

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

Ph D. Thesis, July 2016

Supervisor: Prof.Dr. Şaban PATAT

ABSTRACT

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ has a poor electronic conductivity, approximately $10^{-13} \text{ S cm}^{-1}$ because of empty Ti 3d states with a band gap energy of 2–3 eV which may give a moderate rate performance for high-power batteries. The most common methods used to improve the electronic and ionic conductivity of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ are reducing the particle-size to the nanometer scale to shorten the lithium-ion diffusion length, doping with metal or nonmetal ions in the lithium, titanium, or oxygen sites, and coating the surface of particles with electronic conductive materials to reduce the resistance.

In this study, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ was prepared by solid state, sol-gel and hydrothermal methods. The lattice parameters and the structure of the synthesized materials were determined by XRD analysis. The grain morphology and particle size was determined by the scanning electron microscope. The conductivity of the products was measured by linear potential sweep voltammetry method. To measure the electrochemical properties of synthesized materials, the electrochemical cells were consisted of the synthesized compound as a working electrode, Li metal as the counter and reference electrodes, and 1M LiPF_6 in ethylene carbonate and diethyl carbonate (EC-DEC 1:1, w/w) as the electrolyte.

The effect of the carbon coating, metal (Ca and Nb) doping and ball milling on the electrochemical performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ was investigated in the range of 1.0-2.8 V at 1C (175 mA g^{-1}) rate. The electrochemical results indicate that the carbon coating, metal (Ca and Nb) doping and ball milling lead to improve the initial capacity, cycleability and rate capability of the $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

The $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, synthesized by hydrothermal method showed the highest discharge capacity of 176 mAh. g^{-1} and the capacity retention of 93 % after 30 charge/discharge cycles.

Keywords: Carbon coating, metal doping, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, lithium ion batteries

İÇİNDEKİLER

LİTYUM İYON PİLLERDE ANOT AKTİF MADDE OLARAK KULLANILAN Li₄Ti₅O₁₂ BİLEŞİĞİNİN ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK	i
YÖNERGEYE UYGUNLUK SAYFASI	ii
KABUL VE ONAY	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
ÖZET.....	v
ABSTRACT.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
TABLolar LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLER LİSTESİ	xii
GİRİŞ	1

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

1.1. Enerji Depolama Sistemleri	3
1.2. Piller	5
1.3. Lityum İyon Pilleri.....	6
1.3.1. Katot Aktif Maddeler.....	9
1.3.2. Elektrolitler	11
1.3.3. Ayırıcı (Separator).....	14
1.3.4. Emniyet Araçları	15
1.3.5. Anot Aktif Maddeler	15
1.4. Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ Spinel Sistemi.....	21

1.4.1. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Spinel bileşiğinin sentezi	27
1.4.1.1. Katı hal yöntemi	27
1.4.1.2. Sol-Jel yöntemi	33
1.4.1.3. Hidrotermal yöntem	36

2. BÖLÜM

MATERYAL VE METOD

2.1. Giriş	38
2.2. $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Maddesinin Sentezi	38
2.2.1. Katı Hal Yöntemi ile Sentez	38
2.2.1.1. Rutil ve Anataz (TiO_2) Başlangıç Maddeleri Kullanarak $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Maddesinin Sentezi.....	38
2.2.1.2. Rutil ve Anataz Başlangıç Maddeleri ve Bilyalı Değirmen İle Öğütme Yöntemi Kullanarak $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Maddesinin Sentezi	39
2.2.1.3. Rutil ve Anataz Başlangıç Maddeleri ve Bilyeli Değirmen İle Öğütme Yöntemi Kullanarak $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ Kompozitinin Sentezi....	39
2.2.1.3. $\text{Li}_{4.25-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{5-y}\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ (x ve y=0.05) ve $\text{Li}_{4.25-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{5-y}\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ (x ve y=0.05)/C Kompozit Maddelerinin Sentezi	40
2.2.2. Sol-Jel Yöntemi ile Sentez	40
2.2.3. Hidrotermal Yöntem ile Sentez	41
2.3. Sentezlenen Maddelerin Tanımlanması.....	42
2.3.1. X-Işını Toz Kırınımı Çalışmaları (XRD)	42
2.3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu Ölçümleri	42
2.3.3. İletkenlik Ölçümü	42
2.3.4. Karbon Miktarı Tayini.....	43
2.3.5. Adsorpsiyon-Desorpsiyon ölçümleri	44
2.3.5.1. Adsorpsiyon İzotermi.....	44
2.4. Elektrokimyasal Çalışmalar.....	46
2.4.1. Elektrolitin Hazırlanması	46

2.4.1.1. Etilen Karbonatın Saflaştırılması.....	47
2.4.1.2. Dietil Karbonatın Saflaştırılması.....	47
2.4.1.3. Asetilen Siyahının Saflaştırılması	48
2.4.2. Karşıt ve Çalışma Elektrodun Hazırlanması	48
2.4.2.1. Karşıt Elektrodun Hazırlanması	48
2.4.2.2. Çalışma Elektrodunun Hazırlanması.....	48
2.4.3. Kronopotansiyometrik Ölçümler	49

3. BÖLÜM

BULGULAR

3.1. Katı Hal Yöntemi İle Sentezlenen $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Maddesi.....	52
3.1.1. Lityum Miktarının Etkisi	52
3.1.2. Başlangıç Maddesi ve Öğütmenin Etkisi	53
3.1.3. Grafen Katkılamanın Etkisi.....	63
3.1.4. Ca/Nb Katkılama ve Karbon Kaplamanın Etkisi.....	77
3.1.5. Sentez Metodunun Etkisi.....	89

4. BÖLÜM

TARTIŞMA VE GENEL DEĞERLENDİRME

KAYNAKLAR	107
ÖZGEÇMİŞ.....	118

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 1.1. Etilen Karbonat ile farklı çözücülerin 1:1 oranında karıştırılması ile elde edilen elektrolitlerin spesifik iletkenlik değerleri.....	13
Tablo 1.2. Elektrolitlerde kullanılan bazı çözücülerin fiziksel özellikleri	14
Tablo 1.3. Susuz elektrolitlerde kullanılan bazı lityum tuzları	14
Tablo 1.4. Anot maddelerinin alaşım oluşum tepkimesine göre gravimetrik kapasite değerleri.....	19
Tablo 1.5. Bazı anot aktif maddeler	21
Tablo 1.6. Farklı başlangıç maddeleri ve öğütme yöntemi kullanılarak katı hal yöntemi ile sentezlenmiş $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ maddesinin tanecik boyutu ve elektrokimyasal performans değerleri	28
Tablo 1.7. Farklı karbon kaynağı kullanarak katı hal yöntemi ile sentezlenen $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ kompozit maddesinin tanecik boyutu, iletkenlik ve elektrokimyasal performans değerleri.....	31
Tablo 1.8. Metal/ametal katkılanmış ve katı hal sentez yöntemi ile sentezlenmiş $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ maddesinin tanecik boyutu, iletkenlik ve elektrokimyasal performans değerleri	32
Tablo 1.9. Sol-jel yöntemi ile sentezlenmiş $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ve $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ maddelerinin tanecik boyutu, iletkenlik ve elektrokimyasal performans değerleri	35
Tablo 1.10. Hidrotermal yöntem ile sentezlenmiş $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ve $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ maddelerinin tanecik boyutu, iletkenlik ve elektrokimyasal performans değerleri.....	37
Tablo 3.1. Rutil ve anataz başlangıç maddesi kullanılarak katı hal yöntemiyle sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ maddesinin kristal boyutu, tanecik boyutu, BET yüzey alanı, iletkenlik ve birim hücre boyutu değerleri.....	54
Tablo 3.2. $\text{Li} 1 \text{ M LiPF}_6 (\text{EC/DEC}, 1:1) \text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ pillerinin $175 \text{ mA g}^{-1} (= 1 \text{ C})$ akım yoğunluğu ve 1.0-2.8 V potansiyel aralığında birinci ve ikinci döngü deşarj kapasitesi ve 30 döngü sonunda deşarj kapasite kaybı değerleri.....	61

Tablo 3.3. Katı hal yöntemi ile sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ kompozitinin kristal boyutu, tanecik boyutu, BET yüzey alanı, iletkenlik ve birim hücre boyutu değerleri.....	65
Tablo 3.4. $\text{Li} 1\text{ M LiPF}_6\text{ (EC/DEC, 1:1)} \text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ pilinin 175 mA g^{-1} ($= 1\text{ C}$) akım yoğunluğu ve $1.0\text{-}2.8\text{ V}$ potansiyel aralığında birinci ve ikinci döngü deşarj kapasitesi ve 30 döngü sonunda deşarj kapasite kaybı değerleri.....	74
Tablo 3.5. $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{A (BD)}$, $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}\text{A (BD)}$, $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}\text{A/C (BD+%1şeker)}$ ve $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}\text{A/C (BD+%2şeker)}$ maddelerinin kristal boyutu, tanecik boyutu, BET yüzey alanı, iletkenlik ve birim hücre boyutu değerleri.....	78
Tablo 3.6. $\text{Li} 1\text{ M LiPF}_6\text{ (EC/DEC, 1:1)} \text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$ pilinin 175 mA g^{-1} ($= 1\text{ C}$) akım yoğunluğu ve $1.0\text{-}2.8\text{ V}$ potansiyel aralığında birinci ve ikinci döngü deşarj kapasitesi ve 30 döngü sonunda deşarj kapasite kaybı değerleri.....	85
Tablo 3.7. Değişik metotlar ile sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ maddesinin kristal boyutu, tanecik boyutu, BET yüzey alanı, iletkenlik ve birim hücre boyutu değerleri.....	91
Tablo 3.8. $\text{Li} 1\text{ M LiPF}_6\text{ (EC/DEC, 1:1)} \text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (veya $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$) pillerinin 175 mA g^{-1} ($= 1\text{ C}$) akım yoğunluğu ve $1.0\text{-}2.8\text{ V}$ potansiyel aralığında birinci ve ikinci döngü deşarj kapasitesi ve 30 döngü sonunda deşarj kapasite kaybı değerleri.....	98
Tablo 4.1. Katı hal, sol-jel ve hidrotermal metotları ile sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$ ve $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ maddelerinin kristal boyutu, tanecik boyutu ve BET yüzey alanı değerleri	102
Tablo 4.2. $\text{Li} 1\text{ M LiPF}_6\text{ (EC-DEC)} \text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (veya $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$, $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}/\text{C}$) pillerinin 175 mA g^{-1} ($= 1\text{ C}$) akım yoğunluğu ve $1.0\text{-}2.8\text{ V}$ potansiyel aralığında birinci ve ikinci döngü deşarj kapasitesi ve 30 döngü sonunda % kapasite kaybı değerleri	104

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Enerji depolama sistemlerinin verimlerinin karşılaştırılması	3
Şekil 1.2. Ragone diyagramı: enerji depolama sistemlerinin karşılaştırılması.	4
Şekil 1.3. Doldurulabilir pillerin kütsel ve hacimsel enerji yoğunlukları	6
Şekil 1.4. (a) Metalik lityum ve (b) Grafit veya bir içirme bileşiğinin anot olarak kullanıldığı doldurulabilir pillerin 100 döngüden sonra anot yapısındaki değişme.....	7
Şekil 1.5. Şarj edilebilir lityum iyon pillerde şarj/deşarj olayının şematik gösterimi	8
Şekil 1.6. a) Silindir, b) Düğme, c) Prizmatik ve d) İnce film lityum iyon pilleri	9
Şekil 1.7. Lityum iyon pillerde kullanılan anot ve katot aktif maddeler.....	11
Şekil 1.8. Bazı önemli organik Çözücülerin kimyasal formülleri.....	12
Şekil 1.9. Uygun SEI yapısı	16
Şekil 1.10. Uygun olmayan SEI yapısı	17
Şekil 1.11. SEI tabakasının bir pil hücresindeki görünümü.....	18
Şekil 1.12. a) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ kristal yapısı b) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ şarj/deşarj eğrisi.....	22
Şekil 1.13. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bileşiğinin yapısı.....	23
Şekil 1.14. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ve $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ fazları.....	24
Şekil 1.15. TiO_2 (anataz) molekül orbital band yapısı a)atomik orbital enerji düzeyleri b)kristal alan enerji düzeyleri c)band yapısı.	30
Şekil 2.1. $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ kompozit sentezinin şematik gösterimi.....	39
Şekil 2.2. Setil trimetil amonyum bromür (CTAB)	40
Şekil 2.3. CTAB destekli sol-jel yöntemi ile $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sentezinin şematik gösterimi	41
Şekil 2.4. Hidrotermal sentezde kullanılan reaktör	41
Şekil 2.5. 0-100 mV gerilim aralığında potansiyel-akım grafiği	43
Şekil 2.6. IUPAC tarafından belirlenen adsorpsiyon izotermi	45
Şekil 2.7. 1 M LiPF_6 elektrolitinin elektrokimyasal kararlılık penceresi.....	47
Şekil 2.8. Gaz manifold hattı	49
Şekil 2.9. Argon kabini	49
Şekil 2.10. Pil yapım basamakları.....	50
Şekil 2.11. Swagelok tipi iki elektrotlu hücre düzeneği	51

- Şekil 3.1. Katı hal yöntemi ile anatazdan sentezlenen $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ maddesinin XRD toz desenleri a)x=0, b)x=0.05, c)x=0.15 ve d)x=0.25..... 53
- Şekil 3.2. a) $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{A}$ b) $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{R}$ c) $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{A}$ (BD) ve d) $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{R}$ (BD) maddelerinin XRD toz desenleri (BD bilyeli değirmen, R sentezde başlangıç maddesi olarak rutil ve A anataz kullanıldığını göstermektedir) 54
- Şekil 3.3. Rutil ve anataz başlangıç maddesi kullanılarak katı hal yöntemiyle sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ maddesinin SEM görüntüleri (BD bilyeli değirmen, R rutil ve A anatazdan sentezlenen maddeyi göstermektedir) 55
- Şekil 3.4. $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{R}$ maddesinin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon eğrisi..... 56
- Şekil 3.5. $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{A}$ maddesinin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon eğrisi..... 57
- Şekil 3.6. $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{R}$ (BD) maddesinin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon eğrisi..... 57
- Şekil 3.7. $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{A}$ (BD) maddesinin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon eğrisi 58
- Şekil 3.8. $\text{Li}|1\text{ M LiPF}_6\text{ (EC/DEC 1:1)}|\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{R}$ pilinin 1C (175 mA g^{-1}) akım yoğunluğu ve 1.0-2.8 V potansiyel aralığında şarj/deşarj eğrileri 59
- Şekil 3.9. $\text{Li}|1\text{ M LiPF}_6\text{ (EC/DEC 1:1)}|\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{R(BD)}$ pilinin 1C (175 mA g^{-1}) akım yoğunluğu ve 1.0-2.8 V potansiyel aralığında şarj/deşarj eğrileri 60
- Şekil 3.10. $\text{Li}|1\text{ M LiPF}_6\text{ (EC/DEC 1:1)}|\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{A}$ pilinin 1C (175 mA g^{-1}) akım yoğunluğu ve 1.0-2.8 V potansiyel aralığında şarj/deşarj eğrileri 60
- Şekil 3.11. $\text{Li}|1\text{ M LiPF}_6\text{ (EC/DEC 1:1)}|\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{A (BD)}$ pilinin 1C (175 mA g^{-1}) akım yoğunluğu ve 1.0-2.8 V potansiyel aralığında şarj/deşarj eğrileri 61
- Şekil 3.12. Rutil ve anataz başlangıç maddesi kullanılarak katı hal yöntemi ile sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ maddesinindeşarj kapasitesinin döngü sayısı ile değişimi 62
- Şekil 3.13. Rutil ve anataz başlangıç maddesi kullanılarak katı hal yöntemi ile sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ maddesinin kulombik veriminin döngü sayısı ile değişimi 62
- Şekil 3.14. Rutil ve anataz başlangıç maddesi kullanılarak katı hal yöntemi ile sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ maddesinindeşarj kapasitesinin akım yoğunluğu ile değişimi 63
- Şekil 3.15. Katı hal yöntemiyle sentezlenen a) $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{R}$ (BD) b) $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{R/C}$ (BD+%10 grafen) c) $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{R/C}$ (BD+ %5 grafen) d) $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{A}$ (BD) e) $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{A/C}$ (BD+ %10 grafen) ve f) $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{A/C}$ (BD+%5 grafen) maddelerinin XRD toz desenleri 64

Şekil 3.16. Katı hal yöntemiyle sentezlenen a) $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{R}$ (BD), b) $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{A}$ (BD) $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{A/C}$ (BD+%5 grafen), c) $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{R/C}$ (BD+%5 grafen) d) $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{A/C}$ (BD+%5 grafen) e) $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{R/C}$ (BD+ %10 grafen) ve f) $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{A/C}$ (BD+%10 grafen) maddelerinin SEM görüntüleri (BD bilyeli değirmen, R rutil ve A anatazdan sentezlenen maddeyi göstermektedir).....	66
Şekil 3.17. $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{R}$ (BD) maddesinin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon eğrisi.....	67
Şekil 3.18. $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{A}$ (BD) maddesinin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon eğrisi	68
Şekil 3.19. $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{R/C}$ (BD+%5 grafen) maddesinin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon eğrisi	68
Şekil 3.20. $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{R/C}$ (BD+%10 grafen) maddesinin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon eğrisi	69
Şekil 3.21. $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{A/C}$ (BD+%5 grafen) maddesinin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon eğrisi	69
Şekil 3.22. $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{A/C}$ (BD+%10 grafen) maddesinin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon eğrisi	70
Şekil 3.23. $\text{Li} 1\text{ M LiPF}_6$ (EC/DEC 1:1) $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{R}$ (BD) pilinin 1C (175 mA g^{-1}) akım yoğunluğu ve 1.0-2.8 V potansiyel aralığında şarj/deşarj eğrileri	71
Şekil 3.24. $\text{Li} 1\text{ M LiPF}_6$ (EC/DEC 1:1) $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{R/C}$ (BD+%5 grafen) pilinin 1C (175 mA g^{-1}) akım yoğunluğu ve 1.0-2.8V potansiyel aralığında şarj/deşarj eğrileri	71
Şekil 3.25. $\text{Li} 1\text{ M LiPF}_6$ (EC/DEC 1:1) $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{R/C}$ (BD+%10 grafen) pilinin 1C (175 mA g^{-1}) akım yoğunluğu ve 1.0-2.8V potansiyel aralığında şarj/deşarj eğrileri	72
Şekil 3.26. $\text{Li} 1\text{ M LiPF}_6$ (EC/DEC 1:1) $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{A}$ (BD) pilinin 1C (175 mA g^{-1}) akım yoğunluğu ve 1.0-2.8 V potansiyel aralığında şarj/deşarj eğrileri	72
Şekil 3.27. $\text{Li} 1\text{ M LiPF}_6$ (EC/DEC 1:1) $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{A/C}$ (BD+%5 grafen) pilinin 1C (175 mA g^{-1}) akım yoğunluğu ve 1.0-2.8V potansiyel aralığında şarj/deşarj eğrileri	73
Şekil 3.28. $\text{Li} 1\text{ M LiPF}_6$ (EC/DEC 1:1) $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{A/C}$ (BD+%10 grafen) pilinin 1C (175 mA g^{-1}) akım yoğunluğu ve 1.0-2.8V potansiyel aralığında şarj/deşarj eğrileri	73

Şekil 3.29. Rutil ve anataz başlangıç maddesi kullanılarak katı hal yöntemi ile sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ve $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ maddelerinin deşarj kapasitesinin döngü sayısı ile değişimi	75
Şekil 3.30. Rutil ve anatazdan katı hal yöntemi ile sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ve $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ maddelerinin kulombik veriminin döngü sayısı ile değişimi	76
Şekil 3.31. Rutil ve anatazdan katı hal yöntemi ile sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ve $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ maddelerinin deşarj kapasitesinin akım yoğunluğu ile değişimi.	77
Şekil 3.32. Katı hal yöntemiyle sentezlenen a) $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{A}$ (BD) b) $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}\text{A}$ (BD), c) $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}\text{A}/\text{C}$ (BD+%1 şeker) ve d) $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}\text{A}/\text{C}$ (BD+%2 şeker) maddelerinin XRD toz desenleri	78
Şekil 3.33. a) $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ A (BD) b) $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}\text{A}$ (BD) c) $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}\text{A}/\text{C}$ (BD+%1 şeker) ve d) $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}\text{A}/\text{C}$ (BD+%2 şeker) maddelerinin SEM görüntüleri	79
Şekil 3.34. $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{A}$ (BD) maddesinin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon eğrisi	80
Şekil 3.35. $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}\text{A}$ (BD) maddesinin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon eğrisi	81
Şekil 3.36. $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}\text{A}/\text{C}$ (BD+%1 şeker) maddesinin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon eğrisi	81
Şekil 3.37. $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}\text{A}/\text{C}$ (BD+%2 şeker) maddesinin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon eğrisi	82
Şekil 3.38. $\text{Li} 1\text{ M LiPF}_6$ (EC/DEC 1:1) $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{A}$ (BD) pilinin 1C (175 mA g^{-1}) akım yoğunluğu ve 1.0-2.8 V potansiyel aralığında şarj/deşarj eğrileri	83
Şekil 3.39. $\text{Li} 1\text{ M LiPF}_6$ (EC/DEC 1:1) $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}\text{A}$ (BD) pilinin 1C (175 mA g^{-1}) akım yoğunluğu ve 1.0-2.8 V potansiyel aralığında şarj/deşarj eğrileri	84
Şekil 3.40. $\text{Li} 1\text{ M LiPF}_6$ (EC/DEC 1:1) $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}\text{A}/\text{C}$ (BD+%1 şeker) pilinin 1C (175 mA g^{-1}) akım yoğunluğu ve 1.0-2.8 V potansiyel aralığında şarj/deşarj eğrileri	84

Şekil 3.41. Li 1 M LiPF ₆ (EC/DEC 1:1) Li _{4.20} Ca _{0.05} Ti _{4.95} Nb _{0.05} O ₁₂ A/C (BD+%2 şeker) pilinin 1C (175 mA g ⁻¹) akım yoğunluğu ve 1.0-2.8 V potansiyel aralığında şarj/deşarj eğrileri	85
Şekil 3.42. Katı hal yöntemi ile sentezlenen Li _{4.25} Ti ₅ O ₁₂ A (BD) Li _{4.20} Ca _{0.05} Ti _{4.95} Nb _{0.05} O ₁₂ ve Li _{4.20} Ca _{0.05} Ti _{4.95} Nb _{0.05} O ₁₂ /C maddelerinindeşarj kapasitesinin döngü sayısı ile değişimi.....	86
Şekil 3.43. Katı hal yöntemi ile sentezlenen Li _{4.25} Ti ₅ O ₁₂ A (BD) Li _{4.20} Ca _{0.05} Ti _{4.95} Nb _{0.05} O ₁₂ ve Li _{4.20} Ca _{0.05} Ti _{4.95} Nb _{0.05} O ₁₂ /C maddelerinin kulombik veriminin döngü sayısı ile değişimi.	87
Şekil 3.44. Katı hal yöntemi ile sentezlenen Li _{4.25} Ti ₅ O ₁₂ A (BD) Li _{4.20} Ca _{0.05} Ti _{4.95} Nb _{0.05} O ₁₂ ve Li _{4.20} Ca _{0.05} Ti _{4.95} Nb _{0.05} O ₁₂ /C maddelerinindeşarj kapasitesinin akım yoğunluğu ile değişimi.....	88
Şekil 3.45. a) Li _{4.25} Ti ₅ O ₁₂ A (BD) b) Li _{4.25} Ti ₅ O ₁₂ (hidrotermal) c) Li _{4.25} Ti ₅ O ₁₂ (CTAB destekli sol-jel) d) Li _{4.25} Ti ₅ O ₁₂ (sol-jel) maddelerinin XRD toz desenleri...	90
Şekil 3.46. a) Li _{4.25} Ti ₅ O ₁₂ (hidrotermal, 500°C’de 3 saat) ve b) Li _{4.25} Ti ₅ O ₁₂ (hidrotermal, 500°C’de 5 saat) maddelerinin XRD toz desenleri	90
Şekil 3.47. a) Li _{4.25} Ti ₅ O ₁₂ A (BD) b) Li _{4.25} Ti ₅ O ₁₂ (sol-jel) c) Li _{4.25} Ti ₅ O ₁₂ (CTAB destekli sol-jel) d) Li _{4.25} Ti ₅ O ₁₂ (hidrotermal, 500°C’de 3 saat) e) Li _{4.25} Ti ₅ O ₁₂ (hidrotermal, 500°C’de 5 saat) maddelerinin SEM görüntüleri (BD bilyeli değirmen ve A anatazdan sentezlenen maddeyi göstermektedir)	92
Şekil 3.48. Li _{4.25} Ti ₅ O ₁₂ A (BD) maddesinin N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon eğrisi	93
Şekil 3.49. Li _{4.25} Ti ₅ O ₁₂ (sol-jel) maddesinin N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon eğrisi	94
Şekil 3.50. Li _{4.25} Ti ₅ O ₁₂ (CTAB destekli sol-jel) maddesinin N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon eğrisi.....	94
Şekil 3.51. Li _{4.25} Ti ₅ O ₁₂ (hidrotermal) maddesinin N ₂ adsorpsiyon /desorpsiyon eğrisi	95
Şekil 3.52. Li _{4.25} Ti ₅ O ₁₂ A (BD) maddesinin 1C akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrisi .	96
Şekil 3.53. Li _{4.25} Ti ₅ O ₁₂ (sol-jel) maddesinin 1C akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrisi .	97
Şekil 3.54. Li _{4.25} Ti ₅ O ₁₂ (CTAB destekli sol-jel) maddesinin 1C akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrileri.....	97
Şekil 3.55. Li _{4.25} Ti ₅ O ₁₂ (hidrotermal, 500°C’de 5 saat ısıtma) maddesinin 1C akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrisi.....	98
Şekil 3.56. Değişik yöntemler ile sentezlenen Li _{4.25} Ti ₅ O ₁₂ ve Li _{4.25} Ti ₅ O ₁₂ /C maddelerinindeşarj kapasitesinin döngü sayısı ile değişimi	99

Şekil 3.57. $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ A (BD), $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (hidrotermal), $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (sol-jel) ve $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (CTAB destekli sol-jel) maddelerinin kulombik veriminin döngü sayısı ile değişimi.	99
Şekil 3.58. $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ A (BD), $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (hidrotermal), $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (sol-jel) ve $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (CTAB destekli sol-jel) maddelerinin deşarj kapasitesinin akım yoğunluğu ile değişimi.	100
Şekil 4.1. Değişik yöntemler ile sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$, $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$ ve $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}/\text{C}$ maddelerinin deşarj kapasitesinin döngü sayısı ile değişimi.	102
Şekil 4.2. Değişik yöntemler ile sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ve $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$, maddelerinin deşarj kapasitesinin döngü sayısı ile değişimi.	103
Şekil 4.3. Değişik yöntemler ile sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$, $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$ ve $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}/\text{C}$ maddelerinin deşarj kapasitesinin akım yoğunluğu ile değişimi.	105
Şekil 4.4. Değişik yöntemler ile sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ve $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ maddelerinin deşarj kapasitesinin akım yoğunluğu ile değişimi.	106

GİRİŞ

Günümüzde dünya, enerji ihtiyacını büyük oranda fosil yakıtlardan 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. Fosil yakıtların yakın gelecekte tükenecek olması, artan enerji talebi, küresel ısınma ve çevre kirliliği gibi faktörler enerji depolama ve yenilenebilir enerjinin dönüşümü ile ilgili araştırmaları artırmıştır. Güneş, rüzgâr, deniz dalgası ve su gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının zaman, yer ve mevsime göre değişkenlik göstermesi bunlardan üretilen enerjinin depolanmasını zorunlu kılmaktadır. En verimli enerji depolama sistemlerinden biri elektrokimyasal enerji depolama sistemleridir. Elektrokimyasal enerji depolama sistemleri, spesifik enerji ve spesifik güç değerlerine göre şarj edilebilir piller (enerji cihazları) ve süperkapasitörler (güç cihazları) olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Piller yüksek spesifik enerji (100-250 Wh/kg) ve düşük spesifik güce (100-1000 W/kg) sahip olan enerji depolama araçlarıdır. Şarj edilebilir pillerden çalışma voltajı, enerji yoğunluğu ve ömrü en fazla olan lityum iyon pillerdir. Lityum iyon piller; dijital kameralar, bilgisayarlar, hesap makineleri ve cep telefonları gibi taşınabilir elektronik cihazlarda yaygın olarak kullanılmakta ve şarj edilebilir pil pazarının büyük bir kısmını oluşturmaktadır.

Lityum iyon pillerde kullanılan anot ve katot aktif maddeler genelde metal oksit türü lityum içerme bileşikleridir. Ticari lityum iyon pillerde katot aktif madde olarak $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiFePO_4$, $LiMn_2O_4$, $xLi_2MnO_3 \cdot (1-x)LiMO_2$ ($M=Ni, Co$ ve Mn) ve anot aktif madde olarak da grafit, metal alaşımları ve içerme bileşikleri

kullanılmaktadır. Ticari olarak en çok kullanılan anot aktif maddelerden biri karbondur. Ancak karbonun elektrot potansiyelinin lityumun elektrot potansiyeline yakın olması nedeniyle karbon anot kullanan pillerde, şarj/deşarj hızı yüksek olduğunda dallı lityum büyümesi ile oluşan kısa devre, pilin ısınması ile birlikte gaz oluşumuna ve patlamalara neden olmaktadır. Ayrıca karbonun yüzeyinde oluşan katı-elektrolit ara yüz filmi (SEI) elektrolitin harcanmasına neden olmaktadır. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ maddesi, yüksek elektrot potansiyeli (Li/Li^+ elektroda karşı 1.55V) ve hacim değişiminin şarj-deşarj sırasında çok küçük olması gibi çeşitli avantajları nedeniyle karbonun yerine geçebilecek durumdadır. Fakat $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ maddesinin çok düşük iletkenliğe sahip olması, akım yoğunluğu kapasitesinin düşük olmasına neden olmaktadır. Bu durum maddenin ticari olarak kullanımını engellemektedir. İletkenliği artırmak için metal katkılama, karbon kaplama ve tanecik boyutunun küçültülmesi gibi çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Uygulanan bütün bu yöntemler, şu ana kadar arzu edilen sonucu vermemiştir.

Bu çalışmada;

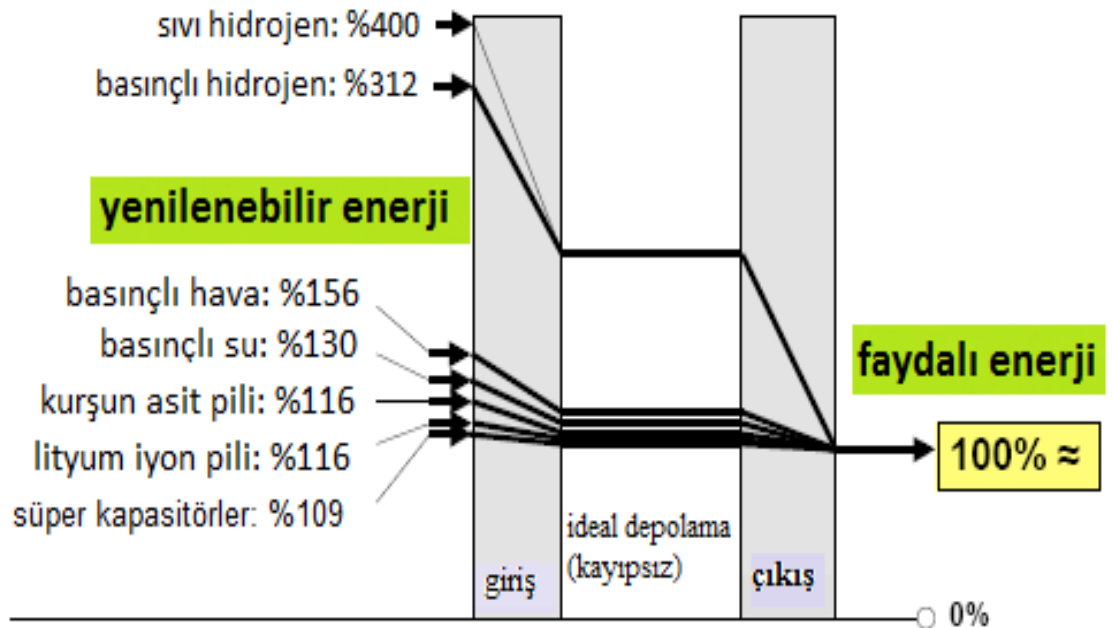
- i) Lityum oranının etkisini belirlemek için katı hal yöntemi ile $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.15$ ve 0.25) maddelerinin sentezlenmesi,
- ii) İletkenliği artırmak için katı hal, sol-jel ve hidrotermal metotlar ile $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /grafen, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$, $\text{Li}_{3.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$ ve $\text{Li}_{3.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}/\text{C}$ maddelerinin sentezlenmesi,
- iii) Sentezlenen maddelerin; X-ışınları toz kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), N_2 adsorpsiyon/desorpsiyonu, diferansiyel termal analiz (DTA)/termal gravimetri (TGA) ve iletkenlik ölçümleri ile tanımlanması,
- iv) Sentezlenen maddelerin sabit akımda şarj/deşarj kapasitesinin ölçülmesi vedeşarj kapasitesi ve kulombik verimin akım yoğunluğu ve döngü sayısı ile değişimin bulunması,
- v) Kristal boyutu, tanecik boyutu, yüzey alanı ve iletkenlik ile elektrokimyasal performans arasındaki ilişkinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

1.1. Enerji Depolama Sistemleri

Fosil yakıtların yakın gelecekte tükenecek olması ve artan çevre problemleri, yüksek güç ve enerji yoğunluğuna sahip enerji depolama ve dönüşüm sistemlerinin geliştirilmesi ile ilgili çabaları artırmıştır. Şekil 1.1’de görüldüğü gibi en verimli enerji depolama ve dönüşüm sistemleri, elektrokimyasal sistemlerdir [1]. Elektrokimyasal enerji depolama ve dönüşüm sistemleri, Carnot çevrimi sınırlamasından kaynaklanan enerji kaybı olmaksızın elektrokimyasal bir tepkimenin serbest enerjisini doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren sistemlerdir.

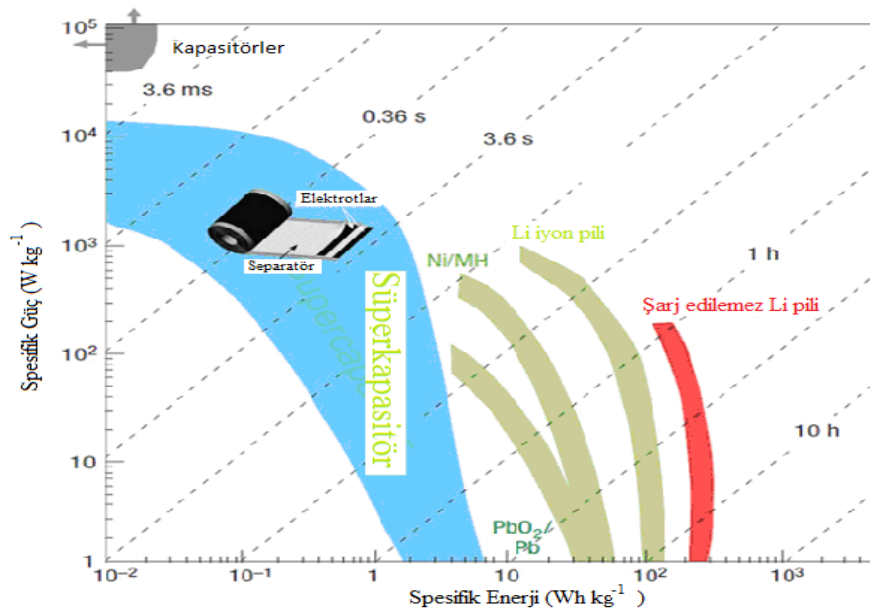


Şekil 1.1. Enerji depolama sistemlerinin verimlerinin karşılaştırılması[1]

Elektrokimyasal enerji depolama sistemleri; piller, yakıt hücreleri ve süperkapasitörler olmak üzere üç gruba ayrılır. Piller, bir tepkimenin kimyasal enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren sistemlerdir.

Yakıt hücreleri, pillere benzer bir mekanizmaya göre çalışır ancak, tepkenler pillerde olduğu gibi depolanmayıp dışarıdan hücreye beslenirler. Yakıt hücresinin çalışması sırasında yakıtlar anoda (negatif elektrot) ve yükseltgenler katoda (pozitif elektrot) beslenir ve elektrotlarda indirgenme-yükseltgenme tepkimesi sonucu elektrik enerjisi oluşur. Süperkapasitörler, pillerde olduğu gibi elektro aktif maddeler içeren iki elektrot (biri negatif, diğeri pozitif) ile bunlar arasında yer alan bir elektrolitten oluşur. Süperkapasitörler, yük biriktirme araçlarıdır ve hızlı bir şekilde şarj/deşarj olurlar.

Enerji depolama sistemlerinin spesifik enerji ve spesifik güç değerleri bakımından karşılaştırılmasında Şekil 1.2'deki Ragone diyagramı kullanılmaktadır [2]. Diyagramda görüldüğü gibi piller yüksek spesifik enerjiye (100-150Wh/kg) sahip olmasına rağmen spesifik gücü küçük (100-1000 W/kg) olan enerji depolama araçlarıdır. Süperkapasitörler; uzun raf ve döngü ömrü, düşük bakım masrafı, yüksek spesifik güç (~10kW/kg) ve düşük spesifik enerjiye (~5Wh/kg) sahip ve spesifik enerjisi klasik dielektrik kapasitörler ile bataryalar arasında yer alan sistemlerdir. Bu yüzden elektrikli araç, hibrid elektrikli araç ve güç santralleri gibi yüksek spesifik enerji ve güç gerektiren uygulamalarda yüksek güce sahip süperkapasitörler ile yüksek spesifik enerjiye sahip piller birlikte kullanılmaktadır[2].



Şekil 1.2. Ragone diyagramı: enerji depolama sistemlerinin karşılaştırılması[2].

1.2. Piller

Piller, kimyasal enerjiyi depolayan ve ihtiyaç duyulduğunda elektrik enerjisine dönüştüren araçlardır. Bir pil anot, katot ve elektrolitten oluşur. Anot elektrokimyasal tepkime sırasında yükseltgenerek dış devreye elektron veren negatif bir elektrot, katot indirgenerek elektron alan pozitif elektrot ve elektrolit ise anot ve katot arasında iyon transferini sağlayan bir ortamdır.

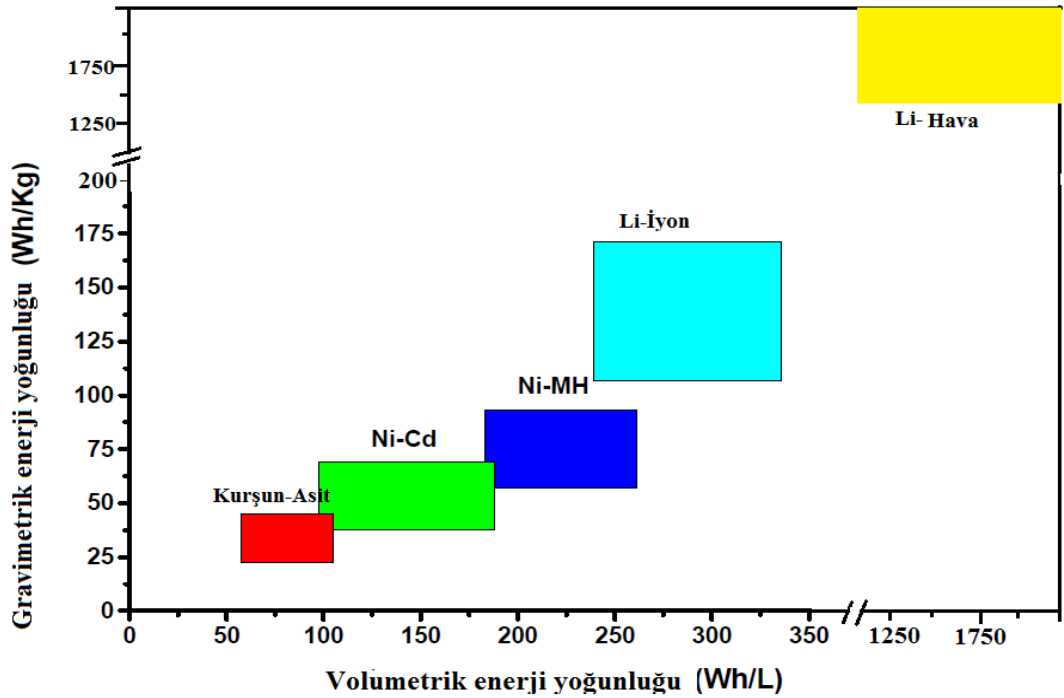
Katı veya sıvı şeklinde olabilen elektrolitin, iyonik bakımdan iletken ve elektronik bakımdan yalıtkan olması istenir.

Bir pilin elektrotu aktif madde, iletken ve bağlayıcıdan oluşmaktadır. Üçünün karışımı akım taşıyıcı görevi yapan bir metal folyo üzerine kaplanır. Burada bağlayıcının görevi iletken, aktif madde ve akım taşıyıcının bir bütün olarak bir arada tutunmasını ve iletkenin görevi ise aktif madde ile akım taşıyıcı arasında elektronik iletkenliği sağlamaktır. Elektron transfer direncinin azalması için elektronlar aktif maddenin tepkime merkezine homojen olarak dağılmalıdır. Homojen elektron dağılımı için de aktif madde ile iletken arasındaki temasın çok iyi olması gerekmektedir. Tepkime sırasında aktif madde hacminin önemli ölçüde değişmesi veya aktif madde taneciklerinin çatlaması sonucu meydana gelen iletkenlik kaybı, bir kısım aktif madde taneciklerine elektron transferini engeller ve kapasite kaybına neden olur.

İyonik difüzyon direncinin azalması, iyonların aktif madde yüzeyine kolayca ulaşmasına bağlıdır. Bu ise yüzey alanının büyük olduğu gözenekli bir elektrot yapısı ile mümkündür.

Piller elektrokimyasal tepkimenin tersinir olup olmamasına göre doldurulamaz (birincil) ve doldurulabilir (ikincil) piller olmak üzere iki gruba ayrılır. Elektrokimyasal tepkimenin tersinmez olduğu pillere doldurulamaz pil, tersinir olduğu pillere de doldurulabilir pil denir. Doldurulamaz piller düşük maliyete, uzun raf ömrüne, yüksek enerji yoğunluğuna ve kullanım kolaylığına sahiptir ve bu yüzden çeşitli elektronik ve elektrikli cihazlarda kullanılmaktadır. Doldurulabilir piller ise en az ortalama 1000 defa şarj edilerek yeniden kullanılabilir olması nedeniyle çevre açısından avantajlıdır. Yüksek enerji yoğunluğu nedeniyle lityum iyon ve lityum iyon polimer pillere olan

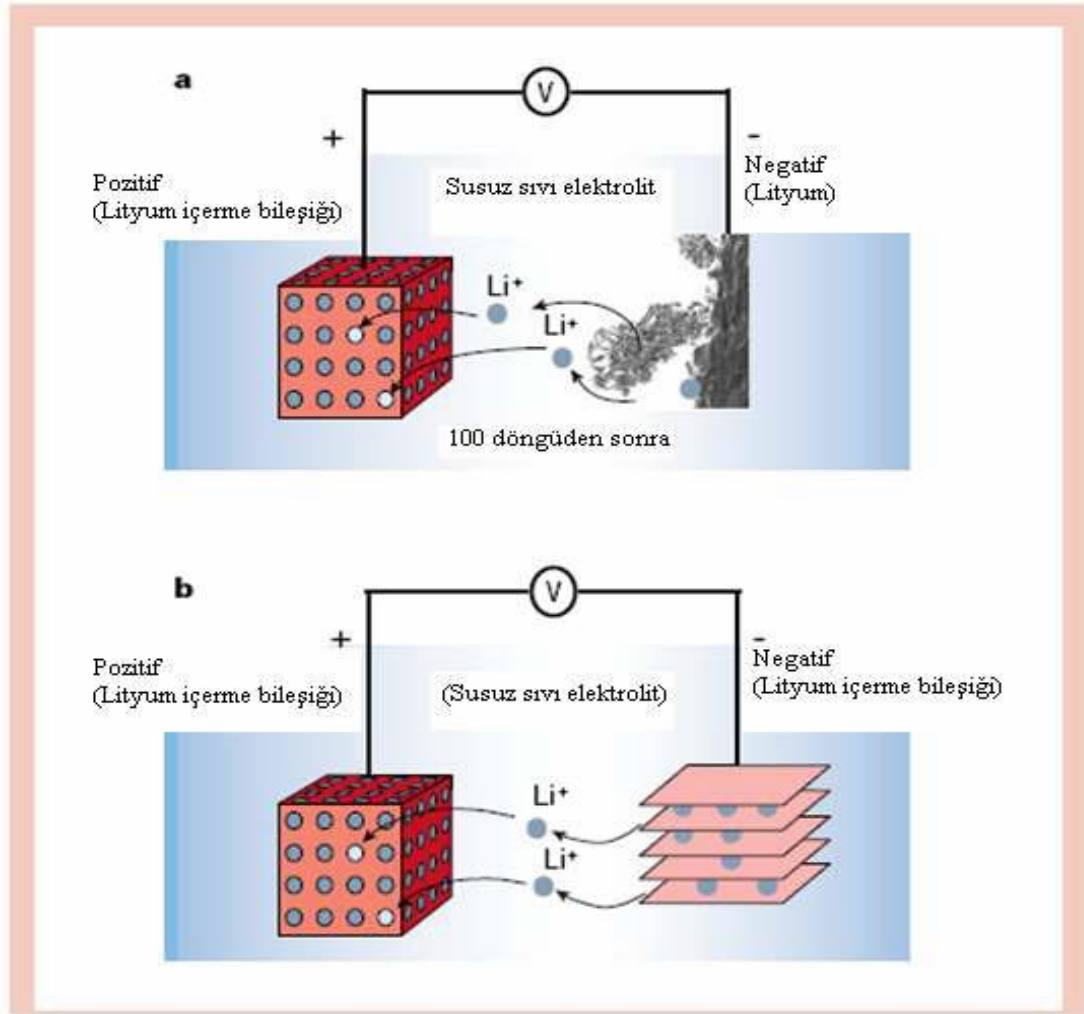
talep giderek hızla artmaktadır. Şekil 1.3’de görüldüğü gibi kurşun-asit ve nikel-metal hidrür şarj edilebilir piller ile karşılaştırıldığında doldurulabilir piller arasında kütleli (250 Wh. kg⁻¹) ve hacimsel enerji yoğunluğu (400 Wh.L⁻¹) en yüksek olan lityum iyon pillerdir [3]. Lityum iyon pillerin elektromotor kuvveti 3.7 V olup diğer pillerin (Ni-MH ve Ni-Cd) yaklaşık 3 katıdır.



Şekil 1.3. Doldurulabilir pillerin kütleli ve hacimsel enerji yoğunlukları[3]

1.3. Lityum İyon Pilleri

Metallerin en hafifi olan lityum; yüksek enerji yoğunluğu, spesifik kapasite ve yükseltgenme potansiyeline, geniş çalışma sıcaklık aralığına ve düşük kendiliğinden boşalma oranına sahiptir. Bu özellikleri nedeniyle metalik lityumun, doldurulabilir lityum pillerde anot aktif madde olarak kullanılması avantajlı görünmektedir. Ancak döngü sayısı arttıkça metalik lityumun katoda doğru dallı (dentritik) büyümesi sonucu oluşan kısa devre, pilin kısa sürede yüksek sıcaklığa çıkması ve patlamaya neden olmaktadır. Lityumun anot aktif madde olarak kullanıldığı doldurulabilir lityum piller, oluşan bu güvenlik problemi nedeniyle 1991 yılında piyasadan geri çekilmiştir [3].

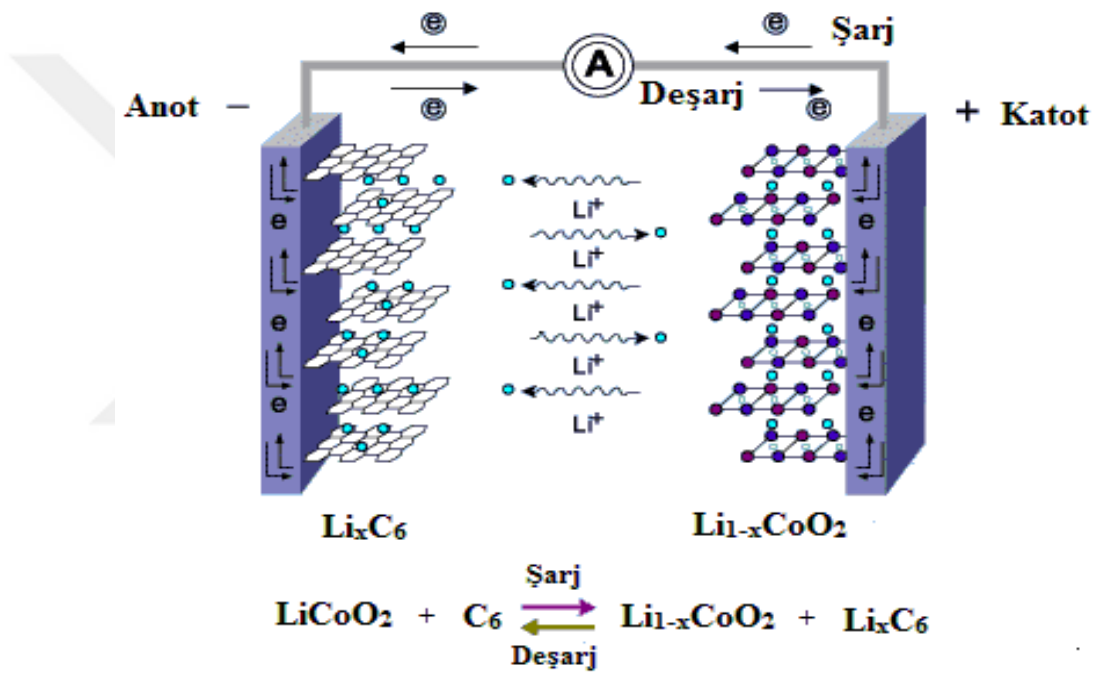


şekil 1.4. (a) Metalik lityum ve (b) Grafit veya bir içerme bileşiğinin anot olarak kullanıldığı doldurulabilir pillerin 100 dğden sonra anot yapısındaki değişme

Lityum pillerde dallı büyüme problemini 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 olmasına karşın pillerde güvenlik problemi azalmıştır. Metalik lityumun anot olarak kullanıldığı doldurulabilir lityum pillerde 100 dğden sonra dallı büyümenin olduğu buna karşın grafit veya içerme bileşiklerinin kullanıldığı pillerde ise böyle bir büyümenin olmadığı şekil 1.4' de şematik olarak gösterilmiştir.

İlk ticari lityum iyon pili 1991 yılında Japon Sony firması tarafından geliştirilerek piyasaya sürülmüştür [4,5]. Sony tarafından geliştirilen lityum iyon pili yüksek enerji yoğunluğu ve yüksek deşarj voltaj değerine (3.7 V) sahip olup anot aktif madde olarak

grafit ve katot aktif madde olarak da tabakalı yapıya sahip LiCoO_2 içermesi bileşiğinin kullanıldığı bir pildir. Şekil 1.5’ de görüldüğü gibi bir lityum iyon pilinde lityum iyonları ve elektronlar şarj sırasında katottan anoda doğru ve deşarj sırasında ise anottan katoda doğru göç ederler. Bu göç sırasında elektronlar dış devrede lityum iyonları ise elektrolit içinde hareket eder. Dolma ve boşalma sırasında lityum iyonlarının elektrolit içinde anot ve katot arasında iki yönlü hareketinden dolayı lityum iyon pillerine salıncak sandalye pili (rocking chair battery) veya salıncak pil (swing battery) de denir [6].



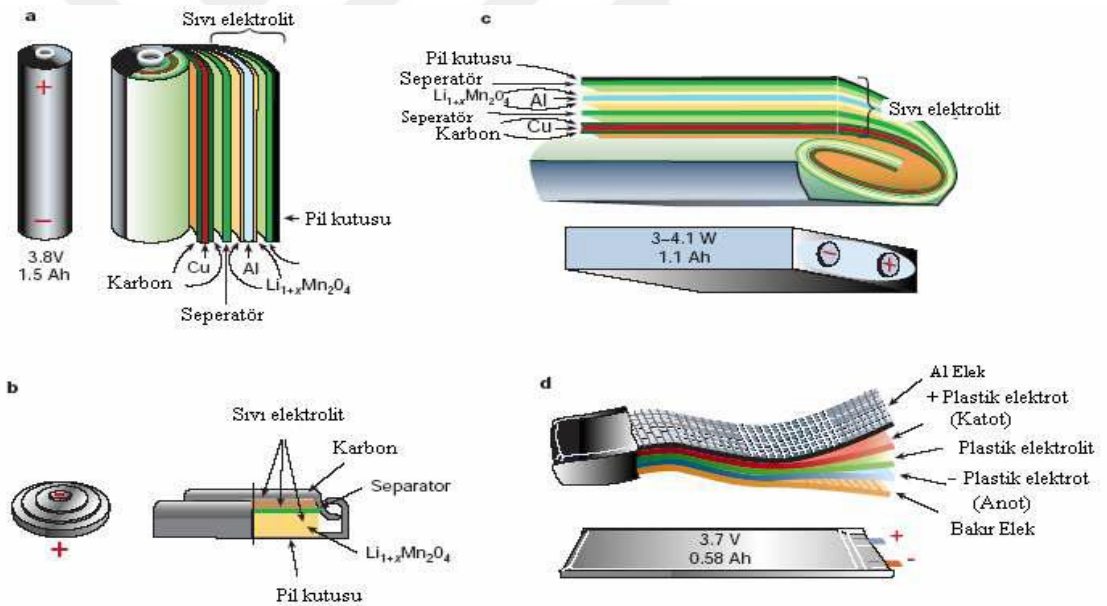
Şekil 1.5. Şarj edilebilir lityum iyon pillerde şarj/deşarj olayının şematik gösterimi [6]

Bir lityum iyon pilde dolma ve boşalma sırasında gerçekleşen elektrokimyasal değişim şekil 1.5’de görüldüğü gibi içirme (konak-konuk) tepkimesi şeklinde yürümektedir. İçirme 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 içermeye bileşiği oluşmaktadır [7]. İçerme bileşikler, tersinir indirgenme/yükseltgenme tepkimesi vermeleri nedeniyle doldurulabilir pillerde anot veya katot aktif madde olarak kullanılmaktadır.

Ticari lityum iyon pilleri genel olarak anot, katot, elektrolit, ayıraç ve emniyet cihazından oluşmaktadır ve şekil 1.6'da görüldüğü gibi silindir, düğme, prizmatik ve ince film olmak üzere dört farklı tipte üretilmektedir.



Şekil 1.6. a) Silindir, b) Düğme, c) Prizmatik ve d) İnce film lityum iyon pilleri [3].

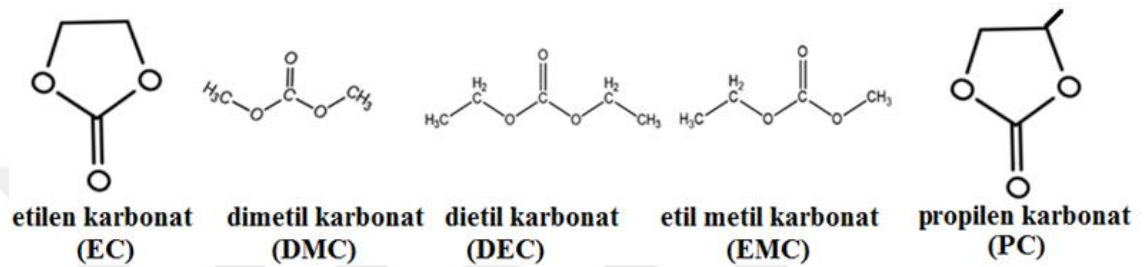
1.3.1. Katot Aktif Maddeler

Lityum iyon pillerin performansı büyük oranda kullanılan katot aktif maddenin özelliğine bağlıdır. Kimyasal potansiyel ve lityum iyon miktarı, bir pilin sırasıyla voltajını ve şarj kapasitesini belirler. Kullanılan katot aktif maddelerin artan kimyasal ve mekanik kararlılığı, pillerin döngü sayısını artırır. İçerme bileşiklerinin katot aktif madde olarak kullanılabilmesi için bazı kriterleri karşılaması gerekmektedir [8];

- 1- Kristal örgüsü, lityum iyonlarının yerleşmesine olanak verecek şekilde uygun büyüklükte boşluklar içermeli
- 2- Açık devre elektromotor kuvvetin yüksek olması için fermi düzeyi enerjisi ve Li^+ iyonlarının konum enerjisi düşük olmalı
- 3- Elektrot potansiyeli, lityum miktarı ile az değişmeli.
- 4-Yüksek kapasiteye ulaşmak için formül birimi başına katkılanan lityum miktarı büyük olmalı
- 5- Kütlesel enerji yoğunluğunun büyük olması için formül ağırlığı küçük olmalı
- 6- Hacimsel enerji yoğunluğunun büyük olması için molar hacim küçük olmalı
- 7-Şarj/deşarj hızının büyük olması için lityumun örgüden ayrılma ve örgüye giriş difüzyon hızı yüksek olmalı
- 8- Şarj/deşarj döngü sayısının büyük olması için lityum içermeye tepkimesi yeteri kadar tersinir olmalı
- 9- Kristal örgüsünde çözücü türlerin yerleşebileceği boyutta boşluk olmamalı
- 10- Elektrolit içinde kararlı olmalı
- 11- Elektronik iletkenliği yeteri kadar büyük olmalı
- 12- Ucuz olmalı, kolay bulunabilmeli ve çevre dostu olmalı
- 13- Kolay işlenebilmeli

LiCoO_2 , sentezi kolay, döngü ömrü uzun ve 274 mAhg^{-1} gibi yeterince büyük teorik kapasiteye sahip olması nedeniyle lityum iyon pillerde en çok kullanılan maddedir. Ancak LiCoO_2 toksik, maliyeti yüksek ve teorik kapasitesinin yaklaşık %50 kadarının (140 mAhg^{-1}) kullanılabilmesi gibi dezavantajlara sahiptir. Bu yüzden yeni katot aktif maddelerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar yapılmaktadır. Bunlardan tabakalı yapıda LiNiO_2 [9] ve $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ [10,11], ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}$ ve Ni gibi geçiş metali), üç boyutlu yapıda LiMn_2O_4 [12,13] ve olivin yapıda olan LiFePO_4 [14,15] gibi katot aktif maddeler şekil 1.7 'de verilmiştir.

Lityum iyon pillerinin çalışma sıcaklık aralığı genelde -20 ile +60°C arasında olduğu için düşük erime noktası, yüksek kaynama noktası ve düşük buhar basıncına sahip olan çözücüler tercih edilmektedir. İyonik iletkenlik, hareketliliğe (mobilité) ve iyonik yük taşıyıcılarının sayısına bağlıdır. İyonik yük taşıyıcıların sayısı ve hareketlilik, çözücünün viskozitesi ve dielektrik sabiti ile ilişkilidir ve çözücü seçimi, pilin elektrokimyasal performansında önemli rol oynamaktadır [17].



Şekil 1.8. Bazı önemli organik Çözücülerin kimyasal formülleri

Lityum iyonunun iyonik iletkenliği, hareketlilik (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 viskoziteleri yüksektir. Moleküller arası etkileşim, molekülün elektrik yükü dağılımının sapmasına neden olur. Düşük viskozite lityum iyonlarının daha kolay hareket etmeleri nedeniyle arzu edilir. Diğer yandan dimetil karbonat (DMC) ve dietil karbonat (DEC) gibi zincirli esterlerin dielektrik sabiti ve viskozitelerinin 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 [7].

Bazı çözücülerin fiziksel özelliği tablo 1.2’de verilmiştir. Yüksek performanslı pillerde arzu edilen özelliklerin elde edilmesi için pratikte iki veya daha fazla çözücü karıştırılarak kullanılır. Etilen karbonat (EC) oda sıcaklığında katı ve viskoz olduğu için viskozitesi daha düşük olan dimetil karbonat (DMC) veya dietil karbonat (DEC) gibi çözücülerle karıştırılarak kullanılmaktadır. PC esaslı elektrolitin grafit anot ile temas ettiğinde bozunması nedeniyle Yamaki ve arkadaşları EC/DEC çözücü karışımını önermektedirler [18]. Ayrıca, lityum alkil karbonatın karbon yüzeyinde koruyucu bir

film oluşturduğu bulunmuştur. EC ve diğer çözücü karışımlarının iletkenliği Tablo 1.1’de verilmiştir.

Bu sistemlerin iletkenliği yaklaşık $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ ’dir. Karbonatlı zc 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[7].

Seçilen elektrolit yanmayan, st gerilim sınırının 5V’dan büyük olduğu geniş bir elektrokimyasal pencereye sahip ve anot ve katot aktif maddesi ile uyumlu olan bir elektrolit olmalıdır [3].

Tablo 1.1. Etilen Karbonat ile farklı çözücülerin 1:1 oranında karıştırılması ile elde edilen elektrolitlerin spesifik iletkenlik değerleri

Elektrolit Tuzu (1mol/dm³)	EC+ zc (Hacimce 1:1)	Spesifik İletkenlik (mS/cm)
Li(CF ₃ SO ₂) ₂ N	DME	13.3
	DMC	9.2
	DEC	6.5
	MP	10.8
LiCF ₃ SO 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

Organik çözücülerin su içeriği metalik lityumla istenmeyen kimyasal tepkimeleri önlemek için 20 ppm’den düşük olmalıdır. Genellikle elektrolitler uygun özellikteki lityum tuzlarının uygun çözücülerde çözünmesi ile hazırlanırlar.

Tablo 1.2’de lityum pillerde yaygın olarak kullanılan bazı lityum tuzları verilmiştir. İçinde LiPF_6 tuzu çözünmüş olan etilen karbonat (EC) esaslı elektrolitler 5V üzerinde kararlıdır ve lityum iyon pillerde yaygın olarak kullanılmaktadır [19]. Lityum tuzlarının yüksek molekül ağırlıklı polimerlerdeki çözeltileri veya polimer yapı içine lityum çözeltilerinin absorbe edildiği polipropilen (PP) veya polietilen (PE) gibi polimerik membranlar kullanılabilir. Elektrolit olarak kullanılabilen bu membranlar pilin daha ince tasarlanmasına olanak sağlar.

Tablo 1.2. Elektrolitlerde kullanılan bazı çözücülerin fiziksel özellikleri

Çözücü	Bağıl dielektrik sabiti	Viskozite (cp)	Erime Noktası ($^{\circ}\text{C}$)	Kaynama noktası ($^{\circ}\text{C}$)	İndirgenme potansiyeli	Yükseltgenme potansiyeli	Dönör sayısı
Etilen karbonat (EC)	90	1.9	37	238	-3.0	+3.2	16.4
Propilen karbonat (PC)	65	2.5	-49	242	-0.3	+3.6	15.1
1,2 dimetiloksietan (DME)	7.2	0.46	-58	84	-3.0	+2.1	20.0
Tetrahidrofuran (THF)	7.4	0.46	-109	66	-3.0	+2.2	
Metil format (MF)	8.5	0.33	-99	32			16.5
Metil asetat (MA)	6.7	0.37	-98	58	-2.9	+3.4	
Dimetil karbonat (DMC)	3.1	0.59	3	90			
Etil metil karbonat (EMC)	2.9	0.65	-55	108	-3.0	3.7	
Dietil karbonat (DEC)	2.8	0.75	-43	127			15.1
Etil asetat (EA)	6.0	0.43	-84	77			17.1

Tablo 1.3. Susuz elektrolitlerde kullanılan bazı lityum tuzları

Halojenürler	LiCl , LiBr , LiI
Florür bileşikleri	LiBF_4 , LiPF_6 , LiAsF_6 , LiSbF_6
Klorür bileşikleri	LiAlCl_4 , LiGaCl_4
Oksitli bileşikler	LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, LiCF_3CO_2

1.3.3. Ayıraç (Separator)

Pillerde anot ve katodun doğrudan temasını engellemek ve iyon taşınmasını sağlamak için ayıraç kullanılır. Organik elektrolitten kaynaklanan düşük iyonik iletkenlik

nedeniyle ayrıca elektrolite karşı kimyasal ve elektrokimyasal olarak kararlı olmalı, mikrometre düzeyinde bir kalınlığa sahip olmalı ve mekanik olarak dayanıklı olmalıdır. Ayrıca ayrıca; pilin dışarıdan kısa devre olması, fazla şarj olması ve fazla deşarj olması durumlarında, eriyerek büyük akım geçişini engelleyen bir emniyet aracı olarak rol oynamalıdır. Bu amaçla ticari lityum iyon pillerinde polietilen (PE) ve polipropilen (PP) filmler ayrıca olarak kullanılmaktadır.

1.3.4. Emniyet Araçları

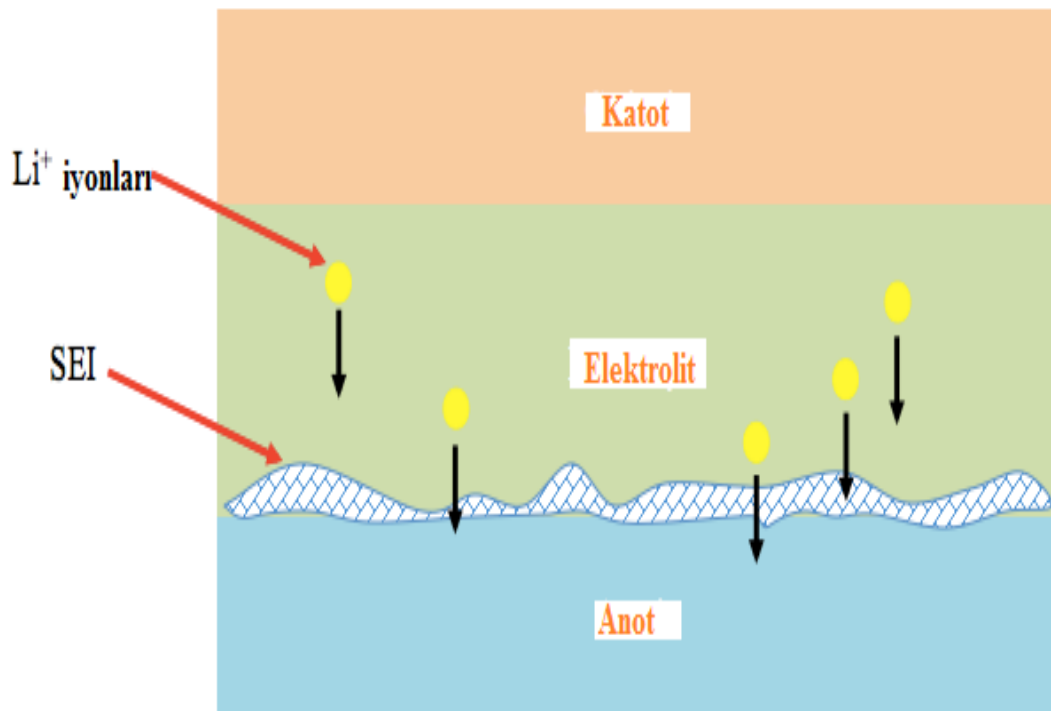
Lityum iyon pilleri lityum metalinin anot olarak kullanıldığı lityum pillerden daha kararlı olmasına rağmen yükseltgenmiş olan katotlar ve uçucu organik elektrolitler nedeniyle güvenlik hala önemini koruyan bir konudur [17,21]. Kısa devre, aşırı şarj/deşarj ve uzun süreli şarj/deşarj ile oluşan aşırı ısınma ve yüksek basınca bağlı patlama ve yangını önlemek için emniyet valfi, pozitif termal katsayı elemanı (PTC) ve şarj/deşarj devre elemanı gibi maliyeti artıran bazı emniyet araçları kullanılmaktadır. Güvenlik valfi, aşırı şarj nedeniyle pil içinde oluşan gaz basıncında, kendiliğinden yırtılarak şarj akımını keser. PTC, pil sıcaklığı normal çalışma sıcaklığını aştığında direnci artarak akım geçişini durdurur. Şarj/deşarj devre elemanı, pilin belirlenen potansiyel aralığında şarj/deşarj olmasını sağlayarak aşırı şarj ve deşarjı önler.

1.3.5. Anot Aktif Maddeler

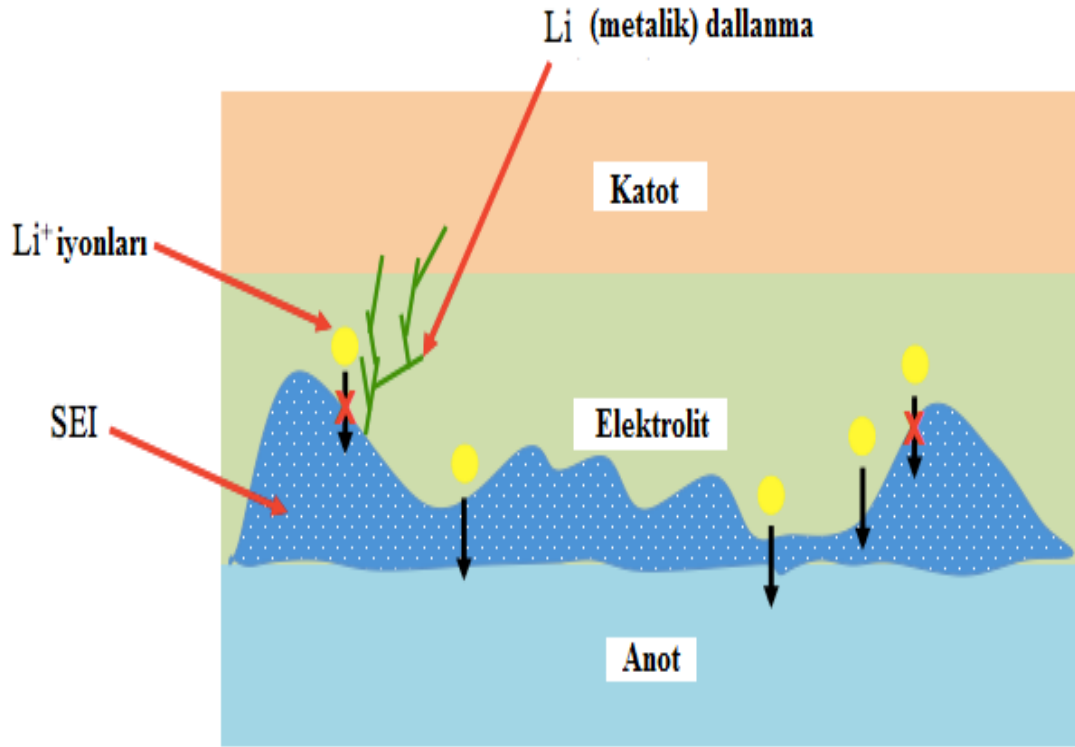
Metalik lityum yüksek spesifik kapasiteye (3860 mAhg^{-1}) ve düşük elektrot potansiyeline (standart hidrojen elektroda karşı -3.045 V) sahip olmasına rağmen anot aktif madde olarak kullanıldığı pillerde uzun süreli doldurma/boşalma işlemi, lityum metalinin dallı büyümesi ve dallı büyümeyle oluşan kısa devreye neden olur. Kısa devre ile oluşan yüksek akım, aşırı ısınma ve yüksek basınç; patlama ve yangına neden olmaktadır [3]. Yoğun çalışmalar sonucu ticari lityum iyon pillerde lityum metalinden daha güvenli olan karbonlu maddeler anot aktif maddesi 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, karbonlu maddelerle lityuma karşı 0.05 V olan düşük potansiyel değerlerinde içirme tepkimesi vermektedir. Grafit, oda sıcaklığında lityum ile konak-konuk tepkimesi vererek spesifik kapasitesi 372 mAhg^{-1} olan LiC_6 bileşimini oluşturur.

Çoğu elektrolit bu potansiyel değerlerinde (0.05V) kararsız olup elektrot yüzeyinde bozunmaktadır. Karbonlu anodun yüzeyinde elektrolit bozularak katı elektrolit ara yüz (SEI) tabakası olarak adlandırılan pasivasyon tabakası oluşmaktadır. Oluşan bu tabaka elektrolitin daha fazla bozunmasına ve lityum iyonunun başka türlerle birlikte karbonun grafen tabakaları arasına girmesine engel olmaktadır. Pilin fazla şarj edilmesi sonucu karbon anot yüzeyinde biriken metalik lityum çözücü ile tepkime vererek yanıcı gaz karışımının oluşmasına neden olabilir. Şekil 1.9 ve şekil 1.10'da SEI tabakasının iki farklı yapısı görülmektedir.



Şekil 1.9. Uygun SEI yapısı (iyonların hareketi kolay)



Şekil 1.10. Uygun olmayan SEI yapısı (iyonların hareketi zor, dallı büyüme var) [22]

Bazı durumlarda şekil 1.10'daki gibi aşırı lityum birikmiş olan karbonlu anot patlayarak yangına 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 katı elektrolitlerin kullanılması pillerin uzay aracı gibi özel dizayn ve dikkat gerektiren araçlarda kullanımını mümkün kılmaktadır.



Şekil 1.11. SEI tabakasının bir pil hücresindeki görünümü [23]

Anot malzemelerinin tarihsel gelişimine bakıldığında ilk olarak 1970'li yıllarda lityum metalinin kullanıldığı görülmektedir. Lityum metali enerji yoğunluğu yüksek olmasına karşın su ile ani ve yanıcı bir reaksiyon veren alkali bir metal olması ve pilin kullanımı sırasında oluşan ekzotermik reaksiyon sonucunda ani ısınması nedeniyle kullanıcı güvenilirliğini kaybetmiştir [24-26]. Daha sonra karbon anot malzemesi olarak kullanılmaya başlanmıştır [27]. Fakat karbonun düşük kapasitesi bilim dünyasını alternatif anot malzemesi bulabilmek için araştırma yapmaya zorlamıştır. Araştırmalar sırasında göz önünde tutulan parametreler sırasıyla kapasite, seçilecek olan malzemenin bolluğu, pilin ömrü süresince güvenilirliği, pilin çevreye olan etkisi (zehirli etkisinin olup olmadığı, geri dönüşüm sürecine uygunluğu), hücre üretim maliyeti ve değişik yöntemlerle üretilebilirliği olarak sıralanabilir [28-30]. İlerleyen yıllarda yapılan incelemelerde lityum metalinin değişik metaller ile (Mg, Ca, Al, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Pt, Ag, Au, Zn, Cd, vs) alaşımlar yaptığı gözlemlenmiş, lityum alaşımlı anotların üretimi gerçekleştirilmiştir. Anot olarak kullanılacak malzemelerin kapasiteleri incelendiğinde karbon esaslı anotların 372 mAhg^{-1} kapasite değerine ulaştığını; Sn, Si, Pb, As, Sb, Al gibi metallerin ise daha yüksek kapasite değerlerine sahip oldukları görülmüştür (tablo 1.4). Anot aktif madde olarak ticari lityum iyon pillerde kullanılan karbondan daha güvenli, yüksek spesifik kapasite ve güç yoğunluğuna sahip alternatif maddelerin sentezlenmesi ve geliştirilmesi ilgili çalışmalar yapılmaktadır[31]. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

[32], kalay oksit [33] ve metal alaşımları [34] gibi bazı alternatif anot aktif maddeler tablo 1.5’ de verilmiştir.

Tablo 1.4. Anot maddelerinin alaşım oluşum tepkimesine göre gravimetrik kapasite değerleri. [35]

Bileşik	Gravimetrik kapasite (mAh/g)
Li _{4.4} Si	4199
Li _{4.4} Sn	994
Li _{4.4} Pb	569
Li ₃ As	1073
Li ₃ Sb	660
LiAl	993
LiC ₆	372
Li	3861

Lityum iyonunun anot veya katot aktif maddenin yapısına girmesi (lityumlama) ve yapıdan ayrılması (lityum ekstraksiyonu) sırasında kristal örgüde gerçekleşen genişlemenin veya büzülmenin az olması istenir. Aksi takdirde hacimsel değişimin kontrol edilemediği durumda yapıda çatlaklar oluştuğu gözlemlenmiştir [36]. Bu çatlakların elektrotun elektrik iletimini engellendiği gibi hücredeki korozif türlerin (HF, H₂O) elektrot ile etkileşmesi sonucu verimin hızla azalmasına sebep oldukları görülmüştür . 2001’de Beaulieu ve arkadaşları Si (ilk çevrimde spesifik kapasitesi 4200 mAhg⁻¹) ve Sn (ilk çevrimde spesifik kapasitesi 996 mAhg⁻¹) esaslı anotların lityum oranı yüksek olan alaşım vermelerine karşın (Li_{4.4}Sn ve Li_{4.4}Si) alaşım oluşumu sırasında % 400’e varan genişleme sonucu oluşan çatlaklar yüzünden verimin hızla düştüğünü ispatlamışlardır . Bu yüzden günümüzde anot malzemesi olarak Si ve Sn’nin üstün özelliklerinden yararlanabilmek için birçok çalışma grubu Si veya Sn içeren kompozit elektrotların üretimi üzerinde araştırmalarına devam ederken; büyük bir araştırmacı grubu da yükleme/boşaltma işlemi sırasında gerçekleşen hacimsel değişim miktarlarını en yüksek mertebede tolere edebilecek mekanik kararlılıkta, boşluklu anot malzemesi üretimi için çalışmaktadır [34-36].

Yeni ve 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 [16]. Oksitlerin anot olarak kullanımı önerilmiş ve bu amaçla kalay oksitler, InVO_4 , FeVO_4 ve Brannerite-tip MnV_2O_6 [37] 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 tersinme göstermesi nedeniyle kapasitesi düşmektedir. 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 [7]. SnO_2 bileşiğinin önemli oranda tersinmez kapasiteye sahip olması ve metal alaşımlarının döngü sırasında büyük hacim değişimine uğraması gibi nedenler bu maddelerin karbonun yerini almalarında önemli engel oluşturmaktadır.

Doldurulabilir lityum iyon pillerde anot aktif madde olarak kullanılabilme potansiyeline sahip olan $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ son yıllarda oldukça ilgi çekmektedir; spinel yapıya [38] sahip lityum titanatlar, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Ohzuku ve arkadaşları tarafından mükemmel çevrim performansı ve sıfır yapısal gerilime sahip aktif madde olarak tanımlanmıştır. Bu madde 175 mAhg^{-1} teorik kapasiteye sahiptir ve lityum elektroda karşı yaklaşık 1.55 V olan bir potansiyel değeri göstermektedir. Bu potansiyel çoğu elektrolit ve çözücülerin indirgendiği potansiyel değerinden daha yüksektir.

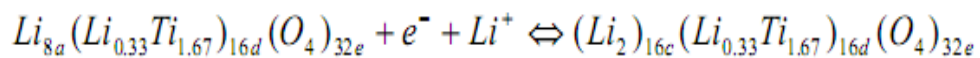
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, ticari anot aktif madde olarak kullanılan karbona göre şarj-deşarj sırasında hacim değişiminin çok küçük olması, elektrot potansiyelinin elektrolitin indirgenme potansiyeli ve lityumun elektrot potansiyelinden yüksek olması (1.55 V) ve şarj-deşarj eğrisinin 1.55V civarında düz bir platoya sahip olması gibi birçok üstün özelliklere sahiptir [38].

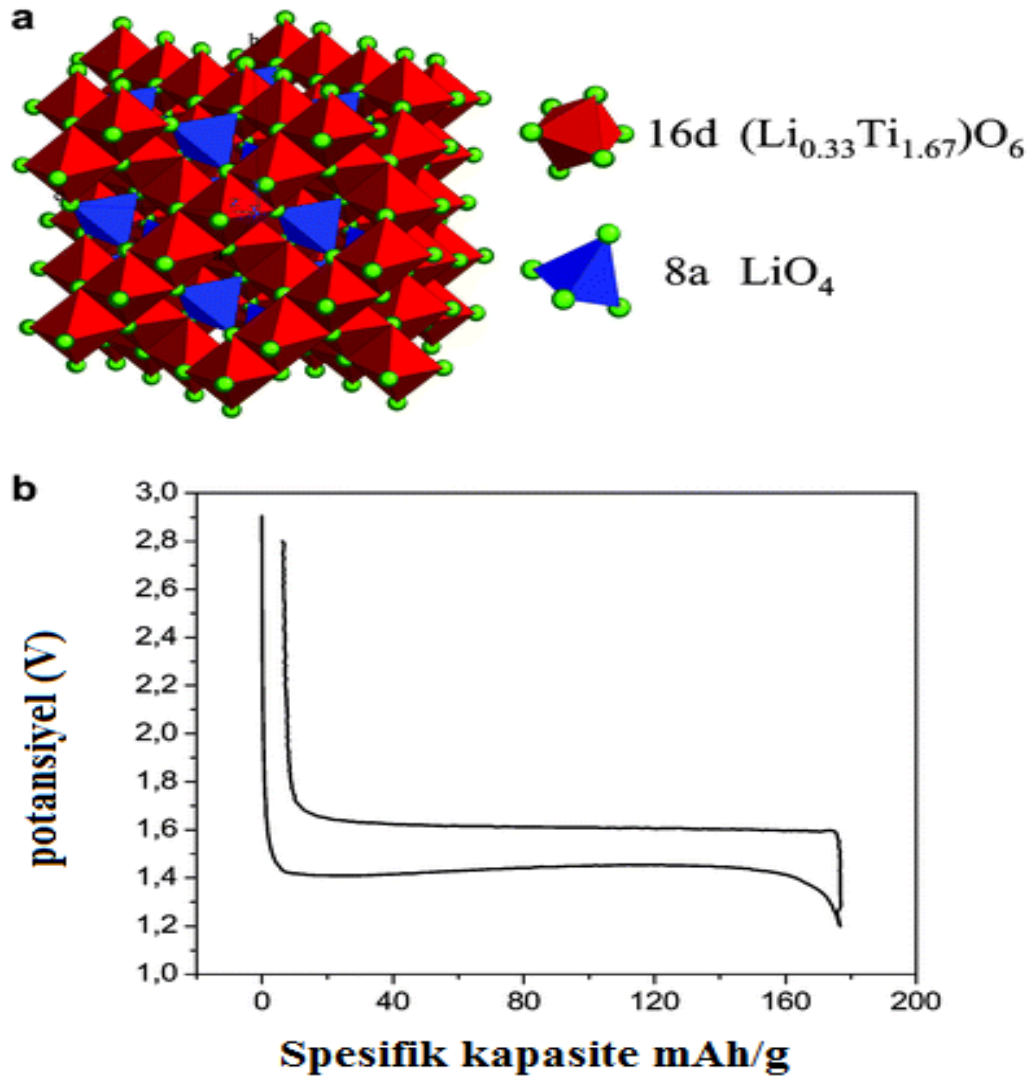
Tablo 1.5. Bazı anot aktif maddeler [39]

Anode aktif madde	Potansiyel(V)	Kapasite(mAh/)	Özellikler
Grafen	0.05	540	Grafite göre çok yüksek iletkenliğe sahiptir. Çok yüksek yüzey alanına sahiptir (2600 m ² /g). Geniş elektrokimyasal pencereye sahiptir.
Karbon kaplı doğal grafit	0.05	360-365	Elektrolit katkısı olmaksızın elektrolitte daha az ayrışma
Si(Li _{4,4} Si)	0.5-1	4200	Maximun genişleme % 400
Sn	0.6	990	Maximun genişleme % 360
LiC ₆	0.1-0.2	372	Güvenlik problemleri
InSb,Cu ₂ Sb	0.9	250-300	Zayıf döngü performansı

1.4. Li₄Ti₅O₁₂ Spinel Sistemi

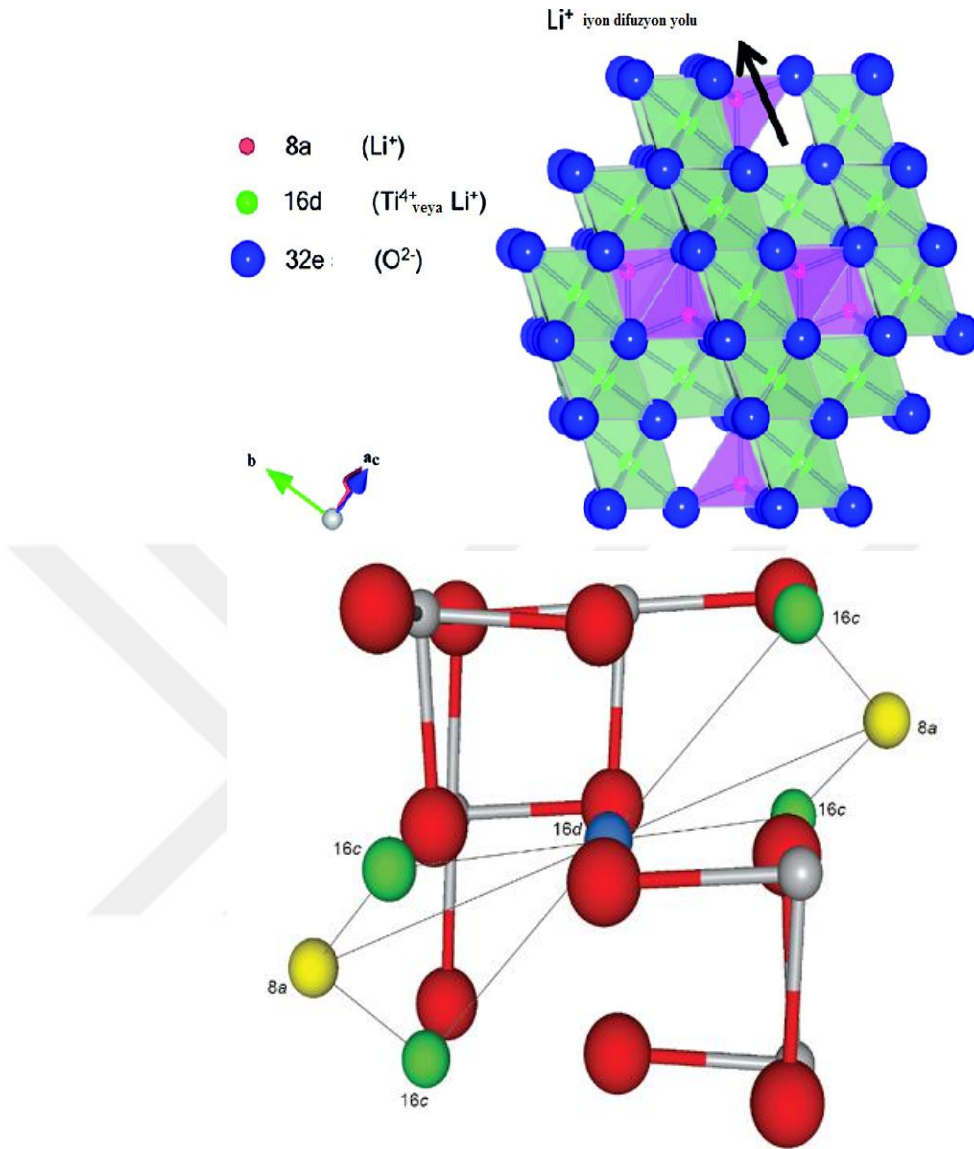
Li₄Ti₅O₁₂ son zamanlarda lityum iyon pillerde anot maddesi olarak ilgi çekmeye başlamıştır. ilk olarak 1971 yılında Raveau ve arkadaşları tarafından LiTi₂O₄ spinel bileşiklerinin bir üyesi olarak sentezlenmiştir [40]. LiTi₂O₄ koyu mavi renkli bir süper iletken, Li₄Ti₅O₁₂ ise beyaz renkli bir yalıtkandır. Li₄Ti₅O₁₂ ile ilgili başlangıçta yapılan araştırma, birbiriyle ilişkili olan bu iki spinelin elektronik özelliklerinin farklı olmasının nedenini anlamak içindi [41]. Colbow ve arkadaşları 1989 yılında ilk defa Li₄Ti₅O₁₂ 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 [42]. Aşağıdaki eşitliğe göre içerme tepkimesinin iki fazlı olması nedeniyle şarj/deşarj eğrisi plato şeklindedir (Şekil 1.12).





Şekil 1.12. a) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ kristal yapısı b) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ şarj/deşarj eğrisi

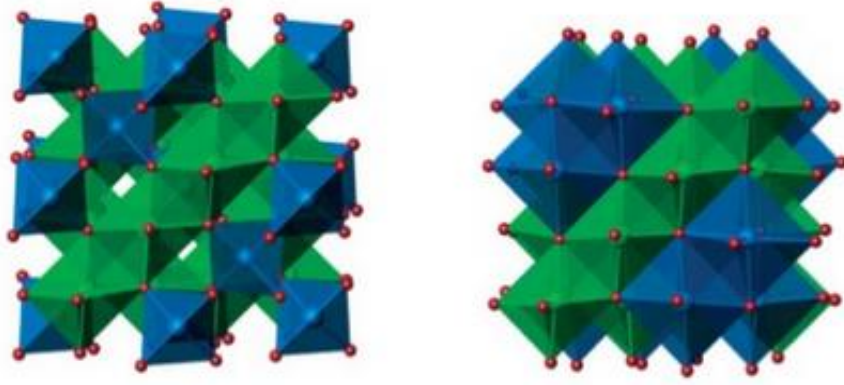
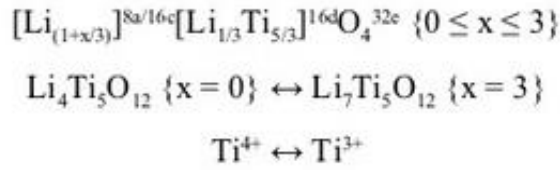
Şekil 1.13’de görüldüğü gibi oksijenin oluşturduğu sık istiflenmiş kübik örgünün dört yüzlü boşlukların (8a konumu) 1/8’i Li^+ iyonu, sekizyüzlü boşlukların (16d konumu) yarısının ise geri kalan Li^+ iyonu ve Ti^{4+} iyonu tarafından rastgele doldurulması ile oluşan bir spinel yapı olarak tanımlanabilir. Bileşiğin spinel yapı formülü $\text{Li}[\text{Li}_{0.33}\text{Ti}_{1.67}]\text{O}_4$ olarak yazılabilir.



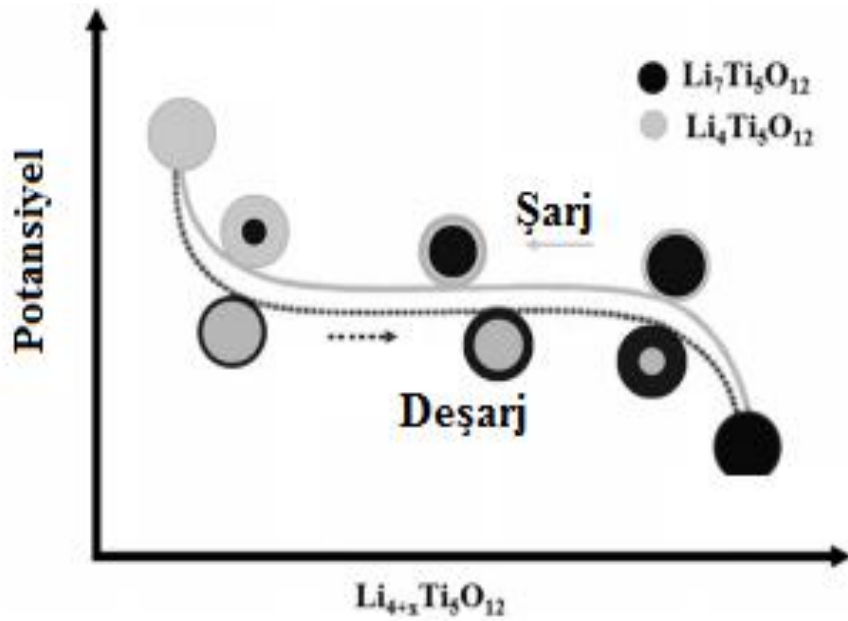
Şekil 1.13. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bileşiğinin yapısı

Deşarj sırasında yapıya giren her bir lityuma karşılık 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 [41]. Kübik yapıya sahip $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, spinel gösterimde $\text{Li}_{8a}[\text{Ti}_{5/3}\text{Li}_{1/3}]_{16d}\text{O}_4$ olarak tanımlanabilir [43]. Burada lityum iyonlarının %75'i uzay grubu $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ 'in dörtyüzlü 8a konumuna geri kalan lityum ve titanyum iyonları da 16d konumuna yerleşmiştir. Lityum Li/Li^+ elektroda karşı yaklaşık 1.5V olan sabit potansiyelde iki fazlı bir içerme tepkimesi vererek spinel yapıya girmektedir. Bu tepkime sırasında dörtyüzlü konumdaki lityum iyonları komşu sekizyüzlü 16c konuma geçerek kaya tuzu

yapısındaki $\{Li_2\}_{16c}[Ti_{5/3}Li_{1/3}]_{16d}O_4$ fazı oluşur. Spinel $[Ti_{5/3}Li_{1/3}]_{16d}O_4$ iskeleti oldukça sağlam olup kristalin yapısı boyunca lityum iyonlarının hareketi için yüzleri ortak olan 16c sekizyüzlü ve 8a dörtyüzlülerden oluşan üç boyutlu bir yapı sağlar. Lityumun yapıya girişi (lityumlama) sırasında örgü parametresi ve birim hücre hacminin pratik olarak değişmemesi, lityum iyonunun oksijenin oluşturduğu yapıda hızlı difüzyon yapmasına yol açar. Ayrıca elektrokimyasal tepkime oldukça tersinirdir.



(a)



(b)

Şekil 1.14. $Li_4Ti_5O_{12}$ ve $Li_7Ti_5O_{12}$ fazları

Her iki faz Fd3m 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 yapısal gerilimi sıfır olan bir içirme bileşiği olduğunu göstermektedir [38] .

Karbon anodun içirme tepkimesi potansiyeli Li^+/Li elektroda karşı yaklaşık 0.5 V ve teorik kapasitesi 372 mAhg^{-1} 'dir [44]. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, elektrot potansiyeli karbondan daha büyük ancak teorik kapasitesi karbonun yarısı kadar olan bir anot aktif maddedir. Karbonun yüzeyinde elektrolitin indirgenmesi sonucu katı-elektrolit ara yüz (SEI) olarak adlandırılan pasivasyon tabakası meydana gelir. SEI fazı indirgenmiş çözücü ve elektrolit tuzundan oluşmaktadır ve Li^+ iyonunun başka türlerle birlikte grafitin yapısına girmesine engel olmaktadır. SEI filminin oluşması şarj/deşarj döngüsü için gerekli olan Li^+ miktarını ve hücrenin tersinir kapasitesini azaltır [45]. Ayrıca şarj/deşarj döngüsü ile grafit taneciklerinin hacminin değişmesi, SEI filminin çatlamasına ve anotta daha fazla elektrolitin indirgenmesine neden olmaktadır [46]. Bütün bunların sonucu karbon anodun kapasitesi zamanla azalma göstermektedir. Diğer yandan $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bileşiğinin içirme tepkimesi potansiyelinin (1.2-4.0V) elektrolitin kararlılık aralığı içinde bulunması, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ taneciklerinin yüzeyinde kapasite kaybına neden olan çözücü indirgenmesi ve SEI tabakasının oluşumunu engellemektedir [47]. 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 küçük olan hacim değişimi, yüksek elektrot potansiyeli, büyük difüzyon katsayısı ve uzun şarj/deşarj platosu gibi özellikler $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bileşiğini yüksek performanslı lityum iyon piller için cazip bir anot aktif madde yapmaktadır.

Doldurulabilir lityum pilin yüksek tepkime hızına (yüksek güç) sahip olması için pilde kullanılan lityum içirme elektrotu hem yüksek elektronik iletkenliğe hem de yüksek Li^+ iyon iletkenliğe sahip olmalıdır. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bileşiğinin elektronik ve iyonik bakımdan yalıtkan bir madde olması, akım yoğunluğu kapasitesini sınırlamaktadır. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bileşiğinin elektronik olarak yalıtkan olması, yasak bant aralığının 2-3 eV ve titanyumun boş 3d orbitallerinin oluşturduğu bant yapısından kaynaklanmaktadır[48].

Bu yalıtkan özelliği nedeniyle $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, düşük şarj-deşarj akım yoğunluğuna (güç yoğunluğu) sahiptir [49,50].

$\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ karışımını içeren lityum titanyum oksit spinel maddesini sentezlemek ve Li-Ti-O faz diyagramında $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - LiTi_2O_4 spinel faz çizgisi boyunca Li:Ti oranlarını değiştirerek elektronik iletkenliği artırmak pratik olarak mümkündür.

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bileşiğinin elektronik ve iyonik bakımdan yalıtkan bir madde olması, akım yoğunluğu kapasitesini sınırlamaktadır [49,50]. İletkenliği artırmak için;

i) Nano boyutlu tanecik sentezi [51-52]

ii) Lityum, titanyum veya oksijen yerine bazı metal iyonlarının katılanması [53-57],

iii) Elektronik iletkenliği yüksek olan ikinci bir fazın ilavesi [58,59],

iv) İndirgen atmosferde sentez ve

v) Li^+ difüzyon yolu kısaltmak ve elektrolit absorpsiyonunu artırmak için gözenekli madde sentezi gibi yöntemler kullanılmaktadır. Ayrıca $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bileşiğinin sentezinde 800°C gibi yüksek sıcaklığın kullanılması, lityumun buharlaşarak azalması ve üründe bir miktar TiO_2 'nin safsızlık olarak bulunmasına neden olmaktadır. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bileşiğinin katı hal tepkime yöntemi ile sentezinde düzensiz morfoloji, büyük tanecik boyutu, heterojen tanecik boyutu dağılımı stokiometrik kontrolün sağlanamaması, uzun süreli öğütme ve ısıtma işlem süresi gibi olumsuzluklar nedeni ile doldurulabilir lityum pillerde yüksek performanslı anot aktif maddenin sentezlenmesi için alternatif yeni sentez metotlarına ihtiyaç duyulmaktadır. Sentez için sol-gel yöntemleri [60], hidrotermal yöntemler [61] ve mikrodalga yöntemleri [62] gibi yöntemler geliştirilmiştir. Genellikle pil uygulamalarında iyi bir elektrot performansına ulaşabilmek ve kapasite kaybını minimuma indirebilmek için anot aktif maddelerin homojen ve tek fazlı, küçük tanecik boyutlu, düzenli bir yapı ve büyük yüzey alanına sahip olması istenmektedir [63].

1.4.1. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Spinel bileşiğinin sentezi

1.4.1.1. Katı hal yöntemi

1.4.1.1.1. Başlangıç maddesi ve öğütmenin etkisi

Katı hal yöntemi elektrot maddelerini hazırlamada kullanılan en yaygın metottur. Bu yöntemde sentez için gerekli bileşenler agat havan veya bir bilyeli değirmen yardımı ile homojen bir şekilde karıştırılıp ısıtma işlemi uygulanmaktadır. Katı hal metodu oldukça basit ve gerçekleştirilmesi kolay olduğu için $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sentezinde tercih edilmektedir. Genellikle Li kaynağı olarak Li_2CO_3 veya LiOH tuzu, TiO_2 kaynağı olarak rutil veya anataz yapısındaki TiO_2 ve başlangıç maddelerinin homojen karışmasını sağlamak için ise aseton ve etanol gibi çözücüler kullanılmaktadır. Başlangıç maddeleri stokiometrik oranda karıştırılarak karışım 600°C - 1000°C aralığında ısıtılmaktadır. Bu yöntemde enerji tasarrufu ve malzemelerin kolay temini gibi avantajlara karşın tanecik boyutu kontrolünün zor olması, homojen tanecik dağılımı sağlanamaması, düzensiz morfoloji, yüksek sıcaklıklarda lityumun buharlaşması sonucu stokiometrinin bozulması ve taneciklerin yığılması gibi olumsuzluklar $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ maddesinin kapasitesini sınırlamaktadır. Tüm bu dezavantajlara rağmen, sentezin ucuz ve kolay olması nedeni ile hala en çok tercih edilen sentez yöntemidir [64].

Değişik başlangıç maddesi ve öğütme yöntemi kullanarak katı hal yöntemi ile sentezlenmiş $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ maddesinin tanecik boyutu ve elektrokimyasal performans değerleri tablo 1.6'da verilmiştir. Tablo 1.6 incelendiğinde $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ maddesinin tanecik boyutu küçüldükçe kapasitenin arttığı görülmektedir.

Tablo 1.6. Farklı başlangıç maddeleri ve öğütme yöntemi kullanılarak katı hal yöntemi ile sentezlenmiş $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ maddesinin tanecik boyutu ve elektrokimyasal performans değerleri

Başlangıç maddesi, öğütme yöntemi ve ısıtma ortamı	1C akım yoğunluğunda 1.(30.) döngü deşarj kapasitesi değerleri (mAh/g)	Farklı akım yoğunluğunda 1.(30.) döngü deşarj kapasite değerleri (mAh/g)	Tanecik boyutu (nm)	Çalışılan potansiyel aralığı
a) anataz TiO_2 , Li_2CO_3 , bilyeli değirmen b) anataz TiO_2 , yüksek enerjili bilyeli değirmen, havada ısıtma [65]	a)102.4 b)165.3	a) 2C akım yoğunluğunda 90 4C akım yoğunluğunda 80 b) 2C akım yoğunluğunda 145 4C akım yoğunluğunda 125	a)271 b)204	1.0-2.8 V
a) anataz TiO_2 , Li_2CO_3 , agat havan b) anataz TiO_2 , Li_2CO_3 , yüksek enerjili bilyeli değirmen, havada ısıtma[66]	a)127.9 (120.2) b)151.7(149.7)	-----	a) 1070 b) 480	1.0-2.5 V
anataz TiO_2 , Li_2CO_3 , yüksek enerjili bilyeli değirmen, havada ısıtma [67]	160	0.5C akım yoğunluğunda 164.7 10C akım yoğunluğunda 70.6(66.7)	300-800	1.0-3V
anataz TiO_2 , Li_2CO_3 , yüksek enerjili bilyeli değirmen, havada ısıtma [68]	155	0.1C akım yoğunluğunda 168 10C akım yoğunluğunda 89	242	1.0-2.6 V
LiCl , TiCl_4 , okzalik asit, havada ısıtma [69]	133(131.6)	0.5C akım yoğunluğunda 167 (166)	Gözenekli Tanecikler	1.0-2.5 V
LiOH , nano TiO_2 , ultrasonik dağıtma, havada ısıtma[70]	154	5C akım yoğunluğunda 125 10C akım yoğunluğunda 115	<100	1.0-2.5 V

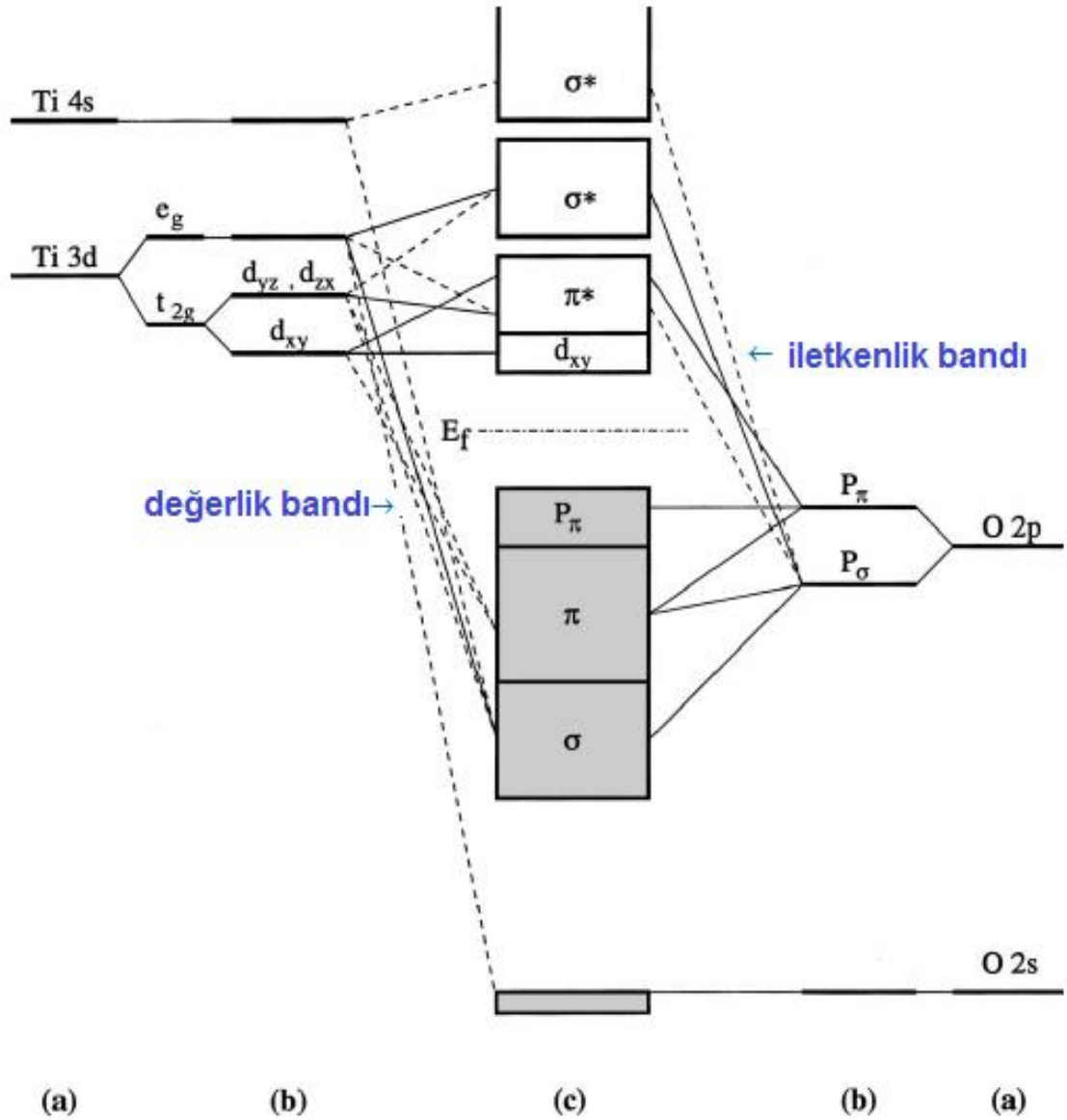
1.4.1.1.2. Grafen katkılama ve karbon kaplamanın etkisi

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ maddesinin iletkenliğini artırmak için kullanılan en etkili yöntemlerden biri de elektronik iletkenliği yüksek olan ikinci bir fazın ilavesidir. Karbon esaslı maddeler, düşük maliyet ve yüksek elektronik iletkenliklerinden dolayı $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ maddesinin iletkenliğini artırmada kullanılmaktadır.

Değişik karbon kaynakları kullanılarak katı hal yöntemiyle sentezlenen $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ kompozitinin tanecik boyutu, iletkenliği ve elektrokimyasal performans değerleri tablo 1.7'de verilmiştir. Tablo 1.7 incelendiğinde karbon kaplamanın $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ maddesinin kapasitesini artırdığı görülmektedir. Araştırmacılar tarafından çok sayıda değişik karbon kaynağı kullanılarak katı hal yöntemiyle $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ kompoziti sentezlenmiş olmasına karşın karbon miktarı, kristal boyutu, tanecik boyutu, yüzey alanı ve iletkenliği ile elektrokimyasal performansı arasındaki ilişki detaylı olarak incelenmemiştir.

1.4.1.1.3. Metal/ametal katkılamanın etkisi

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ maddesinin değerlik bandı ağırlıklı olarak oksijenin 2s ve 2p orbitalinden ve iletkenlik bandı ise ağırlıklı olarak Ti 3d orbitalinden oluşmakta olup değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki band aralığının geniş olması nedeniyle yalıtkandır (şekil. 1.15). Elektronik yalıtkanlık, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ maddesinin akım yoğunluğu kapasitesini sınırlamaktadır[4-6]. İletkenliğin artması için iletkenlik bandına elektron yerleşmesi gerekmektedir. İletkenlik bandına yerleşen elektronlar, Ti^{4+} iyonunun bir kısmını Ti^{3+} iyonuna indirgeyerek iletkenliği artırmaktadır. Li-Ti-O faz diyagramının $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - LiTi_2O_4 spinel faz çizgisi boyunca Li:Ti oranlarını değiştirerek $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ karışımını içeren ve elektronik iletkenliği yüksek olan lityum titanyum oksit spinel maddesini sentezlemek pratik olarak mümkündür. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ maddesinin iletkenliğini artırmak için kullanılan metotlardan biri Li^+ , Ti^{4+} ve O^{2-} iyonlarının bir kısmının yerine yükseltgenme basamağı farklı olan bir elementin gelmesidir. Li^+ ve Ti^{4+} katyonlarının yerine yükseltgenme basamağı daha büyük olan bir katyonun gelmesi ile Ti^{4+} iyonunun bir kısmı Ti^{3+} iyonuna indirgenerek iletkenlik artışı gerçekleşmektedir. Ti^{4+} yerine yükseltgenme basamağı daha küçük olan bir katyon geldiğinde ise oluşan oksijen boşluğu iletkenliği artırmaktadır.



Şekil 1.15. TiO₂ (anataz) molekül orbital band yapısı a)atomik orbital enerji düzeyleri b)kristal alan enerji düzeyleri c)band yapısı. Kesikli çizgi küçük orbital katkısını ve kesiksiz çizgi büyük orbital katkısını göstermektedir [71].

Katı hal yöntemiyle değişik metal/ametal katkılanmış Li₄Ti₅O₁₂ maddesinin tanecik boyutu, iletkenliği ve elektrokimyasal performans değerleri tablo 1.8’de verilmiştir. Tablo 1.8 incelendiğinde metal/ametal katkılamanın Li₄Ti₅O₁₂ maddesinin kapasitesini artırdığı görülmektedir. Yapılan çalışmaların çoğu tekli metal/ametal katkılama ile ilgili olmasına karşın ikili katkılama ile ilgili çalışma sayısı oldukça azdır.

Tablo 1.7. Farklı karbon kaynağı kullanarak katı hal yöntemi ile sentezlenen $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ kompozit maddesinin tanecik boyutu, iletkenlik ve elektrokimyasal performans değerleri

Madde adı (başlangıç maddesi, karbon kaynağı ve öğütme yöntemi)	1C akım yoğunluğunda 1.(30.) döngü deşarj kapasite değerleri (mAh/g)	Farklı akım yoğunluğunda 1.(30.) döngü deşarj kapasite değerleri (mAh/g)	Tanecik boyutu (nm)/İletkenlik (S.cm^{-1})	Çalışılan potansiyel aralığı
a) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /grafen (anataz TiO_2 , Li_2CO_3 , bilyeli değirmen) b) $\text{C}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /grafen (karbon kaplı anataz TiO_2 , Li_2CO_3 , grafen, bilyeli değirmen) [72]	a) 139 b) 163	a) 0.2C akım yoğunluğunda 163 b) 0.2C akım yoğunluğunda 177	a)~200 b)< 100	1.0-2.5 V
nano $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /grafen, (anataz TiO_2 , Li_2CO_3 , bilyeli değirmen) [73]	171.7	5C akım yoğunluğunda 130 10C akım yoğunluğunda 120	100–400	0.8-2.5V
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ (amorfor TiO_2 , Li_2CO_3 , CTAB, bilyeli değirmen) [74]	151.4 (150)	0.1C akım yoğunluğunda 165.6	200-300	1.0-2.5 V
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ (anataz TiO_2 , Li_2CO_3 , şeker, bilyeli değirmen) [75]	138 (137)	0.5C akım yoğunluğunda 183	100-200	1.0-3 V
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ (TiO_2 , lityum laktat, bilyeli değirmen) [76]	168 (161)	5C akım yoğunluğunda 151 10C akım yoğunluğunda 140	~ 300	
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ (TiO_2 , lityum asetat, polivinilpirolidon, çamur oluşturma) [77]	161	0.2C akım yoğunluğunda 172 10C akım yoğunluğunda 141	$50-200/9.75 \times 10^{-4}$	1.0-3 V
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ (anataz TiO_2 , Li_2CO_3 , nişasta, N_2 atmosferinde ısıtma)[78]	160.8 (156.6)	0.2 C akım yoğunluğunda 168.5 (163) 5C akım yoğunluğunda 141.8 (134)	200	1.0-2.5 V

Tablo 1.8. Metal/ametal katkılanmış ve katı hal sentez yöntemi ile sentezlenmiş $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ maddesinin tanecik boyutu, iletkenlik ve elektrokimyasal performans değerleri

Madde adı (başlangıç maddesi, öğütme yöntemi ve ısıtma ortamı)	1C akım yoğunluğunda 1.(30.) döngü deşarj kapasite değerleri (mAh/g)	Farklı akım yoğunluğunda 1.(30.) döngü deşarj kapasite değerleri (mAh/g)	Tanecik boyutu μm	Çalışılan potansiyel aralığı
$\text{Li}_{3.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (TiO_2 , Li_2CO_3 , CaO , bilyeli değirmen, havada ısıtma)[79]	174.8 (167.5)	10 C akım yoğunluğunda 152 (142)	1–2	1.0-2.5 V
$\text{Li}_{3.9}\text{Al}_{0.1}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (TiO_2 , $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, Al, bilyeli değirmen, Ar atmosferinde ısıtma)[80]	138 (133.8)	2C akım yoğunluğunda 130	0.3–0.4	1.0-2.3 V
$\text{Li}_{3.98}\text{K}_{0.01}\text{Na}_{0.01}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (TiO_2 , Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , agat havan, havada ısıtma)[81]	144 (143)	5C akım yoğunluğunda 79 10C akım yoğunluğunda 56	---	1.0-2.5 V
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}\text{Cl}_x$ (anataz TiO_2 , $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$, agat havan, havada ısıtma)[82]	133.3 (120)	0.5C akım yoğunluğunda 148.7 (133) 2C akım yoğunluğunda 120.7	1–2	1.0-3 V
$\text{Li}_{3.95}\text{La}_{0.05}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (anataz TiO_2 , Li_2CO_3 , $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$, La_2O_3 , bilyeli değirmen, havada ısıtma)[83]	169.7(167.6)	0.5C akım yoğunluğunda 176.8(170)	~1	1.0-3 V
$\text{Li}_{4-x/3}\text{Ti}_{5-2x/3}\text{Gd}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0.05$, TiO_2 , Gd_2O_3 , Li_2CO_3 , bilyeli değirmen, havada ısıtma)[84]	163.7(155)	5 Cakım yoğunluğunda 151.8 0.1C akım yoğunluğunda 172.5	0.5 -1	1.0-2.5 V
$\text{Li}_{(4-x/3)}\text{Al}_x\text{Ti}_{(5-5x/3)}\text{Zr}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0.01$, TiO_2 , Li_2CO_3 , Al_2O_3 , $\text{ZrO}(\text{NO})_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, bilyeli değirmen, havada ısıtma) [85]	149.3(148.7)	0.2Cakım yoğunluğunda 166.4 0.5C akım yoğunluğunda 153.1	0.7	1.0-3 V
$\text{Li}_4\text{Ti}_{4.995}\text{Ta}_{0.005}\text{O}_{12}$ (TiO_2 , Li_2CO_3 , Ta_2O_5 , bilyeli değirmen, havada ısıtma)[86]		0.2C akım yoğunluğunda 196.5 mAh/g 5 C akım yoğunluğunda 132.2	0.5	1.0-3 V
$\text{Li}_{3.25}\text{Mg}_{0.75}\text{Ti}_{4.25}\text{V}_{0.75}\text{O}_{12}$ (anataz TiO_2 , Li_2CO_3 , MgO , NH_4VO_3 , agat havan)[87]		~0.6C akım yoğunluğunda 198(187)	15.0-16.0/2.45x10 ⁻⁴	1.0-3.0V

1.4.1.2. Sol-Jel yöntemi

Moleküler öncüllerin hidroliz ve kondenzasyonuna dayanan sol-jel sentez yöntemi pillerin aktif maddesini hazırlamak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu tekniğin temel avantajı tüm sürecin oldukça ılımlı şartlarda yürütülmesidir. Katı hal süreçlerinin aksine sol-jel süreci, öncüllerin son ürüne dönüşümü sırasında tepkime yolunda moleküler seviyede kontrol imkânı sunmaktadır. Böylece sol-jel süreci; yüksek saflık ve homojenlik, istenen kristal morfolojisi ve iyi tanımlanmış nano tanecik sentezine olanak sağlar. Sol-jel kimyası, bir yandan suyun ligand ve çözücü olarak çift rolü ve metal oksit öncüllerin suya karşı aktivitesi ve diğer yandan sentez protokolünün iyi tekrarlanabilirliğini sağlamak için sıkı bir şekilde kontrol edilmesi gereken tepkime parametre sayısının çok olması (metal alkoksit öncüllerin hidroliz ve kondenzasyon hızı, pH, sıcaklık, karıştırma yöntemi, yükseltgenme hızı vb.) nedeniyle oldukça karmaşık bir süreçtir. Sol-jel sürecinin içerdiği genel kimyasal tepkimeler, uygun dizaynın yapılması ve kararlı fazın üretimi için başlangıç maddesinden son maddeye kadar tüm süreçte kontrole imkân verdiğinden büyük öneme sahiptir[88]. Genel anlamda, sol-jel işlemi etanol gibi uygun bir çözücüde, katalizörlü ya da katalizörsüz ortamda, tetra n-butil titanat gibi bir metal-organik ön başlatıcının hidroliz ve kondenzasyonunu içerir [89].

Sol-jel yöntemi ile homojen dağılmış ve yüzey morfolojisi düzgün olan $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ taneciklerini elde etmek mümkündür. Taneciklerin homojenliği ve boyutları lityum iyonlarının difüzyonunu kolaylaştıracağı için bu yöntem ile sentezlenen bileşiklerin deşarj kapasiteleri yüksektir. Ancak tepkimede kullanılan maddeler (örneğin; sitrik asit gibi organik asitler) çok pahalıdır bu nedenle büyük ölçekli uygulamalarda kullanılması uygun değildir. Lityum iyonlarının difüzyon yolunun kısalması iyonik iletkenliği artıracığından elektrokimyasal performansın iyileşmesine sebep olur. $t=L^2/2D$ (burada t , L ve D sırasıyla difüzyon süresi, difüzyon mesafesi ve difüzyon katsayısıdır) difüzyon formülüne göre tanecik boyutu küçüldükçe lityum iyonunun difüzyon süresi kısalmakta ve azalan difüzyon süresi ise şarj/deşarj akım yoğunluğunun artmasını sağlamaktadır. Tanecik boyutunu küçültmek için çeşitli metotlar kullanılmaktadır. Bunlar karbon kaplama veya ısı işlem sıcaklığını düşürme gibi sentez şartlarının modifiye edilmesi ve sentez sırasında gözenek boyutu küçük olan yapıların kullanılması metotlarıdır.

Değişik araştırmacılar tarafından sol-jel yöntemiyle sentezlenmiş $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ maddesinin tanecik boyutu, iletkenliği ve elektrokimyasal performans değerleri tablo 1.9'da verilmiştir. Tablo 1.9 incelendiğinde sol-jel yöntemi ile nano boyutlu ve yüksek akım yoğunluğu kapasitesine sahip $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ maddesini sentezlemenin mümkün olduğu görülmektedir. Kaynaklar araştırıldığında setil trimetil amonyum bromür (CTAB) kullanarak sol-jel yöntemi ile $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ maddesi sentezlenmiş olmasına karşın $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ kompozitinin sentezlenmediği bulunmuştur.



Tablo 1.9. Sol-jel yöntemi ile sentezlenmiş $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ve $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ maddelerinin tanecik boyutu, iletkenlik ve elektrokimyasal performans değerleri

Madde adı (başlangıç maddesi, karbon kaynağı ve ısıtma ortamı)	1C akım yoğunluğunda 1.(30.) döngü deşarj kapasite değerleri (mAh/g)	Farklı akım yoğunluğunda 1.(30.) döngü deşarj kapasite değerleri (mAh/g)	Tanecik boyutu (nm)/iletkenliği(S.cm^{-1})	Çalışılan potansiyel aralığı
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$, Li_2CO_3 , EDTA, sitrik, havada ısıtma) [90]	164 (160.7)	10C akım yoğunluğunda 108 (100.4)	150	1.0-3V
a) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$, $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})$, havada ısıtma) b) $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$ ($\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$, $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})$, $\text{Nb}(\text{OH})_5$, havada ısıtma) [91]	a)159 (140) b) 175 (169)	a)132 (105) b)10C akım yoğunluğunda 143 (128)	a)500/ 6.615×10^{-10} b)500 / 1.127×10^{-9}	1.0-2.5 V
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ ($\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$, $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO}).2\text{H}_2\text{O}$, sitrik asit, N_2 atmosferinde ısıtma) [92]	165.7(162)	5 C akım yoğunluğunda 161.7 10 C akım yoğunluğunda 153.9	$100/2.21 \times 10^{-6}$	1.0-3 V
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ ($\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$, $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO}).2\text{H}_2\text{O}$, sitrik asit, Ar atmosferinde ısıtma) [93]	133.5 (129.4)	0.1 C akım yoğunluğunda 153.3 (145.6) 0.5 C akım yoğunluğunda 143.6(129.2)	200-700	1.0-2.5 V
a) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$, $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO}).2\text{H}_2\text{O}$, havada ısıtma) b) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$, $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO}).2\text{H}_2\text{O}$, CTAB, havada ısıtma) [94]	b)147	a)0.2 C akım yoğunluğunda 140(110) b)0.2 C akım yoğunluğunda 174(164)	a)500 b)200	1.2-2.6 V
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ ($\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$, $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO}).2\text{H}_2\text{O}$, polyvinyl alcohol, Ar atmosferinde ısıtma) [95]	169(168)	10C akım yoğunluğunda 141(140)	10	1.0-3.0V

1.4.1.3. Hidrotermal yöntem

Hidrotermal prosesde tepkimeye giren maddeler, su veya organik bir çözücü içerisinde sıcaklık ve basınç kontrolü sağlanarak sentez gerçekleştirilir. Hidrotermal yöntem ile sentezin birçok avantajı vardır; bunlar hızlı tepkime kinetiği, küçük tanecik boyutu, homojen tanecik boyutu dağılımı, yüksek kristal özelliği ve düşük ısı işlem sıcaklığıdır. Ayrıca bu yöntemde sıcaklık ve basınç gibi tepkime parametreleri değiştirilerek tanecik boyutu ve tanecik boyutu dağılımı kontrol edilebilir.

Hidrotermal yöntemde ısı işlem sıcaklığı düşük olduğu için sentezlenen maddelerin tanecik boyutunun küçük olması sağlanabilir ve taneciklerin yığılması önlenir. Hidrotermal yöntem dışında diğer sentez yöntemleri ile nano boyutta homojen dağılmış tanecikler elde etmek güçtür.

Değişik araştırmacılar tarafından hidrotermal yöntem ile sentezlenmiş $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ maddesinin tanecik boyutu, iletkenliği ve elektrokimyasal performans değerleri Tablo 1.10'da verilmiştir. Tablo 1.10 incelendiğinde hidrotermal yöntem ile nano boyutlu ve yüksek akım yoğunluğu kapasitesine sahip $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ maddesini sentezlemenin mümkün olduğu görülmektedir. Çok sayıda araştırmacı hidrotermal yöntem kullanarak $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ maddesi sentezlemiş olmasına karşın sentezlenen maddenin kristal boyutu, tanecik boyutu, yüzey alanı ve iletkenliği ile elektrokimyasal performansı arasındaki ilişki detaylı olarak incelenmemiştir.

Tablo 1.10. Hidrotermal yöntem ile sentezlenmiş $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ve $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ maddelerinin tanecik boyutu, iletkenlik ve elektrokimyasal performans değerler

Madde adı (başlangıç maddesi, karbon kaynağı ve ısıtma ortamı)	1C akım yoğunluğunda 1.(30.) döngü deşarj kapasite değerleri (mAh/g)	Farklı akım yoğunluğu ve 1.(30.) döngü deşarj kapasite değerleri (mAh/g)	Tanecik boyutu(nm)/iletkenliği (S.cm^{-1})	Çalışılan potansiyel aralığı
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$, $\text{Li}(\text{OH}).2\text{H}_2\text{O}$, havada ısıtma) [96]	152.7 (148)	0.1 C akım yoğunluğunda 172.5 (160.4)	nano yapraklar	1.0-2.5 V
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ ($\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$, $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO}).2\text{H}_2\text{O}$, Ar atmosferinde ısıtma)[97]	168.5 (166.8)	20C akım yoğunluğunda 127.8(126.5)	$20-75/1.4 \times 10^{-5}$	1.0-2.5 V
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{grafen}$ ($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$, $\text{Li}(\text{OH}).\text{H}_2\text{O}$, grafen, mikro dalga destekli dağıtma, Ar atmosferinde ısıtma) [98]	153(151.4)	0.2 C akım yoğunluğunda 168 (166.3)	~ 100	1.0-3 V
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ ($\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$, $\text{Li}(\text{OH}).\text{H}_2\text{O}$, kauçuk karbon karası, Ar atmosferinde ısıtma)[99]	249(177)	10C akım yoğunluğunda 203(150)	80-100 (küresel tanecikler)/ 5.5×10^{-5}	1.0-2.5 V
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$, $\text{Li}(\text{OH}).\text{H}_2\text{O}$, havada ısıtma) [100]	195(165)	0.2 C akım yoğunluğunda 217.6(170)	çiçek görünümlü tanecikler	1.2-2.5 V
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ (anataz TiO_2 , $\text{Li}(\text{OH}).\text{H}_2\text{O}$, şeker, N_2 atmosferinde ısıtma) [101]	157.8	10C akım yoğunluğunda 132.5(129)	10-100 (nano çubuk)	1.2-2.5 V
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$, $\text{Li}(\text{OH}).\text{H}_2\text{O}$, havada ısıtma) [102]	183(163)	10C akım yoğunluğunda 155(152)	~ 100	1.0-3 V
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$, $\text{Li}(\text{OH}).\text{H}_2\text{O}$, H_2O_2 , havada ısıtma) [103]	205(175)	14C akım yoğunluğunda 163(160)	400-600 (testere dişi görünümlü nano yapraklardan oluşan mikro küreler), kristal boyutu: 12 nm	1.0-3.0V

2. BÖLÜM

MATERYAL VE METOD

2.1. Giriş

Pillerde kullanılan elektro aktif maddelerin tek fazlı, küçük tanecik boyutu, homojen tanecik boyutu dağılımı ve büyük yüzey alanına sahip olması, kısa sürede ve düşük sıcaklıkta sentezlenmesi istenir. Bu çalışmada $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ve $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ maddeleri katı hal, sol-jel ve hidrotermal metotlar kullanılarak sentezlendi. İletkenliği artırmak için sentez sırasında grafen ve şeker gibi maddeler kullanıldı. Sentezlenen maddeler; X-ışını toz kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), N_2 absorpsiyon/desorpsiyon ölçümü (BET), iletkenlik ölçümü ve diferansiyel termal analiz/termal gravimetri (DTA-TG) yöntemleri ile tanımlandıktan sonra şarj/deşarj kapasitesi ve kapasitenin akım yoğunluğu ve döngü sayısı ile değişimi gibi elektrokimyasal özellikleri incelendi.

2.2. $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Maddesinin Sentezi

2.2.1. Katı Hal Yöntemi ile Sentez

2.2.1.1. Rutil ve Anataz (TiO_2) Başlangıç Maddeleri Kullanarak $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Maddesinin Sentezi

$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ maddesi Rutil ve Anataz başlangıç maddeleri kullanılarak katı hal yöntemi ile sentezlendi. Sentez için stokiometrik oranda alınan Li_2CO_3 (Merck) ve TiO_2 (Merck) agat havanda karıştırılarak öğütüldü ve 800°C 'de 24 saat ara öğütmeler yapılarak kül fırınında (Lenton marka) havada ısıtıldı.

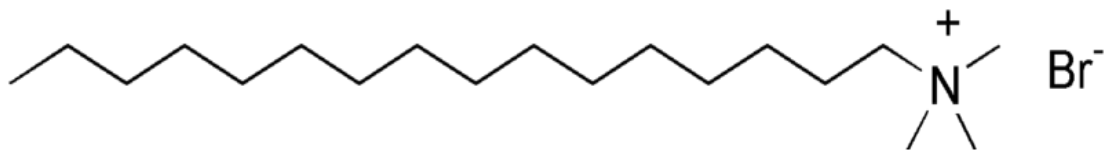
2.2.1.3. $\text{Li}_{4.25-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{5-y}\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ (x ve y=0.05) ve $\text{Li}_{4.25-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{5-y}\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ (x ve y=0.05)/C Kompozit Maddelerinin Sentezi

$\text{Li}_{4.25-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{5-y}\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ maddelerini sentezlemek için stokiometrik oranda alınan Li_2CO_3 (Merck), TiO_2 (Merck), Nb_2O_5 (Merck) ve CaCO_3 (Riedel de Haan) karışımı agat havanda öğütüldükten sonra etanol eklenerek bilyeli değirmende 400 rpm hızda 2 saat öğütüldü. Elde edilen karışım etüvde (Elektromag marka) 80°C 'de 12 saat kurutulduktan sonra öğütülerek fırında (Lenton marka) havada 800°C 'de 24 saat ısıtıldı.

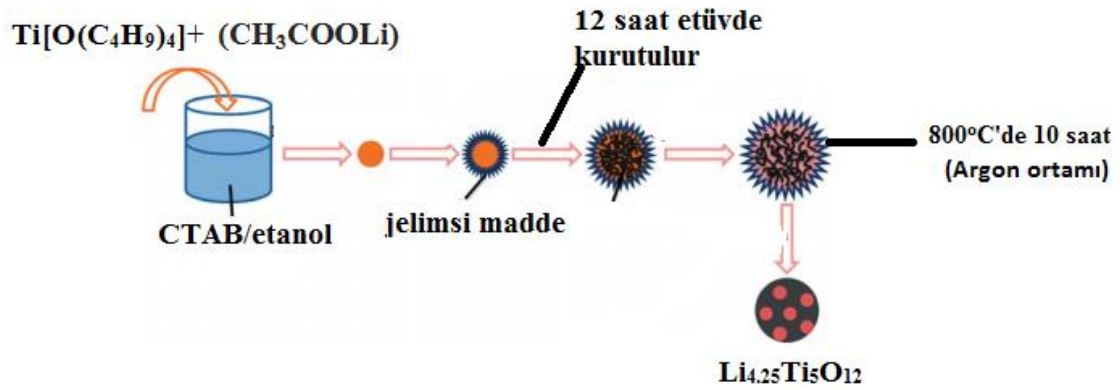
$\text{Li}_{4.25-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{5-y}\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ (x ve y=0.05)/C kompozitin sentezi için anaç maddeye göre ağırlıkça % 1 ve % 2 oranındaki şekerin distile sudaki çözeltisine $\text{Li}_{4.25-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{5-y}\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ eklenip homojen karışım elde edene kadar karıştırıldı, elde edilen karışım suyun uzaklaşması için ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda kuruluğa kadar ısıtıldı ve son olarak alümina kayık krozeye alınan toz şeklindeki katı madde fırında dinamik argon atmosferinde 500°C 'de 1 saat ısıtıldı.

2.2.2. Sol-Jel Yöntemi ile Sentez

Sol-jel yöntemiyle $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sentezlemek için stokiometrik oranda alınan $\text{Ti}[\text{O}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]$ (Sigma Aldrich) ve lityum asetat (Acros), 50 ml mutlak etanol (Merck) içinde çözülerek oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Elde edilen çözelti, çözücü buharlaşana kadar ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda 80°C 'de ısıtıldı ve oluşan jelimsi madde etüvde (Elektromag marka) 100°C 'de 12 saat kurutuldu. Beyaz pudra şekeri kıvamındaki kuru madde alümina kayık krozeye alınarak tüp fırında havada 800°C 'de 10 saat ısıtıldı. Sentez işlemi, başlangıçta setil trimetil amonyum bromürün (CTAB, Şekil 2.2) 50 mL alkoldeki doymuş çözeltisi kullanarak ve 800°C 'deki ısıtma işlemi dinamik argon atmosferinde yapılarak tekrarlandı. Sentez basamakları şematik olarak şekil 2.3' de verilmiştir.



Şekil 2.2. Setil trimetil amonyum bromür (CTAB)



Şekil 2.3. CTAB destekli sol-jel yöntemi ile $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sentezinin şematik gösterimi [106]

2.2.3. Hidrotermal Yöntem ile Sentez

Hidrotermal metot ile $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sentezlemek için 20 mL sıcak etilen glikol içine stokiometrik miktarda $\text{Ti}[\text{O}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]$ ve 2 ml amonyak ekledikten sonra üzerine karıştırarak stokiometrik oranda $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'in 5 ml sudaki çözeltisi eklendi. Oluşan berrak çözelti hemen Bergoff marka paslanmaz çelik gövdeli teflon reaktöre aktarılaraq 170°C'de 36 saat ısıtıldı. Elde edilen beyaz renkli jelimsi çökelek santrifüj ile ayrılıp vakumlu etüvde 100°C'de 2 saat kurutulduktan sonra 500°C'de 5 saat kül fırınında (lenton marka) havada ısıtıldı.



Şekil 2.4. Hidrotermal sentezde kullanılan reaktör

2.3. Sentezlenen Maddelerin Tanımlanması

2.3.1. X-Işını Toz Kırınımı Çalışmaları (XRD)

Sentezlenen maddelerin saflığını kontrol etmek ve birim hücre parametrelerini belirlemek için X-ışınları toz kırınım (XRD) deseni ölçüldü. Ölçümlerde bakır X-ışınları tüpü, NaI tipi sintilasyon sayıcı dedektörü ve grafit monokromatör içeren Bruker marka AXS D8 model X-ışınları toz difraktometresi cihazı kullanıldı. XRD toz deseni ölçümleri 0.02° adım açısı kullanılarak 2θ =10-90° açı aralığında, 40 kV ve 40 mA değerlerinde yapıldı. DiffracPlus ve Win-Metric programları kullanılarak XRD toz deseni indislendi ve birim hücre parametreleri hesaplandı. Bileşiklerin kristal büyüklüğü, XRD toz deseninden Sherrer formülüne göre hesaplandı.

$$d = \frac{0.94\lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

Burada λ kullanılan x-ışınının dalga boyu, θ x-ışını kırınım açısı ve Θ radyan cinsinden yarı pik yüksekliği genişliğidir. Yarı pik yüksekliği genişliği değeri β , Topas programı kullanarak XRD deseninden hesaplandı.

2.3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu Ölçümleri

Maddelerin tanecik boyutu, tanecik boyutu dağılımı ve yüzey morfolojisini incelemek için 20 kV gerilim değerinde çalışan LEO marka 440 model taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanıldı. Numuneler, ölçüm yapmadan önce karbon bant üzerine serilip yüksek vakum altında Au-Pd alaşımı ile kaplandı.

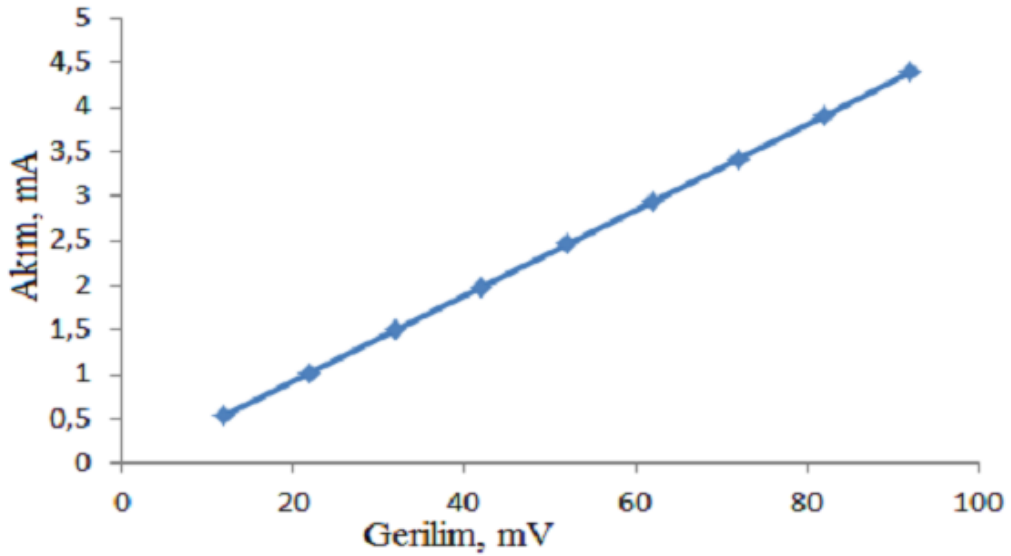
2.3.3. İletkenlik Ölçümü

Karbon kaplamanın iletkenliğe olan etkisini incelemek için doğrusal taramalı voltametri yöntemi ile bileşiklerin iletkenlikleri oda sıcaklığında ölçüldü. Ölçüm için toz halindeki maddeler yaklaşık 9 ton basınç altında 13 mm çapında disk haline getirildi. Hazırlanan diskler Şekil 2.11 'de görülen iki elektrotlu hücreye yerleştirilerek AMETEK Princeton Applied Research marka VersaSTAT MC model çok kanallı galvanostat/potansiyostat

cihazı ile 5 mV.s^{-1} tarama hızında 0-100 mV potansiyel aralığında potansiyele karşı akım değerleri ölçüldü.

$$V/I=R, \rho=R.\frac{s}{l} \text{ ve } \chi=1/\rho=\frac{l}{sR}$$

Bu eşitlikte, V mV cinsinden gerilim, I mA cinsinden akım, R ohm cinsinden direnç (1/eğim), l cm cinsinden diskin kalınlığı, s cm^2 cinsinden diskin yüzey alanı ve ρ ohm.cm cinsinden öz dirençtir.



Şekil 2.5. 0-100 mV gerilim aralığında potansiyel-akım grafiği

Ölçülen akım değeri potansiyele karşı grafiğe geçirilerek elde edilen akım-potansiyel eğrisinin eğiminden diskin direnci, R, hesaplandı.

2.3.4. Karbon Miktarı Tayini

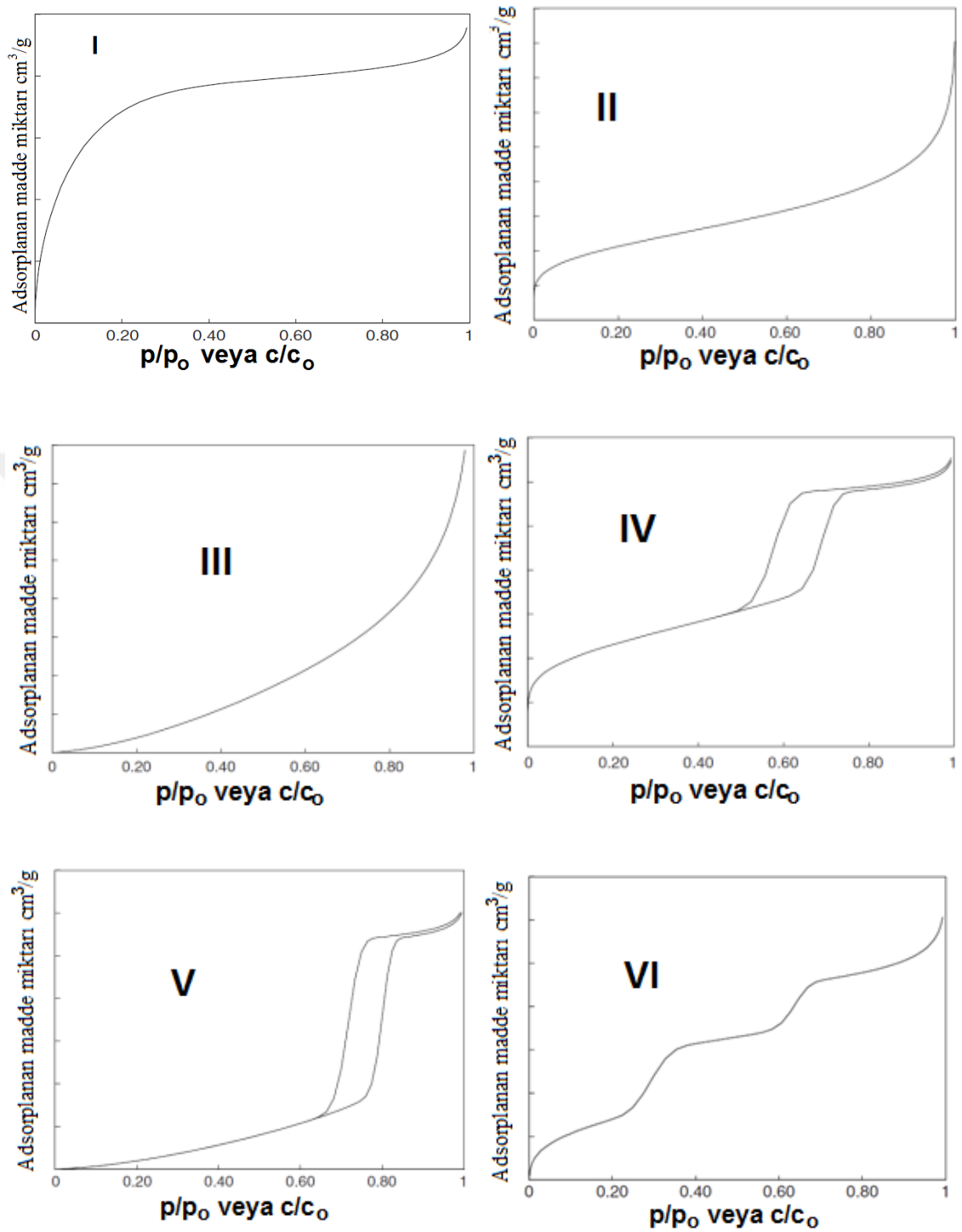
$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ ve $\text{Li}_{4.25-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{5-y}\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ (x ve y=0.05) /C kompozit bileşiklerinin karbon miktarı, Perkin-Elmer marka Diamond model termal gravimetrik analiz (TGA) cihazı kullanılarak havada, $10^\circ\text{C}/\text{dak}$ sıcaklık artışı ve $25-750^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında tayin edildi.

2.3.5. Adsorpsiyon-Desorpsiyon ölçümleri

Yüzey alanı ölçümleri micromeritic marka N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon cihazı ile yapıldı. Cihaz numune yüzeyini tek bir moleküler tabaka ile kaplamak için gerekli gaz miktarını tespit etmekte ve Brauer Emmett ve Teller teorisini kullanarak yüzey alanını hesaplamaktadır. Kuramsal modeller arasında en çok bilinen BET izotermidir, bu metot gözenekli maddelerdeki adsorpsiyon özelliği kullanılarak yüzey alanının bulunmasına dayanır. Farklı bağıl basınçlarda (0.05-0.9 mm-Hg arası) adsorplanan madde miktarının hesaplanmasıyla BET yüzey alanı değeri bulunur. Numune analizin yapıldığı bölüme koymadan önce içindeki su buharı vb. gazların giderilmesi amacıyla yaklaşık 2 saat boyunca içinden ineert gaz geçirme işlemi yapılır, bu işlem yapılırken azot gazı kullanılır.

2.3.5.1. Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge derişimi arasındaki (gaz adsorpsiyonu durumunda denge basıncı) bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir. Adsorpsiyon izotermi genellikle adsorbanın kapasitesi, adsorpsiyon enerjisi ve adsorpsiyonun türü gibi bir takım önemli bilgilerin elde edilmesini sağlar. [107]



Şekil 2.6. IUPAC tarafından belirlenen adsorpsiyon izotermi [107]

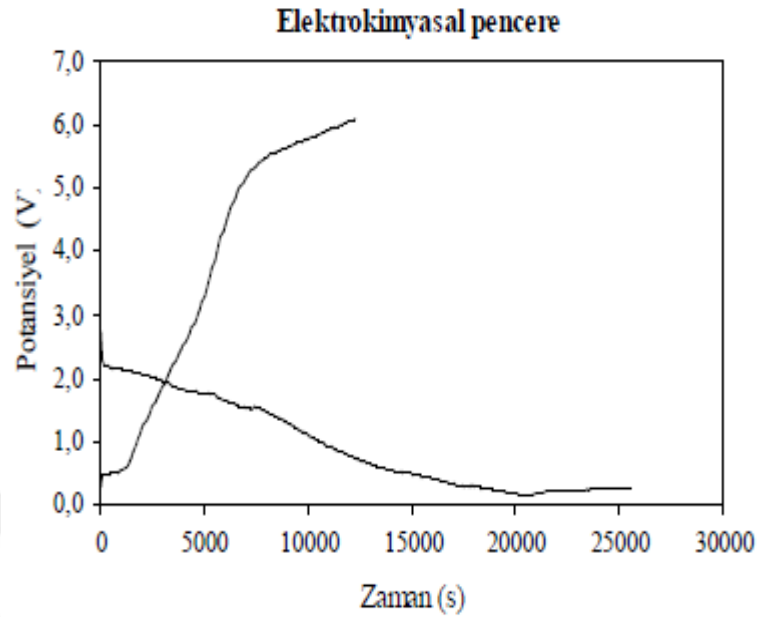
Denel yoldan bulunan adsorpsiyon izotermi şekil 2.6'da şematik olarak çizilen 6 tip izoterm eğrisinden birine daha çok benzemektedir. Daha çok buhar fazındaki adsorpsiyon için çizilen bu izotermi bazıları çözeltideki adsorpsiyon için de geçerlidir. Şekildeki p/p_0 bağıl denge basıncını c/c_0 ise bağıl denge derişimini

göstermektedir. Buradaki p_0 doygun buhar basıncını c_0 ise doygun çözelti derişimini yani çözünürlüğünü göstermektedir. Aynı izoterm p/p_0 yerine p denge basıncı ve c/c_0 yerine de c denge derişimi alınarak da çizilebilir. Şekildeki $p/p_0 = 1$ ya da $c/c_0 = 1$ değerlerinde adsorplanan madde yığın olarak ayrıldığından izoterm eğrileri dikey olarak yükselmeye başlamaktadır. Bu dikey yükselme noktasına gelindiğinde adsorpsiyon tamamlanmış demektir. Mikro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi 1 eğrisine yakındır. Adsorplama gücü yüksek olan mikro gözeneklerin yüzeyleri monomoleküler olarak (tek molekül kalınlığında) kaplandığında gözenekler tümüyle dolarak adsorpsiyon tamamlanır. Diğer taraftan, adsorplama gücü düşük olan makro gözeneklerin gözenekleri monomoleküler olarak kaplandığında adsorpsiyon yine tamamlanır. Bu nedenle mikro ve makro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi yükseklik farkı dışında şekil olarak birbirine benzemektedir. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından büyük ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi 2 eğrisine benzer. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından küçük ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi 3 eğrisine benzer. Adsorplama gücü çok küçük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi 3. tipe uyar. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından büyük ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi 4 eğrisine benzer. Şekilde görüldüğü gibi adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinin farklı yollar izlemesine adsorpsiyon histerezisi denir. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından küçük ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi 5 eğrisine benzer. Basamaklı olan 6 nolu eğri tipine çok az rastlanmakta olup mikro gözenekler yanında farklı boyutlarda mezo gözenek grubu içeren katılarda gözlenen adsorpsiyon izotermi bu tipe benzerler.

2.4. Elektrokimyasal Çalışmalar

2.4.1. Elektrolitin Hazırlanması

Elektrokimyasal ölçümlerde elektrolit çözeltisi olarak etilen karbonat (EC) ve dietil karbonatın (DEC) hacimce 1:1 karışımındaki 1M LiPF_6 çözeltisi kullanıldı. Hazırlanan elektrolitin elektrokimyasal kararlılık penceresini bulmak için elektrolit kullanarak hazırlanmış olan bir pil 0.1 mA/cm^2 akım yoğunluğunda doldurulup boşaltıldı.



Şekil 2.7. 1 M LiPF₆ elektrolitinin elektrokimyasal kararlılık penceresi

Pilde anot olarak metalik lityum, katot olarak elektro aktif madde dışında diğer bileşenleri içeren karışımdan (13 mm çapında alüminyum folyo + asetilen siyahı + polivinilidenflorür) hazırlanmış olan bir disk ve ayırıcı olarak da elektrolit emdirilmiş cam süzgeç kağıdı kullanıldı. Elde edilen elektrokimyasal pencere Şekil 2.7'de görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi elektrolitin elektrokimyasal pencere aralığı 0.5-5.5 V olarak bulundu.

2.4.1.1. Etilen Karbonatın Saflaştırılması [108]

Etilen karbonat (EC) bir gece fosfor pentoksit (P₂O₅) 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 tipi moleküler elek üzerinde bir gece bekletildi.

2.4.1.2. Dietil Karbonatın Saflaştırılması [108]

Dietil karbonatın (DEC) 100 mL'si sırası ile 20 mL %10'luk Na₂CO₃, 20 mL doymuş CaCl₂ ve son olarak 30 mL su ile yıkandı. Daha sonra 5 g susuz CaCl₂ ile 2 saat karıştırılıp süzildükten sonra tekrar aynı miktar susuz CaCl₂ ile 1 saat karıştırılıp

süzüldü. Son olarak fraksiyonlu destilasyona tabi tutularak hava ile temas ettirilmeden argon kabinine alındı. Su içeriğinin minimuma inmesi için daha önce kurutulan Linda 5A tipi moleküler elek üzerinde bekletildi.

2.4.1.3. Asetilen Siyahının Saflaştırılması [108]

Asetilen siyahında (karbon siyahı) bulunan yağı uzaklaştırmak için üzerine ağırlıkça 1:1 oranında derişik HCl ilave edilerek 24 saat karıştırıldı. Karışım süzüldükten 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'de 24 saat ısıtıldı.

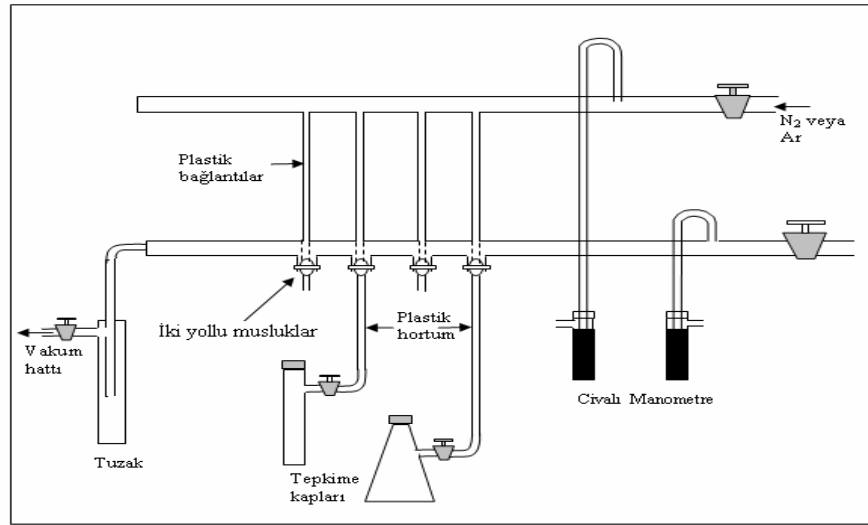
2.4.2. Karşıt ve Çalışma Elektrodun Hazırlanması

2.4.2.1. Karşıt Elektrodun Hazırlanması

Anot olarak 10 mm çapındaki lityum çubuktan (Merck) kesilerek hazırlanmış olan 13 mm çapındaki lityum disk kullanıldı. Anot hazırlama işlemi argon kabininde gerçekleştirildi.

2.4.2.2. Çalışma Elektrodunun Hazırlanması

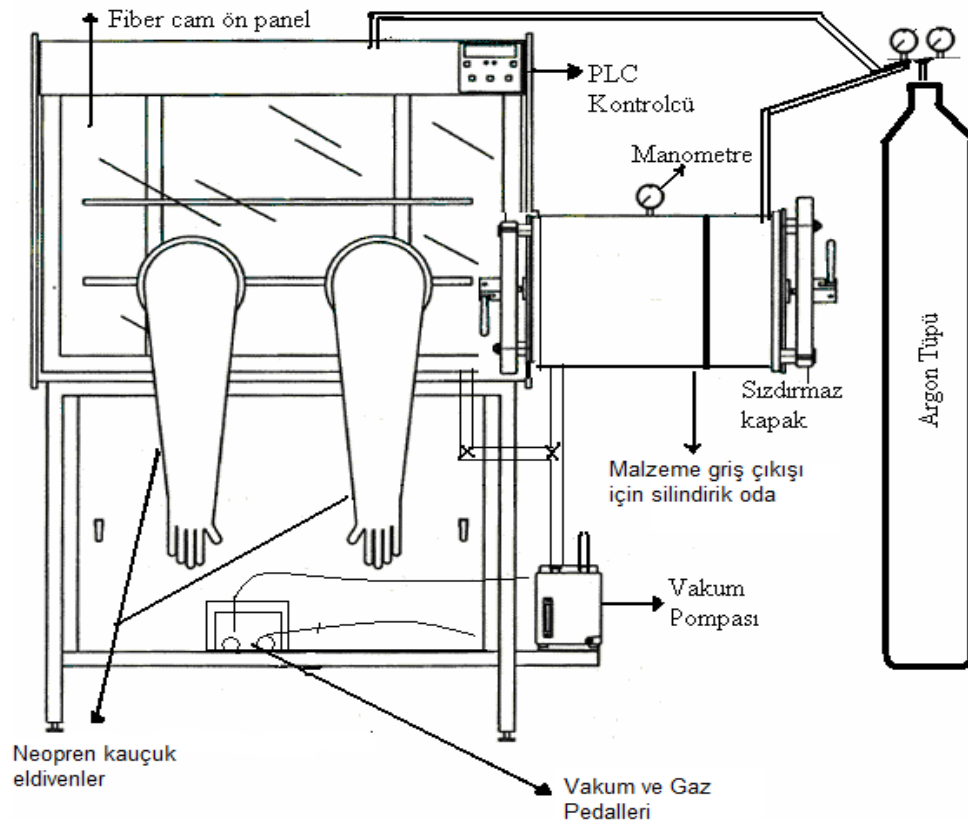
Ağırlıkça %85 elektroaktif madde ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ veya $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ bileşikleri), %10 asetilen siyahı ve %5 polivinilidenflorür (PVDF) den oluşan 3-4 mg karışım agat havanda öğütüldükten sonra üzerine N-metil-2-pirrolidon (NMP) eklenerek süspansiyon haline getirildi. Burada asetilen siyahı elektronik iletken, PVDF bağlayıcı ve NMP ise çözücü olarak kullanıldı. Elde edilen süspansiyon 13 mm çapında alüminyum sarılı paslanmaz çelik ızgara üzerine sıvanarak çözücüyü (NMP) uzaklaştırmak için vakumlu etüvde bir gece 120°C'de bekletildi ve ardından 2 ton basınç altında preslendi. Hazırlanan disk, içinde bulunabilecek nem ve havayı uzaklaştırmak amacıyla şekil 2.8'de görülen Schlenk hattı kullanılarak gliserin banyosunda dinamik vakum altında 120°C'de 4 saat bekletildikten sonra hava ile temas ettirmeden Şekil 2.9'da görülen argon kabinine (glove box) alındı. Pil yapımının bütün basamakları Şekil 2.10'da görülmektedir.



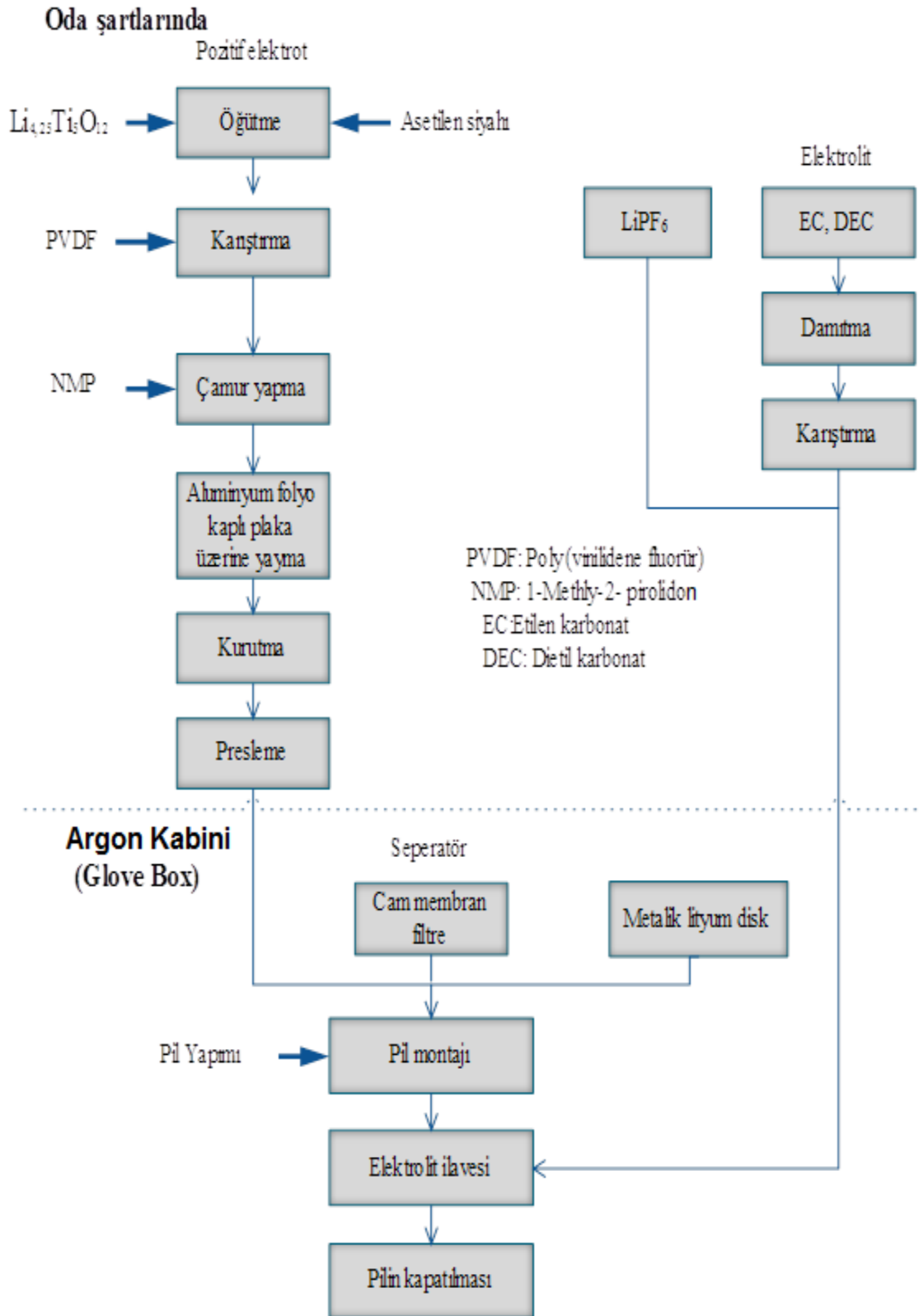
Şekil 2.8. Gaz manifold hattı (Schlenk hattı)

2.4.3. Kronopotansiyometrik Ölçümler

Pilin yapımı ve ölçüm işlemleri argon kabini içinde gerçekleştirildi. Kronopotansiyometrik ölçümler için Şekil 2.11’de görülen ve içinde akım taşıyıcı olarak 12 mm çapında paslanmaz çelikten yapılmış Swagelok tip iki elektrotlu pil düzeneği kullanıldı.



Şekil 2.9. Argon kabini (Glove box)



Şekil 2.10. Pil yapım basamakları



Şekil 2.11. Swagelok tipi iki elektrotlu hücre düzeneği

Anot ve katot arasına birbiriyle doğrudan teması engellemek için elektrolit emdirilmiş 13 mm çapında gözenek çapı 125 μm olan Glasfaser Rnfilter No:6 marka cam süzgeç kağıdı yerleştirildi. Anot, katot ve elektrolitin yerleştirilmesinden sonra pilin dengeye ulaşması için 12 saat bekletildi. Dengeye gelmiş olan pil, AMETEK Princeton Applied Research marka VersaSTAT MC model çok kanallı galvanostat/potansiyostat cihazı ile Li^+/Li elektroda karşı 1.0-2.8V potansiyel aralığında, 1C ($= 175 \text{ mA g}^{-1}$) akım yoğunluğunda şarj/deşarj edildi. Pilin kapasitesinin şarj/deşarj çevrim sayısı ile değişimini bulmak için bu işlem en az 30 kez tekrarlandı. Elde edilen verilerden kapasite/voltaj grafiği 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.

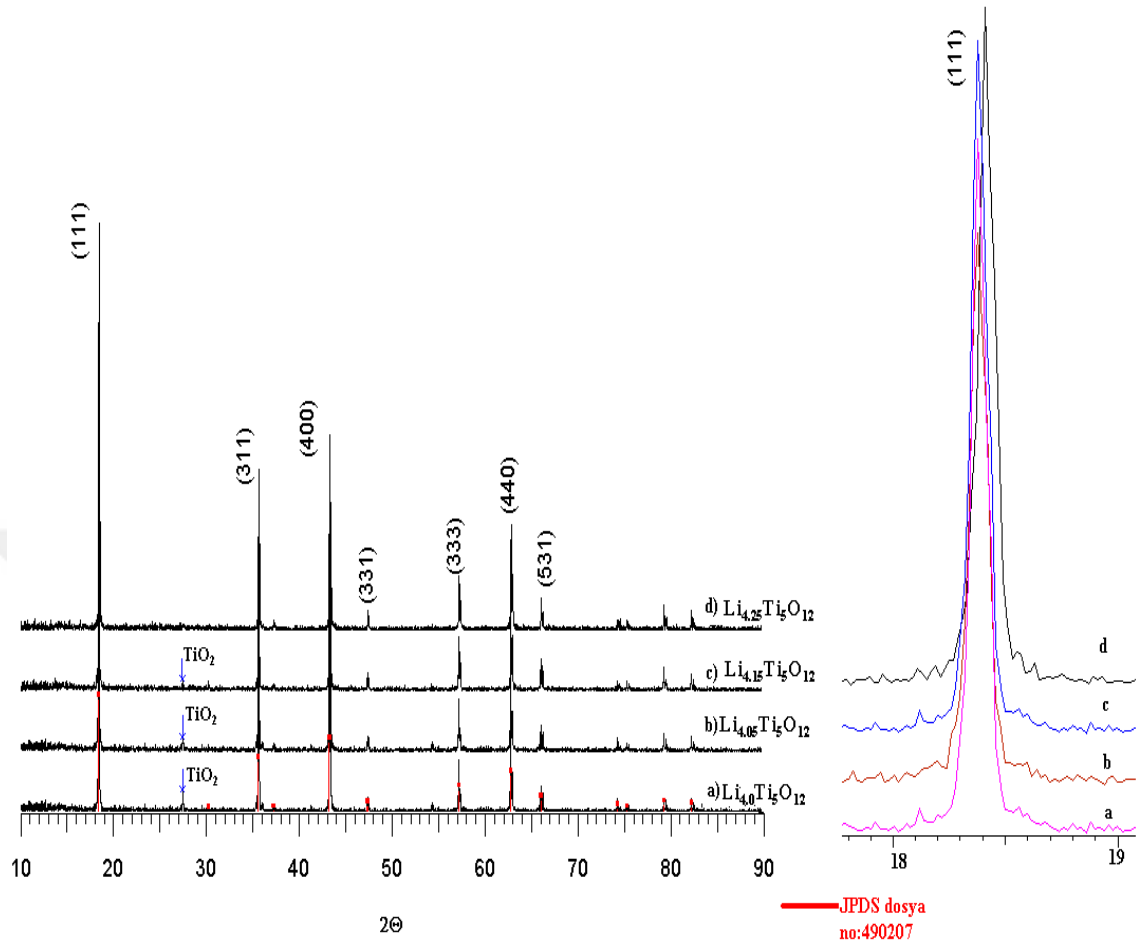
3. BÖLÜM

BULGULAR

3.1. Katı Hal Yöntemi İle Sentezlenen $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Maddesi

3.1.1. Lityum Miktarının Etkisi

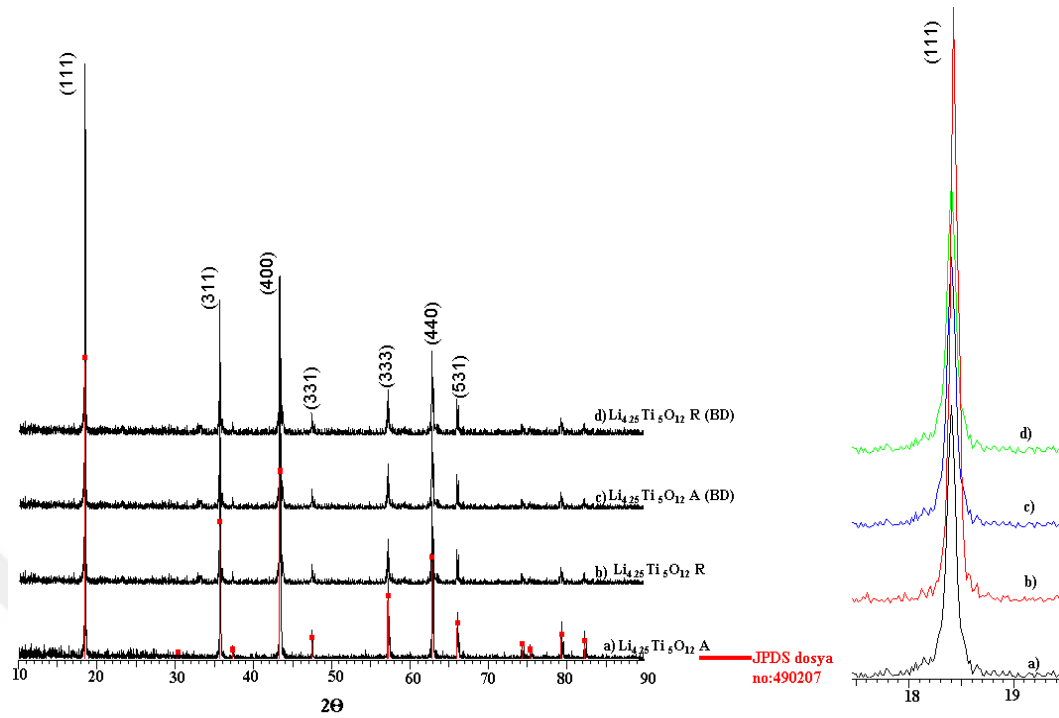
Yüksek sıcaklıktaki ısıtıl işlem sırasında lityumun bir kısmının süblimleşerek stokiometrik oranın bozulması sonucu $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ile birlikte TiO_2 maddesinin fazlası ortamda kalmaktadır. Süblimleşme ile azalan lityum miktarının belirlenmesi için anataz kullanarak katı hal yöntemi ile $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.15, 0.25$) maddesi sentezlendi. Sentezlenen $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.15, 0.25$) maddesinin XRD toz desenleri şekil 3.1’de verilmiştir. XRD toz desenine göre $x=0.0, 0.05$ ve 0.15 değerlerinde $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ maddesinin TiO_2 (rutil) maddesine ait safsızlık piki içerdiği, $x=0.25$ değerinde ise safsızlık piki içermediği, uzay grubu $\text{Fd}3m$ olan kübik spinel yapıya (JCPDS dosya no. 49-0207) sahip olduğu ve kırınım piklerinin dar olduğu bulunmuştur. $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ maddesinin katı hal yöntemi ile sentezinde x değeri 0.25 olarak seçilmiştir. Kırınım piklerinin dar olması, maddenin kristal özelliğinin yüksek olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.1. Katı hal yöntemi ile anatazdan sentezlenen $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ maddesinin XRD toz desenleri **a)** $x=0$, **b)** $x=0.05$, **c)** $x=0.15$ ve **d)** $x=0.25$

3.1.2. Başlangıç Maddesi ve Öğütmenin Etkisi

Başlangıç maddesi, tanecik boyutu ve öğütmenin ürün morfolojisi ve özelliklerine önemli derecede etki ettiği bilinmektedir. Bilyeli değirmen ile öğütme; tanecik boyutunun küçülmesi, tanecik boyutu dağılımının homojen olması ve tepkime sıcaklığının düşmesini sağlamaktadır. Başlangıç maddesi ve öğütmenin etkisini belirlemek için başlangıç maddesi olarak rutil ve anataz; başlangıç maddesi karışımını öğütmek için ise agat havan ve bilyeli değirmen kullanarak $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ maddesi katı hal yöntemi ile sentezlendi. $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ maddesinin XRD toz desenleri şekil 3.2’de verilmiştir. XRD toz desenine göre $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ maddesinin safsızlık piki içermediği ve uzay grubu $\text{Fd}3\text{m}$ olan kübik spinel yapıya (JCPDS dosya no. 49-0207) sahip olduğu bulunmuştur. Kırınım piklerinin dar olması, maddenin yüksek kristal özelliğe sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.2. **a)** $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{A}$ **b)** $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{R}$ **c)** $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{A}$ (BD) ve **d)** $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{R}$ (BD) maddelerinin XRD toz desenleri (BD bilyeli değirmen, R sentezde başlangıç maddesi olarak rutil ve A anataz kullanıldığını göstermektedir)

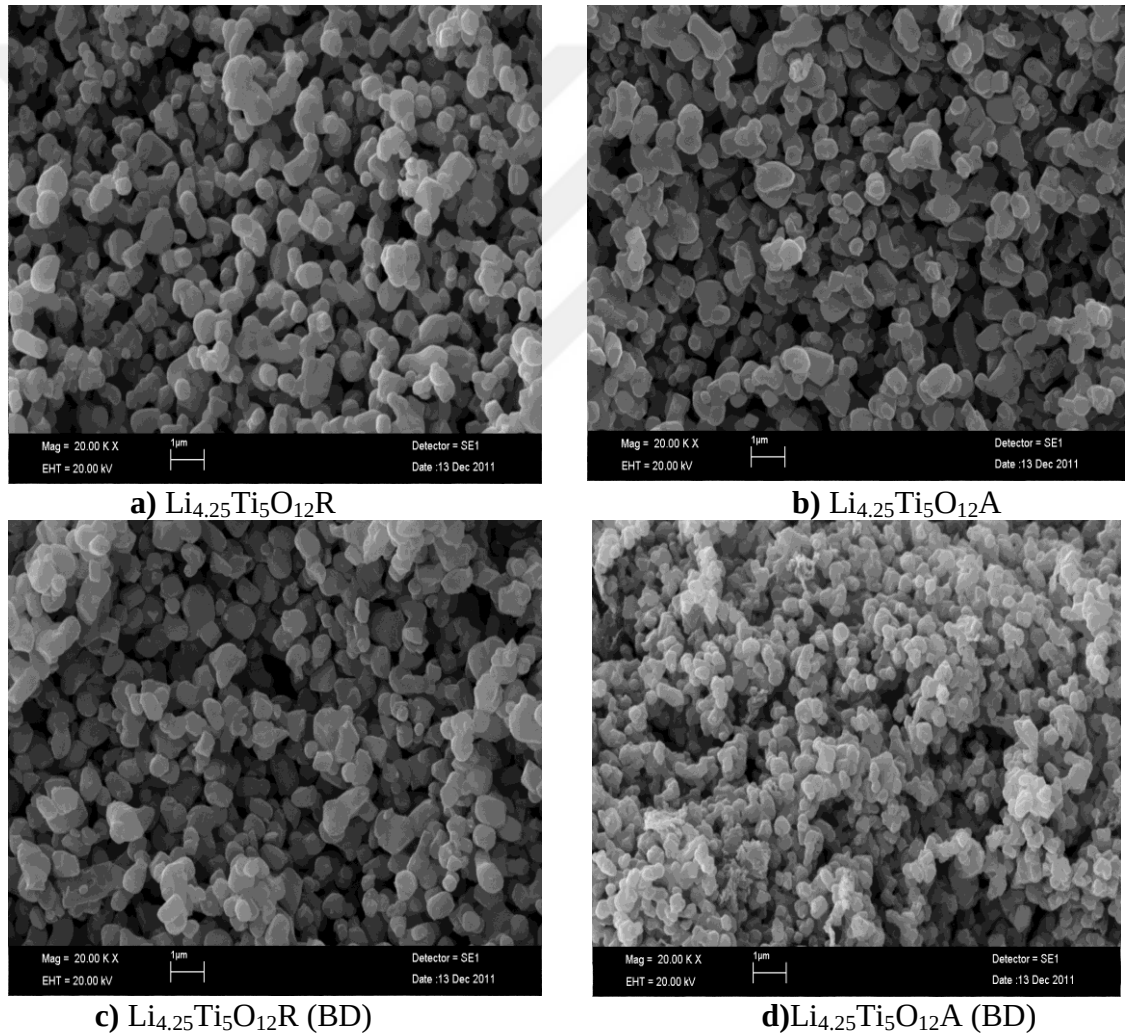
DiffraPlus ve Win-Metric programları kullanılarak XRD toz desenlerinden hesaplanan birim hücre boyutu ve kristal boyutu değerleri Tablo 3.1’de verilmiştir. $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ maddesinin birim hücre boyutu değeri literatür ile uyumludur[109].

Tablo 3.1’de görüldüğü gibi başlangıç maddesi olarak rutil yerine anataz ve öğütme için agat havan yerine bilyeli değirmen kullanmanın kristal ve birim hücre boyutunu düşürdüğü anlaşılmaktadır. Kristal boyutu küçülmesi, anatazın kristal boyutunun rutilden küçük olması ve bilyeli değirmen ile öğütmenin başlangıç maddesinin tanecik boyutunu düşürmesinden kaynaklanmaktadır.

Tablo 3.1. Rutil ve anataz başlangıç maddesi kullanılarak katı hal yöntemiyle sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ maddesinin kristal boyutu, tanecik boyutu, BET yüzey alanı, iletkenlik ve birim hücre boyutu değerleri (BD bilyeli değirmeni, R rutil ve A anatazdan sentezlenen maddeyi göstermektedir)

Madde	Kristal boyutu (nm)	Tanecik boyutu (nm)	Yüzey alanı (m^2/g)	İletkenlik (S.cm^{-1})	Birim hücre boyutu (Å)
$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{R}$	195	270-300	0.93	3.31×10^{-8}	8.351
$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{R}$ (BD)	156	220-240	1.27	3.84×10^{-8}	8.349
$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{A}$	145	200-250	1.87	4.22×10^{-8}	8.342
$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{A}$ (BD)	122	150-170	2.92	4.72×10^{-8}	8.336

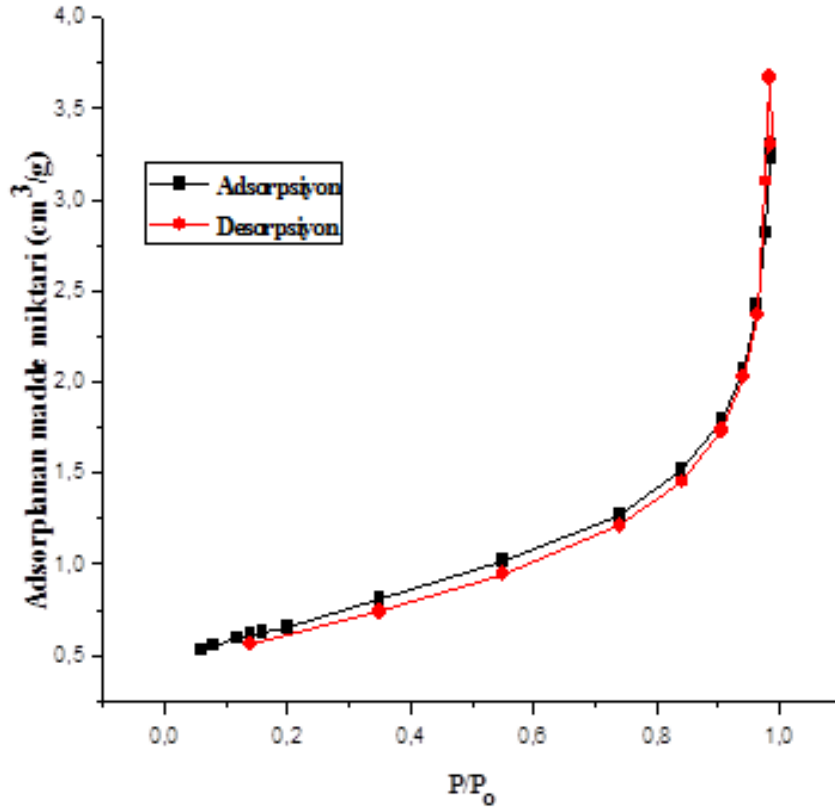
$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ maddesinin SEM görüntüleri Şekil 3.3 (a-d) ve SEM görüntüleri kullanılarak Image-Pro Plus 5.0 programı yardımı ile hesaplanan tanecik boyutu değerleri tablo 3.1’de verilmiştir. Şekil 3.3 ve tablo 3.1’de görüldüğü gibi başlangıç maddesi olarak rutil yerine anataz ve öğütme için agat havan yerine bilyeli değirmen kullanmanın tanecik boyutunu düşürdüğü anlaşılmaktadır. Tanecik boyutu küçülmesi, anatazın tanecik boyutunun rutilden küçük olması ve bilyeli değirmen ile öğütmenin başlangıç maddesinin tanecik boyutunu düşürmesinden kaynaklanmaktadır.



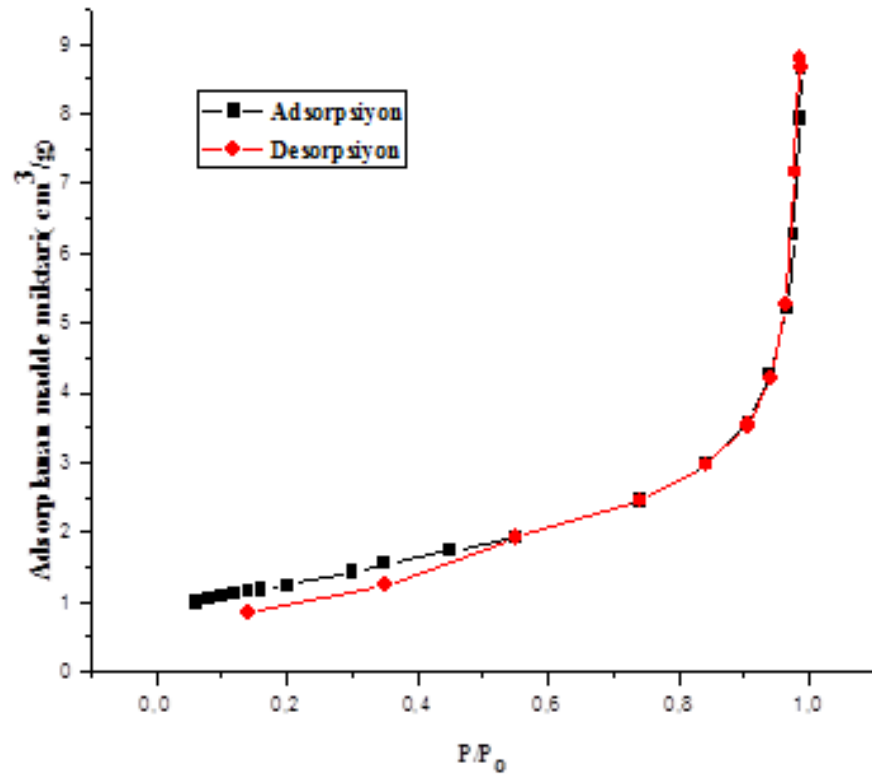
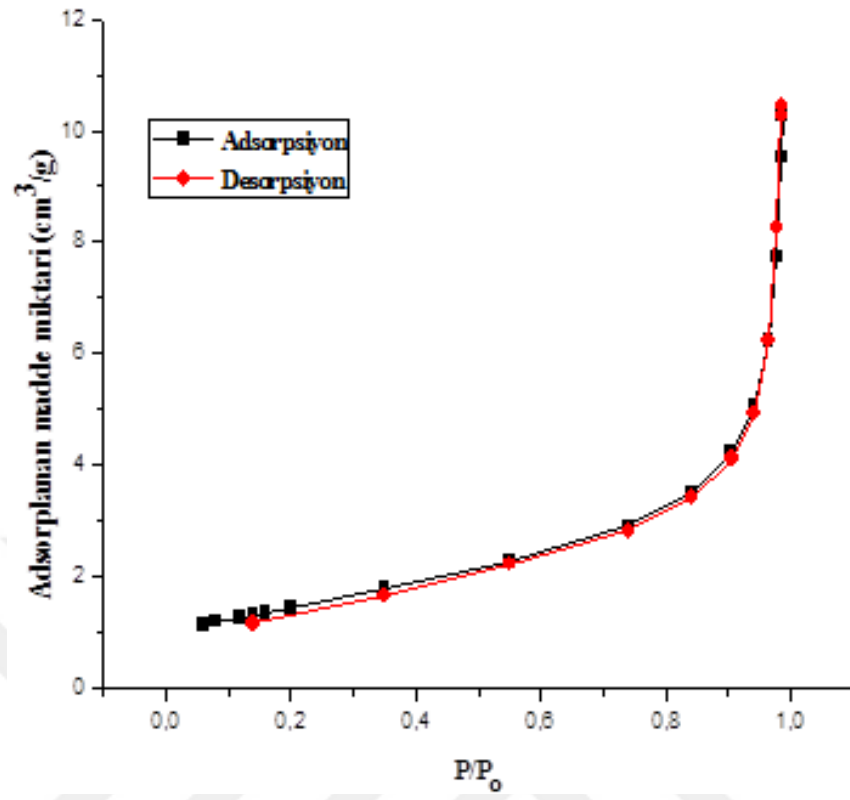
Şekil 3.3. Rutil ve anataz başlangıç maddesi kullanılarak katı hal yöntemiyle sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ maddesinin SEM görüntüleri (BD bilyeli değirmen, R rutil ve A anatazdan sentezlenen maddeyi göstermektedir)

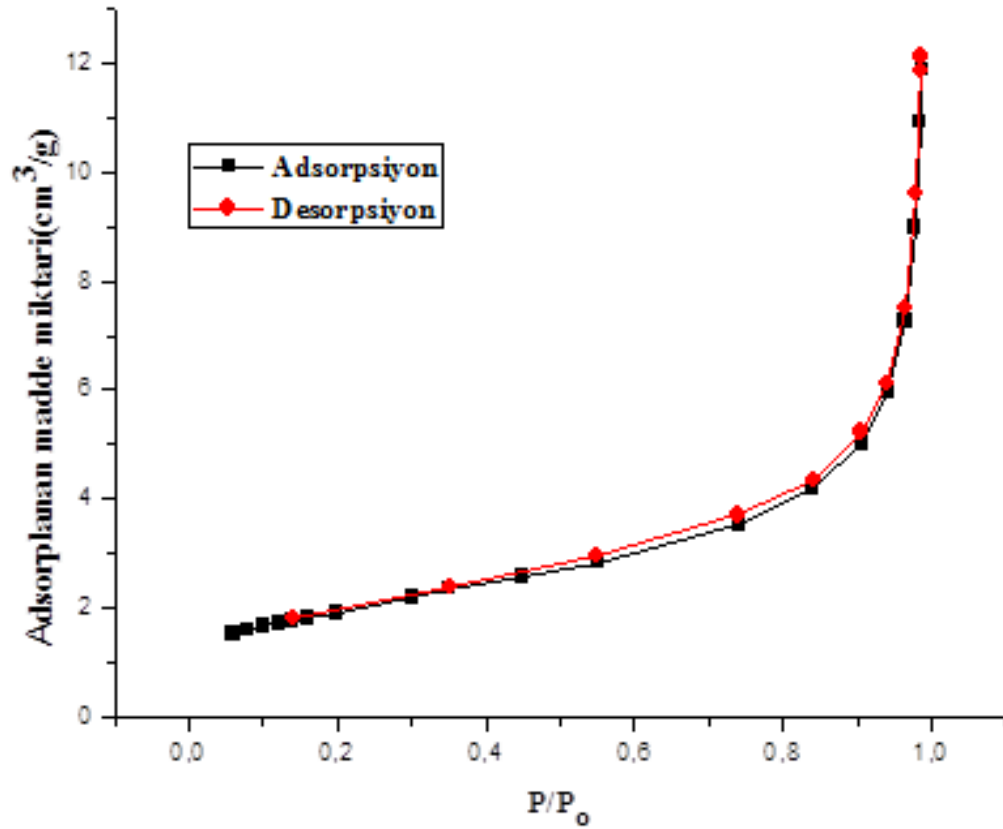
$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ maddesinin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon eğrileri şekiller 3.4-3.7’de verilmiştir. Eğriler IUPAC tanımında yer alan 3.tip izoterm eğrisine benzemektedir [110].

Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından küçük ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi 3.tip olarak tanımlanmıştır. Adsorplama gücü çok küçük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. BET (Brunauer–Emmett–Teller) yüzey alan değerleri tablo 3.1’de verilmiştir. Tablo 3.1’de görüldüğü gibi başlangıç maddesi olarak rutil yerine anataz ve öğütme için agat havan yerine bilyeli değirmen kullanılması, BET yüzey alanını artırmaktadır. BET yüzey alanındaki artış, kristal ve tanecik boyutunun küçülmesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.4. $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{R}$ maddesinin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon eğrisi

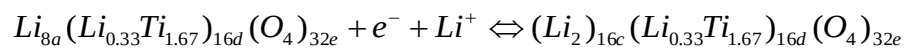




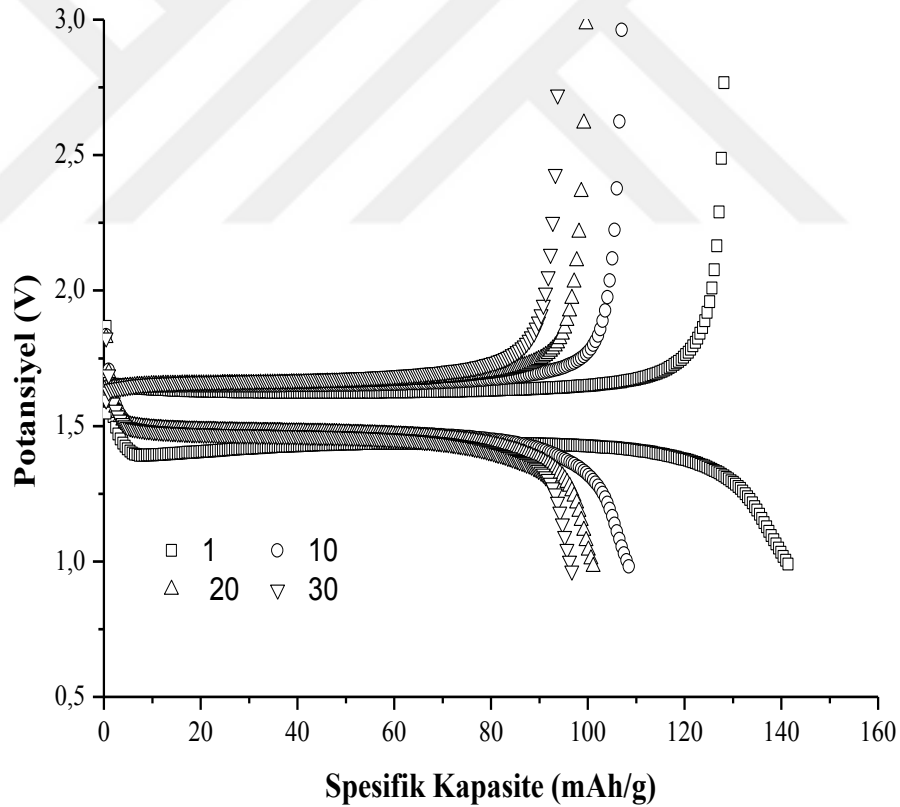
Şekil 3.7. $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ A (BD) maddesinin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon eğrisi

$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ maddesinin elektrik iletkenlik değerleri tablo 3.1’de verilmiştir. Tablo 3.1 incelendiğinde başlangıç maddesi olarak rutil yerine anatazın kullanılması ve agat havan yerine bilyeli değirmen ile öğütme işlemlerinin iletkenliği artırma yönünde etki ettiği görülmektedir. İletkenlik artışının, kristal ve tanecik boyutunun küçülmesi ile uyumlu olduğu görülmektedir. Tanecik boyutu küçüldüğünde elektron ve Li^+ iyon difüzyon yolu kısalmış ve iletkenlik artar.

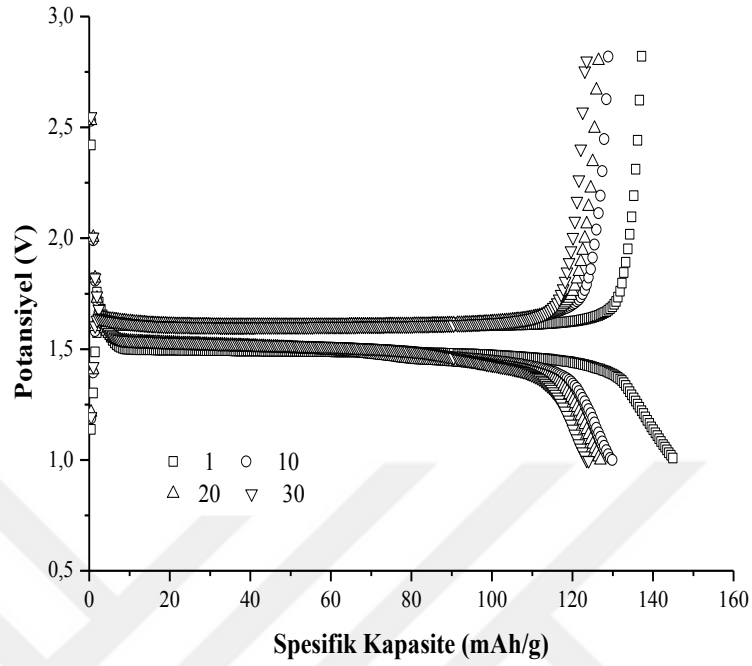
$\text{Li}|1\text{ M LiPF}_6\text{ (EC/DEC 1:1)}|\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ pillerinin 1C (175 mA g^{-1}) akım yoğunluğu ve 1.0-2.8 V potansiyel aralığında şarj/deşarj eğrileri şekiller 3.8-11 vedeşarj kapasitesi değerleri tablo 3.2’de verilmiştir. Şekiller 3.8-11’de 1.5V civarında gözlenen voltaj platosu, aşağıdaki eşitliğe göre içerme tepkimesinin iki fazlı yürüdüğünü göstermektedir.



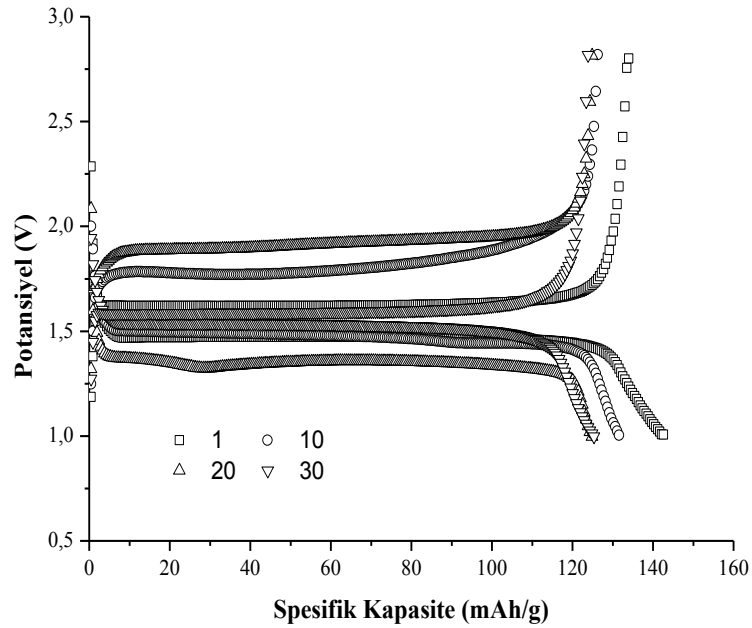
Şekiller 3.8-3.11 ve tablo 3.2 incelendiğinde maddelerin birinci deşarj kapasite değerlerinin birbirine yakın; $\text{Li}_{4,25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{R}$ maddesinin tersinmez deşarj kapasitesi ve polarizasyonunun yüksek; $\text{Li}_{4,25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{A}$ (BD) maddesinin tersinmez deşarj kapasitesi ve polarizasyonunun düşük olduğu görülmektedir. Bu durum rutil yerine anataz kullanma ve agat havan yerine bilyeli değirmen ile öğütmenin polarizasyonu düşürdüğü ve deşarj kapasitesini artırdığını göstermektedir. Polarizasyondaki azalma ve deşarj kapasitesindeki artma; tanecik boyutu küçülmesi, yüzey alanının artması ve iletkenlik artışı ile açıklanabilir. Tanecik boyutunun küçük olması, difüzyon yolunu kısaltmakta ve lityum iyonik iletkenliği artırmakta; yüzey alanının büyük olması ise tanecik ile elektrolit arasındaki ara yüz temas alanını artırmaktadır.



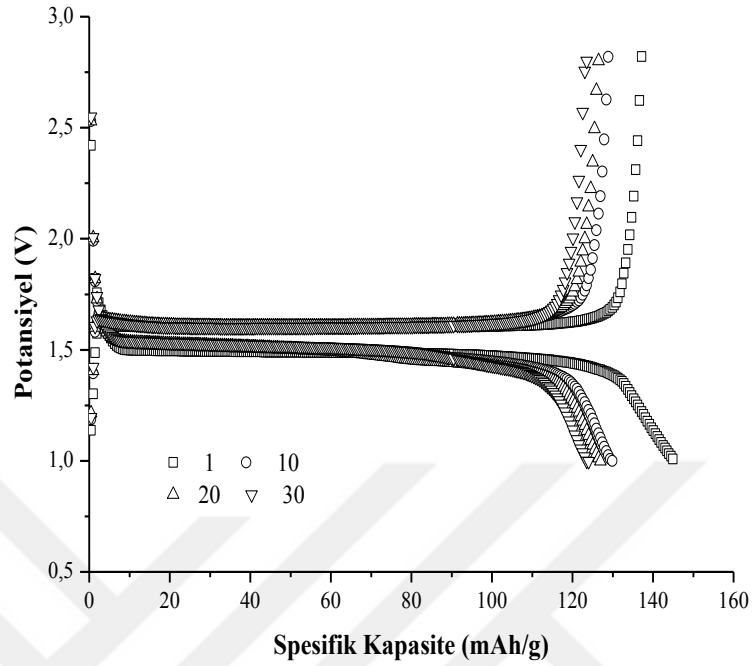
Şekil 3.8. $\text{Li}|1 \text{ M LiPF}_6 (\text{EC/DEC } 1:1)| \text{Li}_{4,25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{R}$ pilinin 1C (175 mA g^{-1}) akım yoğunluğu ve 1.0-2.8 V potansiyel aralığında şarj/deşarj eğrileri



Şekil 3.9. Li|1 M LiPF₆ (EC/DEC 1:1)| Li_{4.25}Ti₅O₁₂R(BD) pilinin 1C (175 mA g⁻¹) akım yoğunluğu ve 1.0-2.8 V potansiyel aralığında şarj/deşarj eğrileri



Şekil 3.10. Li|1 M LiPF₆ (EC/DEC 1:1)| Li_{4.25}Ti₅O₁₂A pilinin 1C (175 mA g⁻¹) akım yoğunluğu ve 1.0-2.8 V potansiyel aralığında şarj/deşarj eğrileri

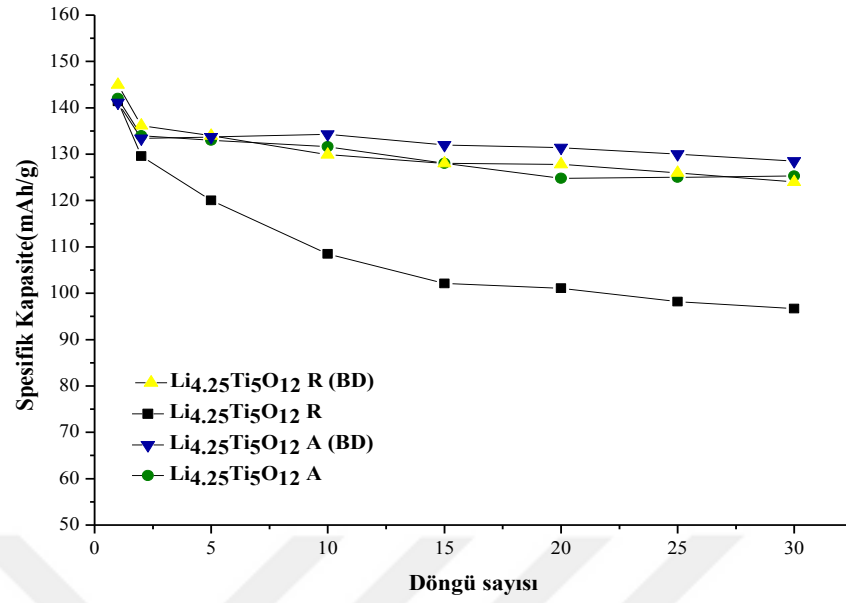


Şekil 3.11. Li|1 M LiPF₆ (EC/DEC 1:1)|Li_{4.25}Ti₅O₁₂A (BD) pilinin 1C (175 mA g⁻¹) akım yoğunluğu ve 1.0-2.8 V potansiyel aralığında şarj/deşarj eğrileri

Tablo 3.2. Li|1 M LiPF₆ (EC/DEC, 1:1)|Li_{4.25}Ti₅O₁₂ pillerinin 175 mA g⁻¹ (= 1 C) akım yoğunluğu ve 1.0-2.8 V potansiyel aralığında birinci ve ikinci döngüdeşarj kapasitesi ve 30 döngü sonundadeşarj kapasite kaybı değerleri

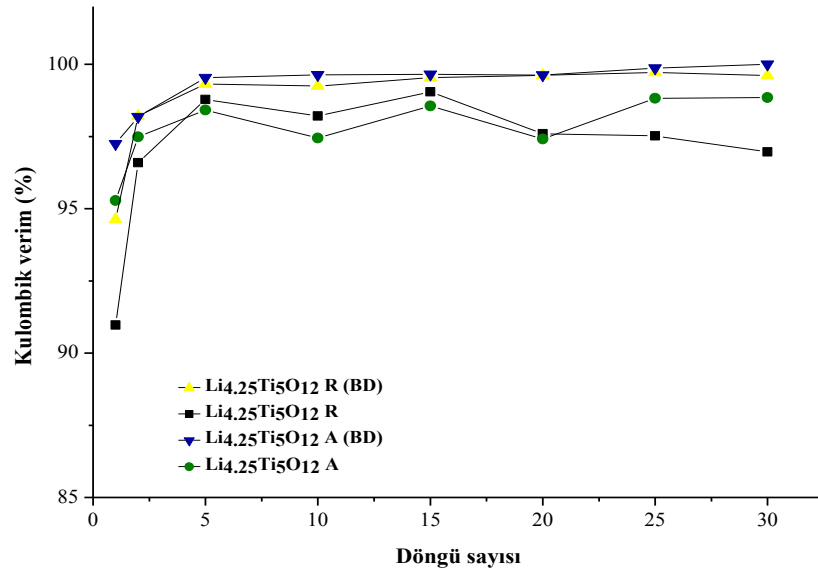
Madde	1.döngüdeşarj kapasitesi (mAh g ⁻¹)	2.döngüdeşarj kapasitesi (mAh g ⁻¹)	30 döngü sonunda 2.döngüye göredeşarj kapasite kaybı (%)
Li _{4.25} Ti ₅ O ₁₂ R	141.4	129.6	25.4
Li _{4.25} Ti ₅ O ₁₂ R (BD)	145.0	136.2	8.9
Li _{4.25} Ti ₅ O ₁₂ A	142.0	134.0	6.5
Li _{4.25} Ti ₅ O ₁₂ A (BD)	141.1	133.4	3.6

Li_{4.25}Ti₅O₁₂ maddesinindeşarj kapasitesinin döngü sayısı ile değişimi şekil 3.12 ve tablo 3.2’de verilmiştir. Şekil 3.12 ve tablo 3.2 incelendiğinde Li_{4.25}Ti₅O₁₂R maddesinin kapasite kaybının diğerlerine göre yüksek ve Li_{4.25}Ti₅O₁₂A (BD) maddesinin ise düşük olduğu görülmektedir. Yüksek kapasite kaybının yüksek polarizasyon (düşük iletkenlik) ve düşük kapasite kaybının da düşük polarizasyondan (yüksek iletkenlikten) kaynaklandığı söylenebilir.



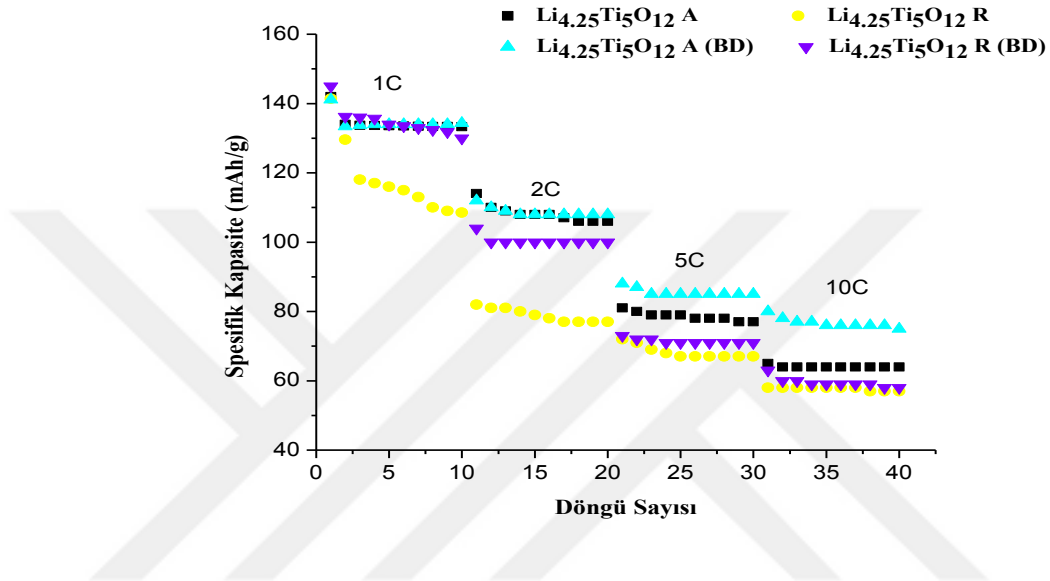
Şekil 3.12. Rutil ve anataz başlangıç maddesi kullanılarak katı hal yöntemi ile sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ maddesinin deşarj kapasitesinin döngü sayısı ile değişimi

Kulombik verimin döngü sayısı ile değişimi şekil 3.13’de verilmiştir. Şekil 3.13’de görüldüğü gibi $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{R}$ maddesinin kulombik verimi diğerlerine göre düşük ve $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{A}$ (BD) maddesinin ise yüksektir. Düşük kulombik verim düşük iletkenlik (yüksek polarizasyon) ve yüksek kulombik verim ise yüksek iletkenlik (düşük polarizasyon) ile açıklanabilir.



Şekil 3.13. Rutil ve anataz başlangıç maddesi kullanılarak katı hal yöntemi ile sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ maddesinin kulombik veriminin döngü sayısı ile değişimi

Deşarj kapasitesinin akım yoğunluğu ile değişimi şekil 3.14’de verilmiştir. Şekil 3.14’de görüldüğü gibi $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{R}$ maddesinin şarj/deşarj hızı (akım yoğunluğu kapasitesi) diğerlerine göre düşük ve $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{A}$ (BD) maddesinin ise büyüktür. Düşük şarj/deşarj hızı düşük iletkenlik (yüksek polarizasyon) ve yüksek şarj/deşarj hızı ise yüksek iletkenlik (düşük polarizasyon) ile açıklanabilir.



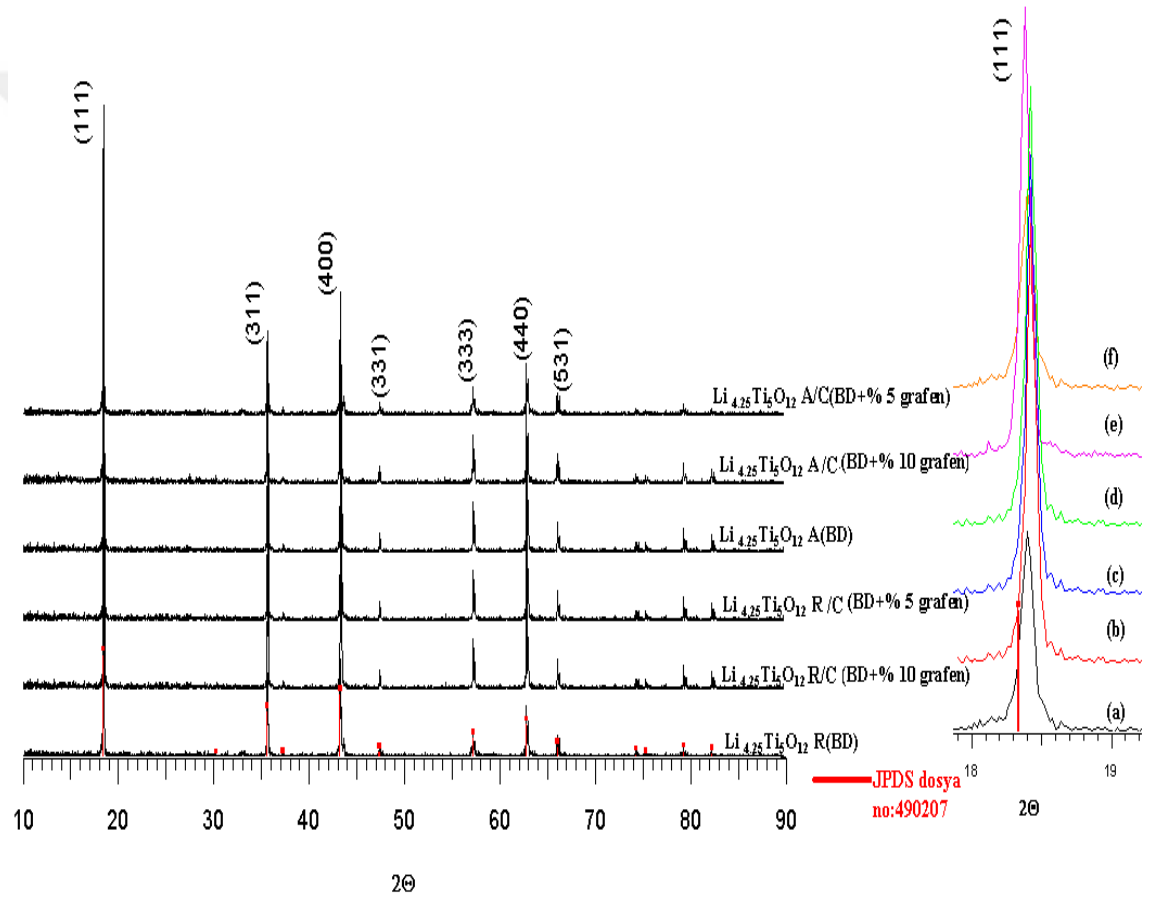
Şekil 3.14. Rutil ve anataz başlangıç maddesi kullanılarak katı hal yöntemi ile sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ maddesinin deşarj kapasitesinin akım yoğunluğu ile değişimi

3.1.3. Grafen Katkılamanın Etkisi

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ maddesinin iletkenliğini artırmak için kullanılan metotlardan biri de grafen gibi bir iletken madde ile kompozit oluşturmaktır. Başlangıç madde karışımına katılan grafen, ürün taneciğinin büyümesini engellemektedir. Grafen katkılamanın etkisini belirlemek için başlangıç maddesi karışımına ağırlıkça %5 ve %10 grafen eklenerek $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ maddesi bilyeli değirmen destekli katı hal yöntemi ile sentezlendi. Sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{R}/\text{C}$ (BD+%5 grafen), $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{R}/\text{C}$ (BD+%10 grafen), $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{A}/\text{C}$ (BD+%5 grafen) ve $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{A}/\text{C}$ (BD+%10 grafen) maddelerinin termal gravimetrik analiz yöntemi ile (havada ve 25-750°C aralığında) ölçülen karbon miktarı değerleri tablo 3.3’de verilmiş olup sırasıyla %3.4, %7.2, %3.2 ve %7.3 bulunmuştur. Karbon miktarının teorik değerden düşük olması, grafende bulunan bazı oksijenli fonksiyonlu grupların sentez sırasında yapıdan ayrılması ile açıklanabilir.

$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ kompozitinin XRD toz desenleri şekil 3.15’de verilmiştir. XRD toz desenine göre kompozitin safsızlık piki içermediği ve uzay grubu $\text{Fd}3\text{m}$ olan kübik spinel yapıya (JCPDS dosya no. 49-0207) sahip olduğu bulunmuştur. Kırınım piklerinin dar olması, maddenin kristal özelliğinin yüksek olduğunu göstermektedir.

XRD toz desenlerinden hesaplanan kübik birim hücre boyutu ve kristal boyutu değerleri tablo 3.3’de verilmiştir. $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ maddesinin birim hücre boyutunun literatür ile uyumlu olduğu bulunmuştur [109] .



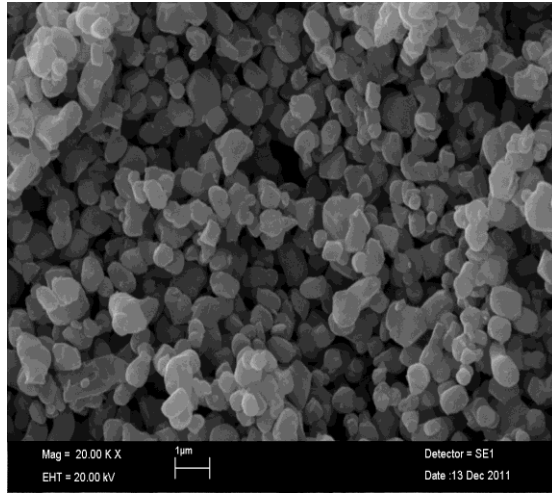
Şekil 3.15. Katı hal yöntemiyle sentezlenen a) $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{R}$ (BD) b) $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{R}/\text{C}$ (BD+%10 grafen) c) $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{R}/\text{C}$ (BD+ %5 grafen) d) $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{A}$ (BD) e) $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{A}/\text{C}$ (BD+ %10 grafen) ve f) $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{A}/\text{C}$ (BD+%5 grafen) maddelerinin XRD toz desenleri

Tablo 3.3 incelendiğinde grafen miktarı arttıkça kristal ve birim hücre boyutunun küçüldüğü görülmektedir. Kristal boyutunun grafen miktarı ile küçülmesi, grafenin kristal büyümesini engellemesinden kaynaklanmaktadır.

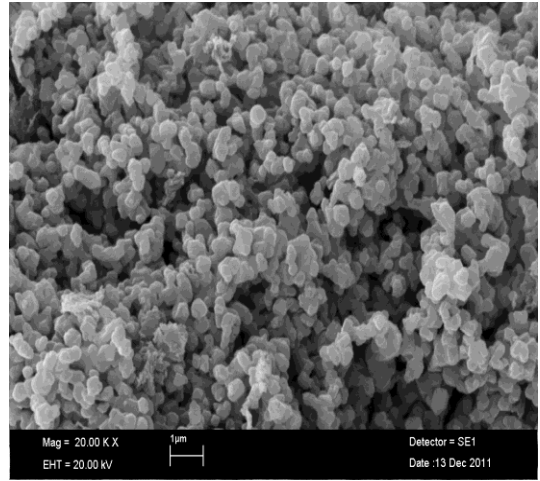
Tablo 3.3. Katı hal yöntemi ile sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ kompozitinin kristal boyutu, tanecik boyutu, BET yüzey alanı, iletkenlik ve birim hücre boyutu değerleri (BD bilyeli değirmen, R rutil ve A anatazdan sentezlenen maddeyi göstermektedir)

Madde	Kristal boyutu (nm)	Tanecik boyutu (nm)	Yüzey alanı (m^2/g)	İletkenlik (S.cm^{-1})	Birim hücre boyutu (Å)	Karbon miktarı (%)
$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{R}$ (BD)	156	220-240	1.27	3.84×10^{-8}	8.349	
$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{R/C}$ (BD+% 5 grafen)	142	200-220	2.38	2.28×10^{-3}	8.342	3.4
$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{R/C}$ (BD +% 10 grafen)	124	180-200	2.90	3.26×10^{-3}	8.338	7.2
$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{A}$ (BD)	122	150-170	2.92	4.72×10^{-8}	8.336	
$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{A/C}$ (BD +% 5 grafen)	104	120-150	4.42	4.92×10^{-3}	8.332	3.2
$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{A/C}$ (BD +% 10 grafen)	98	80-120	6.95	6.72×10^{-3}	8.330	7.3

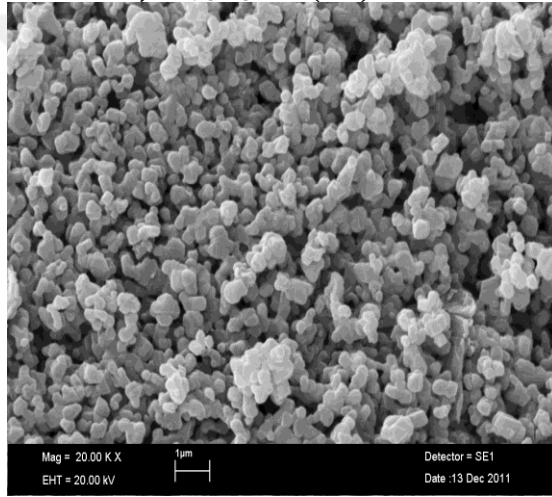
$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ maddesinin SEM görüntüleri Şekil 3.16 (a-f) ve SEM görüntüleri kullanılarak Image-Pro Plus 5.0 programı yardımı ile hesaplanan tanecik boyutu değerleri tablo 3.3’de verilmiştir. Şekil 3.16 ve tablo 3.3 incelendiğinde grafen miktarı arttıkça tanecik boyutunun küçüldüğü görülmektedir. Grafen miktarı ile tanecik boyutunun küçülmesi grafenin tanecik büyümesini engellemesi ile açıklanabilir.



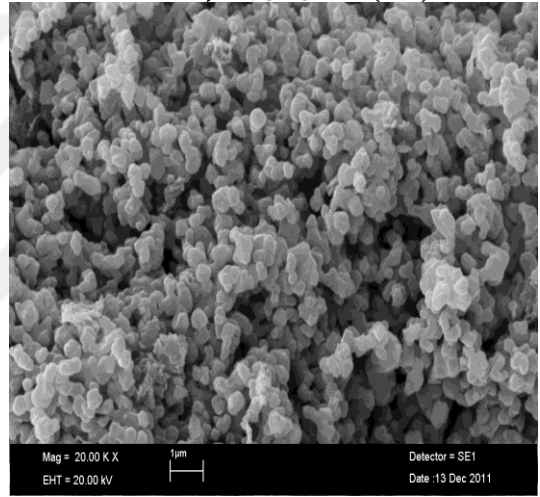
a) $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{R}(\text{BD})$



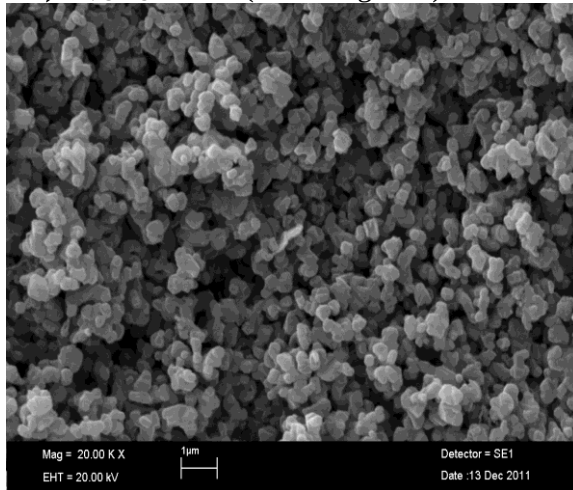
b) $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{A}(\text{BD})$



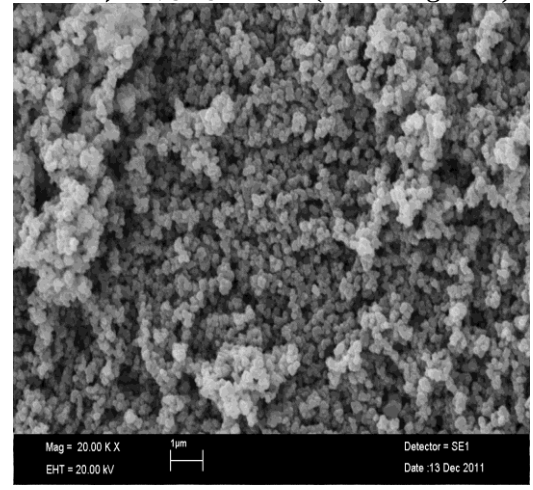
c) $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{R/C} (\text{BD}+\%5 \text{ grafen})$



d) $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{A/C} (\text{BD}+\%5 \text{ grafen})$



e) $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{R/C} (\text{BD}+\%10 \text{ grafen})$

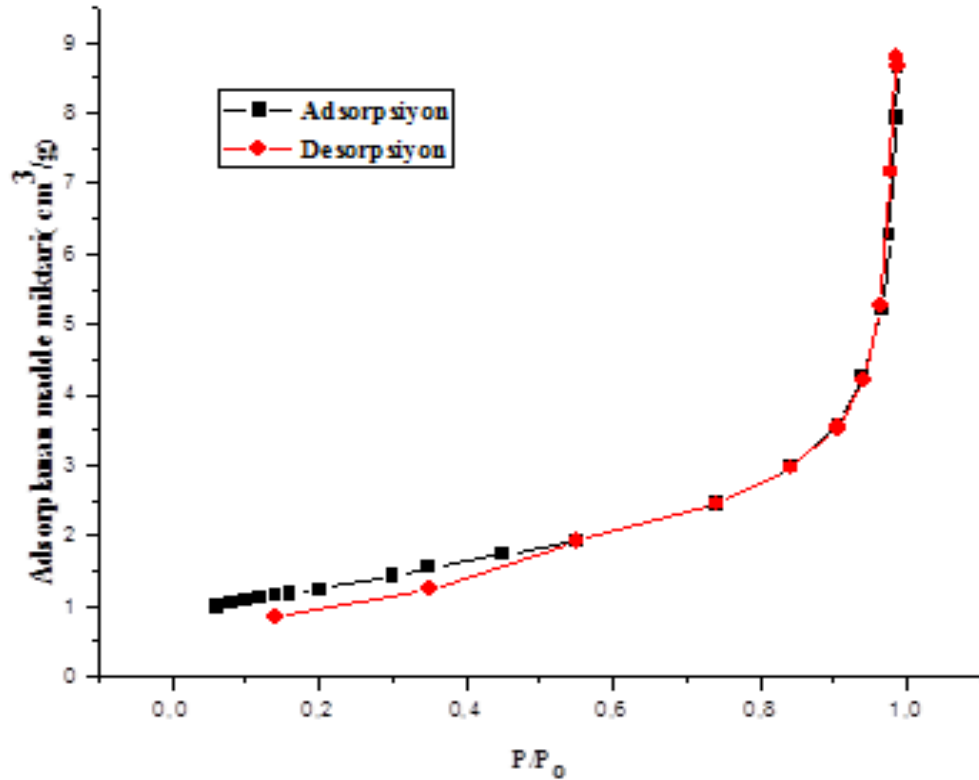


f) $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{A/C} (\text{BD}+\%10 \text{ grafen})$

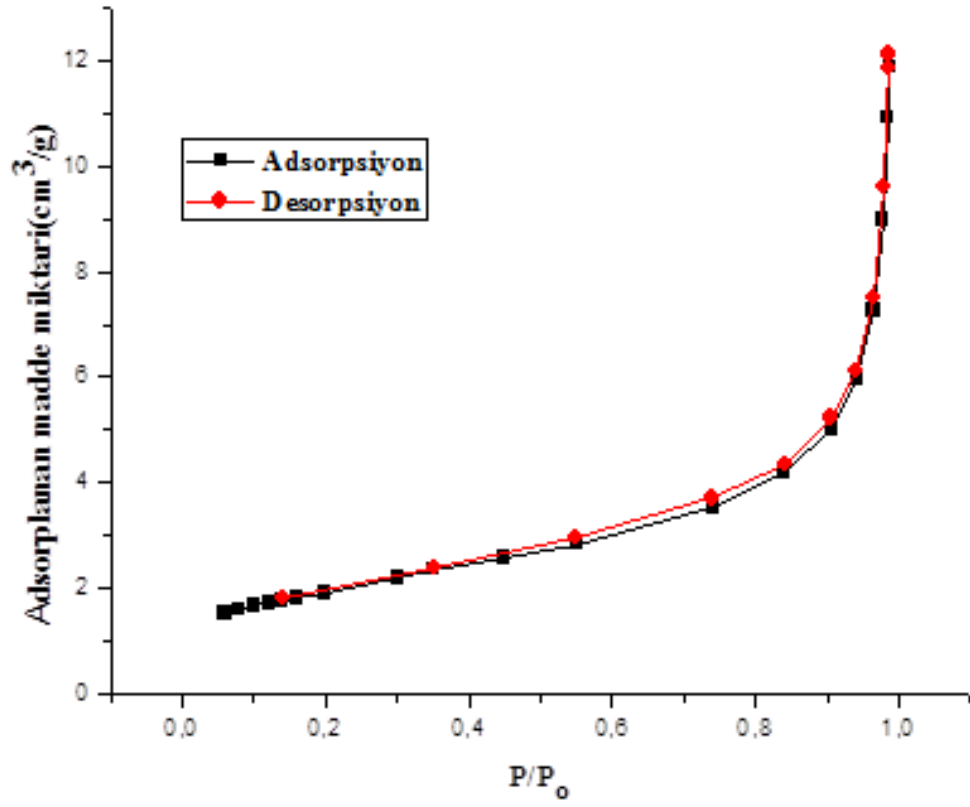
Şekil 3.16. Katı hal yöntemiyle sentezlenen **a)** $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{R} (\text{BD})$, **b)** $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{A} (\text{BD})$, **c)** $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{A/C} (\text{BD}+\%5 \text{ grafen})$, **d)** $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{R/C} (\text{BD}+\%5 \text{ grafen})$, **e)** $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{R/C} (\text{BD}+\%10 \text{ grafen})$ ve **f)** $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{A/C} (\text{BD}+\%10 \text{ grafen})$ maddelerinin SEM görüntüleri (BD bilyeli değirmen, R rutil ve A anatazdan sentezlenen maddeyi göstermektedir)

$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ maddesinin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon eğrileri şekiller 3.17-3.22’de verilmiştir. Şekil 3.17-3.21’deki eğriler IUPAC tanımında yer alan 3.tip izoterm eğrisine benzemektedir [110].

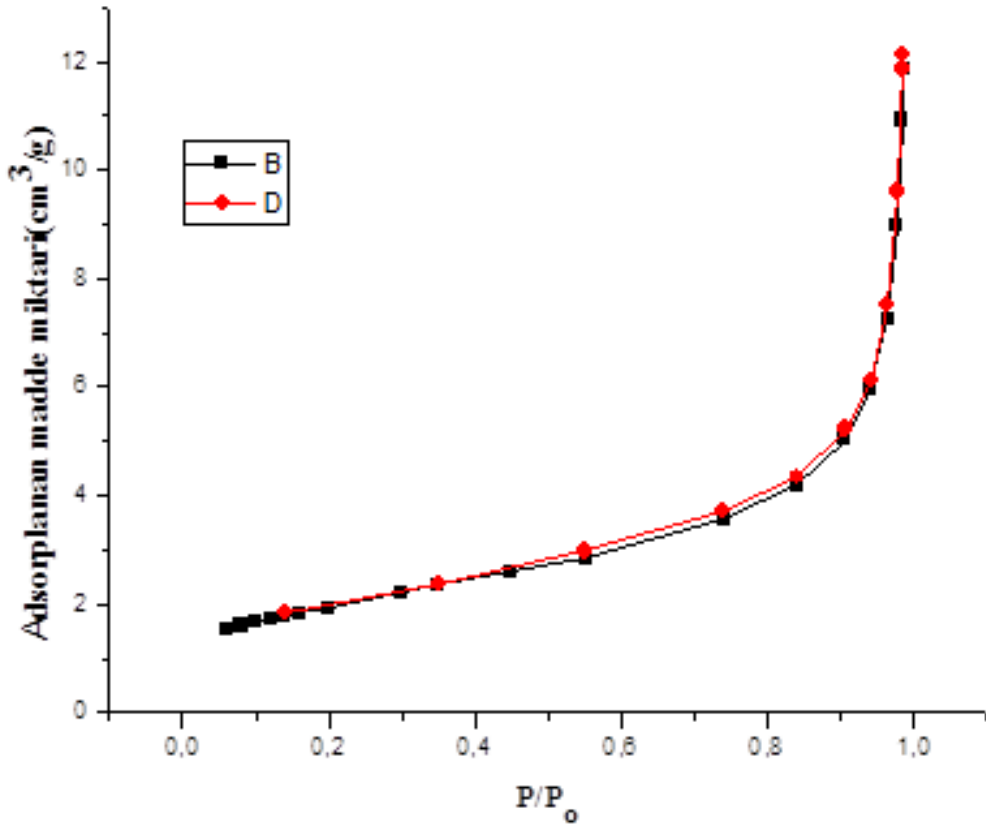
Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından küçük ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi 3.tip olarak tanımlanmıştır. Adsorplama gücü çok küçük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. Şekil 3.22’deki izoterm eğrisi IUPAC tanımında yer alan 4.tip izoterm eğrisine benzemektedir. 4.tip izoterm eğrisi, $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{A/C}$ (BD+%10 grafen) maddesinin mezo gözenekli bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. BET (Brunauer–Emmett–Teller) yüzey alan değerleri tablo 3.3’de verilmiştir. Tablo 3.3’de görüldüğü gibi grafen miktarındaki artış, BET yüzey alanını artırmaktadır. BET yüzey alanındaki artış, tanecik boyutunun küçülmesi ve yüzey alanı büyük olan grafen miktarının artmasından kaynaklanmaktadır.



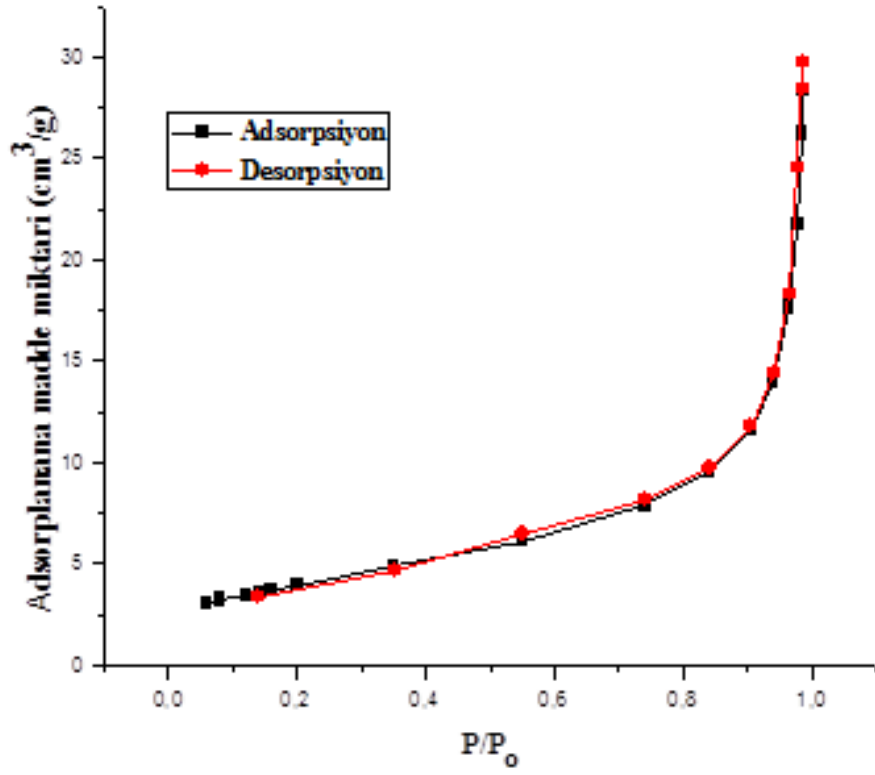
Şekil 3.17. $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{R}$ (BD) maddesinin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon eğrisi



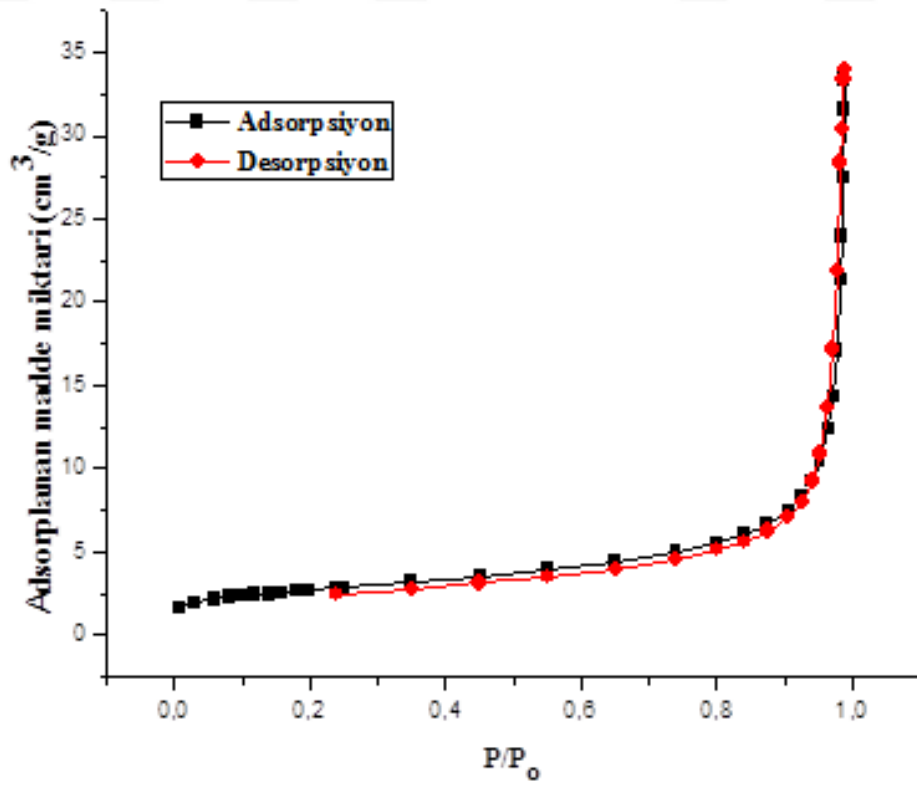
Şekil 3.18. $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{A}$ (BD) maddesinin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon eğrisi



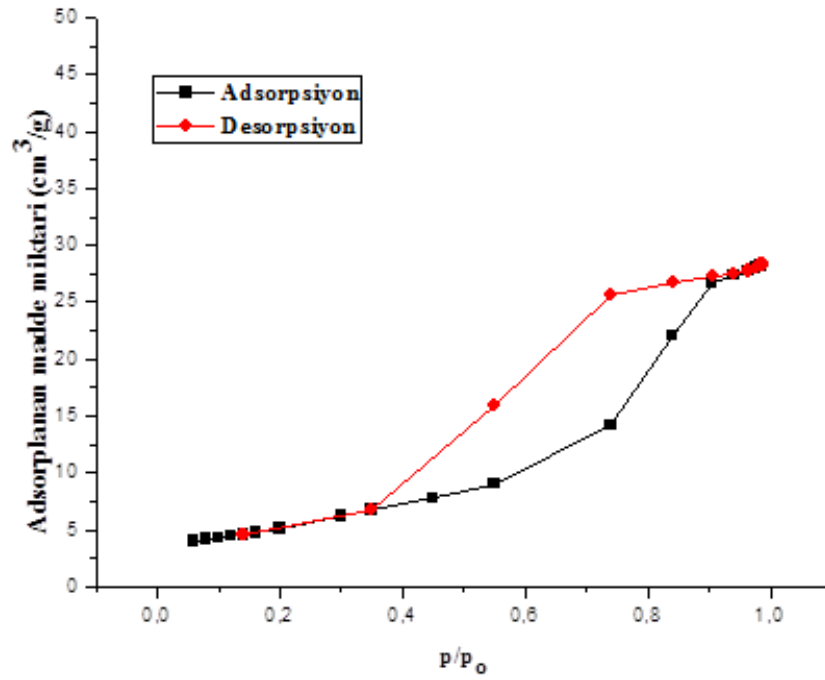
Şekil 3.19. $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{R/C}$ (BD+%5 grafen) maddesinin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon eğrisi



Şekil 3.20. Li_{4.25}Ti₅O₁₂R/C (BD+%10 grafen) maddesinin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon eğrisi



Şekil 3.21. Li_{4.25}Ti₅O₁₂ A/C (BD+%5 grafen) maddesinin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon eğrisi



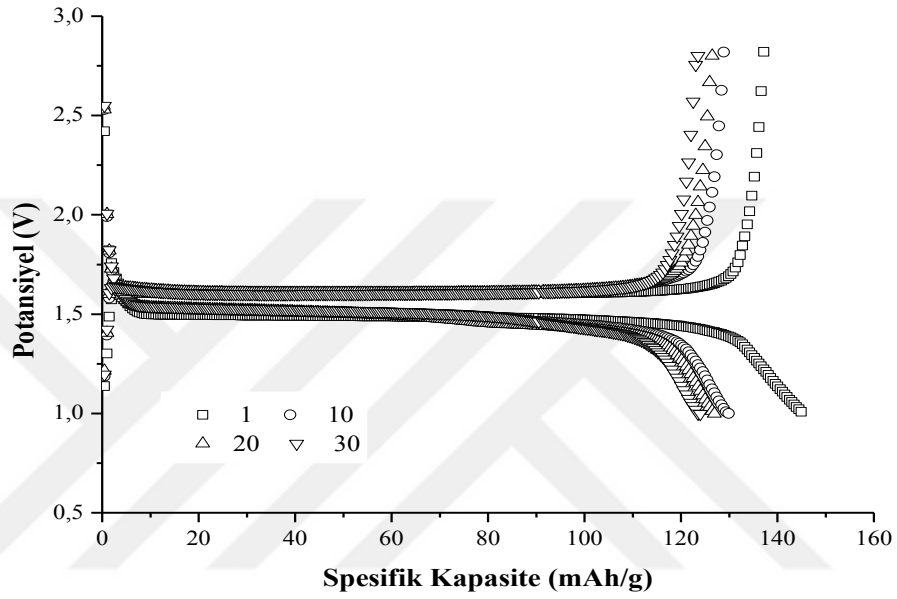
Şekil 3.22. $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{A/C}$ (BD+%10 grafen) maddesinin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon eğrisi

$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ maddesinin elektrik iletkenlik değerleri tablo 3.3’de verilmiştir. Tablo 3.3 incelendiğinde grafen katkılamanın iletkenliği artırdığı görülmektedir. İletkenlik artışı, tanecik boyutunun küçülmesi ve grafenden kaynaklanmaktadır.

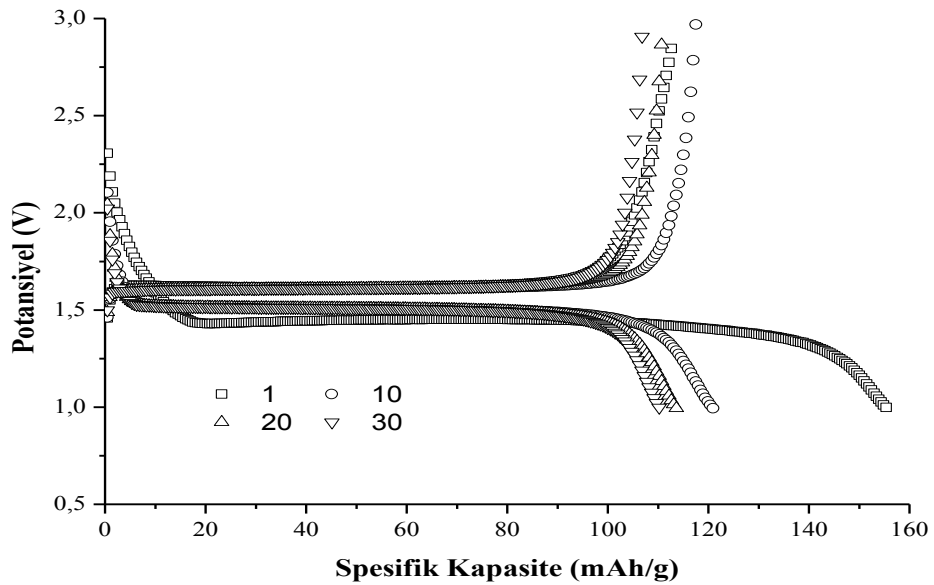
$\text{Li}|1 \text{ M LiPF}_6 \text{ (EC/DEC 1:1)}|\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ pillerinin 1C (175 mA g^{-1}) akım yoğunluğu ve $1.0\text{-}2.8\text{V}$ potansiyel aralığında şarj/deşarj eğrileri şekiller 3.23-28 vedeşarj kapasitesi tablo 3.4’de verilmiştir. Şekiller 3.23-28’de 1.5V civarında gözlenen voltaj platosu, içirme tepkimesinin iki fazlı yürüdüğünü göstermektedir.

Şekiller 3.23-3.28 ve tablo 3.4 incelendiğinde rutilden sentezlenen ve grafen katkılı $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{R/C}$ (BD+%5 grafen) ve $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{R/C}$ (BD+%10 grafen) maddelerin tersinmezdeşarj kapasitesi grafen katkılanmamış $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{R(BD)}$ maddesinden; anatazdan sentezlenen ve grafen katkılı maddelerin tersinmez ve tersinirdeşarj kapasitesinin ise grafen katkılanmamış $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{A(BD)}$ maddesinden büyük olduğu görülmektedir. Grafen katkılı maddelerin tersinmezdeşarj kapasitelerinin büyük olması; grafenindeşarj sırasında yığılması, tersinmez kapasite katkısı ve elektrolitik bozulma sırasında katalitik etki göstermesi ile açıklanabilir. Anatazdan sentezlenen ve grafen katkılı $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{A/C}$ (BD+%5 grafen) ve $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{A/C}$ (BD+%10 grafen)

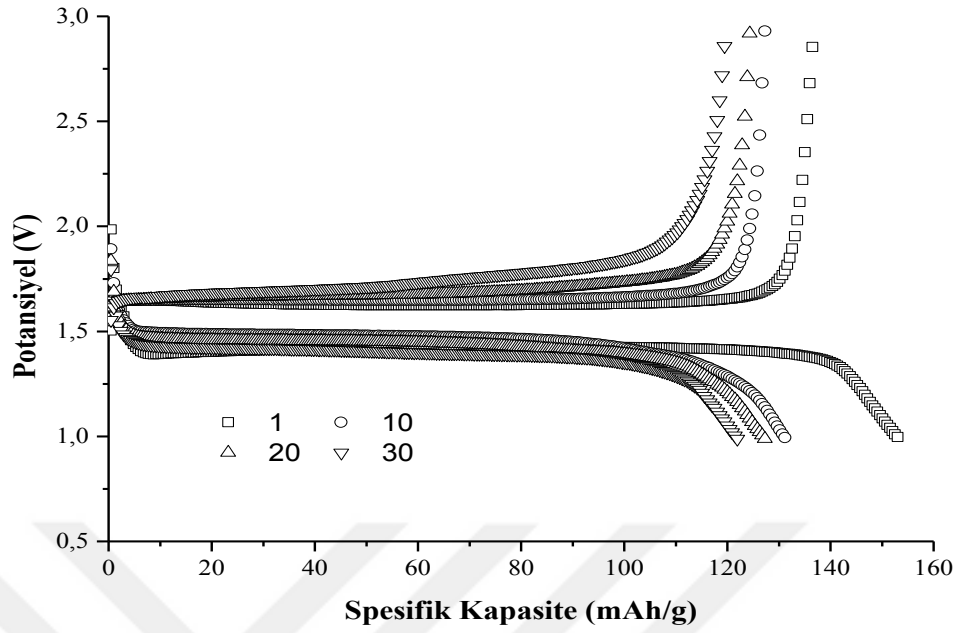
maddelerin tersinir deşarj kapasitelerinin büyük olması; tanecik boyutunun küçük, yüzey alanının büyük ve grafen kaynaklı iletkenliğin yüksek olmasından kaynaklanabilir. Tanecik boyutunun küçük olması, difüzyon yolunu kısaltmakta ve lityum iyonik iletkenliği artırmakta; yüzey alanının büyük olması ise tanecik ile elektrolit arasındaki ara yüz temas alanını artırmaktadır.



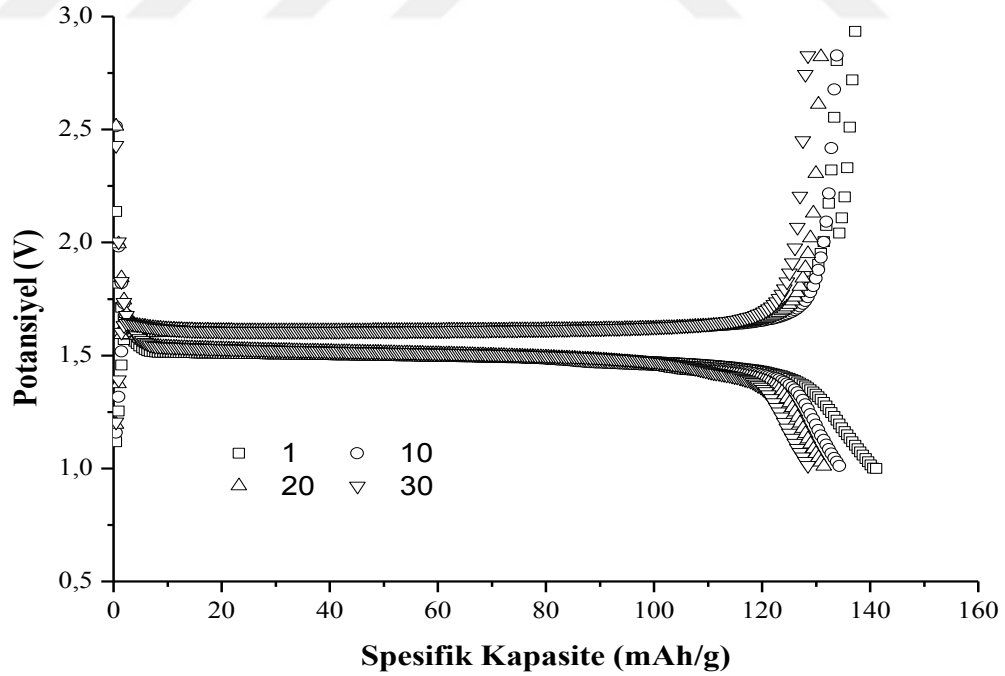
Şekil 3.23. Li|1 M LiPF₆ (EC/DEC 1:1)|Li_{4.25}Ti₅O₁₂R (BD) pilinin 1C (175 mA g⁻¹) akım yoğunluğu ve 1.0-2.8 V potansiyel aralığında şarj/deşarj eğrileri



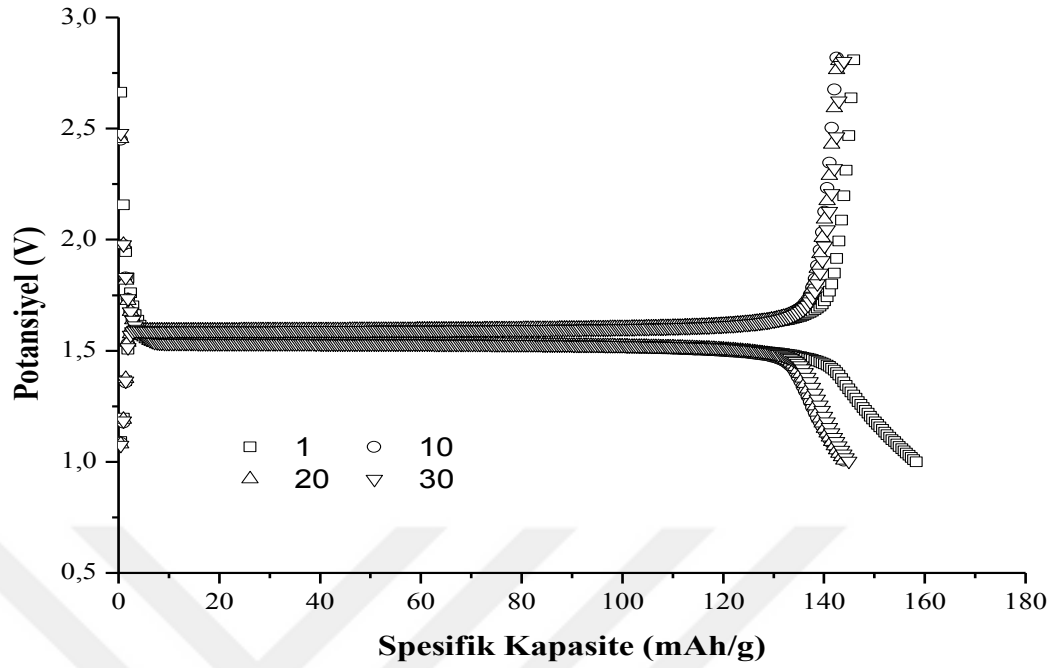
Şekil 3.24. Li|1 M LiPF₆ (EC/DEC 1:1)|Li_{4.25}Ti₅O₁₂R/C (BD+%5 grafen) pilinin 1C (175 mA g⁻¹) akım yoğunluğu ve 1.0-2.8V potansiyel aralığında şarj/deşarj eğrileri



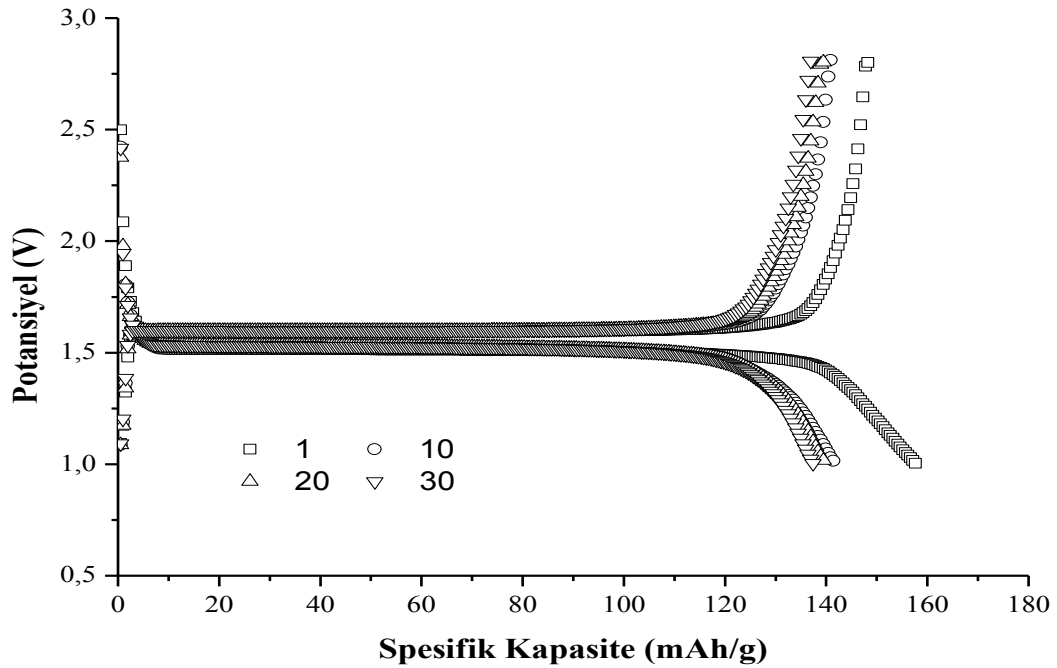
Şekil 3.25. Li|1 M LiPF₆ (EC/DEC 1:1)|Li_{4.25}Ti₅O₁₂R/C (BD+%10 grafen) pilinin 1C (175 mA g⁻¹) akım yoğunluğu ve 1.0-2.8V potansiyel aralığında şarj/deşarj eğrileri



Şekil 3.26. Li|1 M LiPF₆ (EC/DEC 1:1)|Li_{4.25}Ti₅O₁₂A (BD) pilinin 1C (175 mA g⁻¹) akım yoğunluğu ve 1.0-2.8 V potansiyel aralığında şarj/deşarj eğrileri



Şekil 3.27. Li|1 M LiPF₆ (EC/DEC 1:1)|Li_{4,25}Ti₅O₁₂A/C (BD+%5 grafen) pilinin 1C (175 mA g⁻¹) akım yoğunluğu ve 1.0-2.8V potansiyel aralığında şarj/deşarj eğrileri

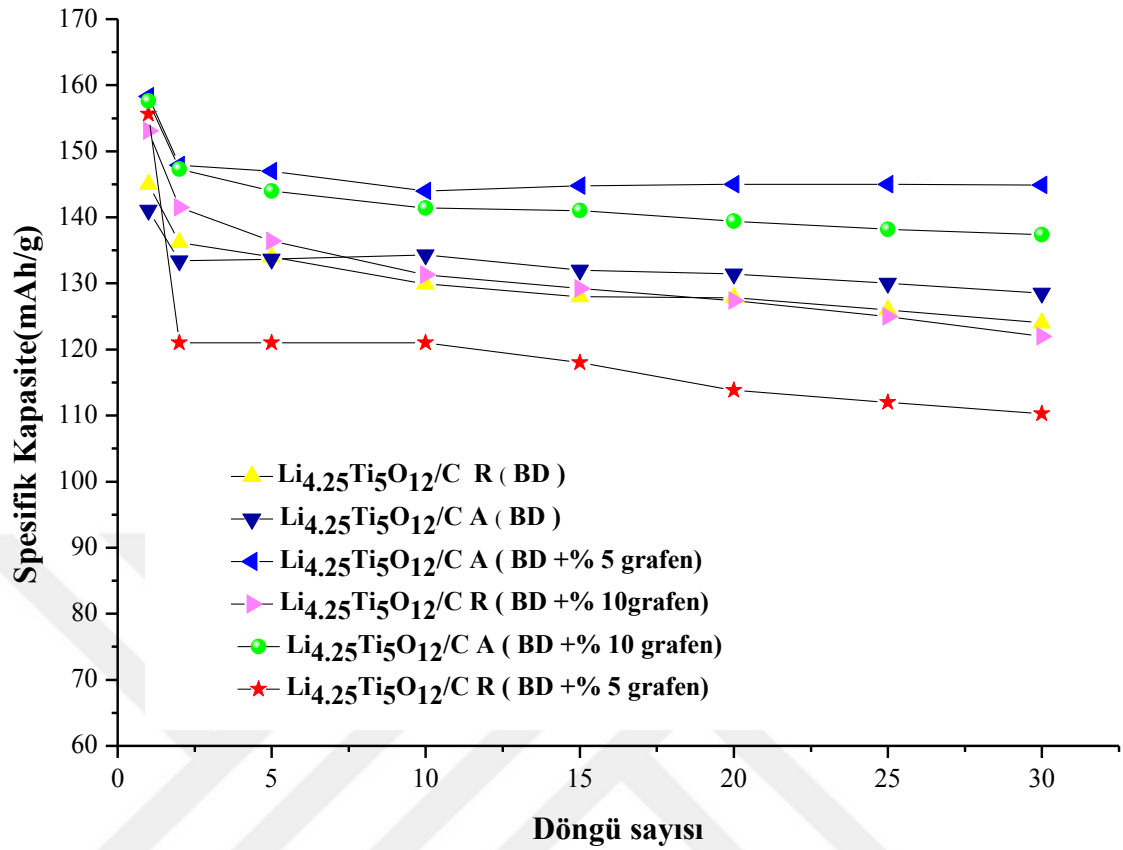


Şekil 3.28. Li|1 M LiPF₆ (EC/DEC 1:1)|Li_{4,25}Ti₅O₁₂A/C (BD+%10 grafen) pilinin 1C (175 mA g⁻¹) akım yoğunluğu ve 1.0-2.8V potansiyel aralığında şarj/deşarj eğrileri

Tablo 3.4. Li|1 M LiPF₆ (EC/DEC, 1:1)|Li_{4.25}Ti₅O₁₂/C pilinin 175 mA g⁻¹ (= 1 C) akım yoğunluğu ve 1.0-2.8 V potansiyel aralığında birinci ve ikinci döngü deşarj kapasitesi ve 30 döngü sonunda deşarj kapasite kaybı değerleri

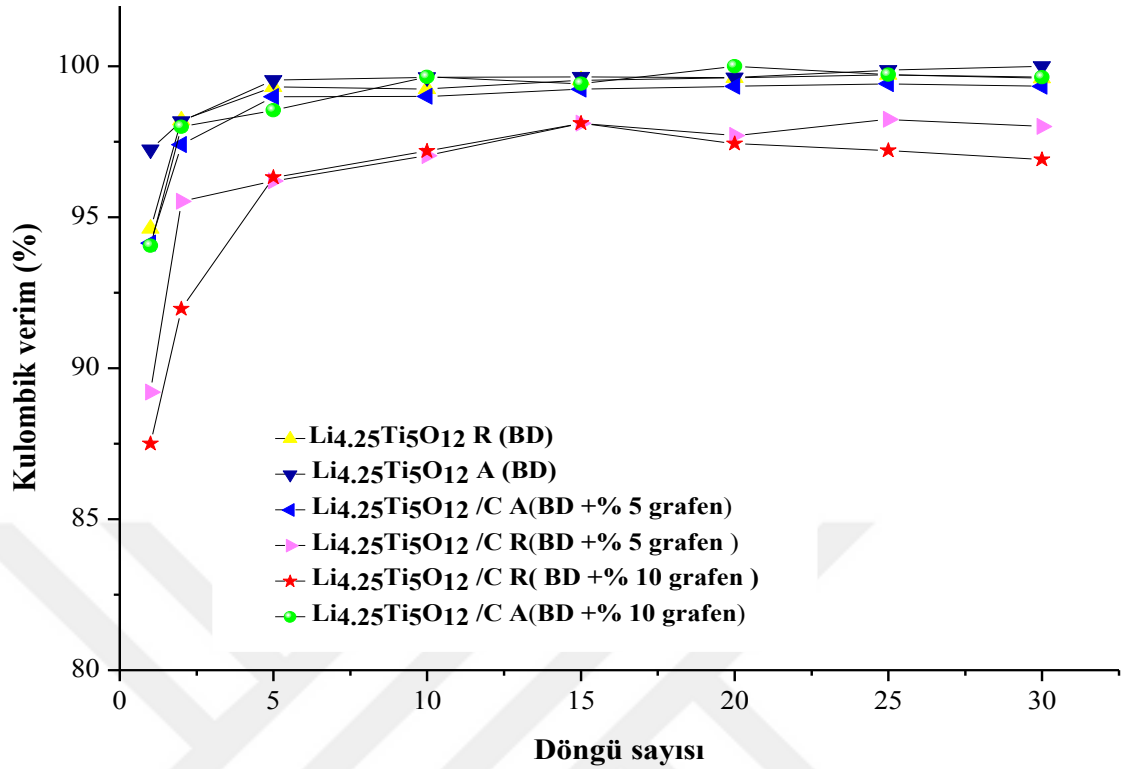
Madde	1.döngü deşarj kapasitesi (mAh g ⁻¹)	2.döngü deşarj kapasitesi (mAh g ⁻¹)	30 döngü sonunda 2.döngüye göre deşarj kapasite kaybı (%)
Li _{4.25} Ti ₅ O ₁₂ R (BD)	145.0	136.2	8.9
Li _{4.25} Ti ₅ O ₁₂ R/C (BD +% 5 grafen)	155.6	121.0	8.8
Li _{4.25} Ti ₅ O ₁₂ R/C (BD +% 10 grafen)	153.1	141.5	13.7
Li _{4.25} Ti ₅ O ₁₂ A (BD)	141.1	133.4	3.6
Li _{4.25} Ti ₅ O ₁₂ A/C (BD +% 5 grafen)	158.3	147.9	2.0
Li _{4.25} Ti ₅ O ₁₂ A/C (BD +% 10 grafen)	157.6	147.3	6.7

Li_{4.25}Ti₅O₁₂/C maddesinin deşarj kapasitesinin döngü sayısı ile değişimi şekil 3.29 ve tablo 3.4’de verilmiştir. Şekil 3.29 ve tablo 3.4 incelendiğinde grafen katkılı olan Li_{4.25}Ti₅O₁₂R/C (BD +% 10 grafen) ve Li_{4.25}Ti₅O₁₂A/C (BD+% 10 grafen) maddelerin kapasite kaybının grafen katkısız karşılığı olan Li_{4.25}Ti₅O₁₂R (BD) ve Li_{4.25}Ti₅O₁₂A (BD) maddelerinden yüksek, Li_{4.25}Ti₅O₁₂A/C (BD+%5 grafen) maddesinin kapasite kaybının Li_{4.25}Ti₅O₁₂A (BD) maddesinden düşük ve Li_{4.25}Ti₅O₁₂R/C (BD+%5 grafen) maddesinin kapasite kaybının ise Li_{4.25}Ti₅O₁₂R (BD) maddesi ile aynı olduğu görülmektedir. Li_{4.25}Ti₅O₁₂R/C (BD+%10 grafen) ve Li_{4.25}Ti₅O₁₂A/C (BD+%10 grafen) maddelerinin kapasite kaybının yüksek olması; grafenin Li⁺ difüzyonunu engellemesi ve elektrolitik bozulmada katalitik etki göstermesi ile açıklanabilir. Li_{4.25}Ti₅O₁₂A/C (BD+%5 grafen) maddesinin kapasite kaybının küçük olması; tanecik boyutunun küçük, iyonik ve elektronik iletkenliğin yüksek olmasından kaynaklanabilir. Li_{4.25}Ti₅O₁₂R/C (BD+%5 grafen) maddesinin kapasite kaybının Li_{4.25}Ti₅O₁₂R (BD) maddesi ile aynı olması; grafenin başlangıçta şarj/deşarj sırasında yığılması ve maddenin grafen katkısız madde gibi davranması ile açıklanabilir.



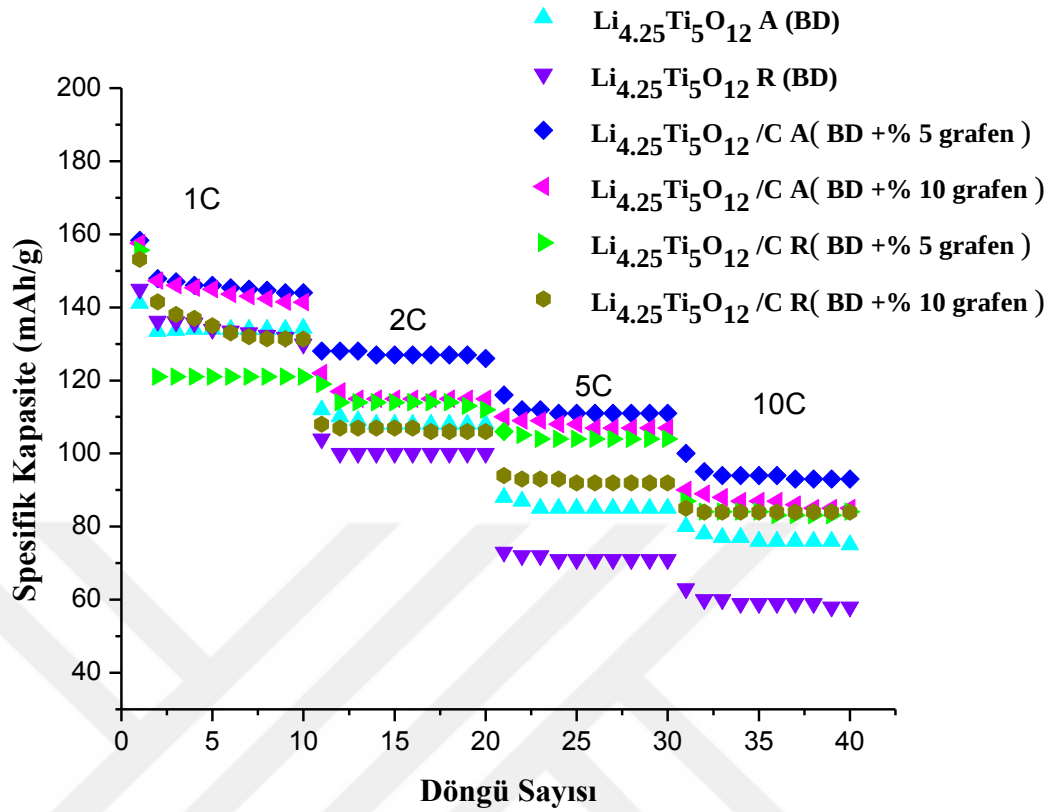
Şekil 3.29. Rutil ve anataz başlangıç maddesi kullanılarak katı hal yöntemi ile sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ve $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ maddelerinin deşarj kapasitesinin döngü sayısı ile değişimi

Kulombik verimin döngü sayısı ile değişimi şekil 3.30'de verilmiştir. Şekil 3.30 incelendiğinde rutilden sentezlenen ve grafen katkılı $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ (BD+%5 grafen) ve $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ (BD+%10 grafen) maddelerin bütün döngülerde kulombik veriminin grafen katkısız $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ (BD) maddesinden; anatazdan sentezlenen ve grafen katkılı $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ (BD+%5 grafen) ve $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ (BD+%10 grafen) maddelerin başlangıç kulombik veriminin $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ (BD) maddesinden düşük olduğu görülmektedir. Grafen katkılı maddelerin başlangıç kulombik veriminin katkısız olanlardan düşük olması; grafenin yığılması ve tersinmez kapasite katkısı ile açıklanabilir. Rutilden sentezlenen ve grafen katkılı $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ (BD+%5 grafen) ve $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ (BD+%10 grafen) maddelerinin bütün döngülerde kulombik veriminin katkısız $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ (BD) maddesinden düşük olması; grafenin Li^+ difüzyonunu engellemesi ile açıklanabilir.



Şekil 3.30. Rutil ve anataz başlangıç maddeleri kullanarak katı hal yöntemi ile sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ve $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ maddelerinin kulombik veriminin döngü sayısı ile değişimi

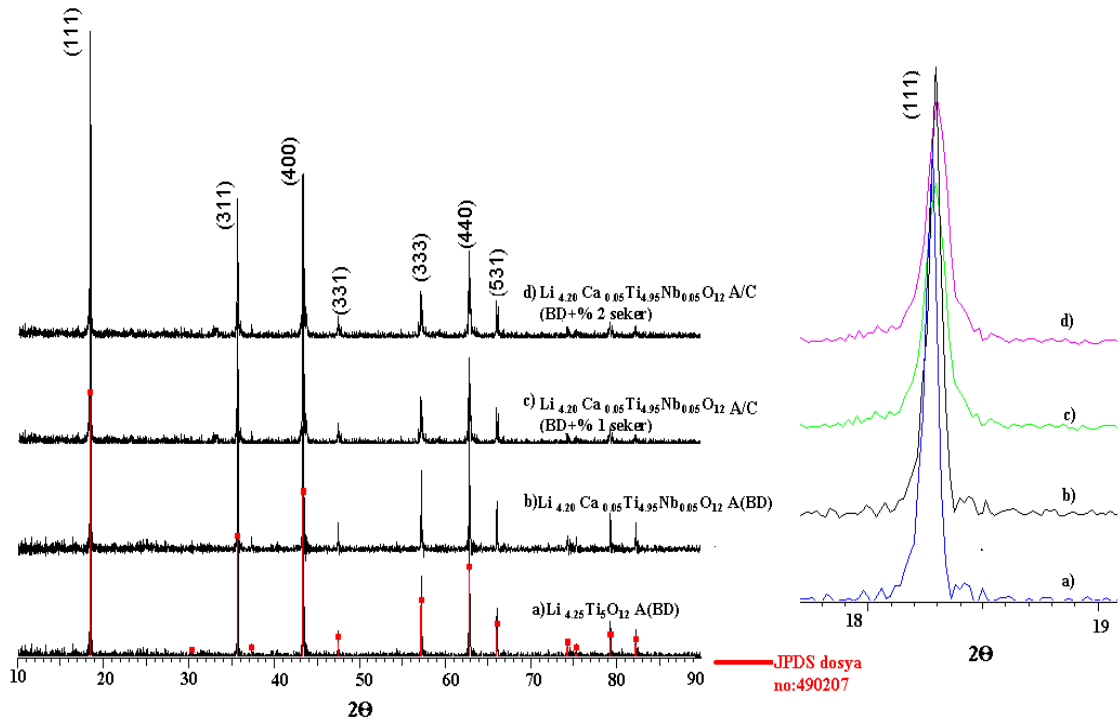
Deşarj kapasitesinin akım yoğunluğu ile değişimi Şekil 3.31’de verilmiştir. Şekil 3.31 incelendiğinde grafen katkılı maddelerin şarj/deşarj hızının (akım yoğunluğu kapasitesinin) katkısız olanlardan daha büyük olduğu, grafen katkısının ağırlıkça %5 oranından %10 oranına çıktığında şarj/deşarj hızının düştüğü ve $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{A/C}$ (BD+%5 grafen) maddesinin akım kapasitesinin en yüksek olduğu görülmektedir. Grafen katkılama ile şarj/deşarj hızının artması, iyonik ve elektronik iletkenliğin artması; grafen miktarının %5 oranından %10 oranına çıktığında şarj/deşarj hızının düşmesi ise aşırı miktardaki grafenin Li^+ difüzyonunu engellemesi ile açıklanabilir. İyonik iletkenlik artışı tanecik boyutunun küçülmesi ve elektronik iletkenlik artışı ise grafen katkılama ile gerçekleşmektedir.



Şekil 3.31. Rutil ve anatazdan katı hal yöntemi ile sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ve $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ maddelerinin deşarj kapasitesinin akım yoğunluğu ile değişimi.

3.1.4. Ca/Nb Katkılama ve Karbon Kaplamanın Etkisi

Li^+ katyonunun Ca^{2+} ve Ti^{4+} katyonunun Nb^{5+} ile yer değiştirmesinin etkisini belirlemek için $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$ A maddesi, bilyeli değirmen destekli katı hal yöntemi ile sentezlendi. Karbon kaplamanın etkisini belirlemek için ise ağırlıkça %1 ve %2 şeker kullanılarak $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}\text{A}$ maddesinden $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}\text{A}/\text{C}$ kompoziti sentezlendi. Ağırlıkça % 1 ve % 2 şeker kullanılarak sentezlenen kompozitlerin termal gravimetrik analiz yöntemi ile (havada ve 25-750°C aralığında) ölçülen karbon miktarı değerleri tablo 3.5’de verilmiş olup sırasıyla % 0.4 C ve % 0.8 C bulunmuştur. Maddelerin XRD toz desenleri şekil 3.32’de verilmiştir. XRD toz desenine göre $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$ maddesinin küçük miktar TiO_2 safsızlık piki içerdiği ve uzay grubu $\text{Fd}3\text{m}$ olan kübik spinel yapıya (JCPDS dosya no. 49-0207) sahip olduğu bulunmuştur. Kırınım piklerinin dar olması, maddenin yüksek kristal özelliğine sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.32. Katı hal yöntemiyle sentezlenen a) $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{A}$ (BD) b) $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}\text{A}$ (BD), c) $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}\text{A/C}$ (BD+%1 şeker) ve d) $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}\text{A/C}$ (BD+%2 şeker) maddelerinin XRD toz desenleri

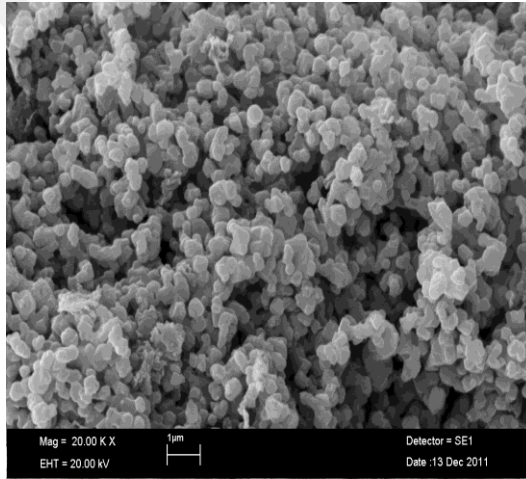
Tablo 3.5. $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{A}$ (BD), $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}\text{A}$ (BD), $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}\text{A/C}$ (BD+%1şeker) ve $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}\text{A/C}$ (BD+%2 şeker) maddelerinin kristal boyutu, tanecik boyutu, BET yüzey alanı, iletkenlik ve birim hücre boyutu değerleri (BD bilyeli değirmen ve A anatazi göstermektedir)

Madde	Kristal boyutu (nm)	Tanecik boyutu (nm)	Yüzey alanı (m^2/g)	İletkenlik (S.cm^{-1})	Birim hücre boyutu (Å)	Karbon miktarı (%)
$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{A}$ (BD)	122	150-170	2.92	4.72×10^{-8}	8.336	
$\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}\text{A}$ (BD)	90	140-160	4.06	3.36×10^{-6}	8.345	
$\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}\text{A/C}$ (BD +%1 şeker)	86	100-110	7.09	4.32×10^{-5}	8.348	0.4
$\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}\text{A/C}$ (BD +%2 şeker)	80	100-105	8.41	4.56×10^{-4}	8.346	0.8

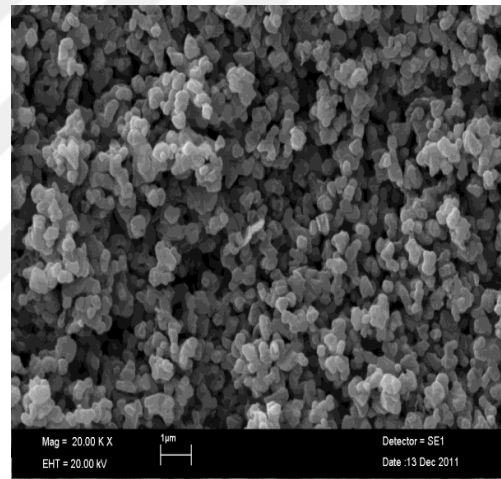
XRD toz desenlerinden hesaplanan birim hücre boyutu ve kristal boyutu değerleri tablo 3.5’de verilmiştir. Tablo 3.5 incelendiğinde Ca/Nb katkılanmış maddenin birim hücre boyutunun katkısız olandan daha büyük ve kristal boyutunun ise daha küçük olduğu görülmektedir. Birim hücre boyutunun büyük olması, Ca^{2+} (0.1 Å) yarıçapının Li^+ (0.76 Å) yarıçapından, Nb^{5+} (0.69 Å) ve Ti^{3+} (0.76 Å) yarıçapının Ti^{4+} (0.68 Å) yarıçapından

daha büyük olması ve kristal boyutunun küçük olması ise ortamda safsızlık olarak bulunan rutilin kristal büyümesini engellemesinden kaynaklanabilir.

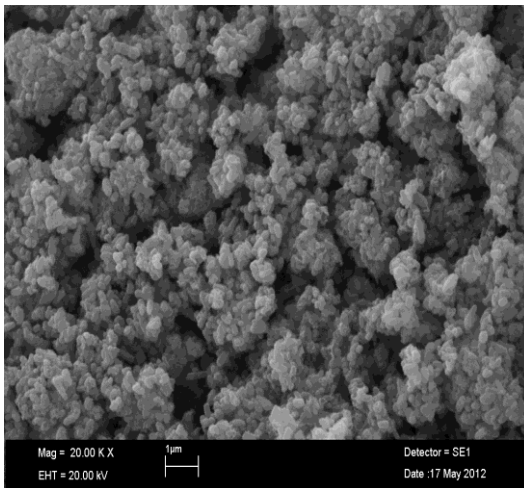
$\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$ A maddesinin SEM görüntüleri Şekil 3.33(a-d) ve SEM görüntüleri kullanılarak Image-Pro Plus 5.0 programı yardımı ile hesaplanan tanecik boyutu değerleri tablo 3.1’de verilmiştir. Şekil 3.33 ve tablo 3.5 incelendiğinde Ca/Nb katkılama ve karbon kaplamanın tanecik boyutunu küçülttüğü ve karbon kaplamanın ayrıca yığılmayı artırdığı görülmektedir. Katkılama ile tanecik boyutu küçülmesi, ortamda safsızlık olarak bulunan rutilin tanecik büyümesini engellemesinden kaynaklanabilir.



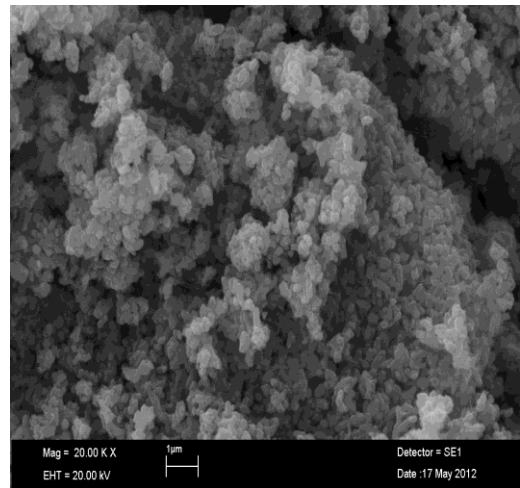
a) $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ A (BD)



b) $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$ A (BD)



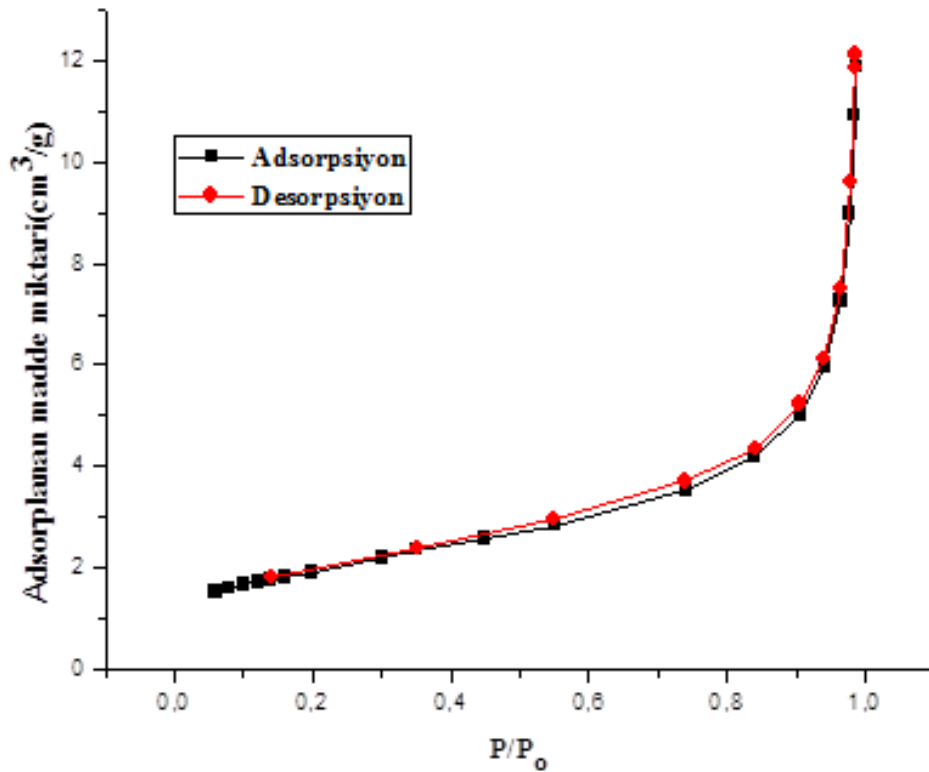
c) $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}\text{A/C}$ (BD+%1 şeker)



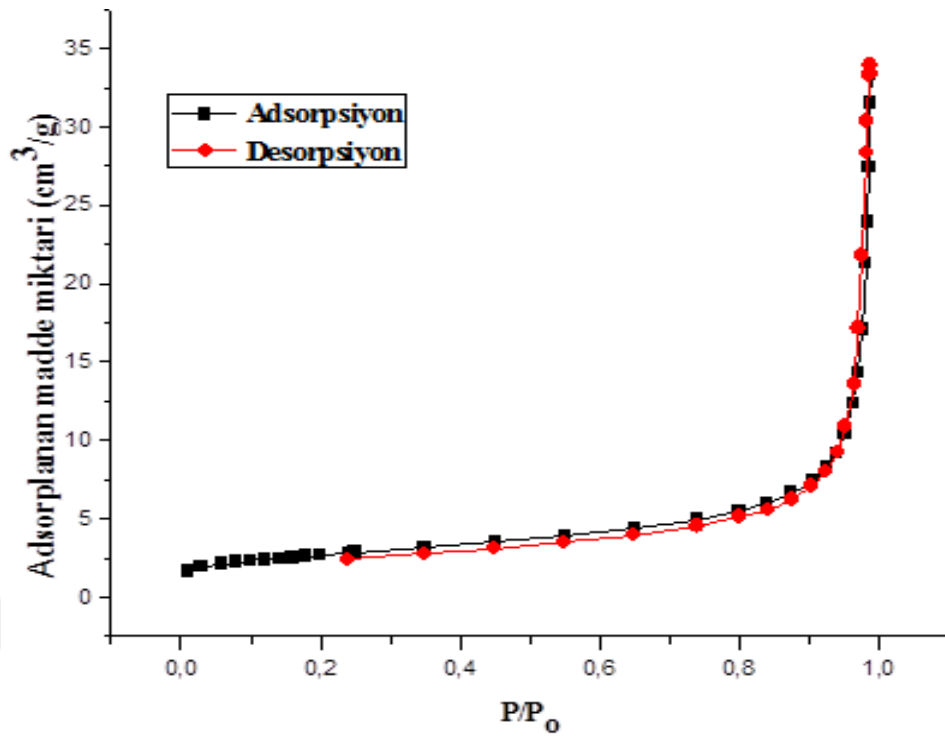
d) $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}\text{A/C}$ (BD+%2 şeker)

Şekil 3.33. **a)** $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ A (BD) **b)** $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}\text{A}$ (BD) **c)** $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}\text{A/C}$ (BD+%1 şeker) ve **d)** $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}\text{A/C}$ (BD+%2 şeker) maddelerinin SEM görüntüleri (BD bilyeli değirmen ve A anatazdan sentezlenen maddeyi göstermektedir)

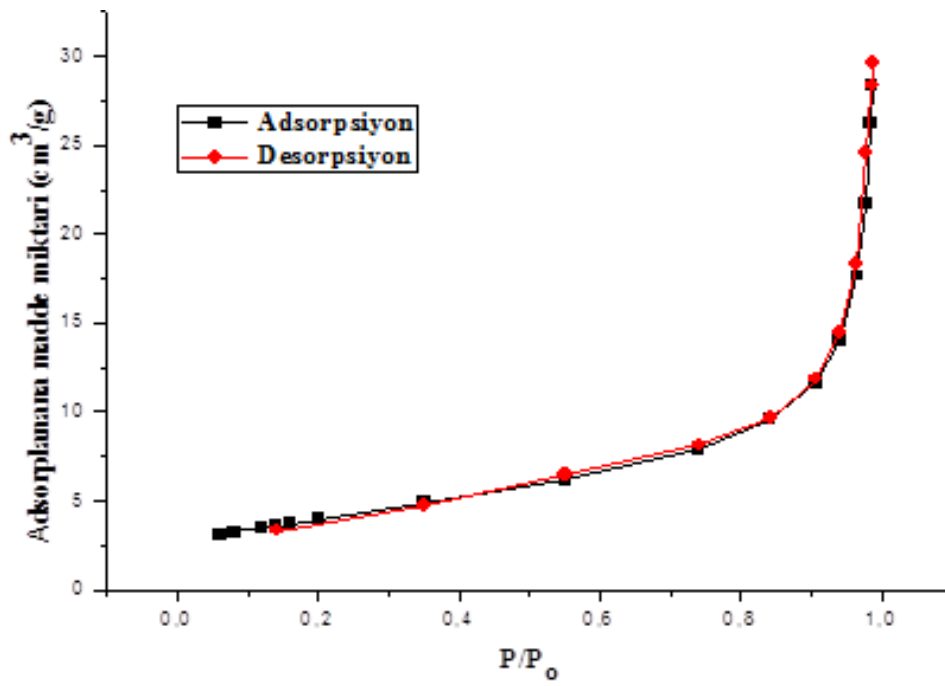
$\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$ maddesinin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon eğrileri şekiller 3.34-3.37’de verilmiştir. Şekil 3.34-3.36’deki eğriler IUPAC tanımında yer alan 3.tip izoterm eğrisine benzemektedir[110]. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından küçük ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi 3.tip olarak tanımlanmıştır. Adsorplama gücü çok küçük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. Şekil 3.37’deki izoterm eğrisi IUPAC tanımında yer alan 4.tip izoterm eğrisine benzemektedir. 4.tip izoterm eğrisi, $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}/\text{C A (BD+}\%2 \text{ şeker)}$ maddesinin mezo gözenekli bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. BET (Brunauer–Emmett–Teller) yüzey alan değerleri tablo 3.5’de verilmiştir. Tablo 3.5’de görüldüğü gibi Ca/Nb katkılama ve karbon kaplama, BET yüzey alanını artırmaktadır. BET yüzey alanındaki artış, tanecik boyutunun küçülmesi ve yüzey alanı büyük olan amorf karbon kaplamadan kaynaklanmaktadır.



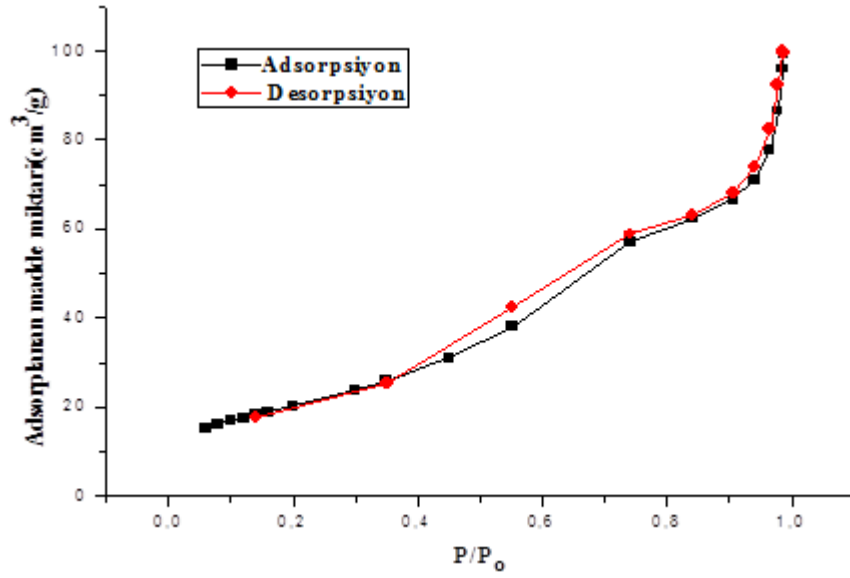
Şekil 3.34. $\text{Li}_{4,25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{A (BD)}$ maddesinin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon eğrisi



Şekil 3.35. $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}\text{A}$ (BD) maddesinin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon eğrisi



Şekil 3.36. $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}\text{A/C}$ (BD+%1 şeker) maddesinin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon eğrisi



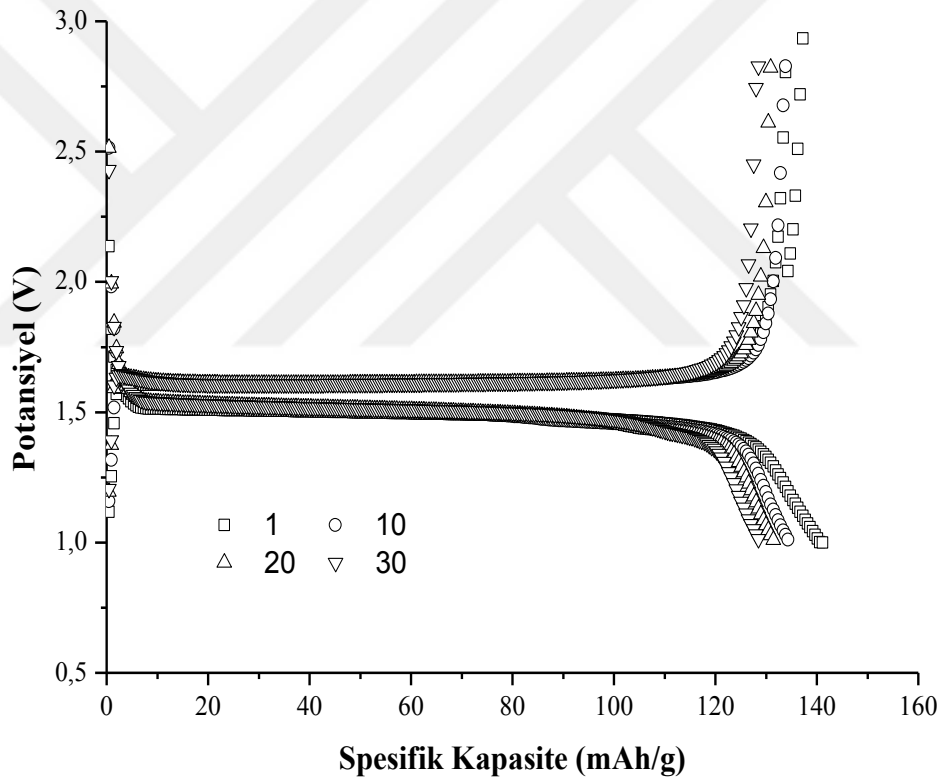
Şekil 3.37. $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}\text{A/C}$ (BD+%2 şeker) maddesinin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon eğrisi

$\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$ maddesinin elektrik iletkenlik değerleri tablo 3.5’de verilmiştir. Tablo 3.5 incelendiğinde Ca/Nb katkılamanın ve karbon kaplamanın iletkenliği artırdığı görülmektedir. İletkenlik artışı, katılama ile Ti^{4+} iyonunun bir kısmının Ti^{3+} iyonuna indirgenmesi, tanecik boyutunun küçülmesi ve karbon kaplamadan kaynaklanmaktadır. Lityumun dörtyüzlü 8a konumuna veya titanyumun sekizyüzlü 16d konumuna yükseltgenme basamağı daha büyük olan bir katyonun geçmesi sırasında oluşan pozitif yük fazlalığı Ti^{4+} iyonlarının bir kısmının iletken olan Ti^{3+} iyonuna indirgenmesi ile dengelenir. Ca^{2+} iyonunun Li^+ iyonu ve Nb^{5+} iyonunun Ti^{4+} iyonları ile yer değiştirmesi sırasında oluşan pozitif yük fazlalığı, Ti^{4+} iyonunun Ti^{3+} iyonlarına indirgenmesi ile giderilir. İndirgenme sırasında ağırlıklı olarak Ti 3d orbitalinden oluşan boş iletkenlik bandına yerleşen elektronlar, iletkenlik artışına neden olmaktadır.

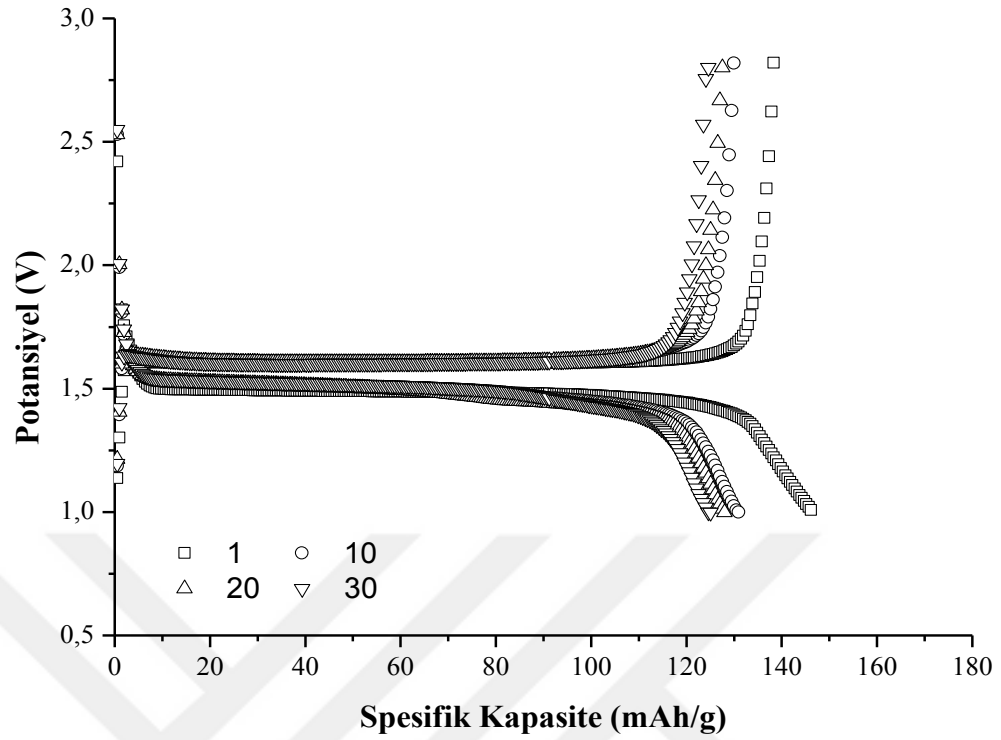
$\text{Li}[1 \text{ M LiPF}_6 (\text{EC/DEC } 1:1)] \text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$ pillerinin 1C (175 mA g^{-1}) akım yoğunluğu ve 1.0-2.8V potansiyel aralığında şarj/deşarj eğrileri şekiller 3.38-3.41 vedeşarj kapasitesi tablo 3.6’de verilmiştir. Şekiller 3.38-3.41’de 1.5V civarında gözlenen voltaj platosu, içerme tepkimesinin iki fazlı yürüdüğünü göstermektedir.

Şekiller 3.38-3.41 ve tablo 3.6 incelendiğinde Ca/Nb katkılı $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}\text{A}$ (BD) maddesinin tersinmezdeşarj kapasitesinin Ca/Nb katkısız $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{A}$ (BD)

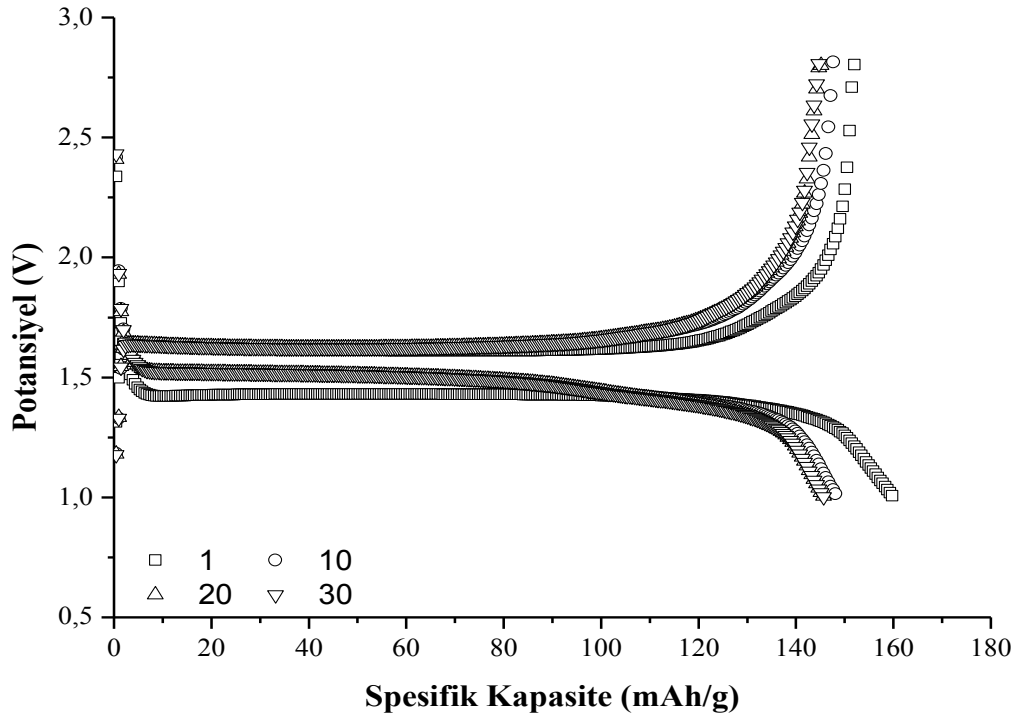
maddesinden büyük, Ca/Nb katkılı ve karbon kaplı $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}\text{A/C}$ (BD+%2 şeker) maddesinin tersinmez deşarj kapasitesinin Ca/Nb katkılı $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}\text{A}$ (BD) maddesine yakın ve Ca/Nb katkılı ve karbon kaplı $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}\text{A/C}$ (BD+%1 şeker) maddesinin tersinmez deşarj kapasitesinin ise Ca/Nb katkılı $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}\text{A}$ (BD) maddesinden küçük olduğu görülmektedir. Ca/Nb katkılı $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}\text{A}$ (BD) maddesinin tersinmez deşarj kapasitesinin Ca/Nb katkısız $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{A}$ (BD) maddesinden büyük olması safsızlık olarak bulunan TiO_2 maddesinin tersinmez kapasitesinden kaynaklanabilir.



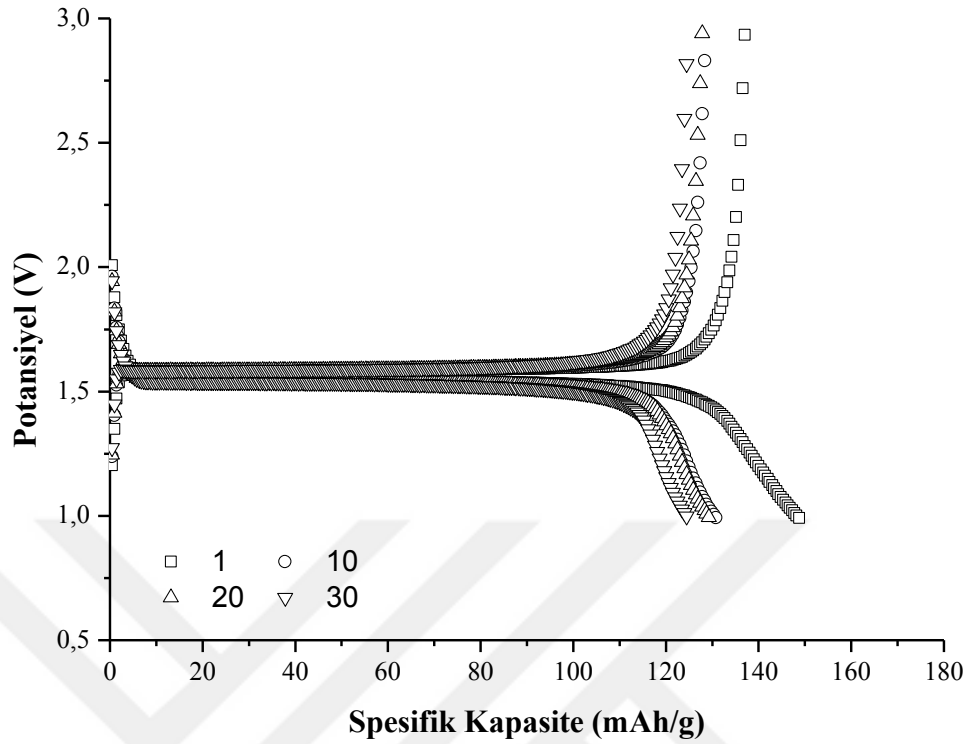
Şekil 3.38. $\text{Li}|1 \text{ M LiPF}_6 \text{ (EC/DEC 1:1)}|\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{A (BD)}$ pilinin 1C (175 mA g^{-1}) akım yoğunluğu ve 1.0-2.8 V potansiyel aralığında şarj/deşarj eğrileri



Şekil 3.39. Li|1 M LiPF₆ (EC/DEC 1:1)|Li_{4.20}Ca_{0.05}Ti_{4.95}Nb_{0.05}O₁₂A (BD) pilinin 1C (175 mA g⁻¹) akım yoğunluğu ve 1.0-2.8 V potansiyel aralığında şarj/deşarj eğrileri



Şekil 3.40. Li|1 M LiPF₆ (EC/DEC 1:1)|Li_{4.20}Ca_{0.05}Ti_{4.95}Nb_{0.05}O₁₂A/C (BD+%1 şeker) pilinin 1C (175 mA g⁻¹) akım yoğunluğu ve 1.0-2.8 V potansiyel aralığında şarj/deşarj eğrileri



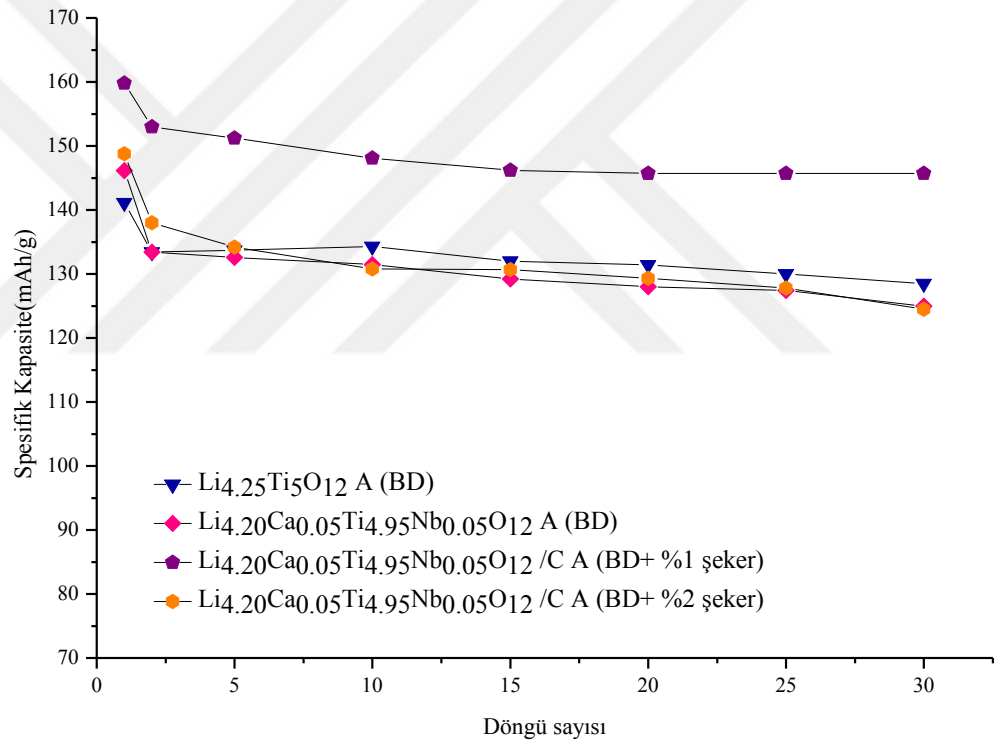
Şekil 3.41. Li|1 M LiPF₆ (EC/DEC 1:1)|Li_{4.20}Ca_{0.05}Ti_{4.95}Nb_{0.05}O₁₂A/C (BD+%2 şeker) pilinin 1C (175 mA g⁻¹) akım yoğunluğu ve 1.0-2.8 V potansiyel aralığında şarj/deşarj eğrileri

Tablo 3.6. Li|1 M LiPF₆ (EC/DEC, 1:1)| Li_{4.20}Ca_{0.05}Ti_{4.95}Nb_{0.05}O₁₂ pilinin 175 mA g⁻¹ (= 1 C) akım yoğunluğu ve 1.0-2.8 V potansiyel aralığında birinci ve ikinci döngüdeşarj kapasitesi ve 30 döngü sonundadeşarj kapasite kaybı değerleri

Madde	1.döngüdeşarj kapasitesi (mAh g ⁻¹)	2.döngüdeşarj kapasitesi (mAh g ⁻¹)	30 döngü sonunda 2.döngüye göredeşarj kapasite kaybı (%)
Li _{4.25} Ti ₅ O ₁₂ A (BD)	141.1	133.4	3.6
Li _{4.20} Ca _{0.05} Ti _{4.95} Nb _{0.05} O ₁₂ A (BD)	146.1	133.4	6.3
Li _{4.20} Ca _{0.05} Ti _{4.95} Nb _{0.05} O ₁₂ A/C (BD +% 1 şeker)	159.8	153.0	4.8
Li _{4.20} Ca _{0.05} Ti _{4.95} Nb _{0.05} O ₁₂ A/C (BD +% 2 şeker)	148.8	138.0	9.8

Li_{4.20}Ca_{0.05}Ti_{4.95}Nb_{0.05}O₁₂ maddelerinindeşarj kapasitesinin döngü sayısı ile değişimi şekil 3.42 ve tablo 3.6’da verilmiştir. Şekil 3.42 ve tablo 3.6 incelendiğinde 30 döngü sonunda Ca/Nb katkılı Li_{4.20}Ca_{0.05}Ti_{4.95}Nb_{0.05}O₁₂A (BD) maddesinindeşarj kapasitesi kaybının Ca/Nb katkısız Li_{4.25}Ti₅O₁₂ A (BD) maddesi ve karbon kaplı ve Ca/Nb katkılı Li_{4.20}Ca_{0.05}Ti_{4.95}Nb_{0.05}O₁₂A/C (BD+% 2 şeker) maddesinindeşarj kapasite kaybının

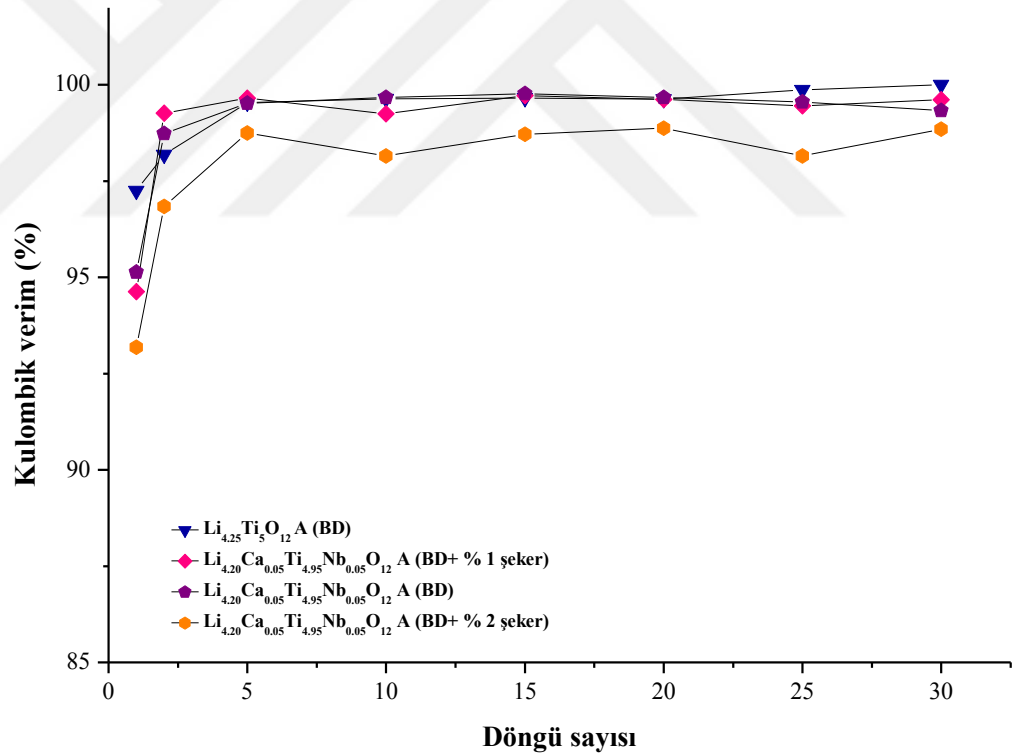
Ca/Nb katkılı $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}\text{A}$ (BD) maddesinden büyük olmasına karşın karbon kaplı ve Ca/Nb katkılı $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}\text{A/C}$ (BD+% 1 şeker) maddesinin deşarj kapasite kaybının Ca/Nb katkılı $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}\text{A}$ (BD) maddesinden az miktar küçük olduğu görülmektedir. Ca/Nb katkılı $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}\text{A}$ (BD) maddesinin deşarj kapasitesi kaybının Ca/Nb katkısız $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{A}$ (BD) maddesinden büyük olması safsızlık olarak bulunan rutilden ve karbon kaplı ve Ca/Nb katkılı $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}\text{A/C}$ (BD+%2 şeker) maddesinin deşarj kapasitesi kaybının Ca/Nb katkılı $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}\text{A}$ (BD) maddesinden büyük olması ise safsızlık olarak bulunan rutil ve elektrolitin bozulmasında karbonun katalitik etki göstermesinden kaynaklanabilir.



Şekil 3.42. Katı hal yöntemi ile sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{A}$ (BD) $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$ ve $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}/\text{C}$ maddelerinin deşarj kapasitesinin döngü sayısı ile değişimi

Kulombik verimin döngü sayısı ile değişimi Şekil 3.43’de verilmiştir. Şekil 3.43 incelendiğinde Ca/Nb katkılı $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}\text{A}$ (BD) maddesinin başlangıç kulombik veriminin Ca/Nb katkısız $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{A}$ (BD) maddesi ve karbon kaplı ve Ca/Nb katkılı $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}\text{A/C}$ (BD+%2 şeker) maddesinin başlangıç kulombik veriminin Ca/Nb katkılı $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}\text{A}$ (BD) maddesinden küçük olmasına karşın karbon kaplı ve Ca/Nb katkılı $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}\text{A/C}$

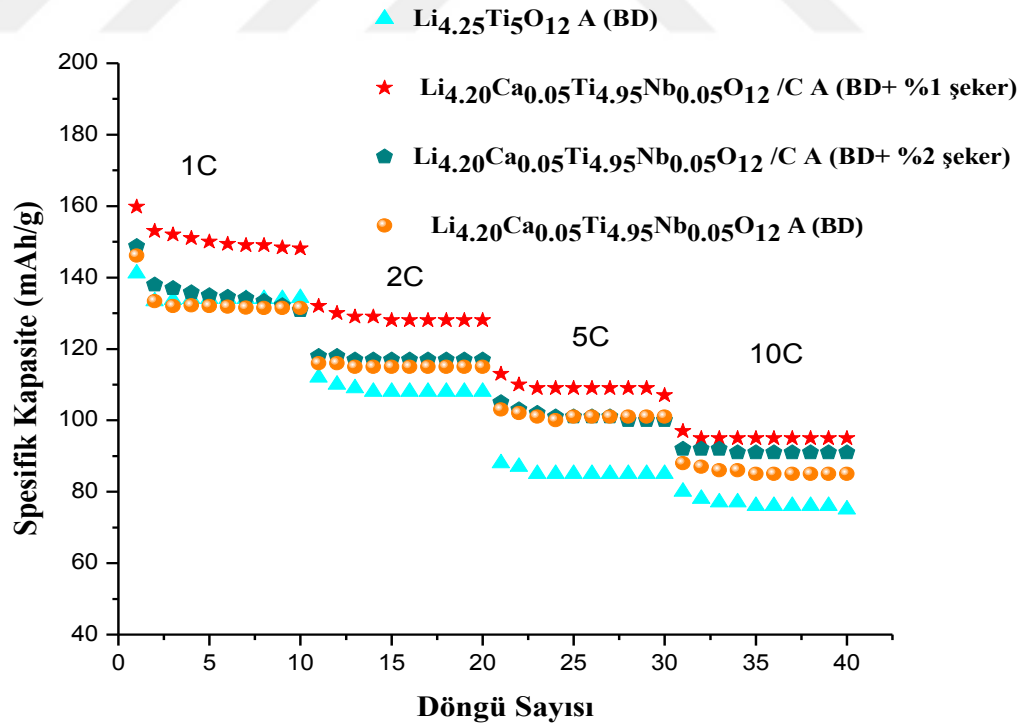
(BD+%1 şeker) maddesinin başlangıç kulombik veriminin Ca/Nb katkılı $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}\text{A}$ (BD) maddesine yakın olduğu görülmektedir. Ca/Nb katkılı $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}\text{A}$ (BD) maddesinin başlangıç kulombik veriminin Ca/Nb katkısız $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{A}$ (BD) maddesinden küçük olması safsızlık olarak bulunan TiO_2 maddesinin tersinmez kapasitesi; karbon kaplı ve Ca/Nb katkılı $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}\text{A/C}$ (BD+ %2 şeker) maddesinin başlangıç kulombik veriminin Ca/Nb katkılı $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}\text{A}$ (BD) maddesinden küçük olması ise karbonun ve safsızlık olarak bulunan TiO_2 maddesinin tersinmez kapasitesinden kaynaklanabilir. $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}\text{A/C}$ (BD+%2 şeker) maddesinin kulombik veriminin diğerlerine göre düşük ve döngü sayısı ile dalgalı olarak değişmesi, taneciğin dış yüzeyinde kaplı olarak bulunan karbon fazlasının Li^+ difüzyonunu engellemesi ile açıklanabilir.



Şekil 3.43. Katı hal yöntemi ile sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{A}$ (BD) $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$ ve $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}/\text{C}$ maddelerinin kulombik veriminin döngü sayısı ile değişimi.

Deşarj kapasitesinin akım yoğunluğu ile değişimi şekil 3.44’de verilmiştir. Şekil 3.44 incelendiğinde Ca/Nb katkılı $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}\text{A}$ (BD) maddesinin akım yoğunluğu kapasitesinin Ca/Nb katkısız $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{A}$ (BD) maddesi, karbon kaplı ve

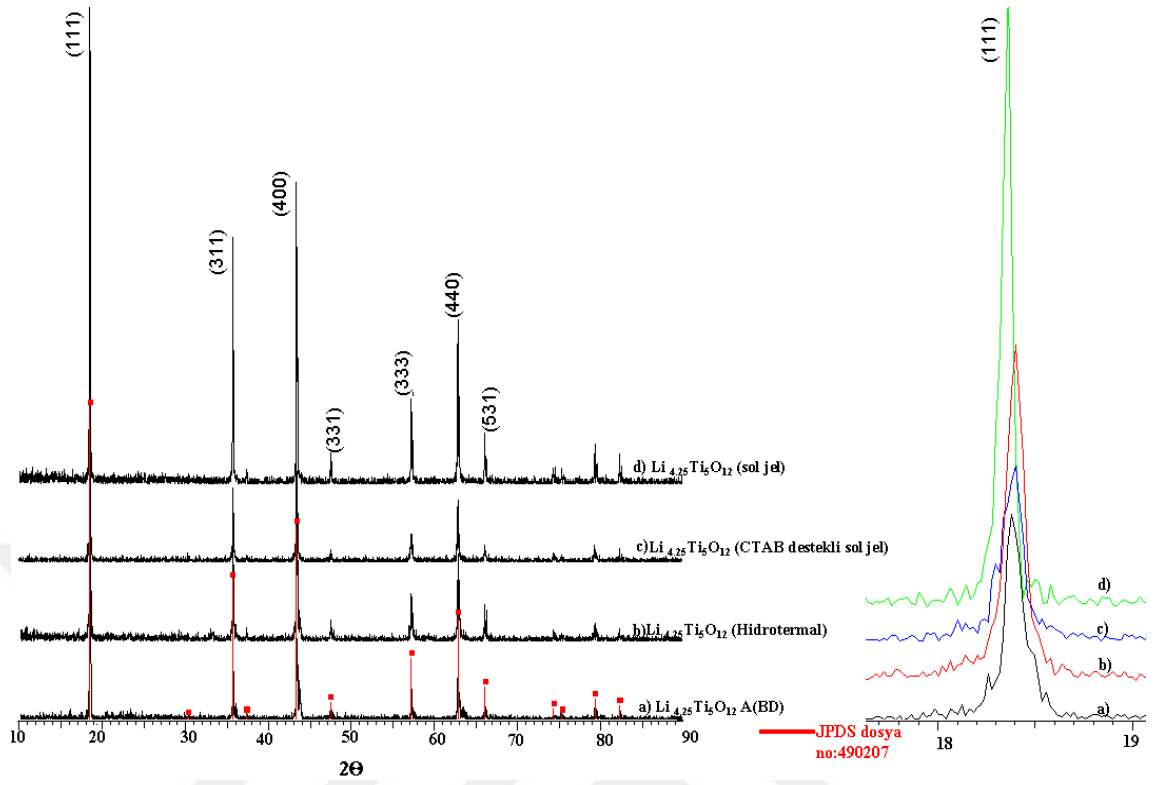
Ca/Nb katkılı $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}\text{A/C}$ (BD+%2 şeker) maddesinin akım yoğunluğu kapasitesinin Ca/Nb katkılı $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}\text{A}$ (BD) maddesi ve karbon kaplı ve Ca/Nb katkılı $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}\text{A/C}$ (BD+%1 şeker) maddesinin akım yoğunluğu kapasitesinin karbon kaplı ve Ca/Nb katkılı $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}\text{A/C}$ (BD+%2 şeker) maddesinden büyük olduğu görülmektedir. Ca/Nb katkılı $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}\text{A}$ (BD) maddesinin akım yoğunluğu kapasitesinin Ca/Nb katkısız $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{A}$ (BD) maddesinden ve karbon kaplı ve Ca/Nb katkılı $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}\text{A/C}$ (BD+%2 şeker) maddesinin akım yoğunluğu kapasitesinin Ca/Nb katkılı $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}\text{A}$ (BD) maddesinden büyük olması bu maddelerin tanecik boyutunun daha küçük ve iyonik ve elektronik iletkenliğinin daha büyük olması ile açıklanabilir. Karbon kaplı ve Ca/Nb katkılı $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}\text{A/C}$ (BD+%2 şeker) maddesinin akım yoğunluğu kapasitesinin karbon kaplı ve Ca/Nb katkılı $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}\text{A/C}$ (BD+%1 şeker) maddesinden küçük olması tanecik yüzeyinde kaplı olan karbon fazlasının Li^+ iyon difüzyonunu engellemesinden kaynaklanabilir.



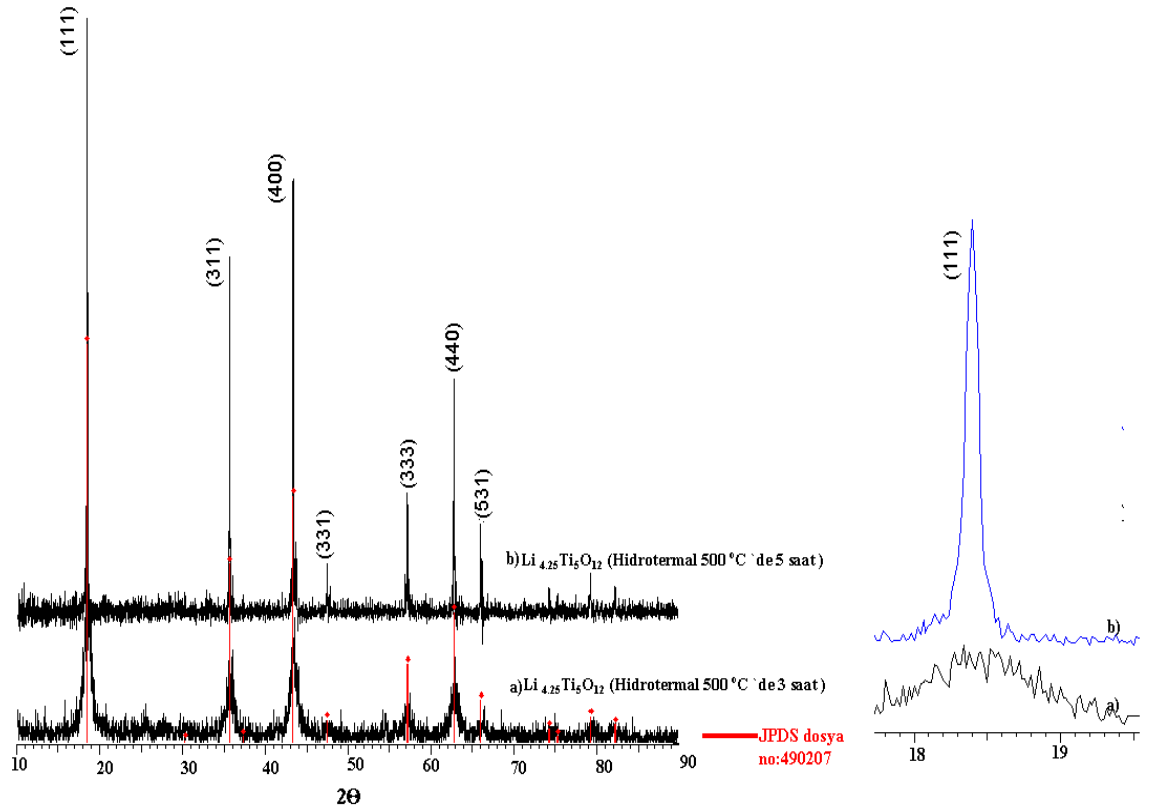
Şekil 3.44. Katı hal yöntemi ile sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{A}$ (BD) $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$ ve $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}/\text{C}$ maddelerinin deşarj kapasitesinin akım yoğunluğu ile değişimi

3.1.5. Sentez Metodunun Etkisi

Sentez metodunun etkisini belirlemek için $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ maddesi katı hal, hidrotermal, sol-jel ve CTAB destekli sol-jel metotları ile sentezlendi. CTAB destekli sol-jel metodu ile sentezlenen maddenin termal gravimetrik analiz yöntem ile (havada ve 25-750°C aralığında) ölçülen karbon miktarı değeri %4.2 olup tablo 3.7’de verilmiştir. Maddelerin XRD toz desenleri şekil 3.45’de verilmiştir. XRD toz desenine göre maddelerin safsızlık piki içermedikleri ve uzay grubu $\text{Fd}3\text{m}$ olan kübik spinel yapıya (JCPDS dosya no. 49-0207) sahip olduğu bulunmuştur. Kırınım piklerinin dar olması, maddenin yüksek kristal özelliğine sahip olduğunu göstermektedir. Hidrotermal metodunda farklı ısıtma süresi ile sentezlenen maddenin XRD toz desenleri şekil 3.46’de verilmiştir. Şekil 3.46 incelendiğinde 500°C’de ısıtma süresi 3 saat olduğunda geniş pikler; 5 saat olduğunda ise keskin pikler oluştuğu görülmektedir. Geniş pikler, maddenin zayıf kristal yapıya ve kristallerin nano boyutta olduğunu göstermektedir. XRD toz desenlerinden hesaplanan kübik birim hücre boyutu ve kristal boyutu değerleri tablo 3.7’de verilmiştir. Tablo 3.7 incelendiğinde maddelerin birim hücre boyutunun benzer olduğu görülmektedir. $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (hidrotermal) ve $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (CTAB destekli sol-jel) maddelerinin kristal boyutunun diğerlerine göre daha küçük olduğu bulunmuştur. $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (CTAB destekli sol-jel) maddesinin kristal boyutunun $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (sol-jel) maddesinden küçük olması, CTAB yüzey aktif maddesinin sterik engel oluşturarak kristal büyümesini engellemesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.45. a) $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ A (BD) b) $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (hidrotermal) c) $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (CTAB destekli sol-jel) d) $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (sol-jel) maddelerinin XRD toz desenleri

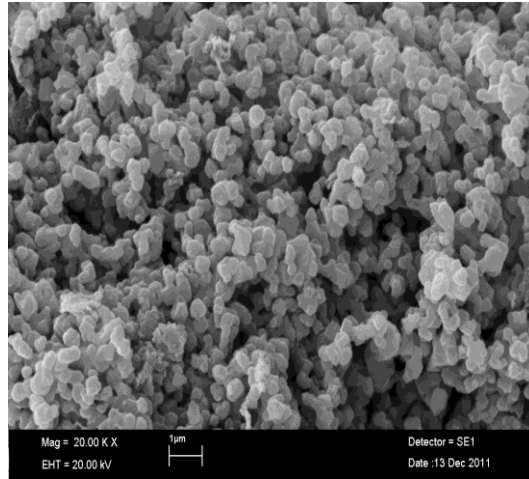


Şekil 3.46. a) $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (hidrotermal, 500°C'de 3 saat) ve b) $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (hidrotermal, 500°C'de 5 saat) maddelerinin XRD toz desenleri

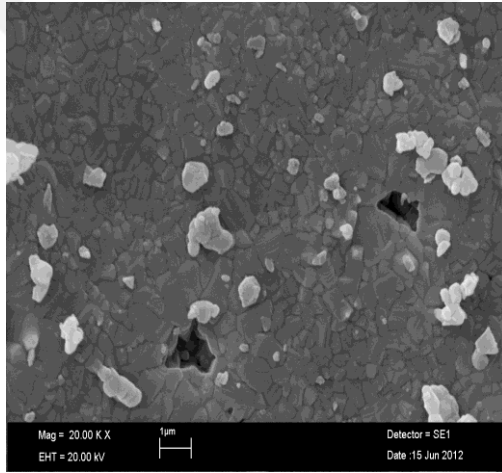
Tablo 3.7. Değişik metotlar ile sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ maddesinin kristal boyutu, tanecik boyutu, BET yüzey alanı, iletkenlik ve birim hücre boyutu değerleri (BD bilyeli değirmen, R rutil ve A anatazdan sentezlenen maddeyi göstermektedir)

Madde	Kristal boyutu (nm)	Tanecik boyutu (nm)	Yüzey alanı (m^2/g)	İletkenlik (S.cm^{-1})	Birim hücre boyutu (Å)	Karbon miktarı (%)
$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ A (BD)	122	150-170	2.9	4.72×10^{-8}	8.336	
$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (sol-jel)	124	210-240	8.1	6.82×10^{-7}	8.334	
$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (CTAB destekli sol-jel)	110	120-140	27.0	5.22×10^{-4}	8.338	4.2
$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (hidrotermal)	76	90-100	30.3	4.18×10^{-5}	8.331	

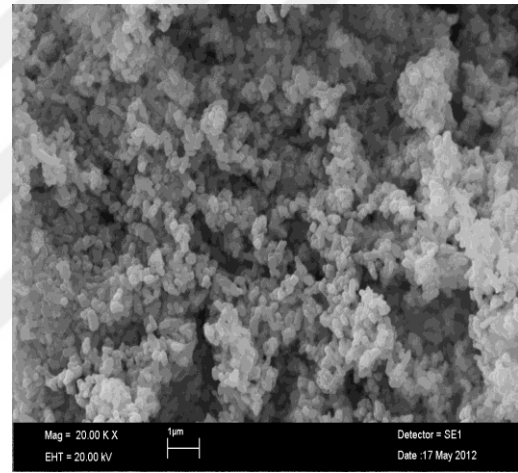
$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ maddesinin SEM görüntüleri Şekil 3.47 (a-e) ve SEM görüntüleri kullanılarak Image-Pro Plus 5.0 programı yardımı ile hesaplanan tanecik boyutu değerleri tablo 3.7’de verilmiştir. Şekil 3.47 ve tablo 3.7 incelendiğinde $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (hidrotermal) ve $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (CTAB destekli sol-jel) maddelerinin tanecik boyutunun küçük ve taneciklerin yığıldığı görülmektedir. $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (CTAB destekli sol-jel) maddesinin tanecik boyutunun $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (sol-jel) maddesinden küçük olması, CTAB yüzey aktif maddesinin sterik engel oluşturarak taneciğin büyümesini engellediğini göstermektedir.



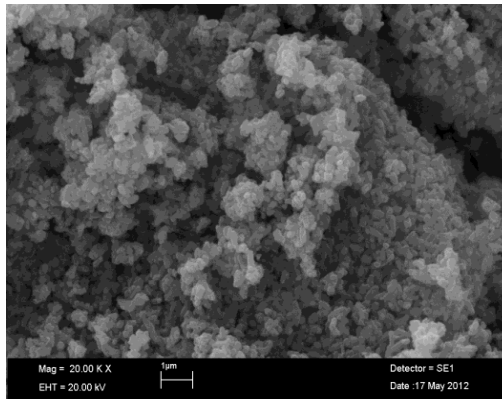
a) $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ A (BD)



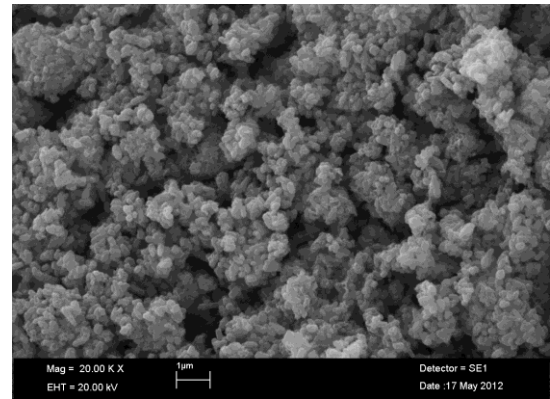
b) $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (sol-jel)



c) $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (CTAB destekli sol-jel)



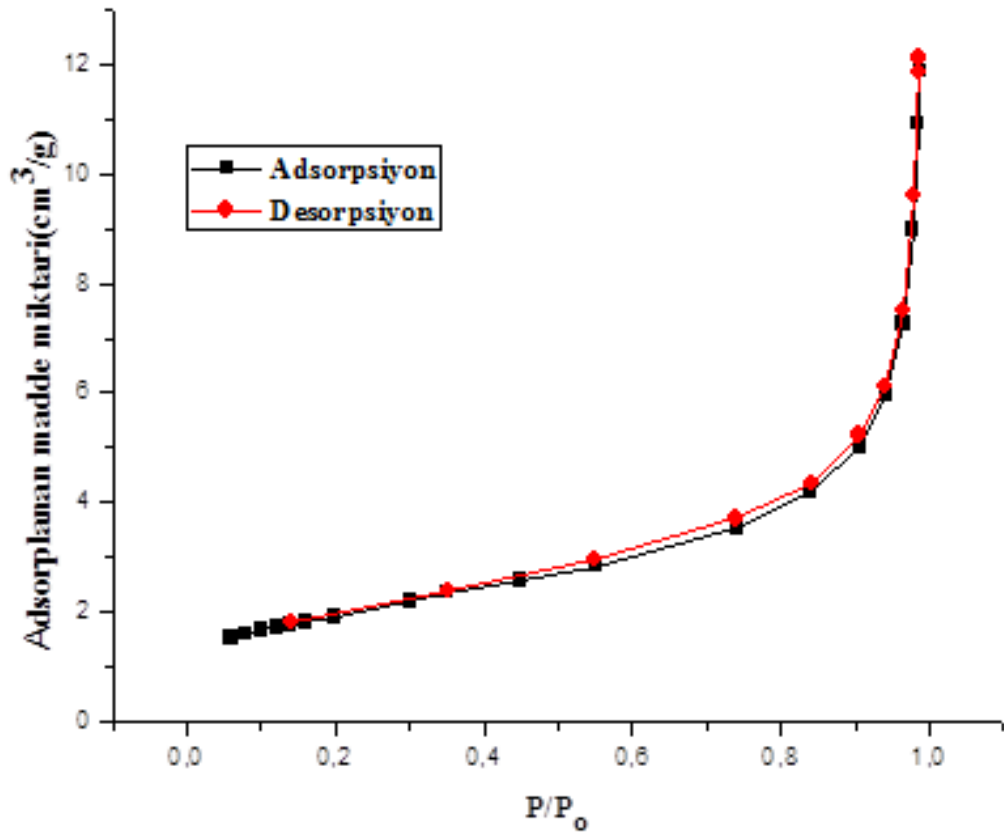
d) $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (hidrotermal, 500°C'de 3 saat)



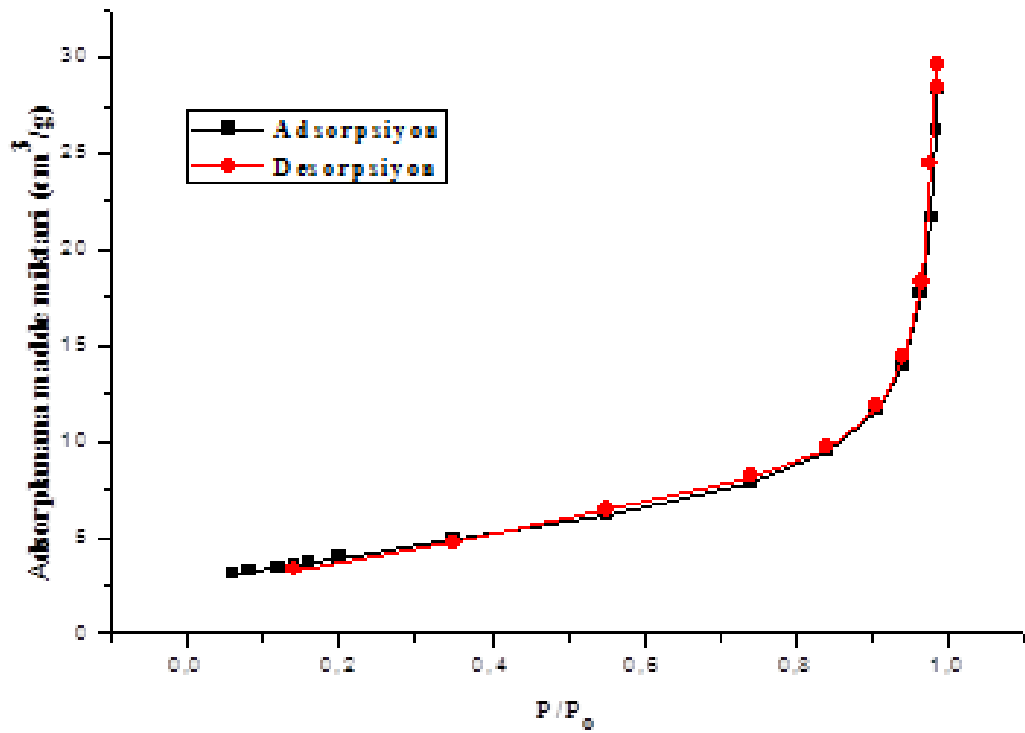
e) $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (hidrotermal, 500°C'de 5 saat)

Şekil 3.47. a) $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ A (BD) b) $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (sol-jel) c) $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (CTAB destekli sol-jel) d) $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (hidrotermal, 500°C'de 3 saat) e) $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (hidrotermal, 500°C'de 5 saat) maddelerinin SEM görüntüleri (BD bilyeli değirmen ve A anatazdan sentezlenen maddeyi göstermektedir)

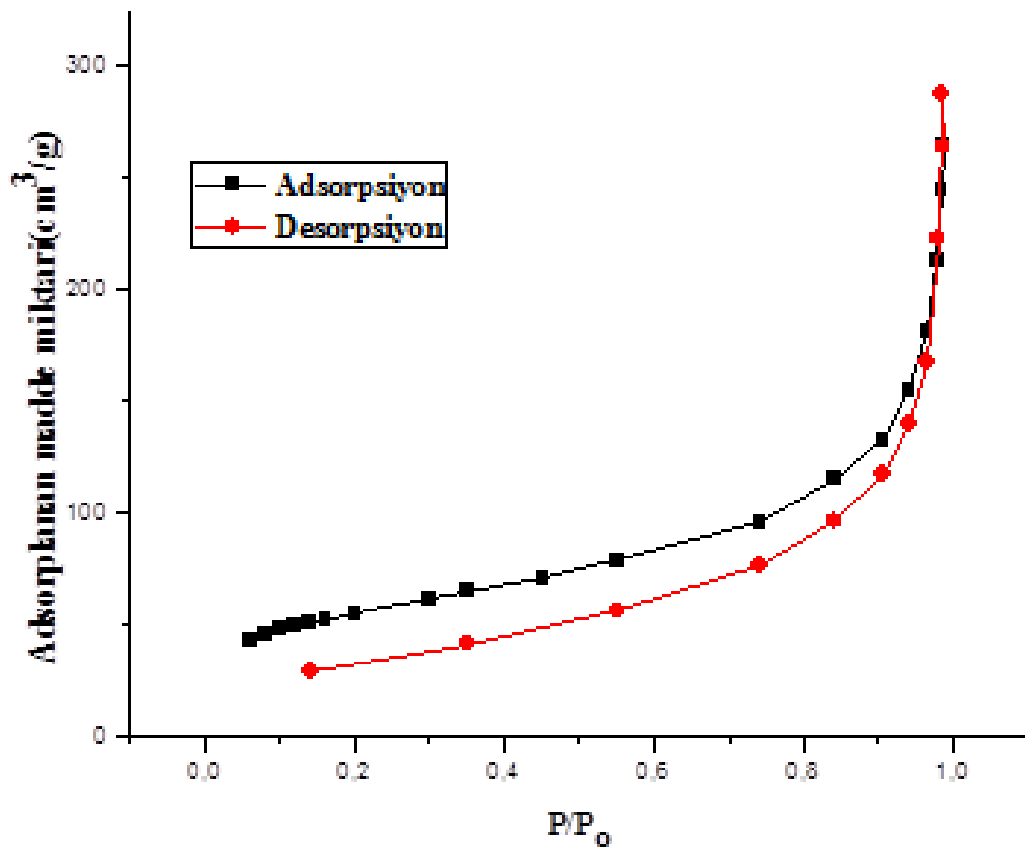
Değişik metotlar ile sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ maddesinin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon eğrileri şekiller 3.48-3.51’de verilmiştir. Şekil 3.48 ve 3.49’deki eğriler IUPAC tanımında yer alan 3.tip izoterm eğrisine benzemektedir [110]. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından küçük ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi 3.tip olarak tanımlanmıştır. Adsorplama gücü çok küçük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. Şekiller 3.50 ve 3.51’deki izoterm eğrileri IUPAC tanımında yer alan 4.tip izoterm eğrisine benzemektedir. 4.tip izoterm eğrisi, $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (hidrotermal) ve $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (CTAB destekli sol-jel) maddelerinin mezo gözenekli bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. BET (Brunauer–Emmett–Teller) yüzey alan değerleri tablo 3.7’de verilmiştir. Tablo 3.7’de görüldüğü gibi $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (hidrotermal) ve $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (CTAB destekli sol-jel) maddelerinin BET yüzey alanı diğerlerine göre daha büyüktür. BET yüzey alanının büyük olması, maddenin tanecik boyutunun küçük ve mezo gözenekli olmasının bir sonucudur.



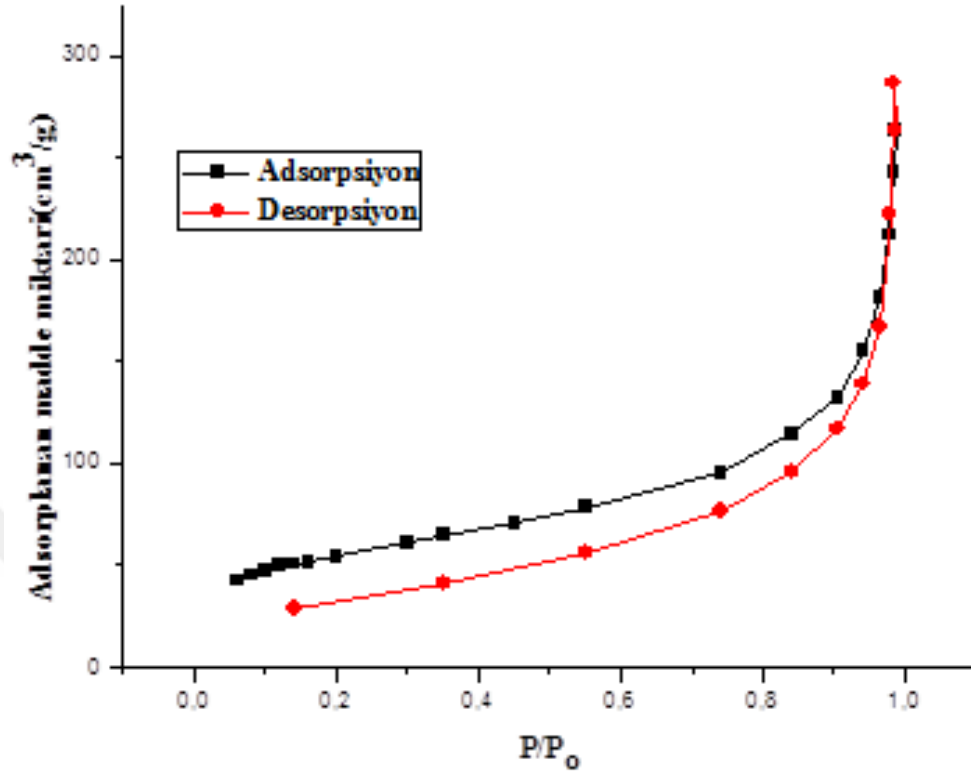
Şekil 3.48. $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ A (BD) maddesinin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon eğrisi



Şekil 3.49. Li_{4.25}Ti₅O₁₂ (sol-jel) maddesinin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon eğrisi



Şekil 3.50. Li_{4.25}Ti₅O₁₂ (CTAB destekli sol-jel) maddesinin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon eğrisi

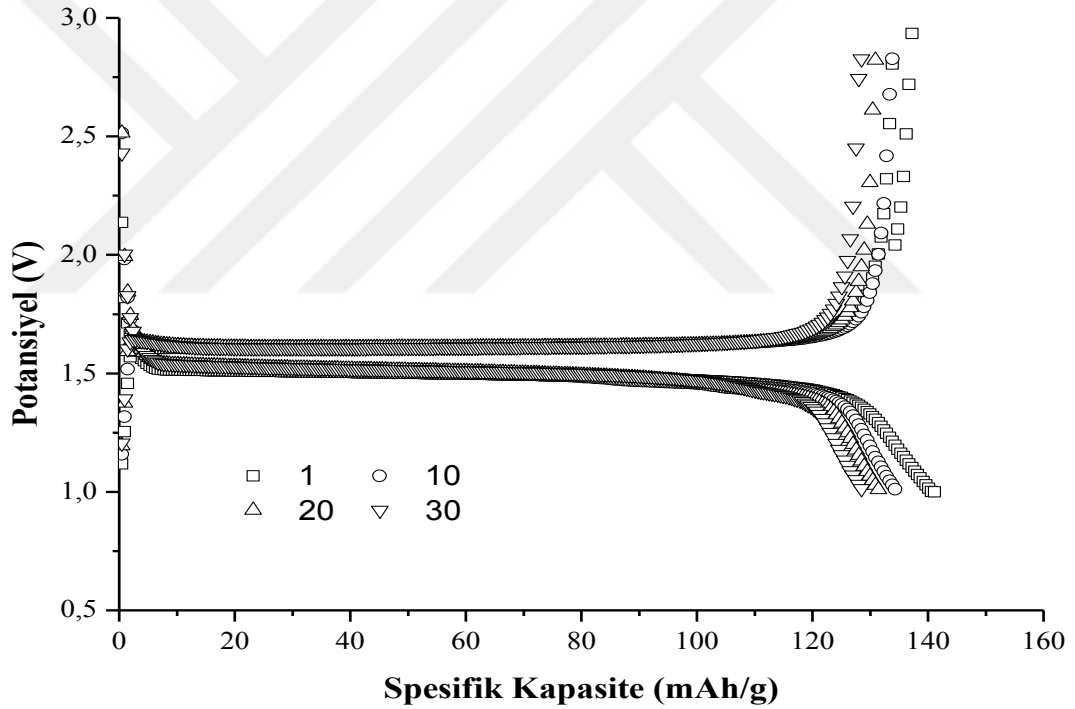


Şekil 3.51. $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (hidrotermal) maddesinin N_2 adsorpsiyon /desorpsiyon eğrisi

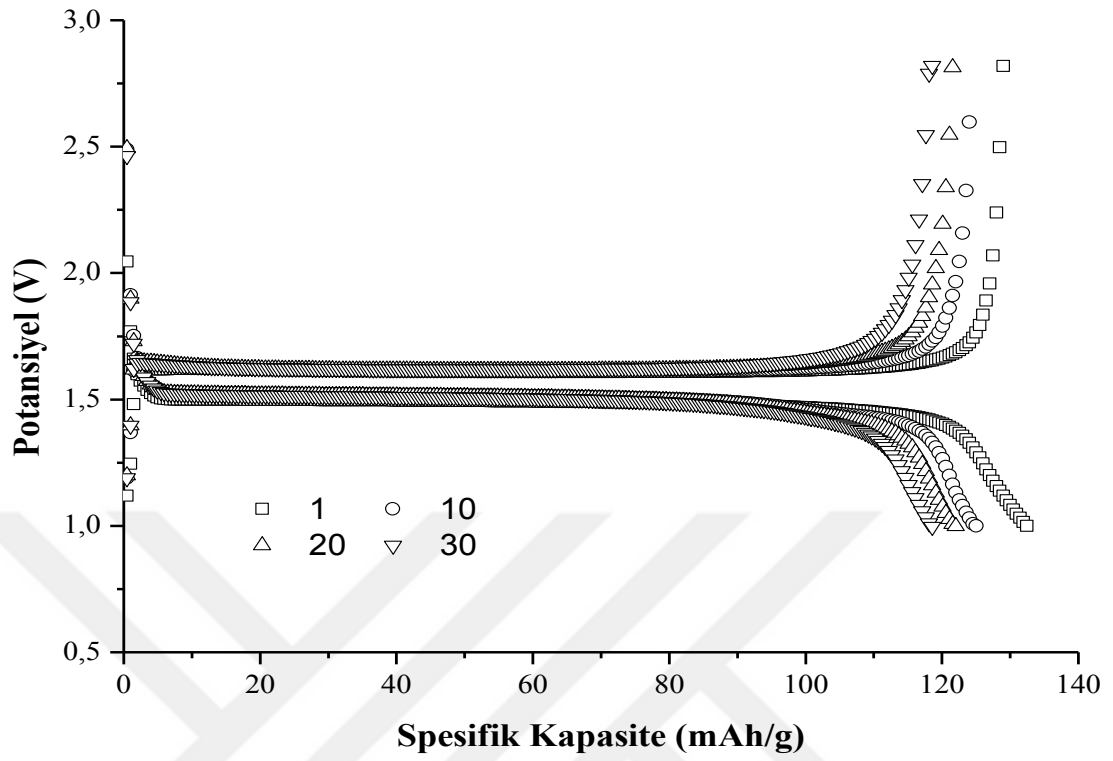
Değişik metotlar ile sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ maddesinin elektrik iletkenlik değerleri tablo 3.7’de verilmiştir. Tablo 3.7 incelendiğinde $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (sol-jel) maddesinin iletkenliğinin katı hal yöntemiyle sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (BD) maddesinden; $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (hidrotermal) maddesinin iletkenliğinin $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (sol-jel) maddesinden ve $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (CTAB destekli sol-jel) maddesinin iletkenliğinin ise $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (hidrotermal) maddesinden yüksek olduğu görülmektedir. $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (sol-jel) maddesinin iletkenliğinin $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (BD) maddesinden ve $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (hidrotermal) maddesinin iletkenliğinin $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (sol-jel) maddesinden büyük olması tanecik boyutunun daha küçük olması ile ilişkilidir. $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (CTAB destekli sol-jel) maddesinin iletkenliğinin yüksek olması; küçük tanecik boyutu ve karbon kaplama ile ilişkilidir. Tanecik boyutunun küçük olması, difüzyon yolunu kısaltmakta ve lityum iyonik iletkenliğini artırmaktadır.

$\text{Li}|1 \text{ M LiPF}_6 \text{ (EC/DEC 1:1)}|\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ pilinin 1C (175 mA g^{-1}) akım yoğunluğu ve 1.0-2.8V potansiyel aralığında şarj/deşarj eğrileri şekiller 3.52-3.55 ve tablo 3.8’de verilmiştir. Şekiller 3.52-3.55’de 1.5V civarında gözlenen voltaj platosu, içirme

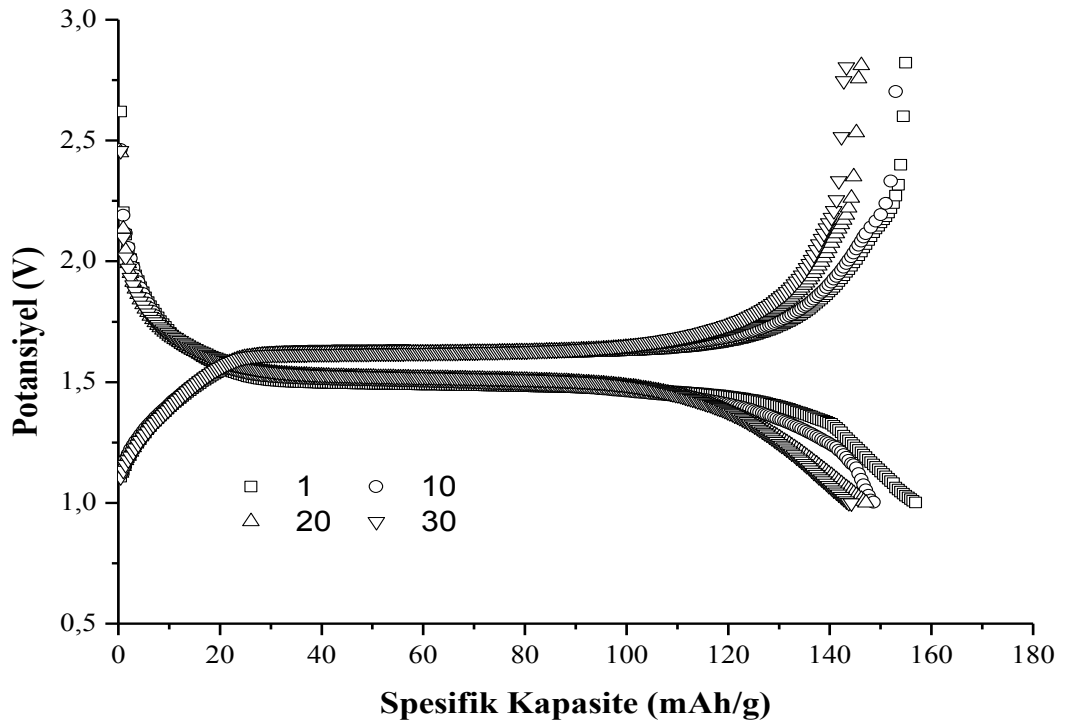
tepkimesinin iki fazlı yürüdüğünü göstermektedir. $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (hidrotermal) ve $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (CTAB destekli sol-jel) maddesinin şarj/deşarj eğrilerinin başlangıç ve bitiş kısımlarının eğimli olduğu görülmektedir. Eğrilerin başlangıç ve bitiş kısımlarının eğimli olması; nano boyutlu kristal, zayıf kristal özellik ve ortamdaki karbondan kaynaklanabilir [111,112]. Şekiller 3.52-3.55 ve tablo 3.8 incelendiğinde $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (hidrotermal) maddesinin başlangıç tersinir ve tersinmez kapasitesinin diğer maddelerden büyük olduğu görülmektedir. Başlangıç tersinmez kapasitesinin büyük olması; XRD ile tespit edilemeyen amorf haldeki TiO_2 safsızlığının tersinmez kapasitesinden kaynaklanabilir. Deşarj kapasitesinin yüksek olması; tanecik boyutunun küçük, yüzey alanının büyük ve iletkenliğin yüksek olması ile ilgili olabilir.



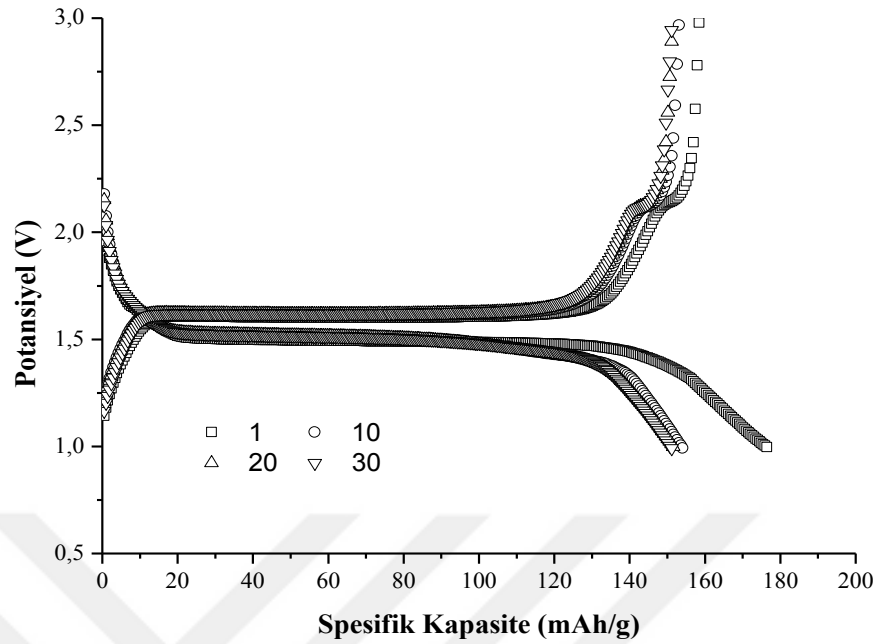
Şekil 3.52. $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ A (BD) maddesinin 1C akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrisi



Şekil 3.53. $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (sol-jel) maddesinin 1C akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrisi



Şekil 3.54. $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (CTAB destekli sol-jel) maddesinin 1C akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrileri

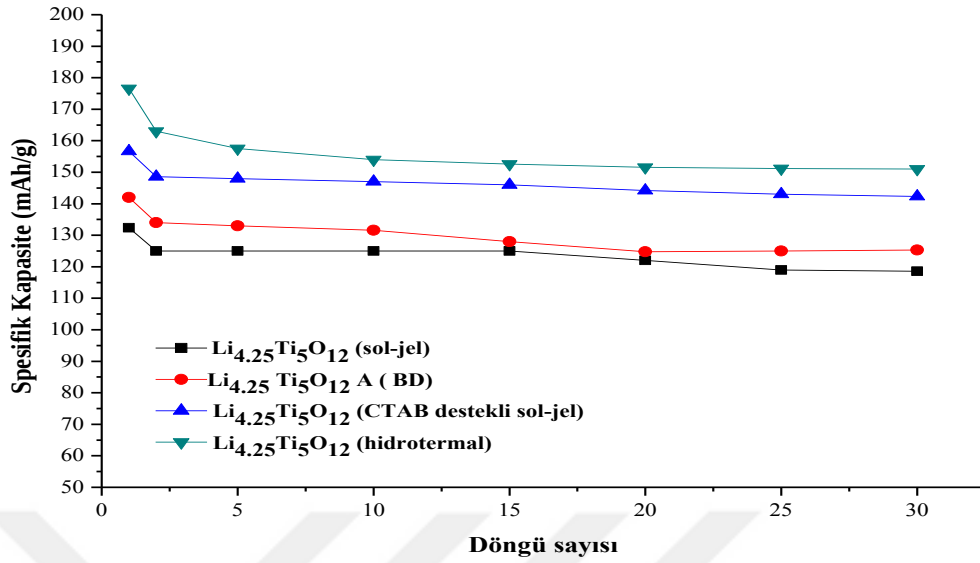


Şekil 3.55. $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (hidrotermal, 500°C 'de 5 saat ısıtma) maddesinin 1C akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrisi

Tablo 3.8. $\text{Li}|1 \text{ M LiPF}_6 \text{ (EC/DEC, 1:1)}|\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (veya $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$) pillerinin 175 mA g^{-1} ($= 1 \text{ C}$) akım yoğunluğu ve 1.0-2.8 V potansiyel aralığında birinci ve ikinci döngüdeşarj kapasitesi ve 30 döngü sonundadeşarj kapasite kaybı değerleri

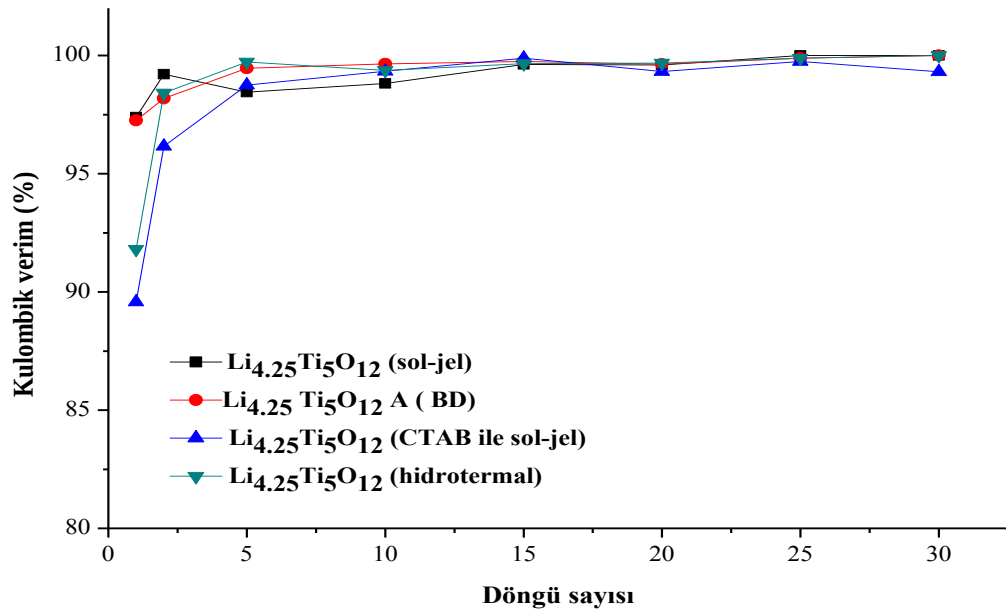
Madde	1.döngüdeşarj kapasitesi (mAh g^{-1})	2.döngüdeşarj kapasitesi (mAh g^{-1})	30 döngü sonunda 2.döngüye göredeşarj kapasitesi kaybı (%)
$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12} \text{ A (BD)}$	141.1	133.4	3.6
$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12} \text{ (sol-jel)}$	132.4	125.0	5.1
$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12} \text{ (CTAB destekli sol-jel)}$	156.7	148.6	4.2
$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12} \text{ (hidrotermal)}$	176.6	163.0	7.4

$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ maddesinindeşarj kapasitesinin döngü sayısı ile değişimi şekil 3.56 ve tablo 3.8'de verilmiştir. Şekil 3.56 ve tablo 3.8 incelendiğinde $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (hidrotermal) maddesinin 30 döngüden sonradeşarj kapasitesi kaybının diğerlerinden büyük olduğu görülmektedir. Kapasite kaybının büyük olması, büyük olan yüzey alandan kaynaklanabilir. Yüzey alanı büyük olan maddeler, elektrolitin bozulmasında katalitik etki yapabilir.



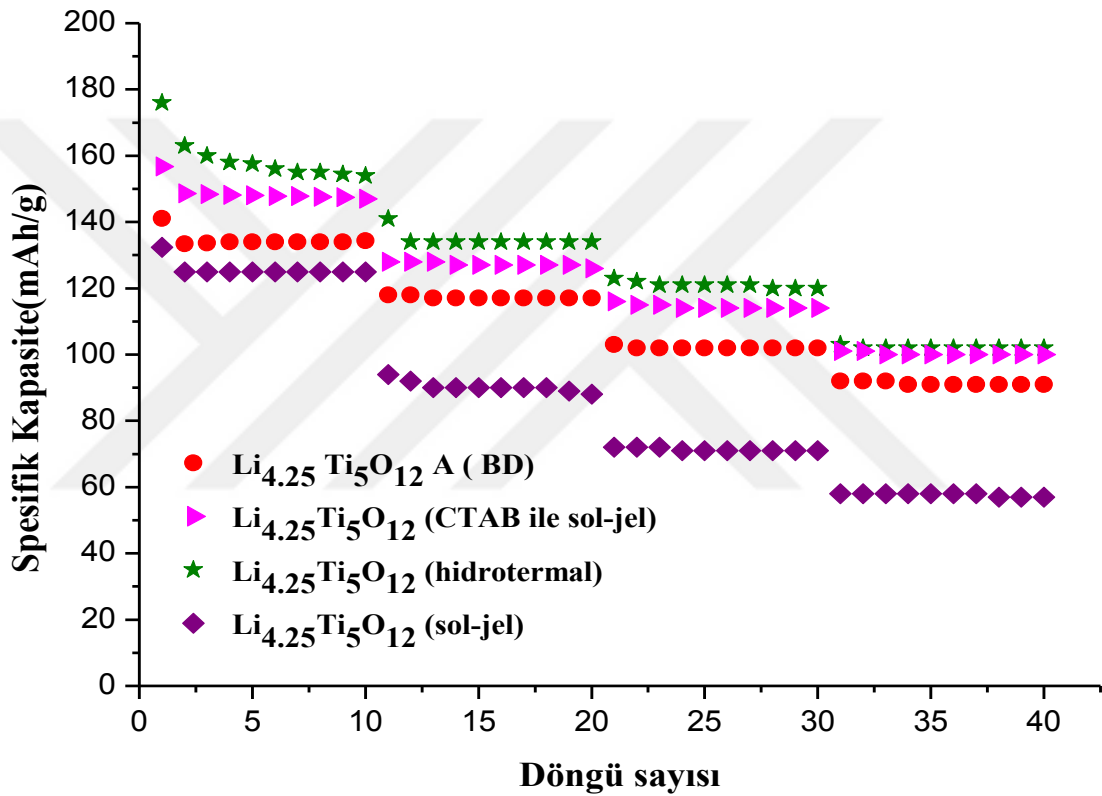
Şekil 3.56. Değişik yöntemler ile sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ve $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ maddelerinin deşarj kapasitesinin döngü sayısı ile değişimi

Kulombik verimin döngü sayısı ile değişimi Şekil 3.57’de verilmiştir. Şekil 3.57 incelendiğinde $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (hidrotermal) ve $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (CTAB destekli sol-jel) maddelerinin başlangıç kulombik veriminin diğerlerinden düşük olduğu görülmektedir. Bu maddelerin başlangıç kulombik veriminin düşük olması; karbonun ve XRD ile tespit edilemeyen amorf haldeki TiO_2 safsızlığının tersinmez kapasitesinden kaynaklanabilir.



Şekil 3.57. $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ A (BD), $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (hidrotermal), $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (sol-jel) ve $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (CTAB destekli sol-jel) maddelerinin kulombik veriminin döngü sayısı ile değişimi.

Deşarj kapasitesinin akım yoğunluğu ile değişimi şekil 3.58’de verilmiştir. Şekil 3.58 incelendiğinde $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (hidrotermal) ve $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (CTAB destekli sol-jel) maddelerin akım yoğunluğu kapasitesinin diğerlerinden büyük olduğu görülmektedir. Akım yoğunluğu kapasitesinin büyük olması; tanecik boyutunun küçük, yüzey alanının büyük ve iletkenliğin büyük olması ile açıklanabilir. Tanecik boyutunun küçük olması, difüzyon yolunu kısaltmakta ve lityum iyonik iletkenliği artırmakta; yüzey alanının büyük olması ise tanecik ile elektrolit arasındaki ara yüz temas alanını artırmaktadır.



Şekil 3.58. $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ A (BD), $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (hidrotermal), $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (sol-jel) ve $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (CTAB destekli sol-jel) maddelerinin deşarj kapasitesinin akım yoğunluğu ile değişimi.

4. BÖLÜM

TARTIŞMA VE GENEL DEĞERLENDİRME

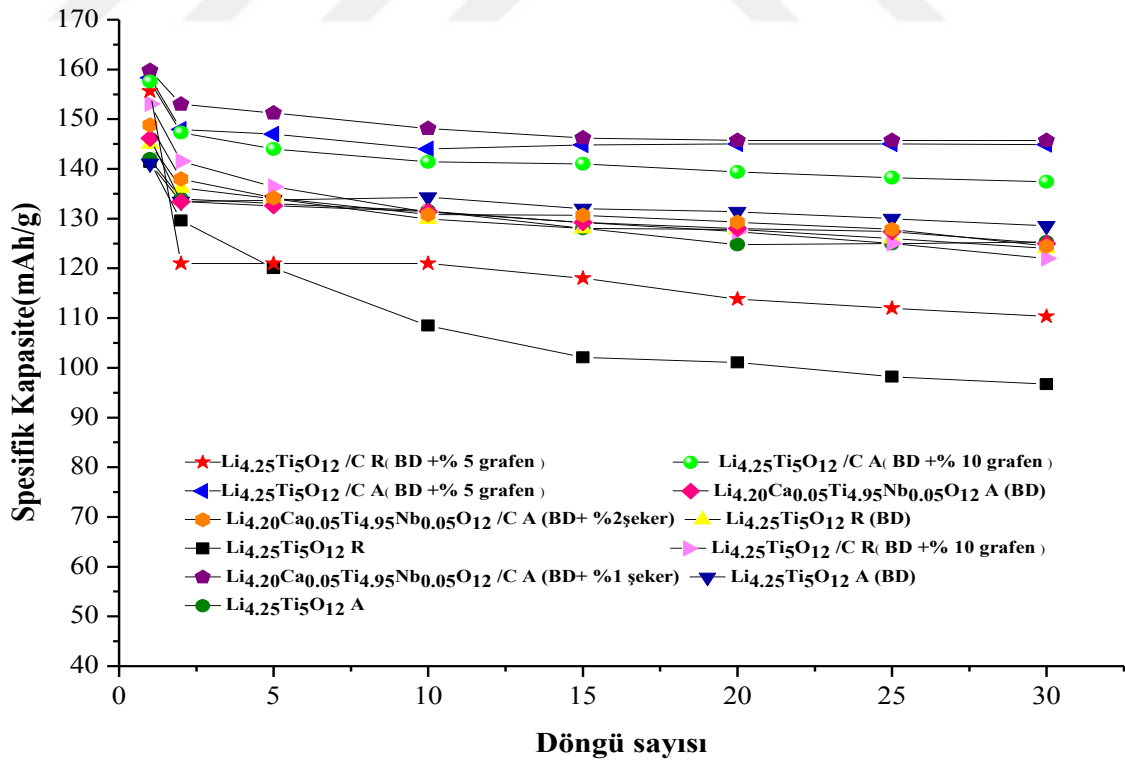
Katı hal yöntemiyle sentezlenen $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.15$ ve 0.25) maddesinin $x=0.25$ değerinde saf olduğu ve diğer değerlerde ise safsızlık piki içerdiği bulunmuştur. Safsızlık piki içermemesi nedeniyle sentez çalışmalarında $x=0.25$ değeri kullanılmıştır.

Bu çalışmada $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$ ve $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ maddeleri katı hal, sol-jel ve hidrotermal metotlar kullanılarak saf olarak sentezlendi. Sentezlenen maddeler XRD, SEM, DTA/TGA, N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon ve iletkenlik ölçümleri ile tanımlandı.

Tablo 4.1’de görüldüğü gibi katı hal yöntemiyle yapılan sentezlerde rutil yerine anataz kullanma, bilyeli değirmen ile öğütme, grafen ve karbon kaplama, Ca/Nb katkılamanın kristal ve tanecik boyutunu küçülttüğü; yüzey alanı ve iletkenliği artırdığı bulunmuştur. Tablo 4.1 incelendiğinde hidrotermal, sol-jel ve CTAB destekli sol-jel yöntemiyle sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ maddesinin kristal ve tanecik boyutunun katı hal yöntemiyle sentezlen maddeden daha küçük; yüzey alanı ve iletkenliğinin daha büyük olduğu bulunmuştur.

Tablo 4.1. Katı hal, sol-jel ve hidrotermal metotları ile sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$ ve $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ maddelerinin kristal boyutu, tanecik boyutu ve BET yüzey alanı değerleri (R rutil ve A anatazi göstermektedir)

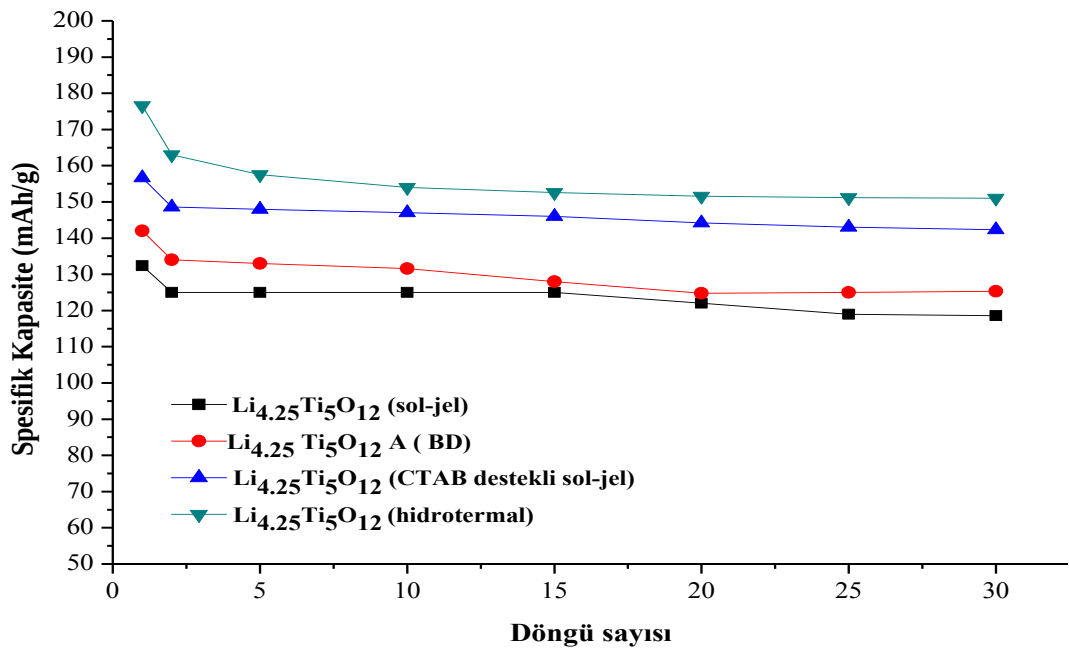
Sentezlenen Bileşikler	Kristal boyutu (nm)	Tanecik boyutu (nm)	Yüzey alanı (m^2/g)	İletkenlik (S.cm^{-1})
$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ R	195	270-300	0.93	3.31×10^{-8}
$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ R (BD)	156	220-240	1.27	3.84×10^{-8}
$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ R (BD +% 5 grafen)	142	200-220	2.38	2.28×10^{-3}
$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ R (BD +% 10 grafen)	124	180-200	2.92	3.26×10^{-3}
$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ A	145	200-250	1.87	4.22×10^{-8}
$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ A (BD)	122	150-170	2.92	4.72×10^{-8}
$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ A (BD +% 5 grafen)	104	120-150	4.42	4.92×10^{-3}
$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ A (BD +% 10 grafen)	98	80-120	6.95	6.72×10^{-3}
$\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$ A (BD)	90	140-160	4.06	3.36×10^{-6}
$\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}/\text{C}$ A (BD +% 1 şeker)	86	100-110	7.09	4.32×10^{-5}
$\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}/\text{C}$ A (BD +% 2 şeker)	80	100-105	8.41	4.56×10^{-4}
$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (hidrotermal)	76	90-100	27.0	4.18×10^{-5}
$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (sol-jel)	124	210-240	8.06	6.82×10^{-7}
$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (CTAB ile sol-jel)	110	120-140	30.29	5.22×10^{-4}



Şekil 4.1. Katı hal yöntemi ile sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$, $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$ ve $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}/\text{C}$ maddelerinin deşarj kapasitesinin döngü sayısı ile değişimi.

Şekil 4.1’de görüldüğü gibi katı hal yöntemiyle sentezlenen maddelerden Ca/Nb katkılanmış ve karbon kaplanmış $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}/\text{C}$ maddesinin yüksek başlangıç deşarj kapasitesi; rutilden sentezlenen maddenin ise düşük başlangıç deşarj kapasitesi ve yüksek kapasite kaybına sahip olduğu bulunmuştur. $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}/\text{C}$ maddesinin yüksek başlangıç deşarj kapasitesine sahip olması tanecik boyutunun küçük ve iyonik iletkenliğinin yüksek; rutilden sentezlenen maddenin ise başlangıç deşarj kapasitesinin düşük ve kapasite kaybının yüksek olması tanecik boyutunun büyük ve iyonik iletkenliğinin düşük olmasından kaynaklanmaktadır.

Şekil 4.2’de katı hal, sol-jel, CTAB destekli sol-jel ve hidrotermal metotlar ile sentezlenen maddelerin deşarj kapasitesinin şarj/deşarj döngü sayısı ile değişimi verilmiştir. Şekil 4.2’de görüldüğü gibi hidrotermal yöntemle sentezlenen maddenin başlangıç deşarj kapasitesinin yüksek ve kapasite kaybının düşük; katı hal yöntemiyle sentezlenen maddenin başlangıç deşarj kapasitesinin düşük ve kapasite kaybının yüksek olduğu bulunmuştur. Hidrotermal yöntemle sentezlenen maddenin başlangıç deşarj kapasitesinin yüksek ve kapasite kaybının düşük olması tanecik boyutunun küçük ve iyonik iletkenliğinin yüksek; katı hal yöntemiyle sentezlenen maddenin başlangıç deşarj kapasitesinin düşük ve kapasite kaybının yüksek olması tanecik boyutunun büyük ve iyonik iletkenliğinin düşük olmasından kaynaklanmaktadır.

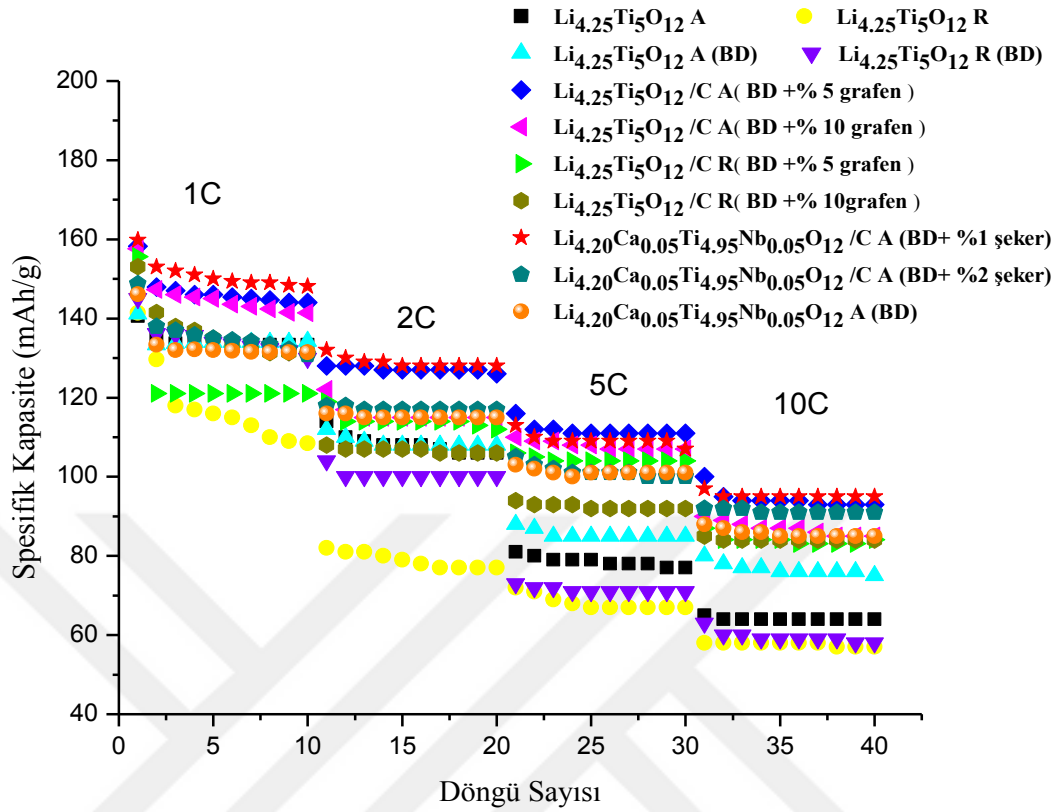


Şekil 4.2. Değişik yöntemler ile sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ve $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$, maddelerinin deşarj kapasitesinin döngü sayısı ile değişimi

Tablo 4.2. $\text{Li}|\text{M}|\text{LiPF}_6(\text{EC-DEC})|\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (veya $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$, $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}/\text{C}$) pillerinin 175 mA g^{-1} ($= 1 \text{ C}$) akım yoğunluğu ve 1.0–2.8 V potansiyel aralığında birinci ve ikinci döngü deşarj kapasitesi ve 30 döngü sonunda % kapasite kaybı değerleri

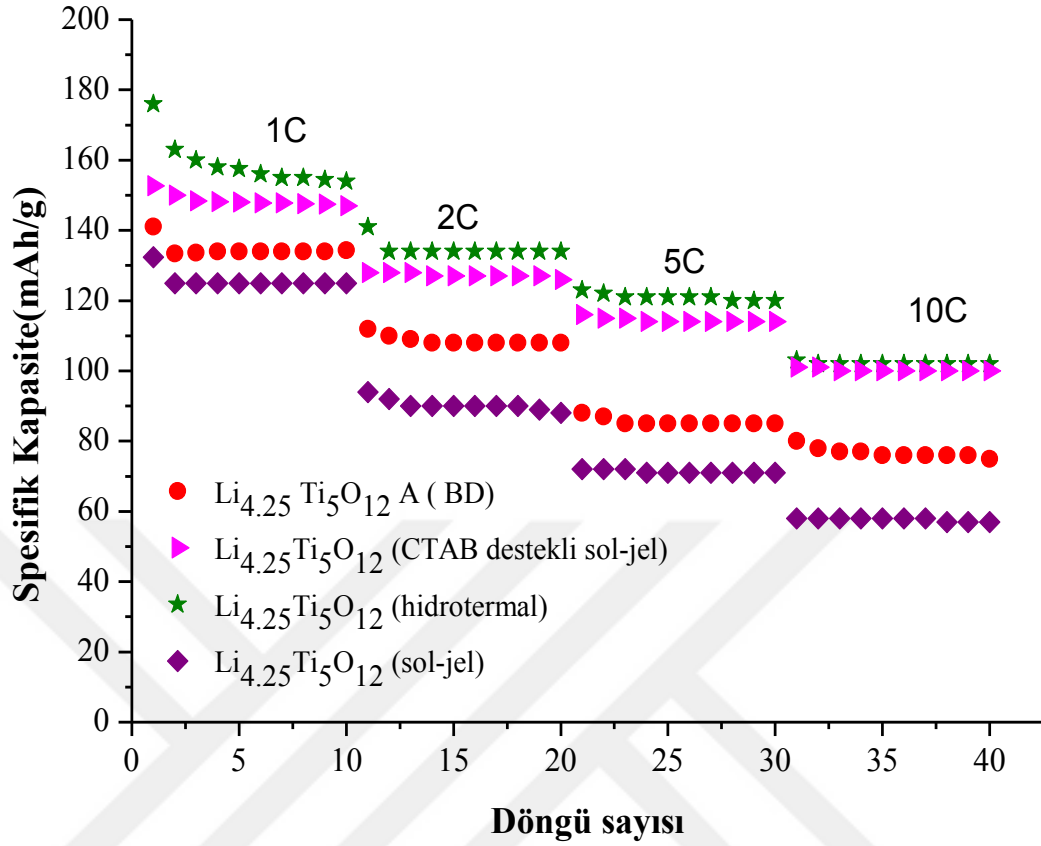
Madde	Başlangıç kapasitesi 1.deşarj	Başlangıç kapasitesi 2.deşarj	30 döngü sonundaki kayıp (%)
$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ R	141.4	129.6	25.4
$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ R (BD)	145.0	136.2	8.9
$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ A	142.0	134.0	6.5
$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ A (BD)	141.1	133.4	3.6
$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ A (BD +% 5 grafen)	158.3	147.9	2.0
$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ A (BD +% 10 grafen)	157.6	147.3	6.7
$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ R (BD +% 5 grafen)	155.6	121.0	8.8
$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ R (BD +% 10 grafen)	153.1	141.5	13.7
$\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$ A (BD)	146.1	133.4	6.3
$\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}/\text{C}$ A(BD +% 1 şeker)	159.8	153.0	4.8
$\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}/\text{C}$ A(BD +% 2 şeker)	148.8	138.0	9.8
$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (sol-jel)	132.4	125.0	5.1
$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (CTAB ile sol-jel)	156.7	148.6	4.2
$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (hidrotermal)	176.6	163.0	7.4

$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$, $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}/\text{C}$) maddelerinin birinci ve ikinci döngü deşarj kapasitesi ve 30 döngü sonunda % kapasite kaybı değerleri tablo 4.2’de verilmiştir. Tablo 4.2’de görüldüğü gibi hidrotermal yöntemle sentezlenmiş maddenin başlangıç deşarj kapasitesinin yüksek ve kapasite kaybının düşük; katı hal yöntemiyle rutilden sentezlenen maddenin başlangıç deşarj kapasitesinin düşük ve kapasite kaybının yüksek olduğu bulunmuştur. Hidrotermal yöntemle sentezlenen maddenin başlangıç deşarj kapasitesinin yüksek ve kapasite kaybının düşük olması tanecik boyutunun küçük ve iyonik iletkenliğinin yüksek; katı hal yöntemiyle rutilden sentezlenen maddenin başlangıç deşarj kapasitesinin düşük ve kapasite kaybının yüksek olması ise tanecik boyutunun büyük ve iyonik iletkenliğinin düşük olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.3. Katı hal yöntemi ile sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$, $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$ ve $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}/\text{C}$ maddelerinin deşarj kapasitesinin akım yoğunluğu ile değişimi

Katı hal yöntemi ile sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$, $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$ ve $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}/\text{C}$ maddelerinin deşarj kapasitesinin akım yoğunluğu ile değişimi şekil 4.3’de verilmiştir. Şekil 4.3’de görüldüğü gibi $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}/\text{C}$ maddesinin deşarj kapasitesinin yüksek olması bu maddenin tanecik boyutunun küçük ve iyonik ve elektronik iletkenliğinin daha büyük olması ile açıklanabilir, ayrıca anatazdan sentezlenen %5 grafen katkılı maddenin deşarj kapasitesinin yüksek; rutilden sentezlenen maddenin deşarj kapasitesinin düşük olduğu bulunmuştur. Anatazdan sentezlenen %5 grafen katkılı maddenin deşarj kapasitesinin yüksek olması tanecik boyutunun küçük ve iletkenliğinin yüksek; rutilden sentezlenen maddenin deşarj kapasitesinin düşük olması tanecik boyutunun büyük ve iletkenliğinin küçük olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.4. Değişik yöntemler ile sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ve $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ maddelerinin deşarj kapasitesinin akım yoğunluğu ile değişimi

Değişik yöntemler ile sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ve $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ maddelerinin deşarj kapasitesinin akım yoğunluğu ile değişimi şekil 4.4’de verilmiştir. Şekil 4.4’de görüldüğü gibi hidrotermal yöntemle sentezlenen maddenin deşarj kapasitesinin yüksek; sol-jel ile sentezlenen maddenin deşarj kapasitesinin düşük olduğu bulunmuştur. Hidrotermal yöntemle sentezlenen maddenin deşarj kapasitesinin yüksek olması tanecik boyutunun küçük ve iyonik iletkenliğinin yüksek; sol-jel ile sentezlenen maddenin deşarj kapasitesinin düşük olması tanecik boyutunun büyük ve iyonik iletkenliğinin düşük olmasından kaynaklanmaktadır.

KAYNAKLAR

1. Ulf, B., http://www.bren.ucsb.edu/events/documents/ulf_bossel.pdf, (Erişim tarihi: mayıs 2016)
2. Simon, P., & Gogotsi, Y. (2008). Materials for electrochemical capacitors. **Nature materials**, 7(11):845-854.
3. Tarascon, J. M., & Armand, M. (2001). Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. **Nature**, 414(6861):359-367.
4. http://en.wikipedia.org/wiki/Lithium_ion_battery, (Erişim tarihi: Nisan 2016).
5. Ozawa, K., (1994). Lithium-ion rechargeable batteries with LiCoO₂ and carbon electrodes: the LiCoO₂/C system, **Solid State Ionics**, 69:212-221.
6. Wakihara, M., (2001). Recent Developments in Lithium Battery, **Mat. Sci. Eng. A.**, R33:109-134.
7. Whittingham, M.S., Jacobson, A. J., Intercalation Chemistry, **Academic Press**, p. 540, New York, 1982.
8. Eriksson, T., (2001). LiMn₂O₄ as a Li-Ion Battery Cathode, Ph.D. Thesis, Uppsala University, Uppsala.
9. Dahn J. R., von Sacken U., Michal C.A., (1990). Structure and electrochemistry of Li_{1±y}NiO₂ and a new Li₂NiO₂ phase with the Ni(OH)₂ structure, **Solid State Ionics**, 44:87-97.
10. Thackeray, M. M., Gummow R. J., (1992). Lithium-Cobalt-Nickel-Oxide Cathode Materials Prepared at 400°C for Rechargeable Lithium Batteries, **Solid State Ionics**, 53-56:681-687.
11. Ohzuku, T., Makimura, Y., (2001). Layered Lithium Insertion Material of LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂ for Lithium-Ion Batteries, **Chem. Lett.**, 7:642-643.
12. Thackeray, M. M., et al, (1983). Lithium Insertion into Manganese Spinel, **Mater. Res. Bull.**, 18:461-472.
13. Jang, D. H., Shin, Y. J., Oh, S. M., (1996). Dissolution of Spinel Oxides and Capacity Losses in 4V Li/Li_xMn₂O₄ Cells, **J. Electrochem. Soc.**, 143:2204-2211.

14. Padhi, A. K., Nanjundaswamy, K. S., Goodenough, J. B., (1997). Phospho-Olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries, **J. Electrochem. Soc.**, **144:1188-1194**.
15. Yamada A., Chung, S. C., Hinokuma K., (2001). Optimized LiFePO_4 for Lithium Battery Cathodes, **J. Electrochem. Soc.**, **148:A224-229**.
16. Scrosati B, (2000). Recent Advances in Lithium Ion Battery Materials, **Electrochimica Acta**, **45:2461-2466**.
17. Wakihara, M. and Yamamoto O., Lithium Ion Batteries Fundamentals and Performance, Wiley-WCH, Tokyo, 67,p.158,1998.
18. Arakawa M. and Yamaki J., (1987). The Cathodic Decomposition of Propylene Carbonate in Lithium Batteries, **J. Electroanalytical Chem.**, **219:273-280**.
19. Tarascon, J. M. and Guyomard, D., (1994). New Electrolyte Compositions Stable Over the 0 to 5V Voltage Range and Compatible with the $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ /Carbon Li-Ion Cells, **Solid State Ionics**, **69:293-305**.
20. Dell, R. M. and Rand D. A. J., Understanding Batteries, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2001.
21. Nazri, G.A. and Pistoia, G., Lithium Batteries: Science and Technology, Springer Science and Business Media, Newyork, pp. 8-11. ,2009.
22. <https://areweanycloser.wordpress.com/2013/06/21/dendritic-lithium-and-battery-fires/> (Erişim Tarihi: Ocak 2016)
23. <http://smeng.ucsd.edu/sodium-and-lithium-ion-batteries/> (Erişim Tarihi: Ocak 2016)
24. Uysal M., Karşlıoğlu R., Guler M.O., Alp A. and Akbulut H., (2009). Rod and wire like morphologies of thin oxide developed with plasma oxidation after electro deposition., **Materials Letters**, **63:422-424**.
25. Walter A., Schalkwijk V., and Scrosati, B., 2002. Advances in Lithium-Ion Batteries, Kluwer Academic/ Plenum Publishers, New York, pp. 30-42.

26. Noh M., Kwon Y. Lee, H., Cho, J., Kim, Y. and Kim, M.G., (2005). Amorphous Carbon-Coated Tin Anode Material for Lithium Secondary Battery., **Chem. Mater.**, **17 (8)**:1926–1929.
27. Ward, I.M., Hubbard, H.V.St.A., Wellings, S.C., Thompson, G.P., Kaschmitter, J. and Wang, H.P., (2006). Separator-free rechargeable lithium ion cells produced by the extrusion lamination of polymer gel electrolytes., **Journal of Power Sources**, **162**:818–822.
28. Boudin, F., Andrieu, X., Jehoulet, C. and Olsen, I.I., (1999). Microporous PVdF gel for lithium-ion batteries., **Journal of Power Sources**, **81–82**:804–807.
29. Arora, P., Doyle, M., Gozdz, A.S. and Newman, R.E.W.J., (2000). Comparison between computer simulations and experimental data for high-rate discharges of plastic lithium-ion batteries., **Journal of Power Sources**, **88(2)**:219–231.
30. Fu, L.J., et al., (2006). Surface Modifications of Electrode Materials for Lithium Ion Batteries., **Solid State Sci.**, **8**:113-128.
31. Prosini, P. P., et al., (2001). $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as Anode in All-Solid-State Plastic Lithium Ion Batteries for Low-Power Applications., **Solid State Ionics**, **144**:185-192.
32. Morimoto, H., et al., (1999). Mechanochemical Synthesis and Anode Properties of SnO-Based Amorphous Materials., **J. Electrochem. Soc.**, **146**:3970-3973.
33. Zhang, J. J. and Xia, Y. Y., (2006). Co-Sn Alloys as Negative Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries., **J. Electrochem. Soc.**, **153**:A1466-1471.
34. Courtney I.A., The Physics and Chemistry of Metal Oxide Composites as Anode Materials for Lithium Ion Batteries, Dissertation., pp. 11-14, 1992.
35. Lee K.H., Synthesis of Si nanowires for anode material of Li batteries, PhD Thesis, Pohang University of Science and Technology., South Korea, 2007.
36. Beaulieu L.Y., et al., (2001). Colossal Reversible Volume Changes in Lithium Alloys, **Electrochem. Solid State Lett.**, **4-9**:A137-A140.
37. Fuentes A. N., Trevino L., Cruz A. M. and Torres-Martinez L. M., (1999). Electrochemical Lithium Insertion in Some Nickel, Zinc and Cadmium Vanadates, **Journal of Power Sources**, **81-82**:264-267.

38. Ohzuku T., Umeda A., Yamamoto N., (1995). Zero-Strain Insertion Material of $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ for Rechargeable Lithium Cells, **J. Electrochem. Soc.** **142**:1431.
39. Xiangcheng S, A Pavle V. (2015). Advances in spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode materials for lithium-ion batteries. **Radovanovicb and Bo Cuia**, **39(1)**: 751–756.
40. Deschanvres A., Raveau B., Sekkal, Z., (1971). 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 x 0**, 333, **Mater. Res. Bull.**, **6**:699-704.
41. M. R. Harrison, P. P. Edwards, and J. B. Goodenough, (1985). “The Superconductor Semiconductor Transition in the $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ Spinel System”, **Philosophical Magazine B**, **52(3)**:679-699.
42. Colbow, K.M, Dahn,J.R., Haering, R.R., (1989). 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**:397-402.
43. Kataoka K., Takahashia Y., Kijima N., Akimotoa J., Ohshima K., (2008). Single crystal growth and structure refinement of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, **69**:1454–1456.
44. Van Schalkwijk W.A., Scrosati B., Advances in Lithium-Ion Batteries, Kluwer Academic Publishers, New York, 2002
45. Aurbach D., et al., (1991). Recent studies on the correlation between surface chemistry, morphology, three-dimensional structures and performance of Li and Li-C intercalation anodes in several important electrolyte systems., **J. Power Sources**, **68**:91- 98.
46. Doron Aurbach.,et al., (2002). A short review of failure mechanisms of lithium metal and lithiated graphite anodes in liquid electrolyte solutions., **Solid State Ionics**, **148**:405-416.
47. Hao zhao, Sandy j. Wayne brian, c. Glibkowski, (2007). The impact of psychological Contract Breach On Work-Related Outcomes: a meta-analysis., **Personnel Psychology** **60**:647–680.
48. Singhai A and Skandan G., (2004). Nanostrucrured $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Powders and method of making the same., **US Patent** **6**:827,921.

49. Huang S., et al., (2006). $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Ag}$ composite as electrode materials for lithium-ion battery, **Solid State Ionics** **177**:851–855.
50. Guerfi A., et al., (2003). Nano-particle $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinel as electrode for electrochemical generators., **J. Power Sources** **119**–121:88.
51. Nakahara K., Nakajima R., Matsushima T., Majima H., (2003). Preparation of particulate $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ having excellent characteristics as an electrode active material for power storage cells., **J. Power Sources** **117**:131.
52. Kubiak P., Garcia A., Womes M., Et Al., (2003). Phase transition in the spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ induced by lithium insertion Influence of the substitutions Ti/V, Ti/Mn, Ti/Fe., **J. Power Sources** **119**–121:626.
53. Chen C.H., Vaughey J.T., Jansen A.N., ET AL., (2001). Studies of Mg-Substituted $\text{Li}_{4-x}\text{Mg}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Spinel Electrodes ($0 \leq x \leq 1$) for Lithium Batteries., **J. Electrochem. Soc.** **148** (1):A102.
54. Robertsn A.D., Trevino L., Tukamoto H., Irvine J.T.S., (1999). New inorganic spinel oxides for use as negative electrode materials in future lithium-ion batteries., **J. Power Sources** **81**–82:352.
55. Kazuhiko Mukai, Kingo Ariyoshi, Tsutomu Ohzuku, (2005). Comparative study of $\text{Li}[\text{CrTi}]\text{O}_4$, $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ and $\text{Li}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}[\text{Li}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{Ti}]\text{O}_4$ in non-aqueous lithium cells., **J. Power Sources** **146**:213.
56. Shahua Huang., et al., (2007). Effects of dopant on the electrochemical performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as electrode material for lithium ion batteries., **J. Power Sources** **165**:408.
57. Shahua Huang., et al., (2005). Preparation and cycling performance of Al^{3+} and F^- co-substituted compounds $\text{Li}_4\text{Al}_x\text{Ti}_{5-x}\text{F}_y\text{O}_{12-y}$., **Electrochim. Acta** **50**:4057.
58. Jierong Ying., et al., (2007). High-density spherical $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ anode material with good rate capability for lithium ion batteries., **J. Power Sources** **166**:255.
59. Li Y., Zhao H. , Tian Z., Qiu W., (2008). Heat treatment effect on electrochemical properties of spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$., **Rare Metals**, **27**:165-169.

60. Hao Y., Lai T. Q., Xu Z., (2005). Synthesis by TEA sol-gel method and electrochemical properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material for lithium-ion battery, **PR China Solid State Ionics**, **176**:1201–1206.
61. C. Lai., et al., (2010). Improvement of the high rate capability of hierarchical structured $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ induced by the pseudo capacitive effect, **Journal of Power Sources**, **195**:3676–3679.
62. Li J., Li Jin Y., (2007). Microwave solid-state synthesis of spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanocrystallites as anode material for lithium-ion batteries., **Solid State Ionics**, **178**:1590–159.
63. Nagarajan G.S., Van Zee J.W. and Sptnitz R.W., (1998). A mathematical model for intercalation electrode behavior: I. Effect of particle-size distribution on discharge capacity., **Journal Electrochemical Society**, **145**:771-779.
64. Yi T.F., Yang S. and Xie Y., (2015). Recent advances of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as a promising next generation anode material for high power lithium-ion batteries., **J. Mater. Chem.** **3**:5750.
65. Chang-Hoon Hong., et al., (2012). Effects of the starting materials and mechanochemical activation on the properties of solid-state reacted $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for lithium ion batteries., **Ceramics international**, **38**:301-310.
66. Wei Liu., et al., (2016). Isothermal kinetic analysis of the effects of high-energy ball milling on solid-state reaction of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$., **Powder Technology** **287**:373 – 379.
67. Dan Wang., et al., (2014). The influence of the TiO_2 particle size on the properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material for lithium-ion battery., **Ceramics international** **40**:3799-3804.
68. Seung-Woo Han., et al., (2013). Solid-state synthesis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for high power lithium ion battery applications., **Journal of Alloys and Compounds**, **570**:144–149.
69. Chih-Yuan Lin, Jenq-Gong Duh., (2011). Porous $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material synthesized by one-step solid state method for electrochemical properties enhancement., **Journal of Alloys and Compounds** **509**:3682–3685.

70. Yun-Ho Jin.,et al., (2012). Facile synthesis of nano- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for high-rate Li-ion battery anodes.,**Nanoscale Research Letters**, 7:10.
71. R. Asahi.,et al., (2000). Electronic and optical properties of anatase TiO_2 ., *Physical Review B*, 61:7459-7465.
72. X. Guo.,et al., (2013). Solid-state synthesis and electrochemical performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /graphene composite for lithium-ion batteries, **Electrochimica Acta**, **109**:33-38.
73. Ying Shi, Lei Wen, Feng Li, Hui-Ming Cheng. (2011). Nanosized $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /graphene hybrid materials with low polarization for high rate lithium ion batteries, **Journal of Power Sources** **196**:8610–8617.
74. Baohua Li, Feng Ning, Yan-Bing He, Hongda Du1, (2011). Synthesis and Characterization of Long Life $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /C Composite Using Amorphous TiO_2 Nanoparticles., **Int. J. Electrochem. Sci.**, **6**:3210-3223.
75. Ying Wang.,et al.,Solid-state synthesis of graphite carbon-coated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode for lithium ion batteries, **Ionics DOI 10.1007/s11581-014-1103-6**.
76. Yonglong Zhang., et al., (2015). Preparation and electrochemical properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /C anode material by facile solid-state reaction, **Solid State Ionics** **276**:18–25.
77. Yurong Ren, Peng Lu, Xiaobing Huang, Shibiao Zhou, Yuandao Chen, Beiping Liu, Fuqiang Chu, Jianning Ding, In-situ synthesis of nano- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /C composite as an anode material for Li-ion batteries, **Solid State Ionics** **274 (2015) 83–87**.
78. Li Wang, Zonglin Zhang, Guangchuan Liang, Xiuqin Ou, Yingqiu Xu, (2012). Synthesis and electrochemical performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /C composite by a starch sol assisted method.,**Powder Technology**, **215–216**:79–84.
79. Qianyu Zhang., et al., (2013). Preparation and electrochemical properties of Ca-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as anode materials in lithium-ion battery .,**Electrochimica Acta**, **98**:146–152.
80. Hailei Zhao.,et al., (2008). Structural and electrochemical characteristics of $\text{Li}_{4-x}\text{Al}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as anode material for lithium-ion batteries., **Electrochimica Acta**, **53**:7079–7083.

81. Zhong xiao Liu.,et al., (2015). The synergic effects of Na and K co - doping on the crystal structure and electrochemical properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as anode material for lithium ion battery., **Solid State Sciences** **44**:39-44.
82. Yudai Huang., et al., (2012). Synthesis and electrochemical properties of spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}\text{Cl}_x$ anode materials for lithium-ion batteries., **J. Solid State Electrochem**, **16**:2011–2016.
83. Dan Wang., et al., (2013). Synthesis and electrochemical properties of La-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as anode material for Li-ion battery., **Ceramics International** **39**:5145–5149.
84. Qianyu Zhan.,et al., Structural and electrochemical properties of Gd-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as anode material with improved rate capability for lithium-ion batteries., **Journal of Power Sources** **280**:355-362.
85. Jung Soo Park., et al., (2014). Improving the Electro chemical Properties of Al, Zr Co-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as a Lithium-ion Battery., **Anode Material Journal of the Korean Physical Society**, **64 (10)**:1545–1549.
86. Min Guo.,et al., (2015). Tantalum-doped lithium titanate with enhanced performance for lithium-ion batteries, **Journal of Power Sources**, **283**:372-380.
87. Atef Y. Shenouda and K.R. Murali, (2008). Electrochemical properties of doped lithium titanate compounds and their performance in lithium rechargeable batteries., **J. Power Sources**, **176**:332.
88. Li W., Fries D.P., Malik A., (2004). Sol–gel stationary phases for capillary electro chromatography., **Journal of Chromatography A**, **1044**:23–52.
89. Metroke T.L., Parkhill R.L., Knobbe E.T., (2001). Passivation of metal alloys using sol–gel-derived materials a review., **Progress in Organic Coatings**, **41**:233–238.
90. Chunming Zhang., et al., (2013). $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ prepared by a modified citric acid solegel method for lithium-ion battery., **Journal of Power Sources** **236**:118-125.
91. Bingbing Tian., et al., (2010). Niobium doped lithium titanate as a high rate anode material for Li-ion batteries, **Electrochimica Acta** **55**:5453–5458.

92. Yi-Chen Kuo, Jeng-Yu Lin., (2014). One-pot sol-gel synthesis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ anode materials for high-performance Li-ion batteries., **Electrochimica Acta** **142**:43–50.
93. Jin Wanga., et al., (2011). Characterization and electrochemical properties of carbon-coated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ prepared by a citric acid sol-gel method., **Journal of Alloys and Compounds**, **509**:712–718.
94. Ramdas B., (2011). CTAB-assisted sol-gel synthesis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and its performance as anode material for Li-ion batteries., **Materials Research Bulletin** **46**:1139-1142.
95. Wei Fanga., (2013). A facile strategy to prepare nano-crystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ anode material via polyvinyl alcohol as carbon source for high-rate rechargeable Li-ion batteries., **Electrochimica Acta** **93**:173–178.
96. Zhenwei Zhanga., et al., (2013). Hydrothermal synthesis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ microsphere with high capacity as anode material for lithium ion batteries., **Ceramics International** **39**:2695–2698.
97. Wei Fang., et al., (2013). Hydrothermal-assisted sol-gel synthesis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ nano-composite for high-energy lithium-ion batteries ., **Solid State Ionics** **244**:52–56.
98. Yi Shi., et al., (2014). Rapid synthesis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{graphene}$ composite with superior rate capability by a microwave-assisted hydrothermal method., **Nano Energy** **8**:297–304.
99. Milica Vujkovic., et al., (2013). Hydrothermal synthesis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ nanostructured composites: Morphology and electrochemical performance., **Materials Research Bulletin** **48**:218–223.
100. Y.F. Tang, L. Yang Z. Qiu, J.S. Huang, (2008). Preparation and electrochemical lithium storage of flower-like spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ consisting of nanosheets., **Electrochemistry Communications** **10**:1513–1516.
101. Hongjun Luo., et al., (2013). Carbon coated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanorods as superior anode material for high rate lithium ion batteries., **Journal of Alloys and Compounds** **572**:37–42.

102. Yufeng Tang, et al., (2009). $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ hollow microspheres assembled by nanosheets as an anode material for high-rate lithium ion batteries., **Electrochimica Acta** **54**:6244–6249.
103. Jizhang Chen, et al., (2010). Synthesis of sawtooth-like $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanosheets as anode materials for Li-ion batteries., **Electrochim. Acta**, **55**:6596–6600.
104. B Williams. Hummers JR, Richarde Offeman., (1958). Preparation of Graphitic Oxide., Contribution From The Baroid Division, **Nationallead Company.**, **March 20**.
105. Ying Shi, et al., (2011). Nanosized $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /graphene hybrid materials with low polarization for high rate lithium ion batteries., **Journal of Power Sources** **196**:8610–8617.
106. Ting-Feng Yi, Shuang-Yuan Yang and Ying Xie, (2015). Recent advances of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as a promising next generation anode material for high power lithium-ion batteries., **J. Mater. Chem. A**, **3**:5750-5777.
107. Physical Adsorption Characterization of Nanoporous Materials, Characterization of nanoporous materials 1059 Chemie Ingenieur Technik Chemie Ingenieur Technik 2010, 82, No. 7 © 2010 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **Weinheim** www.cit-journal.de
108. Armarego, W. L. F. and Perin, D. D., Purification of Laboratory Chemicals, Fourth Ed., Butterworth Heinemann, Oxford, 2002.
109. Kunimitsu Kataoka, et al., (2008). Single crystal growth and structure refinement of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$., **Journal of Physics and Chemistry of Solids** **69**:1454–1456.
110. Sing K.S.W., (1985). Reporting Physisorption Data For Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity., **Pure & App. Chem.**, **57(4)**:603—619.

111. Masashi Okub., (2007). Nanosize effect on high-rate Li-ion intercalation in LiCoO_2 electrode., **J. Am. Chem. Soc.** **129**:7451.
112. Yi Shi., et al., (2014). Rapid synthesis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /graphene composite with superior rate capability by a microwave-assisted hydrothermal method., **Nano Energy** **8**:297–304.



ÖZGEÇMİŞ

Adı, Soyadı: Fatma KILIÇ DOKAN

Uyruğu: TC

Medeni Durumu: Evli

Tel: 0352 437 5819/13200

Email: fatmakilic@erciyes.edu.tr fatmainorg@hotmail.com

Yazışma adresi: Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi,

38039 TALAS/KAYSERİ

EĞİTİM

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Mezuniyet Tarihi
Lisans	Kimya	Erciyes Üniversitesi	2005
Y. Lisans	Kimya	Erciyes Üniversitesi	2008
Doktora	Kimya	Erciyes Üniversitesi	2016

İŞ DENEYİMLERİ

YIL	KURUM	GÖREV
2007-2008	Sütçü İmam Üniversitesi	Araştırma görevlisi
2009-halen	Erciyes Üniversitesi	Uzman

YABANCI DİL

İngilizce

Ödüller:

1. İnönü Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü tarafından düzenlenen 21.Ulusal Kimya Kongresinde, Halil Şahan, Hüseyin Göktepe, **Fatma Kılıç**, Şaban Patat tarafından sunulan “Doldurulabilir Lityum Pillerde Katot Aktif Madde Olarak Kullanılan LiMn_2O_4 Spineline Baryum Katkılamasının Elektrokimyasal Performansa Olan Etkisi”, isimli poster 3.lük ödülü almıştır.
2. Ar-Ge Proje Pazarı, Türkiye İhracatçılar Meclisi, 2012.

Sertifika, Kurs ve Eğitimler

- 1.GC-MS cihazı kullanımı ve uygulamaları, 2015
- 2.HPLC cihazı kullanımı ve uygulamaları, SEM laboratuvar cihazları, 2012
- 3.HPLC cihazı kullanımı ve uygulamaları, İstanbul Üniversitesi Eczacılık Fakültesi, 2012
- 4.COST Action MP1004 "Hybrid Energy Storage Devices and Systems for Mobile and Stationary Applications", 1-3 Ekim 2012 Kayseri.
- 5.Training School , COST Action MP1004, 2012 liege,Belgium.
- 6.FT_IR cihazı, Tetra Teknolojik Sistemler A.Ş, 2010
- 7.ICP-MS cihazı kullanımı sertifikası, SEM laboratuvar cihazları, 2007
- 8.Elementel Analiz ihazı, Dolunay laboratuvar cihazları, 2007
- 9.Termal Cihazlar kullanımı sertifikası, Tetra Teknolojik Sistemler A.Ş, 2007

YAYINLAR

1. Şahan H., Ates M.N., **Dokan F.K.**, Ülgen A., Patat Ş., Synergetic Action Of Doping And Coating On Electrochemical Performance Of Lithium Manganese Spinel As An Electrode Material For Lithium-Ion Batteries., BULLETIN OF MATERIALS SCIENCE, vol.38, pp.141-149, 2015.
2. Şahan H., **Kiliç Dokan F.**, Ülgen A., Patat Ş., Improvement Of Cycling Stability Of LiMn_2O_4 Cathode By Fe_2O_3 Surface Modification For Li-Ion Battery, IONICS, vol.20, pp.323-333, 2014.
3. **Kiliç Dokan F.**, Şahan H., Ozdemir N., Ozdemir B., Patat Ş., Effects Of TiO_2 Source On The Electrochemical Performance Of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$., ACTA PHYSICA POLONICA A, vol.125, pp.650-651, 2014.

4. **Kiliç Dokan F**, Şahan H., Patat Ş., Şahan H., Synthesis And Characterization Of Spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Anode Material By Ctab Assisted Sol-Gel Method., ACTA PHYSICA POLONICA A, vol.125, pp.648-649, 2014
5. Şahan H., **Kiliç Dokan F.**, Veziroglu S., Tas N.A., Aydın A., Patat Ş., The Effect Of Multiple Cation (Al, Si, Ti, Co) Doping On Electrochemical Performance Of LiMn_2O_4 Cathode Active Material, ACTA PHYSICA POLONICA A, vol.123, pp.365-367, 2013
6. Göktepe H., Şahan H., **Kilic F.**, Patat Ş., Improved of cathode performance of LiFePO_4/C composite using different carboxylic acids as carbon sources for lithium-ion batteries., IONICS, vol.16, pp.203-208, 2010.

Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında basılan bildiriler :

1. **Fatma Kılıç Dokan**, Halil Şahan and Şaban Patat ,The effects of Ca and Nb co doping on the electrochemical properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as anode material for lithium ion battery,MESC-iS 2015, Ankara-TURKEY.
2. Aydın A., Patat Ş., Ülgen A., Şahan H., **Dokan F.K.**, Veziroğlu S., "Synthesis, Characterization And Improvement Of- $\text{Co}(\text{O})_2$ For Supercapacitor Applications", Optimization of Electrical and Electronic Equipment (OPTIM), 2014 International Conference on, Bran, ROMANYA, 22-24 Mayıs 2014, pp.1087-1091
3. Halil Şahan, Hüseyin Göktepe, **Fatma Kılıç Dokan**, Abdulhamit Aydın, Salih Veziroğlu and Şaban Patat, Improvement of Cycling Stability of LiMn_2O_4 Cathode by Al_2O_3 Surface Coating for Li-ion Batteries, Applied Physics and Material Sciences-2012 Antalya-TURKEY
4. **Fatma Kılıç Dokan**, Halil Şahan, Salih Veziroğlu, Abdülhamit Aydın and Şaban Patat, The Effect of Multiple Cation (Al, Si, Ti, Co) Doped on Electrochemical Performance of LiMn_2O_4 Cathode Active Material, Applied Physics and Material Sciences-2012 Antalya-TURKEY .

5. Hüseyin Göktepe, Halil Şahan, Fatma Kılıç Dokan, Salih Veziroğlu, Abdülhamit Aydın and Şaban Patat, Influence of Succinic Acid and Polyethylene Glycol (PEG) Additives on Electrochemical Performance of Lithium-ion Batteries, Applied Physics and Material Sciences-2012 Antalya-TURKEY .
6. Halil Şahan, HüseyinGöktepe, **Fatma Kılıç Dokan**, Salih Veziroğlu, Abdülhamit Aydın, Şaban Patat, Cycling behaviour of Barium doped LiMn_2O_4 cathode materials for Li-ion secondary batteries, Energy Challenges foradvanced materials and Processes (EnCAMP), 25-29 May 2011-Cappadocia-TURKEY.
7. HüseyinGöktepe, Halil Şahan, Salih Veziroğlu, **Fatma Kılıç Dokan**, Şaban Patat, Carboxylic acid-assisted cathode performance of LiFePO_4/C composit using three carboxylic acids as carbon sources for lithium-ion batteries, Energy Challenges for advanced materials and Processes (EnCAMP), 25-29 May 2011-Cappadocia-TURKEY.
8. Halil Şahan, Hüseyin Göktepe, **Fatma Kılıç**, M.Nurullah Ateş Ve Şaban Patat, Effect of the CaCO_3 coating on electrochemical properties of spinel LiMn_2O_4 as a cathode material for lithium battery applications, 8.Uluslararası Elektrokimya Kongresi, 8-11 Ekim 2009, Ankara Üniversitesi, SİDE- ANTALYA.
9. Hüseyin Göktepe, Halil Şahan, **Fatma Kılıç**, M.Nurullah Ateş ve Şaban Patat, Improved of cathode performance of LiFePO_4/C composit using tartaric acid and ascorbic acid as carbon sources for lithium-ion batteries, 8.Uluslararası Elektrokimya Kongresi, 8-11 Ekim 2009, Ankara Üniversitesi, SİDE- ANTALYA.
10. M.Nurullah Ateş, Halil Şahan, Hüseyin Göktepe, **Fatma Kılıç**, ve Şaban Patat, Effect of multiple cation substituting on electrochemical performance of spinel LiMn_2O_4 cathode material, 8.Uluslararası Elektrokimya Kongresi, 8-11 Ekim 2009, Ankara Üniversitesi, SİDE- ANTALYA.
11. Nilay Akkuş, Halil Şahan, M.Nurullah Ateş, **Fatma Kılıç** ve Şaban Patat, Enhancement of electrochemical performance of spinel LiMn_2O_4 cathode material for lithium ion batteries, 8.Uluslararası Elektrokimya Kongresi, 8-11 Ekim 2009, Ankara Üniversitesi, SİDE- ANTALYA.

Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında basılan bildiriler:

1. **Fatma Kılıç Dokan**, Halil Şahan, Burcu Özdemir, Nazlı Özdemir ve Şaban Patat, $\text{Li}_{4.25-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{5-y}\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($x,y=0.05$) Bileşiğinin Sentezlenmesi, Karakterizasyonu Ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, IV. ULUSAL ANORGANİK KİMYA KONGRESİ, Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Tokat.
2. Halil Şahan, Nilay Akkuş, **Fatma Kılıç Dokan**, Salih Veziroğlu, Abdulhamit Aydın ve Şaban Patat, Lityum İyon Bataryalatda Katot Aktif Madde Olarak Kullanılan LiMn_2O_4 'in ikili metal katkılama ile Kapasite kaybının Azaltılması, 3.Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, 19-21 Mayıs 2011, Çanakkale 18 Mart Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, ÇANAKKALE.
3. Halil Şahan, Nilay Akkuş, **Fatma Kılıç Dokan**, Salih Veziroğlu, Abdulhamit Aydın ve Şaban Patat, Lityum İyon Bataryalatda Katot Aktif Madde Olarak Kullanılan LiMn_2O_4 'in üçlü metal katkılama ile Kapasite kaybının Azaltılması, 3.Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, 19-21 Mayıs 2011, Çanakkale 18 Mart Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, ÇANAKKALE.
- 4- Hüseyin Göktepe, Halil Şahan, **Fatma Kılıç Dokan** ve Şaban Patat, Effect of Bismuth Doping on Electrochemical Performance of LiFePO_4/C Cathode Material For Lithium Ion Batteries, 3.Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, 19-21 Mayıs 2011, Çanakkale 18 Mart Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, ÇANAKKALE.
- 5- Halil Şahan, Hüseyin Göktepe, **Fatma Kılıç**, Nilay Akkuş ve Şaban Patat, Fe_2O_3 Kaplama İle Katot Aktif LiMn_2O_4 Spinelinin Döngü Performansının İyileştirilmesi, 9.Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 22-25 Haziran 2010, Gazi Üniversitesi, Mühendislik mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, ANKARA.
- 6- Nilay Akkuş, Halil Şahan, Hüseyin Göktepe, **Fatma Kılıç** ve Şaban Patat, Şarj Edilebilir Lityum İyon Bataryalarda Katot Aktif Madde Olarak Kullanılan LiMn_2O_4 Bileşiğine Değişik Metal Katkılamanın Elektrokimyasal Performansa Etkisi, 9.Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 22-25 Haziran 2010, Gazi Üniversitesi, Mühendislik mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, ANKARA.

- 7- Halil Şahan, Hüseyin Göktepe, **Fatma Kılıç**, Nurullah Ateş ve Şaban Patat, Katot Aktif Madde Olarak Kullanılan LiMn_2O_4 Spinelinin Cr_2O_3 Kaplama İle Şarj-Deşarj Performansının Artırılması, II. Ulusal Anorganik kimya Kongresi 16-19 Mayıs 2009 Fırat Üniversitesi, ELAZIĞ.
- 8- Halil Şahan, Hüseyin Göktepe, **Fatma Kılıç**, Nurullah Ateş Şaban Patat, Lityum borosilikat kaplı LiMn_2O_4 katot aktif maddesinin elektrokimyasal döngü performansının incelenmesi, II. Ulusal Anorganik kimya Kongresi 16-19 Mayıs 2009 Fırat Üniversitesi, ELAZIĞ.
- 9- **Fatma Kılıç**, Halil Şahan, Hüseyin Göktepe, Nurullah Ateş ve Şaban Patat, Şarj Edilebilir Lityum İyon Pillerde Anot Aktif Madde Olarak Kullanılan $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($x = 0,00; 0,05; 0,15$ ve $0,25$) Bileşiğinin Elektrokimyasal Performansının İncelenmesi, II. Ulusal Anorganik kimya Kongresi 16-19 Mayıs 2009 Fırat Üniversitesi, ELAZIĞ.
- 10- Hüseyin Göktepe, Halil Şahan, **Fatma Kılıç**, Nurullah Ateş Şaban Patat, “Improved of cathode performance of LiFePO_4/C composit using tartaric acid as carbon sources for lithium-ion batteries” II. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi 16-19 Mayıs 2009 Fırat Üniversitesi, ELAZIĞ.
- 11- Halil Şahan, Hüseyin Göktepe, **Fatma Kılıç** Ve Şaban Patat, ZnO Kaplı LiMn_2O_4 Katot Aktif Maddesinin Sentezi ve Elektrokimyasal Performansının İncelenmesi, 23. Ulusal Kimya Kongresi 16-20 Mayıs 2009 Cumhuriyet Üniversitesi, SİVAS.
- 12- Hüseyin Göktepe, Halil Şahan, **Fatma Kılıç** Ve Şaban Patat, Erbiyum Katkılamanın LiFePO_4/C Katot Aktif Maddesinin Elektrokimyasal Pil Performansına Olan Etkisi, 23. Ulusal Kimya Kongresi 16-20 Mayıs 2009 Cumhuriyet Üniversitesi, SİVAS.
- 13- Halil Şahan, Hüseyin Göktepe, **Fatma Kılıç**, Şaban Patat, “Doldurulabilir Lityum Pillerde Katot Aktif Madde Olarak Kullanılan LiMn_2O_4 Spineline Ba Katkılamanın Elektrokimyasal Performansa Olan Etkisi,” XXI. Ulusal Kimya Kongresi, 23-27 Ağustos 2007, İnönü Üniversitesi, MALATYA.
- 14- Hüseyin Göktepe, Halil Şahan, **Fatma Kılıç**, Şaban Patat, Olivin Tipi LiFePO_4 Bileşiğine Farklı Oranlarda Karbon Kaplamanın Pil Performansına Etkisi, XXI. Ulusal Kimya Kongresi, 23-27 Ağustos 2007, İnönü Üniversitesi, MALATYA.