

T.C
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

138922

DEMİR KATKILANMIŞ LİTYUM İÇERME
BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ KARAKTERİZASYONU VE
DOLDURULABİLİR LİTYUM PİLLER

Tezi Hazırlayan
Hüseyin GÖKTEPE

Tezi Yöneten
Prof. Dr. Şaban PATAT

Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

Temmuz 2003
KAYSERİ

138922

ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
HÜSEYİN GÖKTEPE
138922

Bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

08 /07/2003

JÜRİ:

Üye : Prof. Dr. Şaban PATAT

Üye : Prof. Dr. Tevfik Rıza KÖK

Üye : Doç. Dr. Şerife TOKALIOĞLU

ONAY :

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 1.7.-07-2003 tarih ve 9....1...
sayılı kararı ile onaylanmıştır.

1.5. EKİM 2003

Prof. Dr. İlhan ÖZTÜRK

Enstitü Müdürü

Mühür ve İmza

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım sırasında her türlü maddi manevi desteğini esirgemeyen, beni olumlu yönde yönlendiren tez danışmanım sayın Prof Dr Şaban PATAT'a en içten teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarım süresince yol gösterici ve destekleyici olan değerli hocam Prof Dr Tevfik Rıza KÖK'e ve elektrokimyasal ölçüm cihazının iyileştirilmesinde yardımlarını esirgemeyen hocam Prof. Dr Ahmet Ülgen'e teşekkür ederim. Tez çalışmalarım boyunca birlikte çalıştığım mesai arkadaşım Arş Gör Halil ŞAHAN'a teşekkür ederim. Çalışmalarında benden yardımlarını esirgemeyen mesai arkadaşlarım Uzman H. İ. MOLLAOĞULLARI, Arş Gör Z. AYDIN, Arş Gör H. ÇOLAK ve Yrd. Doç. Dr U. ŞAHİN'e teşekkür ederim. Ayrıca bana emeği geçen tüm bölüm hocalarıma teşekkür ederim.

Beni her konuda destekleyen eşime ve aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

DEMİR KATKILANMIŞ LİTYUM İÇERME BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ KARAKTERİZASYONU VE DOLDURULABİLİR LİTYUM PİLLER

ÖZET

Spinel yapıya sahip LiMn_2O_4 bileşiği, ucuz olması, çevre zarar vermemesi veya çok az zarar vermesi ve kolay sentezlenebilmesi nedeniyle doldurulabilir lityum pillerde katot aktif maddesi olarak kullanılma potansiyeline sahiptir. Buna rağmen LiMn_2O_4 'in katot aktif maddesi olarak kullanıldığı pillerin kapasitesi dolma-boşalma çevrim sayısı arttıkça azalmaktadır. Bu çalışmada kapasite kaybını önlemek için LiMn_2O_4 bileşiğindeki Mn iyonlarının bir kısmı bazı metal iyonları ile değiştirildi. Bu amaçla LiMn_2O_4 ve $\text{LiFe}_{0,05}\text{M}_y\text{Mn}_{1,95-y}\text{O}_4$ (M: Al, Mg, Ni, Zn ve Cu; $y= 0.0, 0.05, 0.10$) bileşikler düşük sıcaklıkta sol-jel metodu ile sentezlendi. Sentezlenen bileşikler AAS, alev fotometresi ve X-ışınları toz difraksiyonu yöntemleriyle karakterize edildi. Karakterize çalışmaları, sentezlenen bileşiklerin saf ve hepsinin anaç bileşik olan LiMn_2O_4 ile aynı yapıya sahip olduğunu gösterdi.

Elektrokimyasal çalışmalar oda sıcaklığında argon çemberinde kurulan silindir şeklinde ve teflon gövdeli iki elektrotlu hücreler kullanılarak yapıldı. Katot, ağırlıkça %85 aktif madde (LiMn_2O_4 and $\text{LiFe}_{0,05}\text{M}_y\text{Mn}_{1,95-y}\text{O}_4$), elektronik iletkenlik sağlamak için % 10 grafit ve bağlayıcı olarak % 5 polytetrafluoroethylene (PTFE) den oluşmaktadır. Katot karışımı, alüminyum folye sarılı 13 mm yarıçapında paslanmaz çelik ızgara üzerine yayılarak 6 ton basınç altında tablet haline getirildi. Anot olarak lityum çubuktan kesilen 13 mm çapındaki bir lityum parçası, elektrolit olarak propilen karbonatta hazırlanmış 1 M LiClO_4 çözeltisi ve ayırıcı olarak da cam filtre kullanıldı. Hazırlanan hücrelere 3.3-4.5V gerilim aralığında ve $0,3 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluğunda 15 dolma-boşalma çevrimi otomatik olarak uygulandı. Elde edilen sonuçlara göre LiMn_2O_4 bileşiğindeki Mn^{+3} iyonu yerine bazı metal iyonlarının girmesi durumunda hücrelerin başlangıç kapasitesinin azaldığı buna karşın çevrim performansının iyileştiği bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Doldurulabilir Lityum Piller, LiMn_2O_4

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF IRON DOPED LITHIUM INSERTION COMPOUNDS AND RECHARGEABLE LITHIUM BATTERIES

SUMMARY

The spinel LiMn_2O_4 , because of its easy preparation, and its economical and environmental advantages, is considered to be a promising material for the positive electrode (cathode) of secondary lithium batteries. The capacity of spinel LiMn_2O_4 , however, fades rapidly on charge-discharge cycling. In the present work, a small amount of Mn ions was substituted by various dopant ions in order to improve the cycling performance of LiMn_2O_4 . For this purpose, pure spinel LiMn_2O_4 compound and double metal ion doped insertion compounds $\text{LiFe}_{0,05}\text{M}_y\text{Mn}_{1,95-y}\text{O}_4$ (M: Fe, Al, Mg, Ni, Zn, Cu, $y = 0.0, 0.05, 0.10$) have been prepared by the sol-gel method at a low temperature.

Atomic absorption spectroscopy (AAS), flame photometer (FP) and X-ray powder diffraction methods were used to characterize the compounds synthesized in this work. Characterization studies showed that the compounds were pure and their structure was same as that of parent compound, LiMn_2O_4 .

The electrochemical studies were performed using a cylindrical two-electrode teflon cell assembled under Argon gas at room temperature. The cathode material was consisted of 85 wt. % active material (LiMn_2O_4 and $\text{LiFe}_{0,05}\text{M}_y\text{Mn}_{1,95-y}\text{O}_4$), 10 wt. % graphite used as conductive material and 5 wt. % polytetrafluoroethylene (PTFE) as a binder. The cathode mixture was pressed onto a 13 mm diameter stainless steel mesh current collector coated with aluminum foil under a pressure of 6 tons. A 13 mm diameter lithium piece, 1 M LiClO_4 solution in a propylene carbonate and a glass filter were used for anode, electrolyte and separator, respectively. The cells were automatically charged and discharged between 3.3 V and 4.5 V at $0,3 \text{ mA/cm}^2$ for 15 cycles. The electrochemical results indicate that the chemical substitution of some metal ions for Mn^{+3} in LiMn_2O_4 leads to decrease of the initial capacity but improves the cycling performance.

Keywords: : Rechargeable Lithium Batteries, LiMn_2O_4

İÇİNDEKİLER

	SAYFA
TEŞEKKÜR	I
ÖZET	II
SUMMARY	III
İÇİNDEKİLER	IV
ŞEKİLLER LİSTESİ	VII
TABLolar LİSTESİ	VIII

BÖLÜM 1

GİRİŞ VE ÇALIŞMANIN AMACI

1.1. Giriş	1
------------------	---

BÖLÜM 2

İÇERME BİLEŞİKLERİ

2.1. Giriş.....	4
2.2. . İçerme Bileşiklerinin Hazırlanması	6
2.2.1. Kimyasal Yöntem.....	6
2.2.1.1. n-bütillityum ile Lityum İçerme Bileşiklerinin Hazırlanması:.....	7
2.2.1.2. Li ile Lityum İçerme Bileşiğinin Hazırlanması	7
2.2.1.3. İyon Değişimi Yöntemi.....	7
2.2.1.4. Hidrojen- Spillover Tekniği ile İçerme Bileşiklerinin Hazırlanması.....	8
2.2.1.5. İndirgeme Yöntemi.....	8
2.2.2. Elektro Kimyasal Yöntem.....	8
2.3. İçerme Bileşiklerinin Karakterizasyonu.....	8
2.3.1. X Işınları Toz Difraksiyonu	8
2.3.2. IR Spektroskopisi.....	9
2.3.3. Atomik Absorpsiyon.....	9
2.3.4. Magnetik Geçirgenlik Ölçümü	9
2.3.5. Elektron Difraksiyonu.....	9
2.3.6. İndirgeme Gücü Analizi	9
2.3.7. Termal Analiz	10

BÖLÜM 3

PİLLER VE ÇEŞİTLERİ

3.1. Elektrokimyasal Piller.....	11
3.1.1. Elektrokimyasal Pillerin Sınıflandırılması.....	12
3.2. Teknik Piller.....	14
3.2.1. Birincil Piller.....	16
3.2.1.1. Kuru Pil.....	16
3.2.1.2. Alkali Piller.....	17
3.2.1.3. Ruben Pili.....	17
3.2.1.4. Ruben-Mallory Pili.....	18
3.2.1.5. Gümüş Oksit Piller.....	18
3.2.2. İkincil Piller.....	18
3.2.2.1. Kurşun Asit Akümülatörü.....	18
3.2.2.2. Nikel-Kadmiyum Akümülatörü.....	19
3.2.2.3. Nikel-Demir Akümülatörü.....	20
3.2.2.4. Gümüş-Çinko Akümülatörü.....	20
3.2.2.5. Nikel-Metal Piller (Ni-MH)	21
3.2.3. Yakıt Pilleri	21
3.3. Temel Pil Kavramları.....	22

BÖLÜM 4

DOLDURULABİLİR LİTYUM PİLLER

4.1. Lityum İyon Pillerin Genel Özellikleri.....	26
4.2. Doldurulabilir Lityum Pillerin Kısımları ve Özellikleri.....	28
4.2.1. Anot Aktif Maddeleri	28
4.2.2. Elektrolitler.....	30
4.2.2.1. Organik Sıvı Elektrolitler.....	30
4.2.3. Katot Aktif Maddeleri.....	33
4.2.3.1. α -NaFeO ₂ Yapısındaki Katot Aktif Maddeler.....	34
4.2.3.2. Zigzag Tabaka Yapılı $\text{Li}_x(\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{O}_2$	36
4.2.3.3. LiMn ₂ O ₄ Spinel Sistemi.....	36

4.2.3.4. Diğer Oksitler.....	42
------------------------------	----

BÖLÜM 5

DENEL BÖLÜM

5.1. LiMn_2O_4 Spinel Ve Türevlerinin Sentezi.....	43
5.1.1. Sol-Jel Yöntemi ve Uygulanması	43
5.2. Sentezlenen Bileşiklerin Karakterizasyonu.....	44
5.2.1. AAS ve Alev Fotometresi ile Elementel Analiz.....	44
5.2.2. X- Işını Toz Kırınımı Çalışmaları.....	45
5.3. Elektrokimyasal Çalışmalar.....	45
5.3.1. Anot ve Katotun Hazırlanması.....	45
5.3.2. Elektrolitin Hazırlanması.....	46
5.3.2.1. Propilen Karbonatın Saflaştırılması.....	46
5.3.2.2. Lityumperkloratın Saflaştırılması.....	47
5.3.3. Kronopotansiyometrik Ölçümler	49

BÖLÜM 6

SONUÇ VE TARTIŞMA	50
KAYNAKLAR.....	55
EK-1.....	61
EK-2.....	74
ÖZGEÇMİŞ	81

ŞEKİLLER LİSTESİ

ŞEKİL NO	SAYFA
Şekil 3.1. Bir Elektrokimyasal Hücre (Daniell Pili).....	12
Şekil 3.2. Elektrokimyasal Pillerin Sınıflandırılması.....	14
Şekil 3.3. %Boşalma Kapasitesi-Voltaj Grafiği.....	24
Şekil 3.4. % Boşalma Derinliği Döngü Grafiği.....	25
Şekil 3.5. Yaygın İkincil Pillerin Enerji Yoğunluklarının Karşılaştırılması.....	25
Şekil 4.1. Lityum İyon Pilinin Genel Görünümü.....	28
Şekil 4.2. Karbonun Üç Tipi.....	29
Şekil 4.3. Bazı Önemli Organik Çözücülerin Kimyasal Formülleri.....	31
Şekil 4.4. PC+DME Karışımının Molar İletkenliğinin DME Derişimi ile Değişimi.....	33
Şekil 4.5. α -NaFeO ₂ Bileşiğinin Kristal Yapısı.....	35
Şekil 4.6. Spinel Yapı (a) Birim Hücre (b) Lityumun Difüzyon Yolu.....	37
Şekil 4.7. Li _x Mn ₂ O ₄ (0<x<2) Açık Devre Potansiyelinin X ile Değişim Eğrisi.....	38
Şekil 4.8. LiMn ₂ O ₄ Bileşiğinin Oda Sıcaklığında 4V Aralığında Dolma-Boşalma Eğrileri	39
Şekil 4.9. Li _x M _{1/6} Mn _{11/6} O ₄ (M=Cr, Co ve Ni) Bileşiğinin Oda Sıcaklığında ilk Dolma-Boşalma Eğrisi.....	41
Şekil 4.10. Li _{1/6} Mn _{11/6} O ₄ (M=Cr; Co, Ni, Al) Bileşiği İçin Enerji Kapasitesinin Çevrim Sayısı ile Değişimi.....	41
Şekil 5.1. Schlenk Hattı.....	47
Şekil 5.2. Argon Çemberi (Glove Box).....	48
Şekil 5.3. Li 1M LiClO ₄ (grafit+PTFE+paslanmaz çelik örgü) Pilinin Dolma-Boşalma Eğrisi.....	48
Şekil 5.4. Kullanılan Pildüzeneği.....	49
Şekil 6.1. a-b Bileşiklerin Kapasitesinin Çevrim Sayısı ile Değişimi	
a) Li _{1,10} Mn ₂ O ₄ ve LiFe _{0,05} M _y Mn _{1,95-y} O ₄ (, y=0,00 ve 0.05).....	53
b) Li _{1,10} Mn ₂ O ₄ ve LiFe _{0,05} M _y Mn _{1,95-y} O ₄ (, y=0,00 ve 0.10).....	53

TABLOLAR LİSTESİ

TABLO NO	SAYFA
Tablo 3.1. Yaygın Pil Teknolojilerinin Özet Bir Karşılaştırması.....	24
Tablo 4.1. Etilen Karbonat ile Farklı Çözücülerin 1:1 Oranında Karıştırılması ile Elde Edilen Elektrolit Çözeltilerinin Spesifik İletkenlik Değerleri	33
Tablo 4.2. $MO_{1,5}$; MO_2 ve $MO_{1,75}$ düzgün sekizyüzlülerinin bağlanma enerjileri.....	39
Tablo 6.1. $LiMn_2O_4$ ve $LiFe_{0,05}M_yMn_{1,95-y}O_4$ (M :Fe, Al, Mg, Ni, Zn ve Cu, y=0,00; 05 ve 0,10) Bileşiklerinin Kimyasal Analizi.....	51
Tablo 6.2. $LiMn_2O_4$ ve $LiFe_{0,05}M_yMn_{1,95-y}O_4$ (M:Fe, Al, Mg, Ni, Zn ve Cu, y=0,00; 0,05 ve 0,10) Bileşiklerinin Birim Hücre Parametreleri.....	51
Tablo 6.3. Manganın Ortalama Değerliği, Boşalma Kapasitesi Ve Boşalma Kapasitesinin Başlangıç Kapasitesine Göre % Değişimi (15 Çevrim İçin)	54

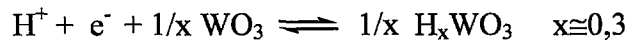
BÖLÜM 1

GİRİŞ VE ÇALIŞMANIN AMACI

1.1.Giriş

Son yıllarda teknolojiadaki hızlı gelişmelerle global bir köy haline gelen dünyamızda enerjiye olan ihtiyaç her geçen gün artmaktadır. Fosil yakıtlarının hızla tüketilmesi ve çevre sorunlarının büyük boyutlara ulaşması nedeniyle daha ucuz, çevre dostu ve güvenli alternatif enerji kaynaklarına olan ilgi daha da artmıştır. Bu gelişmelere paralel olarak yüksek spesifik enerjiye ve yüksek çevrim sayısına sahip olan doldurulabilir lityum piller, üzerinde önemle çalışılan alternatif enerji kaynağı haline gelmiştir.

İkincil lityum pillerde elektroaktif madde olarak içermeye bileşiklerini kullanılmaktadır. İçermeye bileşiklerini, konak adı verilen bir kristalin örgü boşluğuna konuk adı verilen uygun büyüklükteki bir atom ya da atom grubunun yerleşmesiyle oluşan bileşiklerdir. Konuk atom ya da 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;



Renksiz Koyu mavi

tepkimesi tersinir bir tepkime olup renksiz olan WO_3 'den aynı kristal yapıya sahip koyu mavi renkli H_xWO_3 içermeye bileşiği oluşmaktadır. Tersinir redoks tepkimesi vermeleri nedeniyle içermeye bileşiklerini ikincil pillerde anot ya da katot aktif maddesi olarak kullanılmaktadır. İkincil lityum pillerinde kullanılan katot aktif maddesi şu özelliklere sahip olmalıdır [1].

- 1-Tepkimenin Gibbs serbest enerjisi yüksek olmalı (yüksek boşalma voltajı)
- 2-Molekül ağırlığı düşük olmalı (yüksek spesifik enerji).
- 3-Lityumun kimyasal difüzyon katsayısı yüksek olmalı (yüksek güç yoğunluğu).
- 4-İçerme tepkimesi sırasında kristal yapısı değişmemeli veya çok az değişmeli (yüksek çevrim sayısı).
- 5-Ucuz olmalı, kolay bulunabilmeli, çevre dostu olmalı ve kimyasal olarak kararlı olmalı
- 6-Elektrolit içerisinde çözünmemeli.
- 7-İyi bir elektronik iletken olmalı.

Tabakalı yapıdaki LiNiO_2 ve LiCoO_2 ile spinel yapıdaki LiMn_2O_4 , ikincil lityum pillerde katot aktif maddesi olarak kullanılmaktadır. Bunlar arasında ucuz, bol, çevre dostu ve yüksek enerji yoğunluğuna sahip LiMn_2O_4 en çok araştırılan katot aktif maddesi olmuştur. Bu üstün özelliklerine rağmen LiMn_2O_4 'in katot aktif maddesi olarak kullanıldığı pillerde dolma-boşalma çevrim sayısı arttıkça kapasite azalması olmaktadır. Son 10 yılda özellikle Japonlar tarafından bir çok araştırma grubu bu kapasite kaybının engellemeye yönelik çalışmalar yapmışlardır. Bu çalışmalar sonucunda kapasite kaybının başlıca nedenlerinin şunlar olduğu bulunmuştur [2].

- a-Yüksek potansiyellerde organik kökenli elektrolitin bozunması.
- b-Elektroaktif madde olan LiMn_2O_4 'un elektrolit içinde çözünmesi (Mn^{2+} olarak)
- c- LiMn_2O_4 yapısındaki safsızlıklar
- d-Düşük potansiyellerde spinel yapıya sahip LiMn_2O_4 bileşiğinin Jahn-Teller etkisinden dolayı yapısal bozunmaya uğraması

Kapasite kaybının önlenmesi için çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Bunlardan birisi yüksek derişimde Jahn-Teller etkisi nedeniyle kapasite kaybına neden olan Mn^{3+} derişiminin katkılama ile azaltılması çalışmasıdır. Bu amaçla yapılan bir çalışmada Cr, Co, Ni ve Fe katkılanmış spinel LiMn_2O_4 bileşiği kullanılan pillerde çevrim sayısı arttıkça kapasite kaybının azaldığı bulunmuştur. Çevrim sayısı ile kapasite kaybının azalmasının nedenleri [3].

1-Jahn-Teller etkisinin azalması.

2-Tamamen yüklendikten sonra spinel yapıya sahip LiMn_2O_4 bileşiğinde bir miktar lityumun kalması.

3-Spinel yapıya sahip bileşikte sekizyüzlü konumların katkılama ile daha kararlı hale gelmesi.

4-Çevrim sırasında hacim değişikliğinin azalması olarak açıklanabilir.

LiMn_2O_4 'ün yapısı, oksijenin oluşturduğu sık istiflenmiş yüzey merkezli kübik örgünün sekizyüzlü boşluklarına Mn, dörtyüzlü boşluklarında Li atomlarının yerleşmesi ile oluşan bir yapı olarak tanımlanabilir. Uzay gurubu $Fd3m$ olan LiMn_2O_4 spinel yapısının dörtyüzlü 8a konumlarında Li, sekizyüzlü 16d konumlarında Mn ve sekizyüzlü 32e konumlarında O atomları bulunur. Dörtyüzlü 8a konumu ile boş olan sekizyüzlü 16c konumunun aynı yüzeyi paylaşmaları nedeniyle yapıda üç boyutlu boşluklar bulunmaktadır. Elektrokimyasal çevrim sırasında lityumlama ve lityum ekstraksiyonu bu boşluklar yolu ile gerçekleşir [4].

Bu çalışmada LiMn_2O_4 ve türev bileşikleri olan $\text{LiFe}_{0,05}\text{M}_y\text{Mn}_{1,95-y}\text{O}_4$ (M: Fe, Al, Mg, Ni, Zn, Cu, $y= 0.0, 0.05, 0.10$) içerme bileşikleri düşük sıcaklıkta Sol-jel metodu kullanılarak sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin AAS ve alev fotometresi ile elementel analizleri yapıldı ve XRD toz desenleri alınarak saflıkları kontrol edildi.

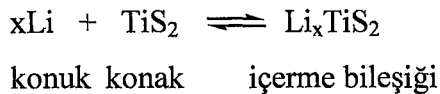
Sentezlenen bileşiklerin lityum pillerde katot aktif maddesi olma özelliğini araştırmak için metalik lityumun anot, metal oksidin katot ve LiClO_4 'ın susuz propilen karbonattaki çözeltisinin elektrolit olarak kullanıldığı bir elektrokimyasal hücre hazırlandı. Hazırlanan hücreye $0,3 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluğunda 3,3-4,5V voltaj aralığında yükleme-boşalma işlemi uygulandı.

BÖLÜM 2

İÇERME BİLEŞİKLERİ

2.1. Giriş

Bazı kristallerde bileşenin biri kristal örgüsünü oluşturmakta diğeri ise bu örgünün uygun yerlerine belli bir stokiyometrik oranda yerleşmektedir. Bu tür kristal yapıları olan bileşiklere içirme bileşikleri veya konak-konuk bileşikleri denir. Böyle bir bileşikte isminden de anlaşıldığı gibi bir konak örgü bir de konuk tür bulunur. Diğer bir ifade ile küçük bir atom veya molekülün katı bir bileşiğin örgü boşluklarına yerleşmesi ile oluşan bileşiklere içirme bileşikleri denir. Konuk tür Li, H, Na, K ve Mg gibi küçük atom veya NH₃ ve H₂O gibi moleküllerdir. Konak ise yuvalarında, kanallarında veya katmanları arasında konuk türe uygun büyüklük ve biçimde örgü boşlukları olan V₂O₅, WO₃, TiS₂ ve MoO₃ gibi bileşiklerdir. Örneğin Li ile TiS₂ arasındaki tepkime bir içirme tepkimesidir ve tepkime ürünü Li_xTiS₂ ise bir içirme bileşiğidir.



Bir bileşik, içirme tepkimesi verebilmesi için uygun yapı ve elektronik özelliğe sahip olmalıdır;

- 1) Bileşik, konuk türe uygun büyüklük ve biçimde örgü boşluğu bulundurmalıdır
- 2) İndirgenmenin olduğu tepkimelerde ise buna ek olarak elektronların yerleşebileceği boş orbital veya boş bant bulundurmalıdır. İndirgenmenin olduğu içirme tepkimesi veren bileşikler yükseltgenme basamağı büyük olan bir metal bulundurlar. Tepkime sonucu aynı metali, farklı yükseltgenme basamaklarında içeren içirme bileşiği oluşur. İçirme tepkimesi sırasında konuk tür konak örgüsüne difüzyon yolu ile sokulur ve yeni

bir faz veya katı çözelti oluşur. Konak ile konuk arasındaki bağlanma Van der Waals, metalik ve iyonik bağlanma şeklindedir

İçerme tepkimelerinde hem kinetik hem de termodinamik faktörler önemli rol oynar. Oda sıcaklığında kinetik faktörler daha etkilidir ve tepkime sırasında konak yapısı büyük oranda değişmeden kalır veya tersinirliği bozmayacak şekilde çok az değişir. Yüksek sıcaklıkta ise termodinamik faktörler daha etkilidir ve tepkime sırasında konak yapısı konuk türü içine alacak şekilde yeniden düzenlenir. Konuk yapısının büyük oranda değişmesi, tepkimenin daha az tersinir olmasına neden olur. Bu yüzden yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen tepkimeler genelde içerme tepkimesi değildir.

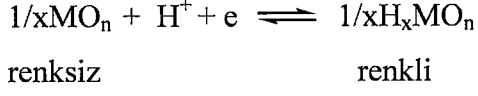
İçerme tepkimeleri tersinirdir ve tepkime sonucu konak bileşiğin elektronik, manyetik, optik ve buna benzer özelliklerinde önemli değişiklikler meydana gelir. Bundan dolayı içerme tepkimeleri bir katının optik, manyetik ve elektronik özelliklerini istenen miktarda değiştirmede kullanılır. Örneğin MoO_3 , zeolitler ve killerin elektronik iletkenliği Na ve Mg gibi küçük atomların bu bileşiklerin örgü boşluklarına yerleştirilmesiyle artırılabilir. İletkenlikteki değişme yapıya katılan küçük atomların miktarına bağlıdır. Örneğin WO_3 kristali saf halde yalıtkandır. Bu kristale H veya alkali metal katılarak iletkenliği katılan atomun miktarına bağlı olarak yarıiletken özellikten metalik özelliğe kadar değiştirilebilir. Bu değişim sırasında aynı anda katının optik özelliği de değişir [5-6].

İçerme tepkimeleri, tersinir olmaları ve konak türün elektronik, manyetik, optik ve buna benzer özelliklerini önemli derecede değiştirmeleri nedeniyle önemli uygulama alanları bulurlar. Bunlar,

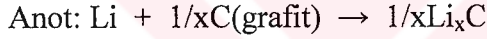
a) Bileşik sentezi: Oda sıcaklığında kinetik olarak kararlı olan bileşiklerin sentezlenmesi

b) Elektrokromik Display Cihazları: Hidrojen iyonunun varlığında WO_3 veya MoO_3 den yapılmış bir ince filme katodik bir potansiyel uygulandığında oluşan tepkimeler nedeniyle beyazdan koyu maviye kadar bir renk değişimi gözlenir. Tersinir ve

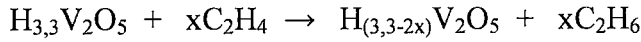
kendiliğinden yürüten bu tepkime sırasında hızlı renk değişimi gerçekleşir. Hızlı renk değişimine neden olan böyle bir tepkime display cihazında uygulama alanı bulur.



c) Piller: İçerme bileşikleri, tersinir indirgenme-yükseltgenme tepkimesi vermeleri nedeniyle doldurulabilir pillerde anot veya katot elektroaktif maddesi olarak kullanılmaktadır. Böyle bir pile örnek olarak C(grafit)| 1M LiPF₆ (1:1:3 EC, PC ve DMC karışımı)|LiCoO₂ verilebilir. Burada EC etilen karbonatı, PC propilen karbonatı ve DMC ise dimetil karbonatı göstermektedir. Bu pilde hem anot hem de katot tepkimesinin tersinir olması nedeniyle pil yeniden yüklenebilir.



d) Heterojen katalizör: Hidrojen içerme bileşikleri etilene hidrojen katılmasında katalizör olarak kullanılmaktadır.



e) Hidrojen depolama: İçerme tepkimesinin tersinir olması, hidrojenin depolanmasına ve gerektiğinde de bir potansiyel uygulayarak yeniden kazanılmasına imkan verir.

2.2. İçerme Bileşiklerinin Hazırlanması

İçerme bileşikleri kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle hazırlanabilirler

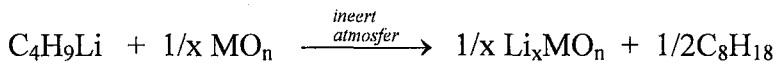
2.2.1. Kimyasal Yöntem

Kimyasal yöntemle içerme bileşikleri oda sıcaklığında hazırlanırlar. Şekil 5.1'de kimyasal yöntemde kullanılan düzenek görülmektedir (Schlenk Hattı). Düzenekte biri azot veya argon gazı diğeri de vakum için olmak üzere iki hat bulunmaktadır. Düzenekte bulunan iki yönlü musluk ile vakumdan gaza veya gazdan vakuma geçiş

yapılır. Tepkime kabında bulunan konuk bileşik önce vakum altında bir süre bekletilerek içindeki rutubet ve havanın uzaklaşması sağlanır. Ardından bir süre gaz geçirildikten sonra konuk türü içeren bileşik ilave edilerek tepkime başlatılır. Kimyasal yöntemleri aşağıdaki şekilde gruplandırabiliriz [7].

2.2.1.1. n-Butil Lityum ile Lityum İçerme Bileşiklerinin Hazırlanması

İnert (Ar veya N₂) atmosfer altında n-bütil lityumun hekzandaki çözeltisi geçiş metal oksidi ile karıştırılırsa lityum içerme bileşiği oluşur.



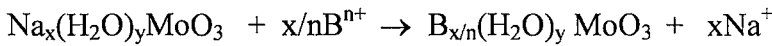
2.2.1.2. LiI ile Lityum İçerme Bileşiğinin Hazırlanması

İnert ortamda LiI'ün asetonitrildeki çözeltisi ile geçiş metal oksidi karıştırıldığında lityum içerme bileşiği oluşur.

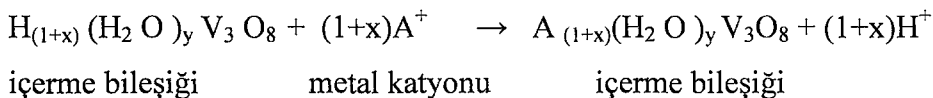


2.2.1.3. İyon Değişimi

MoO₃ gibi tabakalı yapıya sahip oksitler durumunda, bir alkali metal veya hidrojen sulu çözeltide iyon değişimi tepkimesi verir. Buna tipik bir örnek Na_x(H₂O)_yMoO₃ bileşiğindeki Na iyonu, sulu çözeltideki derişimi 1M olan alkali ve toprak alkali metallerle verdiği hızlı iyon değişimi tepkimesidir.



H_(1+x)(H₂O)_yV₃O₈ bileşiğindeki hidrojen sulu çözeltideki metal katyonları ile iyon değişimi tepkimesi verir.

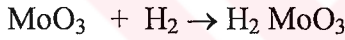


2.2.1.4. Hidrojen-Spillover Tekniği ile Hidrojen İçerme Bileşiklerinin Hazırlanması

WO₃ ve MoO₃ gibi metal oksitler, az miktarda platin veya palladyum siyahı katıldığında oda sıcaklığında ve normal atmosfer basıncında hidrojen ile konak-konuk bileşiği oluştururlar. Burada platin veya paladyum siyahı tepkimede katalizör olarak etki ederek muhtemelen molekül halinde olan hidrojeni atomik hidrojene dönüştürür. Tepkimenin ilerleyişi hacim ölçümü ile izlenebilir.

2.2.1.5. İndirgeme Yöntemi

İndirgen kimyasal çiftler kullanarak hidrojen konak-konuk bileşikleri sentezlenebilir. Örneğin MoO₃ ile indirgen çift olan Zn/HCl karıştırıldığında H_xMoO₃ (x~2) konak-konuk bileşiği elde edilir.



2.2.2. Elektrokimyasal Yöntem

MO_n bir geçiş metal oksidi göstermek üzere bir elektrokimyasal hücrede, Li|Li⁺(susuz çözücü)|MO_n, lityum konak-konuk bileşiği sentezlenebilir. Hücrede kullanılan elektrolit organik bir çözücüde (PC ve/veya EC) çözülmüş LiPF₆ veya LiClO₄ olabilir. Örneğin Li_xV₂O₅ veya Li_xMn₂O₄ bileşiği bu yöntemle sentezlenebilir. Benzer bir yöntem ile elektrokromik display cihazında kullanılan WO₃'den Li_xWO₃ bileşiği elde edilir. Tepkime derecesi veya tepkimenin ilerleyişi bir akım ölçer ile sürekli olarak izlenebilir. Aynı şekilde sulu mineral asit çözeltilerinde WO₃ ve MoO₃'den hidrojen konak-konuk bileşikleri, H_xWO₃ ve H_xMoO₃, sentezlenebilir [7]. Bu konak-konuk bileşiklerinin tamamı havada kolayca yükseltgenebilir. Bu yüzden tepkimeler inert bir ortamda yapılmalıdır ve sentezlenen bileşikler ineert bir atmosferde saklanmalıdır.

2.3. İçerme Bileşiklerinin Karakterizasyonu

2.3.1. X -Işınları Toz Difraksiyonu

X-ışınları toz difraksiyonu yöntemi, bileşiklerin saflığını kontrol etmek ve faz analizi yapmak için kullanılır. İçerme tepkimesinden sonra konak bileşiğin yapısındaki

değişmeyi araştırmak için bileşiğin tepkimededen önce ve sonra X-ışını toz difraksiyonu deseni alınır. Elde edilen toz desenleri karşılaştırılarak bileşiğin yapısındaki değişmeler tespit edilir. Genellikle oda sıcaklığında alınan X-ışını toz kırınım deseni ile konak yapısında meydana gelen çok küçük değişiklikler, içirme bileşiklerinin faz özellikleri ve faz sayıları tespit edilebilir.

2.3.2. IR Spektroskopisi

Bu metot x-ışınları toz difraksiyonu metoduna yardımcı bir metottur. Konak ve içirme bileşiklerinin IR spektrumlarını karşılaştırarak bazı karakteristik piklerin konumu ve şiddetinden içirme tepkimesinin yürüyüşü tespit edilebilir. Yükseltgenme basamağında meydana gelen değişme, titreşim frekansının dolayısıyla pik konumunun değişmesine neden olur.

2.3.3. Atomik Absorpsiyon

Bu metotla bir bileşiğin kimyasal analizi yapılır ve stokiyometrisi tespit edilebilir.

2.3.4. Manyetik Geçirgenlik Ölçümü

Tepkime sonucu atomların yükseltgenme basamağında meydana gelen değişiklik manyetik geçirgenlik ölçülerek bulunabilir. Bir içirme tepkimesinin derecesi de manyetik geçirgenlik ölçülerek bulunabilir.

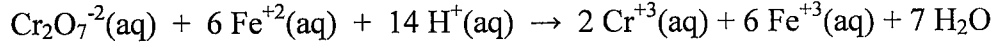
2.3.5. Elektron Difraksiyonu

Bu yöntemle hem nitel hem de nicel analiz yapılabilir. Nitel analizde bileşiğin kristal yapısı incelenir. Nicel analizde ise madde bileşimi tespit edilebilir.

2.3.6. İndirgeme Gücü Analizi (Redoks Titrasyonu)

Bir bileşikte bulunan bir geçiş metalinin ortalama yükseltgenme basamağı indirgeme gücü metodu ile tayin edilir. Bunun için kütlesi 50-100 mg kadar olan bileşik, asidik sulu 0,02M $K_2Cr_2O_7$ çözeltisinde çözünür. Dikromat iyonu, $Cr_2O_7^{2-}$, indirgenmiş metali yükseltgerken kendisi Cr^{+3} 'a indirgenir. İndirgenmeden kalan $Cr_2O_7^{2-}$, aşağıdaki denkleme göre 0,05M $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ ile geri titre edilir. Tepkimededen önce ve

tepkimeden sonraki dikromat derişimi arasındaki farktan metalin ortalama yükseltgenme basamağı bulunur.



2.3.7. Termal Analiz

Kütlenin sıcaklıkla değişimi ölçülerek uçucu bileşimin miktarı ve tepkime entalpisinin işareti hakkında bilgi edinilir.



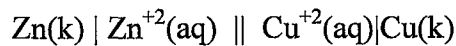
BÖLÜM 3

PİLLER VE ÇEŞİTLERİ

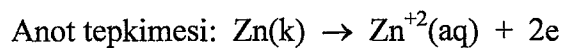
3.1.Elektrokimyasal Piller

Elektriği ileten maddelere iletken, iletmeyenlere ise yalıtkan denir. Elektrik akımının elektronlar ile sağlandığı iletkenlere metalik, elektronik veya birinci türden iletken denir. Akımın iyonlar ile sağlandığı iletkenlere ise elektrolitik, iyonik veya ikinci türden iletken denir. İyonik iletkenlerde iletkenliği sağlayan bileşene elektrolit denir. İki elektronik iletken ile bunlar arasına yerleştirilmiş bir veya daha fazla iyonik iletkenin oluşturduğu sistemlere “*Elektrokimyasal Hücre*” veya “*Elektrokimyasal Pil*” denir. İyonik iletken ile buna daldırılmış elektronik iletkenin oluşturduğu bölmeye yarı hücre, yarı pil veya elektrot denir.

Bir elektrokimyasal hücrede indirgenmenin olduğu elektrota katot, yükseltgenmenin olduğu elektrota anot denir. Elektroliz sırasında katoda göç etmesi nedeniyle artı yüklü iyonlara katyon, anoda göç etmesi nedeniyle eksi yüklü iyonlara da anyon denir. Bir elektrokimyasal hücredeki net tepkime yarı hücre tepkimelerinin toplamına eşittir. Bir pilin bileşimi basit olması nedeniyle genelde simgesel şema ile gösterilir. Şemanın soluna anot sağına ise katot yazılır, fazlar arası sınır bir dikey çizgi, tuz köprüsü ise çift dikey çizgi ile temsil edilir ve aynı fazdaki türler birbirlerinden virgül ile ayrılır. Örneğin Şekil 3.1’ de görülen bir Daniell pilinin simgesel şeması, yarı hücre tepkimeleri ve net pil tepkimesi sırayla şu şekilde yazılabilir [8-9].

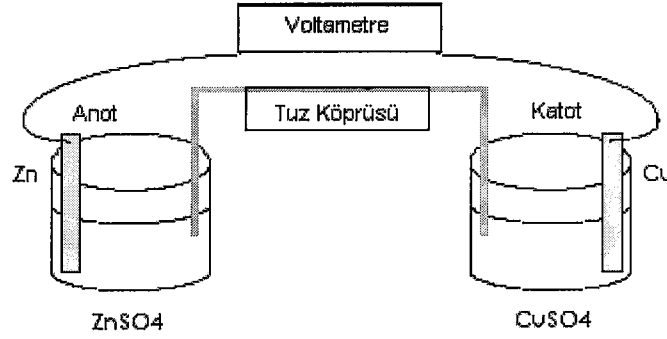


anot yarı hücresi katot yarı hücresi



Katot tepkimesi: $\text{Cu}^{+2}(\text{aq}) + 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}(\text{k})$

Pil tepkimesi : $\text{Cu}^{+2}(\text{aq}) + \text{Zn}(\text{k}) \rightarrow \text{Cu}(\text{k}) + \text{Zn}^{+2}(\text{aq})$



Şekil 3.1. Bir Elektrokimyasal Hücre (Daniell Pili)

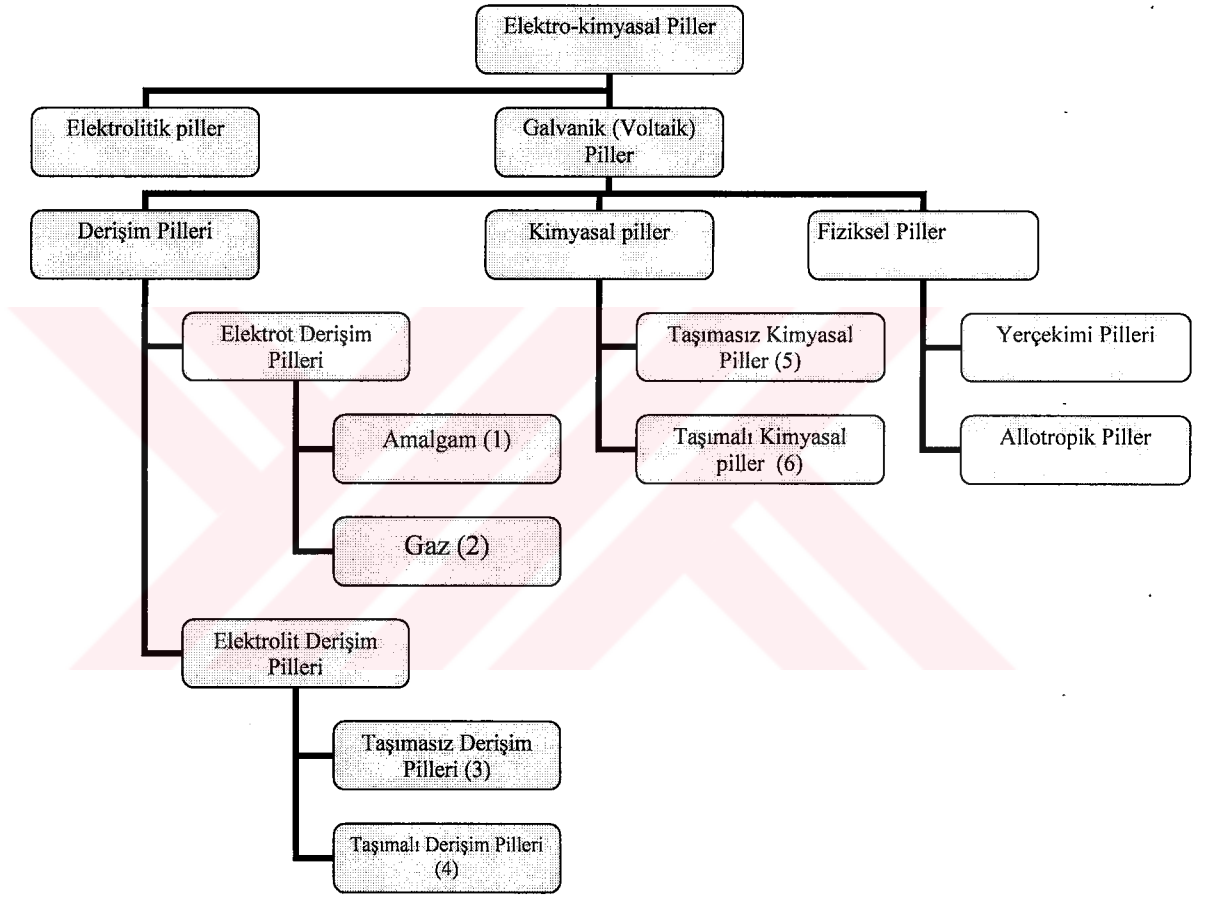
3.1.1. Elektrokimyasal Pillerin Sınıflandırılması

Elektrokimyasal piller, elektrolitik ve galvanik olmak üzere iki sınıfa ayrılır. Dıştan aldığı elektrik enerjisini kimyasal enerjiye dönüştüren pillere “*Elektrolitik Pil*”, kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren pillere de “*Galvanik Pil*” denir. Galvanik piller ürettiği elektrik enerjisinin kaynağına göre kimyasal, derişim ve fiziksel piller olmak üzere üç sınıfa ayrılır.

Net bir kimyasal değişimin olduğu galvanik hücrelere kimyasal pil denir. Kimyasal pillerde elektrik enerjisi kaynağı kimyasal reaksiyon enerjisidir.

Sadece elektrolit veya elektrot derişimi bakımından farklı olan iki yarı hücre ile oluşturulan galvanik hücrelere derişim pili denir. Elektrolit derişimi farklı olduğunda elektrolit derişim pili, elektrot derişimi farklı olduğunda elektrot derişim pili ve elektrotlardaki gaz basınçları farklı olduğunda ise basınç pili olarak adlandırılır. Bu pillerde elektrik enerjisinin kaynağı bir taraftan diğer tarafa derişim farkından dolayı madde taşınmasına eşlik eden serbest enerji azalmasıdır.

Sadece elektrotların fiziksel özellikleri bakımından farklı olduğu pillere fiziksel pil denir. Fiziksel pillerde enerji kaynağı, genelde bir elektrotun diğer elektrottan daha az kararlı olması nedeniyle, elektrotun kararsız halden kararlı hale dönüşüm serbest enerjisidir. Fiziksel piller de; yerçekimi pilleri ve allotropik piller olmak üzere iki sınıfa ayrılır.



- (1) $\text{Na(Hg)} (k, a_1) | \text{Na}^+ (\text{aq}) | \text{Na(Hg)} (k, a_2)$
 (2) $\text{Pt}(k) | \text{H}_2(p_1) | \text{H}^+ (\text{aq}) | \text{H}_2(p_2) | \text{Pt}(k)$
 (3) $\text{Pt}(k) | \text{H}_2(g) | \text{HCl}(a_1) | \text{AgCl}(k) | \text{Ag}(k) - \text{Ag}(k) | \text{AgCl}(k) | \text{HCl}(a_2) | \text{H}_2(g) | \text{Pt}(k)$
 (4) $\text{Pt}(k) | \text{H}_2(g) | \text{H}^+ (a_1) | | \text{H}^+ (a_2) | \text{H}_2(g) | \text{Pt}(k)$
 (5) $\text{Pt}(k) | \text{H}_2(g) | \text{HCl}(\text{aq}) | \text{AgCl}(k) | \text{Ag}(k)$
 (6) $\text{Zn}(k) | \text{Zn}^{+2}(\text{aq}) | | \text{Cu}^{+2}(\text{aq}) | \text{Cu}(k)$

Şekil 3.2. Elektrokimyasal Pillerin Sınıflandırılması

Kimyasal piller ve elektrolit derişim pilleri, taşımali ve taşımaz piller olmak üzere iki sınıfa ayrılır. Aynı elektrolit çözeltisine iki farklı elektrotun daldırılması ile hazırlanan galvanik hücrelere taşımaz kimyasal pil, elektrolit çözeltileri yarı geçirgen bir zar veya tuz köprüsü üzerinden birbirine değen iki farklı yarı hücre ile hazırlanan galvanik hücrelere ise taşımali kimyasal pil denir.

Derişimi farklı olan elektrolit çözeltileri birbirine değmeyecek şekilde aynı iki yarı hücre ile kurulan derişim pillerine taşımaz elektrolit derişim pili, bir yarı geçirgen zar üzerinden birbirine değecek şekilde kurulanlara ise taşımali elektrolit derişim pili denir. Şekil 3.2’de elektrokimyasal pillerin genel sınıflandırılması verilmiştir [8].

3.2. Teknik Piller

Elektrik enerjisi kaynağı olarak kullanılan pillere teknik, sınai veya endüstriyel pil denir. Bir teknik pil, kimyasal olarak enerji depolayan elektro-kimyasal hücre veya hücrelerden oluşur. Teknik piller *birincil piller*, *ikincil piller* ve *yakıt pilleri* olmak üzere üç sınıfa ayrılır.

Birincil (primary) tür diye anılan pillerde dıştan elektrik enerjisi verilerek hücre tepkimesi tersine çevrilemediği için başlangıç maddelerinin büyük kısmı ürünlere dönüştüğünde daha fazla elektrik enerjisi üretilemez ve pil ölür. Bu tür pillere primer pil veya tersinmez pil de denir. Birincil piller ikincil pillerle aynı temel bileşenlere sahip olsa da dizaynları ve üretim prosesleri aynı değildir. Pil üreticileri birincil pillerin yeniden doldurulmamalarını önermektedirler. Birincil piller yeniden yüklenmek istenirse elektrolit sızması, aşırı ısınma ve yangına sebep olabilirler. En çok kullanılan birincil pillere kuru pil, alkali pil, civa-oksit pil ve gümüş-oksit pili örnek olarak verilebilir.

İkincil (secondary) veya doldurulabilir tür pillerde, hücre tepkimesinin tersinir olması nedeniyle, başlangıç maddelerinin büyük kısmı ürünlere dönüştüğünde, ürünler dıştan elektrik enerjisi verilerek tekrar başlangıç maddelerine dönüştürülebilir. Kimyasalların dışarıdan enerji verilerek eski durumlarına getirilme işlemine doldurma (recharge) denmektedir. Galvanik hücre olarak çalıştığında kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine

çeviren ikincil piller, elektroliz hücresi (elektrolitik hücre) gibi çalıştığında ise elektrik enerjisini kimyasal enerjiye çevirirler. Galvanik hücre olarak çalışırken boşalan bu tür piller, elektroliz hücresi olarak çalışırken dolarlar (yüklenirler). Dolma sırasındaki yarı hücre tepkimeleri boşalma sırasındaki yarı hücre tepkimelerinin tam tersidir. Buna göre boşalma sırasında azalan başlangıç maddeleri dolma sırasında yeniden oluşur. Bu sınıf pillere sekonder piller, tersinir piller, biriktiriciler veya akümülatörler de denir. En çok bilinen yeniden yüklenebilir pil tipleri akü diye de bilinen kurşun-asit (Sealed Lead Acid, SLA), nikel-kadmiyum NiCd, nikel-demir NiFe, nikel-metal hidrür NiMH (Nickel Metal Hydride), gümüş-çinko AgZn ve Li-iyon pilleridir.

Bu piller genellikle pili oluşturan bileşenlere bağlı dolma-boşalma sayısı 100 ile 1000 olacak şekilde dizayn edilirler. İkincil piller genelde yeniden doldurularak kullanılabildiklerinden dolayı birincil pillerden daha pahalıdırlar. İlk boşalma süreleri karşılaştırıldığında birincil piller ikincil pillerden daha uzun süreli akım sağlarlar. Doldurulamayan piller doldurulabilenlere göre birim hacimde daha yüksek kapasite ve daha düşük öz boşalma değerlerine sahiptirler [8].

Galvanik pilin ürettiği gerilim ve akım miktarı elektrot ve elektrolitin cinsi ile doğrudan ilgilidir. Pilin akım-gerilim üretebilme süresi (pil ömrü) ise pilde kullanılan aktif maddenin miktarı ve pil dizaynı ile yakından ilgilidir. Bir pilin elektromotor kuvveti, elektroaktif maddenin başka bir aktif maddeye göre elektronları kazanma veya kaybetme eğiliminin ölçüsüdür. Pozitif elektromotor kuvvetine sahip bileşikler iyi anotlar oluştururken negatif elektromotor kuvvetine sahip bileşikler ise iyi katotları oluştururlar. Anot ve katodun elektro motor kuvvetleri arasındaki fark ne kadar büyük olursa pil tarafından üretilen enerji miktarı da o kadar büyük olur. Pil üreticileri pil bileşenlerinin farklı kombinasyonlarını deneyerek pilin üretim maliyeti ile enerji üretimi arasındaki dengeyi kurmaya çalışmışlardır. Pil ağırlığı, boşalma oranı ve çevresel etkiler gibi diğer faktörlerde pil dizaynında önemlidir [10].

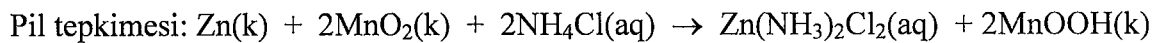
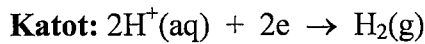
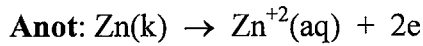
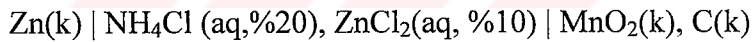
Daha önce de bahsedildiği gibi bir pil, bir veya daha fazla galvanik pilin seri veya paralel bağlanması ile elde edilir. İki tane 1,5 voltluk galvanik pilin seri bağlanmasıyla 3V'luk bir pil elde edilir. Tipik 9V'luk bir pil 1,5V'luk 6 tane pilin seri bağlanmasıyla elde edilir. Bu gibi seri bağlanmış pillerde üretilen akım galvanik pillerin birinin ürettiği

akıma eşittir. Buna karşı 2 tane 1,5V'luk pilin paralel bağlanmasıyla oluşan bir pil 1,5V'luk bir gerilim üretir fakat akım tek bir pilin sağladığının 2 katı kadar olur. Pillerin seri veya paralel bağlanmasıyla istenen akım ve gerilim düzeyinde piller elde edilebilir [10].

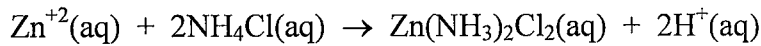
3.2.1. Birincil Piller

3.2.1.1. Kuru Pil (Zn-C, Leclanché pili)

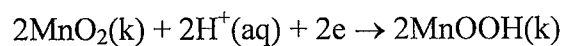
Serbest sıvısı olmadığı için Leclanché pili, kuru pil olarak da adlandırılmaktadır. Bu tür piller ekonomik oluşundan dolayı yaygın kullanıma sahiptir. Bu piller en yaygın olarak kullanılan ilk pillerdir. Zn-C piller mangandioksit ve karbonun katot, çinkonun anot ve çinko klorür veya amonyum klorürün elektrolit olarak kullanıldığı sistemlerdir. Zn-C piller 1,5V gerilim üretir ve el feneri, taşınabilir el radyosu gibi özel olmayan kullanımlar için genellikle kullanılırlar. Bu pillerin dikkate değer bir dezavantajları pilin dış koruyucu tabakasının (kasa) çinkodan oluşmasıdır. Bu tabaka pilde anot olarak görev yapar. Anot yükseltgenmese dahi hafif asidik elektrolitin sızmasını sağlayan boşluklar oluşur ve bu da pilin kullanıldığı cihaza zarar verir. Leclanché pilinin şeması, yarı hücre tepkimeleri ve pil tepkimesi aşağıdaki gibi yazılır [10-11].



H^+ iyonları, Zn^{+2} iyonlarının kompleks oluşturması sonucu oluşur.

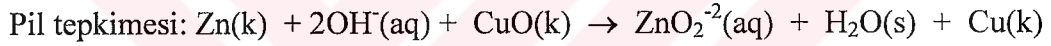
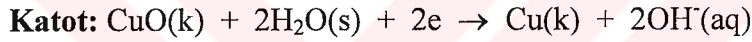
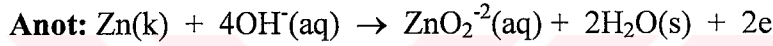
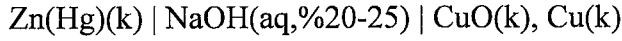


Açığa çıkan hidrojen gazı, kömür üzerinde birikerek pilin açık devre gerilimini azaltır ve direncini artırır. Bu olaya polarizasyon denir. Polarizasyonu engellemek için depolarizör olarak MnO_2 kullanılır. MnO_2 hidrojen gazını alarak polarizasyonu engeller. Mangan dioksidin iletkenliğinin düşük olması nedeniyle grafit tozu veya is ile karıştırılır [8-9]. MnO_2 kullanılmaz ise pilde tehlikeli patlamalar meydana gelebilir.



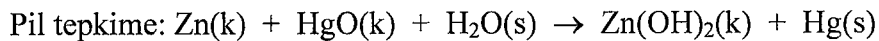
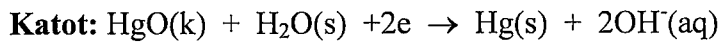
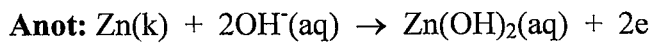
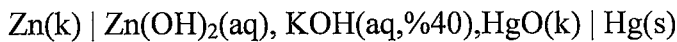
3.2.1.2. Alkali Piller

Pilde elektrolit olarak kullanılan hafif asidik elektrolit yerine alkali elektrolit (NaOH veya KOH) kullanıldığı zaman Zn-C piller olarak bilinen sistemler alkali piller olarak adlandırılır. Bir alkali pili bir Zn-C pilinden 5-6 kez daha kullanışlıdır. Bugün dünyadaki ev tipi pillerin % 30'una yakını Zn-C piller oluşturmaktadır. Alkali pillerin en yaygın olanı Lalande pilidir. Pil potansiyeli 0,9-1 V arasında olan Lalande pilinin şeması, yarı hücre tepkimeleri ve pil tepkimesi aşağıdaki gibi yazılır [10]. Bakır oksit depolarizör olarak rol oynar. İç direnci Leclanché pilinden daha düşük olan Lalande pili demiryolu işaretlerinde kullanılır [8-9].



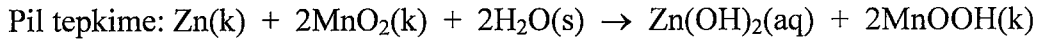
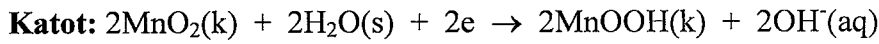
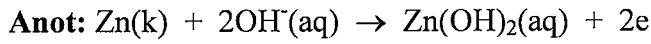
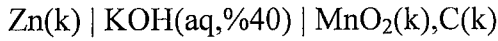
3.2.1.3. Ruben Pili (Cıva-Oksit Pili)

Cıva oksit piller çinko anot, cıva oksit katot ve elektrolit olarak KOH veya NaOH' den oluşan sistemlerdir. Cıva oksit piller yüksek enerji yoğunluğuna ve düz gerilim profiline sahiptir. Cıvaoksit pilleri “*Düğme Pilleri*” şeklinde piyasada bulunur. Düğme pilleri saat gibi az akım harcayan küçük aletlerde kullanılır. Pil bileşenlerinden cıvanın pahalı ve çevreye zararlı olması dezavantajdır. Zira kullanılmış piller metalik cıva içerir ve pilin parçalanması ile dışa akan cıva çevreyi tehdit eder [10]. Potansiyeli 1,34 V olan Ruben pilinin şeması, yarı hücre tepkimeleri ve net pil tepkimesi aşağıdaki gibi yazılır [8-9].



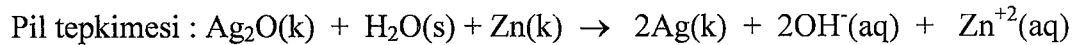
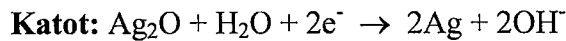
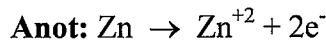
3.2.1.4. Ruben-Mallory Pili (Alkali-Mangan Pili)

Alkali mangan pilleri görünüşte Leclanché piline benzer. Alkali mangan pilleri bir çinko anot ve mangandioksit grafit karışımı bir katottan meydana gelir. Ancak elektrolit olarak amonyumklorür yerine potasyumhidroksit kullanılır [10]. Çinko anot pilin aktifliğinin artması için elektrolit içerisinde çinko tozu şeklinde bulunur. Pil potansiyeli 1,5 V olan Ruben-Mallory pilinin şeması, yarı hücre tepkimeleri aşağıdaki gibidir [8-9].



3.2.1.5. Gümüş Oksit Piller

Gümüş oksit pillerde gümüş oksit katot, çinko anot ve KOH elektrolit olarak kullanılır. Gümüş oksit piller orta derecede yüksek enerji yoğunluğuna ve kısmen düz gerilim eğrisine sahiptir. Gümüş oksit piller metal hava pil teknolojisiyle dizayn edilmiş piller gibi birçok özel pil türlerine göre daha yüksek ve uzun süreli akım sağlayabilir. Gümüşün fiyatının yüksek olması nedeniyle gümüş oksit pillerin özel pillerde kullanımı sınırlıdır. Kullanılmış gümüş-oksit pilleri gümüş içerirler ve uygun şekilde etkisiz hale getirilirlerse gümüşün yeniden kazanılması mümkündür [8-9]. Pil gerilimi 1,5V olan gümüş oksit pilinin şeması, yarı hücre tepkimeleri ve pil tepkimesi aşağıdaki gibidir.

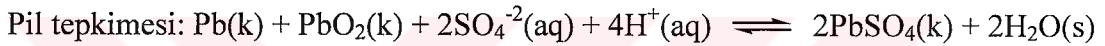
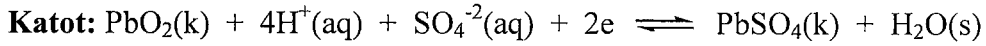
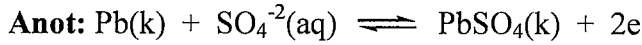
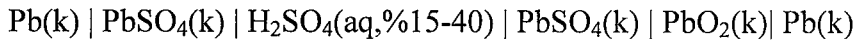


3.2.2. İkincil Piller

3.2.2.1. Kurşunlu Akümülatör

1800'li yıllardan sonra geliştirilen kurşun-asit pilleri ilk ticari pillerdir. Bu tür pillerin üretimi ve satışı ucuz olduğu için her zaman popüler olmuşlardır. Kurşun asit pillerinin

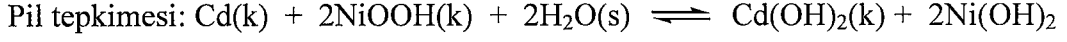
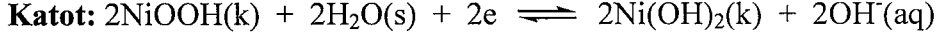
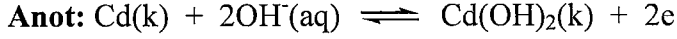
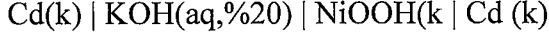
en yaygın kullanım alanı motorlu araçlardır. Motorlu araçlarda ilk ateşleyici ve ışık kaynağı olarak kullanılırlar. Doldurulabilir kurşun asit pilleri dünyada en fazla kullanılan pil türüdür. Endüstrideki kurşun kullanımı en fazla pil sanayindedir. Kurşun asit pillerin hala popüler olmasının nedeni geniş sıcaklık aralığında yüksek ve düşük akımlar üretebilmesi, çevrim sayısının fazla olması ve üretiminin ekonomik olması sayılabilir. Kurşun asit pillerin en dikkate değer dezavantajı ise ağır olması ve boşalma sırasında gerilim profiline düşmesidir. Bu piller için galvanik hücre şeması, yarı hücre tepkimeleri ve pil tepkimesi sırayla aşağıdaki gibidir [10].



Boşalma için yazılan bu tepkimenin tersi doldurma sırasında yürümektedir. Boşalma sırasında sülfürik asitin harcanması nedeniyle çözeltinin yoğunluğu sürekli azalmaktadır. Kurşun asit pilinin 2V civarında olan gerilimi sülfürik asit çözeltisinin yoğunluğu ρ ile $E=1,85+0,917(\rho-1)$ eşitliğine göre değişmektedir. Gerilimi 1,8 V değerine düşen kurşun asit pili boşalmış demektir. Pillerin birbirine seri bağlanması ile gerilimi 2V değerinin tam katları olan aküler hazırlanmaktadır [8-9].

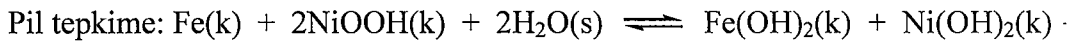
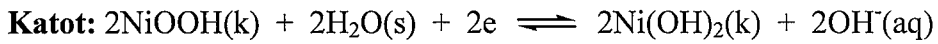
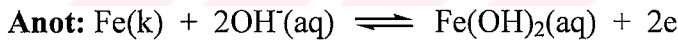
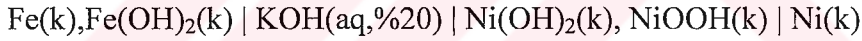
3.2.2.2. Nikel-Kadmiyum Akümülatörü

Ni-Cd pilleri çoğunlukla doldurulabilir ev tipi piller olarak kullanılmaktadır. Bir Ni-Cd pilde kadmiyum anot, nikel hidroksit katot ve bir alkali elektrolit sisteminden oluşur. Ni-Cd hücrelerinden oluşan piller sabit gerilime bağlı olarak yüksek akım sağlarlar. Bir Ni-Cd pil hafıza kaybına uğrasa bile birkaç dolma-boşalma döngüsünden sonra pil neredeyse yeniden başlangıç kapasite değerine yaklaşır. Bu avantajlara rağmen Ni-Cd pil teknolojisi ekonomik değildir. Cd pahalı ve zehirli bir metaldir. Cd atıklarının yok edilmesine getirilen yeni düzenlemeler, bu tür pillerin maliyetinin daha yüksek olmasına neden olmuştur. Maliyetteki bu artış bu pil için bir dezavantajdır. Gerilimi 1,2 V civarında olan bu pil için galvanik hücre şeması, yarı hücre tepkimeleri ve pil tepkimesi sırayla aşağıdaki gibi yazılabilir [10-11].



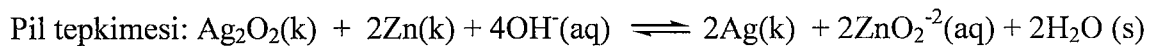
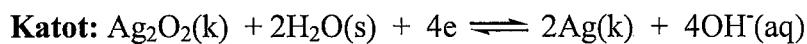
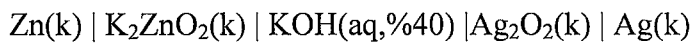
3.2.2.3. Nikel-Demir Akümülatörü (Edison Akümülatörü)

Edison Pili olarak da bilinen Ni-Fe pillerinin üretimi Ni-Cd pillere göre daha ucuzdur. Ayrıca Ni-Cd pillerin çevreye olan zararlarının maliyete yansması düşünülürse bu pillerin daha ekonomik olduğu anlaşılır. Ni-Fe pilleri Ni-Cd pillerinden daha önce geliştirilmiştir. Bu pillerde güç yoğunluğu ve güvenilirliğin iyi olmasına rağmen verimli olarak doldurulamazlar. Demir ve nikelin Doğu Avrupa ve endüstri bölgelerinde bol bulunması ve ucuz olması bu pillerin bu bölgelerde daha fazla kullanılmasına neden olmuştur. Demir (II) ve nikel (II) hidroksitler kötü iletkenlerdir, bu yüzden iletkenliği sağlamak için demir (II) hidroksite demir tozu, nikel (II) hidroksite ise nikel tozu karıştırılır. Gerilimi yaklaşık 1,4 V civarında olan bu pil için galvanik hücre şeması, yarı hücre tepkimeleri ve toplam pil tepkimesi sırayla aşağıdaki gibi yazılır [8-10].



3.2.2.4 Gümüş-Çinko Akümülatörü

Katot AgO ile kaplı gözenekli gümüş, anot ise potasyum zinkatla doyurulmuş %40 lık KOH ile ıslatılmış gözenekli çinkodur. Gerilimi 1,5 V civarında olan bu pil için galvanik hücre şeması ve toplam pil tepkimesi sırayla aşağıdaki gibi yazılır [8,9].



3.2.2.5. Nikel-Metal Hidrür (Ni-MH)

Pil üreticileri ekonomik ve kullanışlı olan yüksek enerjili ikincil pil üretebilmek için kadmiyumun yerine geçebilecek farklı metalleri incelemişler ve Ni-MH pillerini geliştirmişlerdir. Ni-MH pili büyük bir kullanım oranına sahip olan alternatif bir pil çeşididir. Ni-MH pilinin anodu hidrojenin metal alaşım içinde depolanmasıyla elde edilir, nikel oksit ise katottur. Elektrolit olarak da potasyum hidroksit çözeltisi kullanılır. Ni-MH piller aynı boyuttaki bir Ni-Cd pilden % 40 daha uzun ömürlüdür ve dolma-boşalma sayısı yaklaşık 600 dür. Bu özelliklere sahip olan Ni-MH piller diz üstü bilgisayar, cep telefonu ve kamera gibi yüksek enerjili cihazlarda kullanıma uygundur. Ni-MH pilleri yüksek öz boşalma sahiptirler ve nispeten pahalıdırlar. Nikel-metalhidrür pilleri sabit akım ile doldurulmaları gerekir ve doğru kullanıldığı takdirde, sızmaya karşı emniyetlidir. Ni-Cd pilleri ile karşılaştırıldığında, aynı mekanik ölçütlerle olmak şartı ile Ni-MH pilleri yaklaşık % 80 daha fazla kapasiteye sahiptirler [8-11].

Son yirmi yılda teknolojiye hızlı gelişmelere paralel olarak pil endüstrisi de hızlı bir şekilde gelişmiştir. Özellikle ikincil piller ile ilgili çalışmalarda hızlı gelişmeler yaşanmış ve doldurulabilir lityum piller popüler hale gelmiş. Doldurulabilir lityum iyon pillerle ilgili geniş bilgi dördüncü bölümde verilmiştir.

3.2.3. Yakıt Pilleri

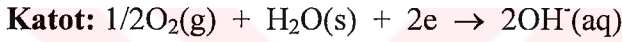
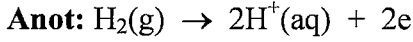
Sürekli olarak çalışan ve verilen yakıtın kimyasal enerjisini doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren elektrokimyasal sisteme yakıt pili denir. Yanıcı ve yakıcı maddelerle sürekli beslenen yakıt pilinin şeması genel olarak şöyle gösterilebilir.

Yakıt | elektrot | elektrolit | elektrot | oksijen

Yakıt olarak hidrojen, hidrokarbonlar, metanol ve hidrazin kullanılır. Yeteri kadar yüksek olmayan elektrot tepkimelerinin hızı, sıcaklığın artırılması ve uygun katalizör kullanmak suretiyle artırılabilir. Hidrokarbonlar için yüksek sıcaklık gerekir, hidrojen ve hidrazin için ise yüksek sıcaklığa gerek yoktur. Platin grubu metalleri en iyi katalizörlerdir, ancak pahalıdırlar. Hidrojen-oksijen yakıt pilinde oksijen elektrottaki

tepkimeyi katalizlemek için gümüş, hidrojen elektrottaki tepkime için ise Raney nikeli kullanılır [8-9].

Yakıt hücrelerinde elektrolit olarak, kuvvetli baz veya kuvvetli asit çözeltileri kullanılır. Baz çözeltisi olarak potasyum veya sodyum hidroksit, asit çözeltisi olarak da sülfürik asit veya fosforik asit çözeltileri kullanılır. Sülfürik asit, fosforik asit veya potasyum hidroksit çözeltilerinden herhangi birine daldırılan iki platin elektrottan biri üzerinden hidrojen gazı diğeri üzerinden oksijen gazı geçirilerek hidrojen-oksijen yakıt pili kurulabilir. Hidrojen-oksijen yakıt pili için anot, katot ve pil tepkimesi sırayla aşağıdaki gibi yazılabilir [9].



3.3. Temel Pil Kavramları

Açık Devre Gerilimi (sıfır-akım gerilimi): Pilin boşta iken ölçülen gerilimi.

Nominal Gerilim: Tipik çalışma gerilimi, anma değeri.

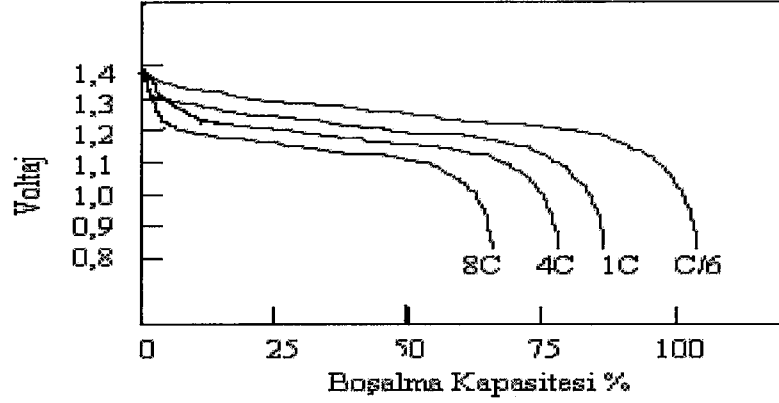
Dolma Kesim Gerilimi (charge cut-off voltage): Pilin dolduğu varsayılan gerilim değeri.

Boşalma Kesim Gerilimi (discharge cut-off voltage): Pilin boşaldığı varsayılan gerilim değeri

İç Direnç: İdeal bir pilde iç direnç sıfır olmalıdır. İç direnç ideal bir pile seri bağlı bir direnç gibi düşünülebilir. Büyük oranda pilin iyonlarının elektrotlar arasındaki göçü sırasında karşılaştıkları sınırlamalarla ilintilidir. Pilden çekilebilecek maksimum akımı sınırlar.

Kapasite: Pil kapasitesi, boşalma kesim gerilimine ulaşıncaya kadar sağladığı kullanılabilir enerji miktarıdır. Kapasite genellikle miliamper-saat (mAh) cinsinden ifade edilir. Örneğin 1500 mAh'lık bir pilin 1 saat boyunca 1,5A sağlayabildiği

varsayılabilir. Bir pilin kullanılabilir kapasitesi boşalma akımının bir fonksiyonudur ve boşalma akımı yükseldiğinde düşer (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. %Boşalma Kapasitesi-Gerilim Grafiği

Boşalma: Pil hücreesindeki kimyasal enerjinin pili kullanan cihazda harcanarak elektrik enerjisine dönüşümüdür.

Boşalma Oranı: Bir pilden, belirli bir süre boyunca çekilen akım miktarıdır. Bu oran genellikle pilin kapasitesi cinsinden ifade edilir ve C oranı olarak anılır. Örneğin, 5000 mAh kapasiteli bir pil (yani $C=5000$ mAh) $C/5$ 'te boşaltıldığında, 5 saat boyunca 1000 mA sağlayacak demektir.

Öz-Boşalma (self-discharge): Yük çekilmese bile bir pil, zaman içinde kendi kendine, belirli bir oranda, enerjisini yitirir. Bu kayıp sıcaklıkla hızlanır. Pil seçerken kullanım yerine göre öz-boşalma değeri çok önemli olabilir. Örneğin alkali cinsi birincil tür pilin öz-boşalması çok az iken, NiCd'nin 1 ayda %15 civarındadır (Tablo 3-1).

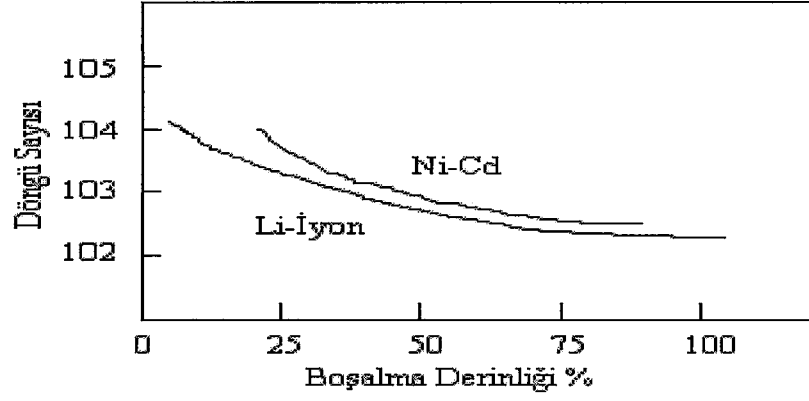
Boşalma Derinliği: Boşalma derecesi yüzde olarak ifade edilir. Pil, boşalma kesim gerilimine ulaştığında bu %100 boşalma derinliğine ulaşması anlamına gelir. Genellikle en az %80 anma kapasitesine ulaşması derin boşalma olarak anılır. Boşalma derinliğinin artırılması dol/boşal döngü sayısını azaltır (Şekil 3.4).

Tablo 3.1. Yaygın Pil Teknolojilerinin Özet Bir Karşılaştırması

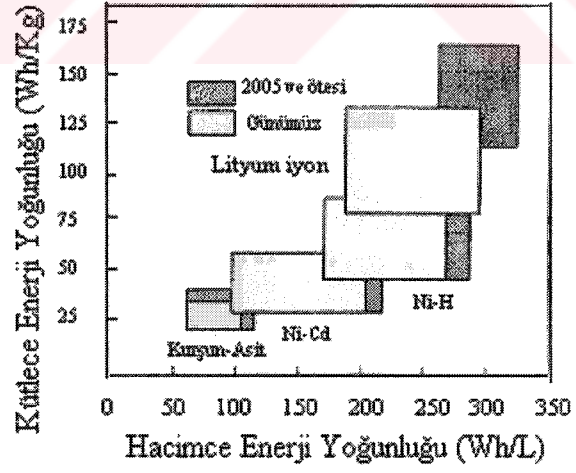
PİL ÖLÇÜTLERİ	Ni-Cd	Ni-MH	Li-iyon
Enerji Yoğunluğu (Wh/Kg)	50-85	75-100	110-130
Enerji Yoğunluğu (Wh/L)	150-190	220-300	270-320
Çalışma Gerilimi (V)	1.2	1.2	3.6
Açık Devre Gerilimi (V)	1.3	1.3	4.1-4.3
Boşalma Gerilimi (V)	0.9	0.9	2.0-2.3
Aylık Ortalama Öz-Boşalma	%15-20	%20-30	%6-10
İç Direnç	3.5-300mW	19-800mW	300-500mW
Hızlı Yükleme Akımı	>1C	>1C	1C
Yükleme Metodu	Sabit Akım	Sabit Akım	Sabit Akım/Gerilim
Dolma/Boşalma Sayısı	1500	500	500
Çalışma Sıcaklık Aralığı	-20°C/60°C	0°C/60°C	-20°C/60°C
Fiyat	Düşük	Orta	Yüksek

Döngü (cycle): Bir pil döngüsü, pilin tam olarak boşaltılıp daha sonra yine tam olarak doldurulması olarak tanımlanmaktadır. Bu döngü sayısı bir bakıma pilin kullanım ömrünü de belirlemektedir (Tablo 3.1).

Taşınabilir cihazlar için Li-ion türü pillere olan ilgi artarak devam etmektedir. NiCd'lere göre yaklaşık %30 daha küçük ve hafif olan Li-iyon piller (Şekil 3.5), elektrikli taşınabilir ürünler, uydular, savunma elektroniği ve tıbbi cihazlar gibi geniş bir kullanım alanında birçok üretici ve tüketici tarafından tercih edilmektedir. Li-ion pil pazarı yıllık % 100 civarında gelişmektedir [10-12].



Şekil 3.4 Döngü Sayısının Boşalma Derinliği ile Değişimi



Şekil 3.5. Yaygın İkincil Pillerin Enerji

Yoğunluklarının Karşılaştırılması

BÖLÜM 4

DOLDURULABİLİR LİTYUM İYON PİLLERİ

4.1. Lityum İyon Pillerinin Genel Özellikleri

Lityum pillerle ilgili ilk çalışma 1912 yılında G. N. Lewis tarafından yapılmıştır. Buna rağmen ilk ticari lityum birincil pilleri 1970'li yıllarda piyasaya sürülebildi. Doldurulabilir lityum pillerle ilgili araştırma geliştirme çalışmaları 1980'li yıllarda hız kazandı, ancak güvenlik problemleri yapılan çalışmaları aksattı. Metallerin en hafifi olan lityum en büyük yükseltgenme potansiyeline ve enerji yoğunluğuna sahiptir. Bu yüzden yüksek enerji yoğunluğu ve yüksek gerilime sahip olan doldurulabilir pillerde negatif elektrot olarak kullanılmaktadır [13].

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

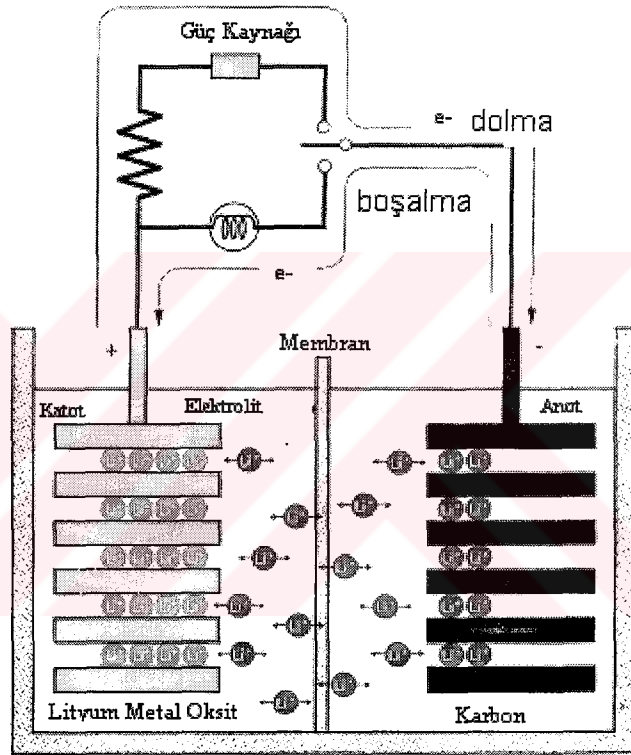
silindirik piller kullanılmasına rağmen günümüzde cep telefonlarının yaygınlaşmasıyla birlikte prizmatik ve kare şekilli piller pazarda yerini almaktadır [14].

Şekil 3.5’de çeşitli doldurulabilir pillere ait hacim başına ve kütle başına enerji yoğunlukları görülmektedir. Nikel-metal hidrür ve lityum iyon pillerin her ikisinin hacim başına enerji yoğunlukları çok iyi olsa da lityum iyon pillerinin kütle başına enerji yoğunluğu nikel-metal hidrür pillerinden 1,5 kat daha fazladır. Lityum iyon pillerin çalışma gerilimi 3,7V olup diğer pillerin (Ni-MH ve Ni-Cd) yaklaşık 3 katıdır [15]. Lityum iyon pillerin yüksek çalışma gerilimi, anot ve katot elektroaktif maddesi ile lityum arasındaki içerme tepkimesinden kaynaklanmaktadır. Yüksek boşalma gerilimine sahip olan LiCoO_2 günümüzde kullanılan ticari lityum iyon pillerinde en çok kullanılan katot aktif maddesidir. Karbon ise lityum yerine anot olarak kullanılmaktadır [16].

Bu pillerde kesim geriliminin (cut-off voltage) yaklaşık 4,5V civarında olması nedeniyle sulu elektrolitler kullanılamaz. Sulu elektrolitler bu gerilim değerinde bozunurlar. Bunun yerine LiClO_4 , LiPF_6 ve LiBF_4 gibi lityum tuzlarının PC, EC, DEC, DMC gibi çözücülerde çözünmüş çözeltisi kullanılır. Bu elektrolitler yüksek gerilim değerinde kararlı olup geniş bir elektrokimyasal pencereye sahiptirler ve dolma-boşalma tepkimeleri sırasında kurşun-asit temelli pillerin aksine harcanmazlar [17]. Lityum iyonları dolma-boşalma tepkimesi esnasında sürekli olarak anot-katot arasında gidip gelmektedir. Şekil 4.1’de görüldüğü gibi dolma sırasında lityum iyonları katottan (LiCoO_2) elektrolite geçerken eş zamanlı olarak eşit miktarda lityum iyonu elektrolitten karbon anoda geçmektedir. Boşalma sırasında ise bunun tersi olan tepkime gerçekleşmektedir. Hem boşalma hem de dolma sırasında dış devreden lityum iyon geçişini karşılayacak miktarda akım geçer. Dolma ve boşalma sırasında pil geriliminin artması, belli konumlarda bulunan lityum iyonlarının daha zor uzaklaştırılması ile ilişkilidir. Lityum iyonları önce potansiyel enerjisi en düşük olan konuma yerleşir.

Doldurulabilir lityum iyon pili, dolma ve boşalma sırasında lityum iyonunun elektrolit içinde anot ve katot arasında iki yönlü hareketinden dolayı salınan sandalye pili (rocking chair battery) veya salıncak pil (swing battery) olarak da adlandırılır.. Lityumlanmış grafit anot’un yükseltgenme potansiyeli lityum metalinden sadece 0,2V

daha düşüktür (lityum ile grafit arasındaki etkileşim küçüktür). Lityumun dolma sırasında grafit anot'un yüzeyinde birikmeden grafitle içirme bileşiği oluşturması nedeniyle lityum iyon pilinin anot'u metalik lityum anottan farklıdır. Lityum metal anot'un tersine grafit anot'un yüzeyinde dentritik büyüme olmaz ve dentritik büyümeden kaynaklanan kısa devrenin olmaması, lityum iyon pillerini metalik lityumu anot olarak kullanan pillerden daha güvenli yapar [18].



Şekil 4.1. Lityum İyon Pili'nin Genel Görünümü

4.2. Doldurulabilir Lityum İyon Pillerin Kısımları Ve Özellikleri

4.2.1. Anot Aktif Maddeleri

Piyasada bulunan doldurulabilir lityum iyon pillerde anot aktif maddesi olarak karbon kullanılmaktadır. Grafit, Van der Waals kuvvetleri ile bir arada tutulan ABAB tabakalarından oluşur ve her tabakada konjuge olmuş (sp^2) bağları bulunur. Lityum

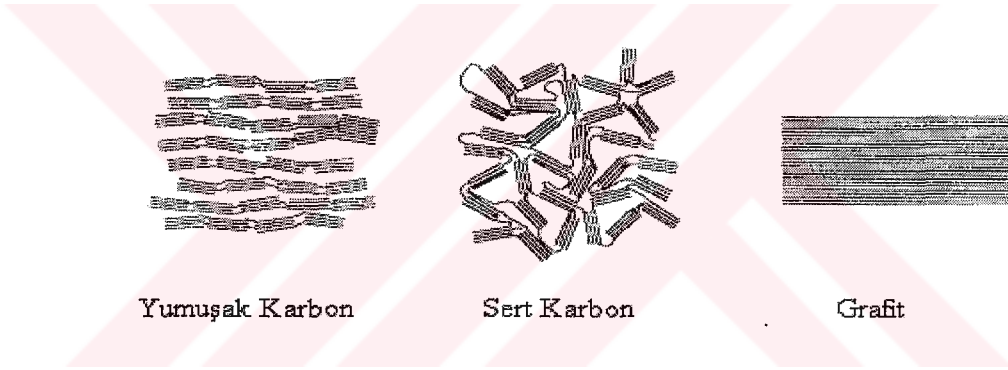
iyonları bu tabakalar arasına sokulursa, tabaka düzeni AAA^{-2} şekline dönüşür. Grafit yapısı, lityumun tabakalar arasına kolay sokulması ve ayrılmasına imkan veren bir tersinirliği sağlayan esnekliktedir. Grafit kristal halden amorf hale kadar bir çok formda bulunur. Doğal grafit, kömür katranı, hidrokarbon gazlar, benzen, petrol, çeşitli reçineler vb. maddeler anot üretimi için kullanılabilir [18]. Kullanılan maddeye göre karbon anot genel olarak üç grupta toplanabilir.

a) Grafit

b) Sert karbon

c) Yumuşak karbon

Sert karbon yüksek ısılarda dahi grafit formuna dönüşmezken yumuşak karbon ısıtılarak kolaylıkla değiştirilebilir. Bu karbonların şematik profilleri Şekil 4.2’de görülmektedir.



Şekil 4.2. Karbonun Üç Tipi

Pillerde anot olarak genelde grafit ve sert karbon kullanılır. Grafit, oda sıcaklığında lityum ile konak-konuk tepkimesi vererek spesifik kapasitesi 372 mAh/g olan LiC_6 bileşiğini oluşturur. Grafit ile lityumun tepkimesi ve grafit anot’un elektrokimyasal özellikleri birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Petrolün polikondenzasyonu ile elde edilen sert karbon durumunda, lityum sadece karbon tabakaları arasına değil aynı zamanda kristal tanecikleri arasındaki çatlaklara da yerleşir. Bunun sonucu sert karbon, LiC_6 formülünde olduğundan daha fazla lityum ile tepkime verir ve bundan dolayı grafitten daha yüksek anot kapasitesine sahiptir. Sert karbon durumunda konak-konuk tepkimesine eşlik eden potansiyel değişikliği ve birinci çevrimin tersinmezliği grafit ile kıyaslandığında kabul edilebilir düzeydedir. Sert karbon anot aktif maddesi olarak

kullanıldığında, boşalma voltajı zamanla tedrici olarak değişir [18]. Böyle bir boşalma deseni pilin geri kalan kapasitesinin kolaylıkla tahmin edilmesine imkan verir.

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

Yeni ve daha yüksek performanslı anot maddesi ile ilgili yapılan araştırmalar, Si ve Sn temelli alaşım anotların geliştirilmesine neden olmuştur. Lityum sokulmuş $\text{Li}_4\text{M-Li}_{4,4}\text{M}$ (M: metal) yaklaşık 800-3000 mAh/g gibi yüksek kapasiteye ulaşmalarına rağmen lityumun yapıya girmesi sırasında gözlenmiş olan dört kattan daha büyük hacim değişikliği sonucu kararlı bir çevrim performansı elde edilememiştir [17]. Anot olarak oksit kullanımı önerilmiş ve bu amaçla kalay oksitler, InVO_4 , FeVO_4 , ve Brannerite-tip MnV_2O_6 incelenmiştir[19]. Bu oksitlerin hemen hepsinin lityum sokulması sırasında kristal halden amorf yapıya geçiş yaptıkları gözlenmiştir.

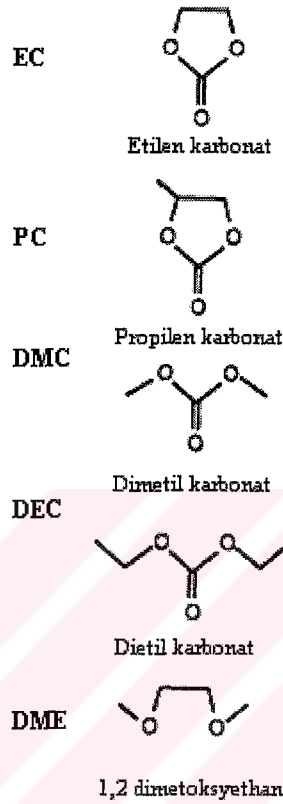
Brannerite, birinci çevrimde çok yüksek kapasiteye (~1000 mAh/g) sahipken sonraki çevrimlerde tepkimenin çok yüksek tersinmezlik göstermesi nedeniyle kapasitesi düşer. Pratikte Brannerite'in anot aktif madde olarak kullanılabilmesi için kapasite kaybının önlenmesi gerekmektedir. Bu oksitlerin yapılarının kararlı hale getirilmesi, geçiş metallerinin diğer elementlerle kısmen yer değiştirilmesi ile mümkün olabilmektedir [20].

4.2.2. Elektrolitler

4.2.2.1 Organik Sıvı Elektrolitler

Doldurulabilir lityum iyon pillerinde ortalama dolma veya boşalma gerilimi ~3V aralığında olup sulu elektrolitler bu aralıkta bozunması nedeniyle kullanılamaz. Bunun yerine, LiClO_4 gibi bir anorganik tuzun propilen karbonat gibi bir organik sıvıdaki çözeltisi geniş bir elektrokimyasal pencere aralığına sahip olması nedeniyle elektrolit

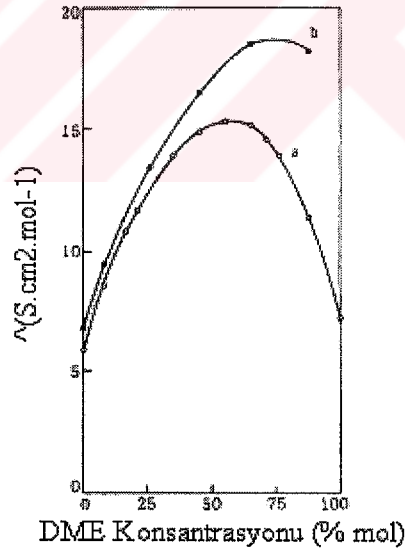
olarak kullanılır. Aprotik bir elektrolit iyi bir iyonik iletken olmalı, kimyasal olarak kararlı olmalı, ucuz ve güvenli olmalıdır [17]. Şekil 4.3’de bazı organik çözücülerin kimyasal formülleri verilmektedir.



Şekil 4.3. Bazı Önemli Organik Çözücülerin Kimyasal Formülleri

Doldurulabilir lityum iyon pillerinin çalışma sıcaklığı genelde -20 ile $+60^{\circ}\text{C}$ arasında olduğu için düşük erime noktası, yüksek kaynama noktası ve düşük buhar basıncı olan çözücüler tercih edilir. Lityum iyonunun iyonik iletkenliği, hareketliliği (mobilité) ve hareketli iyonların sayısı ile doğru orantılıdır. PC ve EC gibi halkalı karbonik asit esterlerinin dielektrik sabitlerinin yüksek olmasına rağmen moleküller arası etkileşim nedeniyle viskoziteleri yüksektir. Moleküller arası etkileşim, molekülün elektrik yükü dağılımının sapmasına neden olur. Düşük viskozite lityum iyonlarının daha kolay hareket etmeleri nedeniyle arzu edilir [20]. 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 coulomb kuvveti artarak komşu molekülde makul ölçüde iyonik ayrışmaya neden olur [20]. Yüksek performanslı pillerde arzu edilen özelliklerin elde edilmesi için pratikte iki veya daha fazla çözücü karıştırılarak kullanılır. İçinde LiClO_4 veya LiPF_6 'nın çözündüğü PC+DME karışımının molar iletkenliğinin DME derişimi ile değişimi Şekil 4.4' de görülmektedir. PC esaslı elektrolitin grafit anot ile temas ettiğinde bozunması nedeniyle Yamaki ve arkadaşları EC/DEC çözücü karışımını önermektedirler [21]. Ayrıca, lityum karbonatın karbon yüzeyinde koruyucu bir film oluşturduğu bulunmuştur. EC ve diğer çözücü karışımlarının iletkenliği Tablo 4.1'de verilmiştir. Bu sistemlerin iletkenliği yaklaşık 10^{-2} S/cm'dir. Karbonatlı çözücü karışımının kullanıldığı elektrolitlerin iletkenliği, lityum tuzunun türüne bağlı olmasına rağmen, genelde DME'nin çözücü olarak kullanıldığı elektrolitlerin iletkenliklerinin yaklaşık yarısı kadardır. Elektrolit bileşiminin karbonun dolma-boşalma performansına olan etkisi yaygın bir şekilde incelenmiştir [20].



Şekil 4.4. Çözünmüş PC+DME Karışımının Molar İletkenliğinin DME Derişimi ile Değişimi

Organik çözücülerin su içeriği metalik lityumla istenmeyen kimyasal tepkimeleri önlemek için 20 ppm'den düşük olmalıdır [15,22]. Termal kararlılık ve dönüşümlü voltametri dahil yapılan çeşitli çalışmalar sonucunda LiPF_6 esaslı organik elektrolitler

ticari el tipi elektronik ürünler için en çok tercih edilmektedir. Seçilen elektrolit yanmayan, üst gerilim sınırının 5V dan büyük olduğu geniş bir elektrokimyasal pencereye sahip olan ve katot aktif maddesi ile uyumlu olan bir elektrolit olmalıdır [15].

Tablo 4.1. Etilen Karbonat ile Farklı Çözücülerin 1:1 Oranında Karıştırılması ile Elde Edilen Elektrolit Çözeltilerinin Spesifik İletkenlik Değerleri

Elektrolit Tuzu (1 mol/dm ³)	EC+Çözücü (Hacimce 1:1)	Spesifik iletkenlik (mS/cm)
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

4.2.3. Katot Aktif Maddeleri

1970’li yılların ortasında Wittingham, yüksek güç yoğunlu ve spesifik kapasiteye sahip olan susuz doldurulabilir pillerde TiS₂’ün katot aktif maddesi olarak kullanılmasını önerdi. İyi bir metalik karaktere sahip olan bu bileşik, lityumla konak-konuk bileşiği oluşturmak üzere tersinir tepkime verir. 1-10 mA/cm² aralığında akım yoğunluğu ve 2V’un üzerinde sabit boşalma gerilimine sahip olmasına rağmen susuz pillerdeki güçlükler ve lityum elektrot üzerinde tersinir birikme, ticari Li_xTiS₂/Li pilinin düğme

boyutunda geliştirilmesini engellemektedir [20]. 1980'li yıllarda tabakalı yapıdaki LiCoO_2 bileşiğinin katot aktif maddesi olarak kullanılması önerildi [23,24].

$\text{Li}_x\text{CoO}_2/\text{Li}$ pilinin ölçülen açık devre gerilimi Li_xTiS_2 'ün yaklaşık iki katıdır. Bu değer kullanılarak hesaplanan teorik enerji yoğunluğu ise 1,1 kWh/kg dır. LiCoO_2 bileşiğinin katot aktif maddesi şeklinde ticari olarak kullanılmaya başlanması 10 yıl sürdü. LiCoO_2 bileşiğinin kristal yapısı TiS_2 bileşiğinden daha kararlıdır [20]. Doldurulabilir lityum pillerinde kullanılan katot aktif maddesi şu özelliklere sahip olmalıdır:

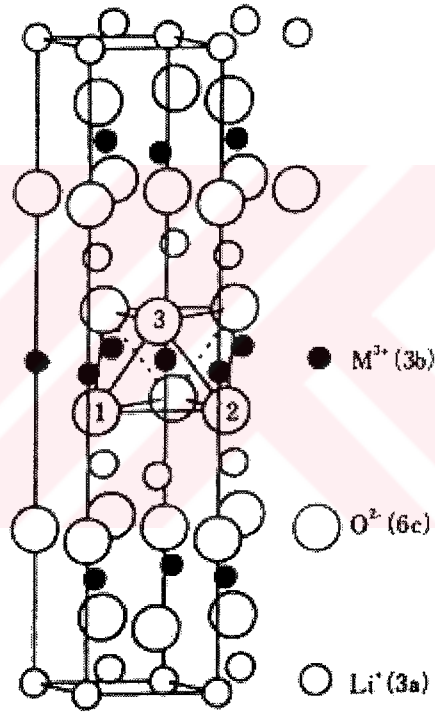
1. Boşalma tepkimesi Gibbs serbest enerjisi büyük negatif değere sahip olmalı (yüksek boşalma potansiyeli).
2. Molekül ağırlığı düşük olmalı ve yüksek miktarda lityum ile konak-konuk tepkimesi verebilmeli (yüksek enerji kapasitesi)
3. Lityumun kimyasal difüzyon katsayısı yüksek olmalı (yüksek güç yoğunluğu).
4. İçerme tepkimesi sırasında kristal yapı çok az değişmeli veya hiç değişmemeli (yüksek çevrim sayısı)
5. Ucuz olmalı, kolay bulunabilmeli, çevre dostu olmalı ve kimyasal açıdan kararlı olmalı.
6. Elektrolit içerisinde çözünmemeli
7. Kolay işlenebilmeli [1].

4.2.3.1. $\alpha\text{-NaFeO}_2$ Yapısındaki Katot Aktif Maddeler

Daha önce belirtildiği gibi $\alpha\text{-NaFeO}_2$ tipi yapıya sahip LiCoO_2 günümüzde kullanılan ticari lityum iyon pillerinde katot aktif maddesi olarak kullanılmaktadır. Bu bileşiğin sentezlenmesi kolaydır. Şekil 4.5'de LiCoO_2 bileşiğinin kristal yapısı görülmektedir. LiNiO_2 , LiCrO_2 ve LiVO_2 de aynı kristal yapıya sahiptir. Bu bileşikler iyonik çapları Mn^{+3} 'den daha küçük olan Ni, Cr, V gibi +3 yüklü birinci sıra geçiş metallerini içerirler. Bu bileşikler, oksijenin oluşturduğu sık istiflenmiş bir örgüde (111) düzlemlerine Li^+ ve M^{+3} iyonlarının değişmeli olarak yerleştiği kaya tuzu yapısına sahip olan bileşiklerdir. İyonların (111) düzlemlerine değişmeli olarak dizilişi örgünün hafif bir şekilde altıgen (hekzagonal) simetriye kaymasına neden olmaktadır. Bundan dolayı LiCoO_2 , birim hücre sabitlerinin; $a=2,816\text{\AA}$ ve $c=14,08\text{\AA}$ olduğu $R\bar{3}m$ uzay grubunda kristallenir.

Lityum iyonları içirme tepkimesi sırasında CoO_2 tabakaları arasındaki Van der Waals boşluklarına (3a konumu) tersinir olarak girer ve bu boşluklardan tersinir olarak ayrılır [20].

Dünyada toplam kobalt rezervinin yaklaşık 10 milyon ton olduğu bilinmektedir. Buna karşın mangan rezervi kobalt rezervinden yaklaşık 500 kat daha fazladır (5 milyar ton) ve bu yüzden mangan kobalttan daha ucuzdur [20,25].



Şekil 4.5. $\alpha\text{-NaFeO}_2$ Bileşiğinin Kristal Yapısı

LiCoO_2 ve LiNiO_2 bileşikleri formülü $\text{LiCo}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ ($0 < y < 1$) olan katı çözelti oluşturur. Bu katı çözeltinin dolma-boşalma özellikleri ilk defa Delmas ve Saadoune tarafından incelenmiştir [20]. Bu çalışmada, ^7Li -NMR ölçümlerinden birinci basamakta nikelin ikinci basamakta ise kobaltın yükseltgendiği bulunmuştur. LiCoO_2 'in kapasitesi yaklaşık 130 mAh/g olmasına karşın kobaltın belli miktarda nikel ile yer değiştirmesi sonucu oluşan $\text{LiCo}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ bileşiğinin kapasitesi yaklaşık 150 mAh/g değerine ulaşmakta fakat, boşalma geriliminde hafif düşme gözlenmektedir. Bu katı çözelti sisteminin,

özellikle formülü $\text{LiCo}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{O}_2$ olan bileşiğin, LiCoO_2 'den sonra yakın gelecekte en çok kullanılan katot aktif maddesi olması beklenmektedir [20].

Birçok araştırmacı tarafından araştırılmış ve tabakalı yapıya sahip bir başka bileşik olan LiNiO_2 , yüksek yükseltgenme basamaklarında ($\text{Ni}^{+3}/\text{Ni}^{+4}$) zayıf termal kararlılığa sahiptir. Düşük spinli Ni^{+3} 'den kaynaklanan Jahn-Teller bozulması kararsızlıktan sorumlu bir faktör olabilir. Gerçekten LiNiO_2 bileşiğinden lityumun yarısının ayrılması ile yarı kararlı tabakalı yapıda $\text{Li}_{0,5}\text{NiO}_2$ bileşiği oluşur. $\text{Li}_{0,5}\text{NiO}_2$ bileşiği 300°C 'a kadar ısıtıldığında kübik spinel yapıda $\text{Li}[\text{Ni}_2]\text{O}_4$ bileşiğine dönüşür. Kübik yapıdaki gerginlik, lityum iyonlarının kristal yapıya girmesi için spinel yapıyı seçici yapsa da, lityum iyonlarının hareketliliği ve dolayısıyla iletkenliğini azaltır. Bütün bunlardan, dolayı LiNiO_2 bileşiğinin katot aktif maddesi olarak kullanılması şimdilik mümkün görünmemektedir [20].

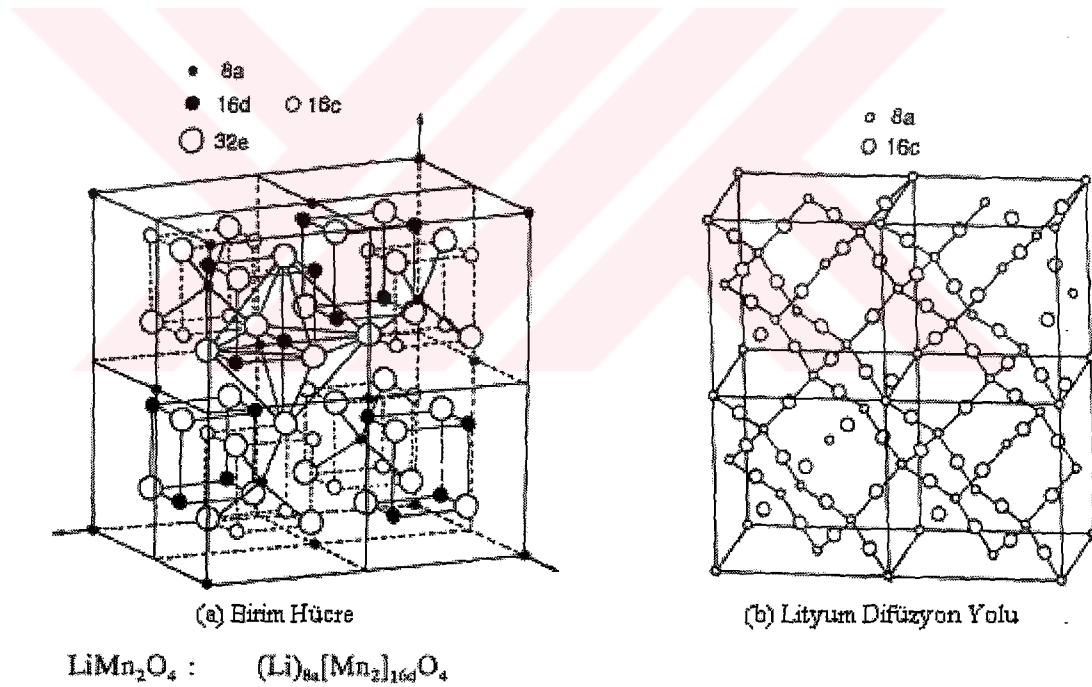
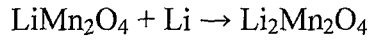
4.2.3.2. Zigzag Tabaka Yapılı $\text{Li}_x(\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{O}_2$

Yüksek sıcaklıkta katı hal tepkimesiyle hazırlanan LiMnO_2 elektrokimyasal çevrim sırasında yavaş bir şekilde spinel yapıya dönüşür. Buna bağlı olarak büyüklüğü, kesim gerilim aralığı ile değişen kapasite kaybı gözlenir. Bu problem, mangan atomlarının bir kısmının başka metallerle yer değiştirilmesiyle azaltılabilir. Son zamanlarda Armstrong ve arkadaşları yüksek sıcaklıkta katı hal reaksiyonlarıyla sentezledikleri NaMnO_2 bileşiğinden iyon değiştirme yöntemiyle zigzag tabaka yapılı $\text{Li}_x(\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_2$ ve Li_xMnO_2 bileşiklerini sentezlemişlerdir. Kesim voltaj aralığı 2,5-4,8V ve akım yoğunluğu $0,1 \text{ mA/cm}^2$ olarak seçildiğinde, $\text{Li}_x(\text{Mn}_{0,9}\text{Co}_{0,1})\text{O}_2$ bileşiğinin kapasitesi 200 mAh/g değerini aşmıştır. Bu bileşik hazırlanmasının zor, çevrim performansının kötü olmasına rağmen yüksek başlangıç kapasitesi nedeniyle bilim adamlarının ilgisini çekmektedir [20].

4.2.3.3. LiMn_2O_4 Spinel Sistemi

Spinel yapıdaki LiMn_2O_4 ve türevleri; mangan, lityum ve başka metal tuzlarının stokiometrik orandaki karışımlarının havada yaklaşık 750°C sıcaklıkta ısıtılması ile hazırlanır [24]. LiMn_2O_4 kübik spinel yapıya sahiptir ($\text{Fd}\bar{3}m$). Dörtüzlü 8a konumlarında Li, sekizyüzlü 16d konumlarında Mn atomları bulunurken sekizyüzlü 16c

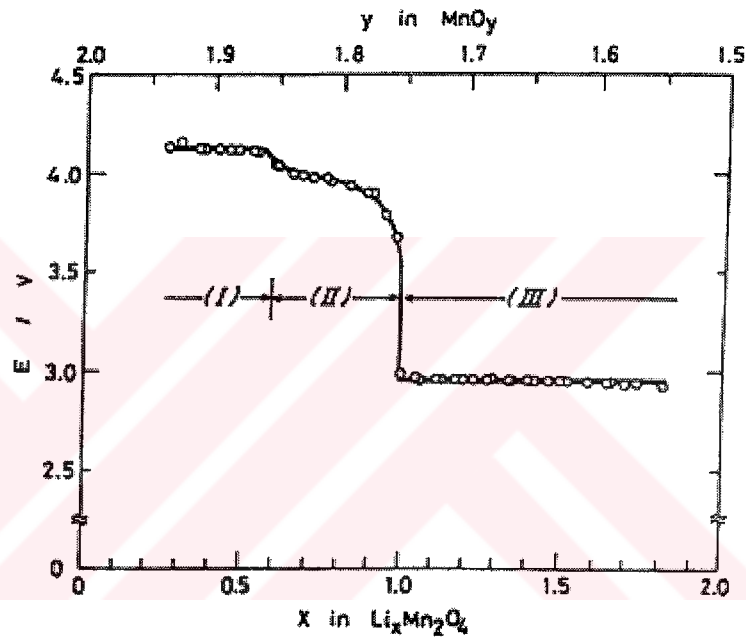
konumu boştur. Oksijen yüzey merkezli kübik düzende istiflenmiştir [28]. İdeal kübik bir birim hücre Şekil 4.6.a da görülmektedir. Difüzyon yolu (8a-16c-8a) olan Li^+ iyonu, difüzyon sırasında dörtyüzlü 8a konumundan komşu konum olan boş sekizyüzlü 16c konuma oradan da dörtyüzlü 8a konumuna geçer (Şekil 4.6.b). Difüzyon yolu açısı yaklaşık 108° 'dır. $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ katot aktif maddesinin dolma-boşalma özelliği ile ilgili çok sayıda araştırma yapılmıştır. $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 < x < 2$) katot aktif maddenin açık devre gerilim eğrisi Şekil 4.7'de görülmektedir. (I+II) bölgesinde dolma-boşalma çevrimi olurken, düz bölge olan (III)'de ise kübik spinel yapının düzenli, tetragonal, NaCl tipi yapıya dönüştüğü bir faz geçişine neden olan şu tepkime meydana gelir [20].



Şekil 4.6. Spinel Yapı (a) Birim Hücre (b) Lityumun Difüzyon Yolu

Faz dönüşümü sırasında yaklaşık %6,4 kadar bir hacim genişlemesi nedeniyle 3V civarında ($1 < x < 2$) iyi bir çevrim performansı elde edilememiştir. Bu faz dönüşümünün nedeni lityumun yapıya sokulması sırasında Jahn-Teller bozunmasına neden olan $\text{Mn}^{+3}(\text{d}^4)$ iyonunun derişiminin artmasıdır [28]. $x < 0,5$ aralığına karşılık gelen boşalma

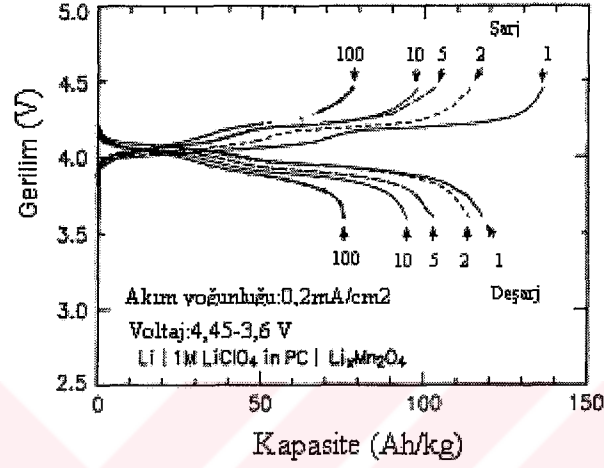
eğrisinin düz kısmının, $x=0,2$ de yeni bir kübik fazın bulunduğu, iki fazlı bir bölge olduğu düşünülmektedir. $x=0,5$ civarında gerilimin çok az bir miktar artması, dörtyüzlü 8a konumunun yarısındaki lityum iyonlarının yeniden düzenlenmesinden kaynaklanmaktadır. Wakihara ve arkadaşlarının kuru metotla sentezlediği LiMn_2O_4 'un 4V bölgesindeki dolma-boşalma eğrisi Şekil 4.8'de görülmektedir. LiMn_2O_4 un kapasitesi, 100 çevrim sonunda başlangıç kapasitesinin (120 mAh/g) yaklaşık %60'a kadar düşmektedir [29].



Şekil 4.7. $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 < x < 2$) Bileşiğinin Açık Devre Geriliminin x ile Değişimi

Wakihara ve arkadaşları, Born-Haber çevrimi ve ideal iyonik kristal modelini kullanarak sekizyüzlü konum için bazı metal-oksijen (M-O) bağ enerjilerini hesapladılar ve kapasite kaybını sekizyüzlü 16d konumundaki Mn ile oksijen arasındaki Mn-O bağının zayıf olmasına yorumladılar. Hesaplanan veriler Tablo 4.2'de görülmektedir. Tablo 4.2'deki değerler karşılaştırıldığında Mn-O bağının en zayıf bağ olduğu görülmektedir. Bu yüzden dolma-boşalma çevrim sayısı arttıkça meydana gelen kapasite kaybını önlemek için sekizyüzlü 16d konumlarının kararlı hale getirilmesi gerekmektedir. Bazı bilim adamları, bir kısım Mn atomlarını geçiş metalleri ve ametallerle değiştirerek sekizyüzlü konumun kararlılığını artırmışlardır [29].

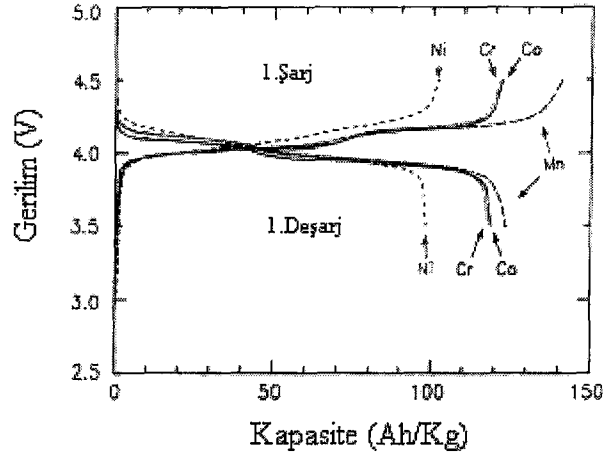
$\text{Li}_x\text{M}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ (M=Cr, Co ve Ni) bileşiklerinin oda sıcaklığında birinci dolma-boşalma eğrisi Şekil 4.9'de görülmektedir. Bu formülde, $\text{M}_{1/6}$ sembolü M metalinin 16d konumundaki mangan atomlarından 1/12 kadarı ile yer değiştirdiği anlamına gelir.



Şekil 4.8. LiMn_2O_4 Bileşiğinin Oda Sıcaklığında 4V Bölgesinde Dolma-Boşalma Eğrileri

Tablo 4.2. $\text{MO}_{1,5}$, MO_2 ve $\text{MO}_{1,75}$ Bileşiklerinde Sekizyüzlü Konum İçin Hesaplanmış Bağlanma Enerjileri

Metal	E_{BE} (kJ/mol)		
	$\text{MO}_{1,5}$	MO_2	$\text{MO}_{1,75}$ ($0,5\text{M}_2\text{O}_{3,5}$)
Ti	1602	1912	1757
V	1497	1727	1612
Cr	1340	1492	1416
Mn	1133	1296	1215

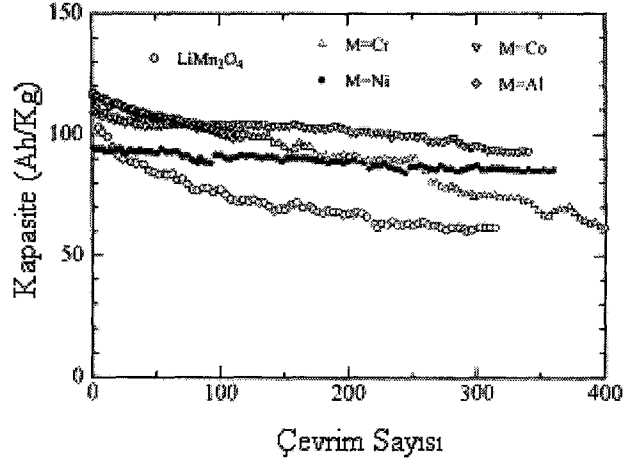


Şekil 4.9. $\text{Li}_x\text{M}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Co}$ ve Ni)
Bileşiğinin Oda Sıcaklığında Birinci
Dolma-Boşalma Eğrisi

$\text{Li}_x\text{M}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Co}, \text{Ni}$ ve Al) bileşiğinin kapasite kaybı minimumdur. Katkılanmış $\text{Li}_x\text{M}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Co}, \text{Al}$) bileşiklerin, başlangıç boşalma kapasitesi ($>110 \text{ mAh/g}$) $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ bileşiğinin başlangıç kapasitesinden (95 mAh/g) daha büyüktür.

Nikel katkılanmış bileşik ile diğerleri arasındaki fark nikelin değerliğinin (Ni^{+2}) düşük olmasıdır. Cr^{+3} ve Co^{+3} doğrudan Mn^{+3} ile yer değiştirirken Ni^{+2} in Mn^{+3} ile yer değiştirmesi sırasında yük denkliliğinin sağlanması için Mn^{+4} miktarının artması gerekmektedir. Bu da Mn^{+3} miktarının azalması dolayısıyla nikel katkılı bileşiğin kapasitenin azalması anlamına gelir. Diğer yandan anaç bileşik, LiMn_2O_4 , ile metal katkılı bileşiklerin, $\text{LiM}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$, boşalma gerilimleri arasında çok küçük farklar vardır. $\text{LiM}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ ($\text{M}:\text{Cr}, \text{Co}, \text{Ni}$ ve Al) bileşiğinin enerji kapasitesinin dolma-boşalma çevrim sayısı ile değişimi Şekil 4.10 da görülmektedir [20].

Katkılı bileşiğin çevrim performansının katkısız bileşiğinkinden daha iyi olduğu görülmektedir. Katkılamanın elektrokimyasal çevrim performansına olan etkisi birçok bilim adamı tarafından incelenmiştir [30-33].



Şekil 4.10. $\text{Li}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Cr}; \text{Co}, \text{Ni}, \text{Al}$) Bileşiği İçin Enerji Kapasitesinin Çevrim Sayısı ile Değişimi.

Yapılan çalışmalar, dolma-boşalma çevrim performansını iyileştirmek için 16d konumundaki Mn^{+3} 'ün sadece %10 mol oranında diğer metallerle yer değiştirmesinin yeterli olduğunu göstermiştir [29,31]. $\text{Mn}^{+3}(3d^4)$ 'ün bir Jahn-Teller iyonu olduğu ve LiMn_2O_4 bileşiğinin yaklaşık 0°C civarında kübikten tetragonal yapıya olan faz geçişine (1,4 kJ/mol) neden olduğu bulunmuştur [34]. Fakat katkılı bileşiklerde faz dönüşüm entalpisinin katkılamanın miktarı ile azaldığı ve sekizyüzlü Mn atomunun yaklaşık %10-20 mol oranında diğer metallerle yer değiştğinde faz dönüşümünün tamamen ortadan kalktığı bulunmuştur [20]. Yüksek çevrim performansı elde etmek için içerme tepkimesi sırasında faz dönüşümünün olmaması arzu edilir.

Daha öncede belirtildiği gibi LiMn_2O_4 ve $\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$, havada yüksek sıcaklıkta ısıtılma işlemle kolayca sentezlenebilir [27]. Bu oksitler, minyatür pillerden elektrikli taşıtlar (EV) ve enerji depolama için üretilen büyük ölçekli bataryalara kadar kullanılabilen ucuz ve çevre dostu katot aktif maddelerdir [35]. Ancak bunun yanında, $50-70^\circ\text{C}$ gibi yüksek sıcaklıklarda çevrim sayısı arttıkça kapasite kaybı çok daha yüksek olmaktadır [20]. Dolma-boşalma çevrimi sırasında Mn iyonlarının organik elektrolit içinde çözünmesi, kapasite azalmasının nedenlerinden biri olduğu bulunmuştur. Ayrıca,

metalik manganın anot yüzeyinde birikmesi büyük kapasite kaybının muhtemel nedeni olarak görülmektedir. Yakın zamanda yapılan bir araştırmada katkılı LiMn_2O_4 bileşiğinin 50°C de bile çok az miktarda çözündüğü bulunmuştur [20]. Katkılanan elementler arasında en etkin olan kobalt için iyi bir çevrim performansı elde edilmiştir. Mangan elektrolit içinde Mn^{+2} şeklinde çözünür. Ayrıca elektrolitteki bazı Li^+ iyonlarının 16d konumuna yerleşerek sekizyüzlü konumdaki bir kısım Mn^{+3} iyonunun Mn^{+4} iyonuna yükseltgenmesine neden olduğu kabul edilmektedir [20]. Elektrikli araçlarda yaz mevsiminde batarya sıcaklığı 70°C 'e kadar artar. Bu yüzden yüksek sıcaklıklarda manganın çözünmesi problemi ortadan kaldırılmalıdır. Bunun için katkılama yanında kristal kusurunun oluşturulması, polimer elektrolit membran kullanımı ve yeni kalitede sıvı elektrolitin araştırılması gibi yeni teknikler düşünülmektedir.

4.2.3.4. Diğer Oksitler

Makas yapılı V_2O_5 , amorf $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$, $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ ve $\alpha\text{-V}_2\text{MoO}_8$ bileşikleri katot aktif maddesi olarak araştırılmıştır [36-37]. Bu bileşiklerin ortalama boşalma potansiyeli $2,5\text{V}$ civarında olup LiCoO_2 ve $\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ bileşiklerinki kadar yüksek değildir. Çevrim sırasında yüksek kapasite kaybına uğradıkları için büyük ölçekli kullanım amaçlı incelenmemişlerdir. Yakın zamanda 200°C 'de sentezlenen ve $\text{Li}^+/\text{Fe}^{+3}$ oranı 0,69 olan $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{O}_z$ bileşiğinin boşalma potansiyeli ortalama 2V ve boşalma kapasitesi yaklaşık 140 mAh/g bulunmuştur [20]. Demir, çok ucuz olması nedeniyle gelecekte katot aktif maddesi olarak ilgi çekebilir. Padhi ve arkadaşları olivine (M_2SiO_4) esaslı katot aktif maddesi üzerinde çalışmalar yapmışlardır [20]. İncelenen $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, LiFeP_2O_7 , $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ ve LiFePO_4 bileşiklerinden Li_xFePO_4 'ün ortalama $3,3\text{V}$ gerilimde 130 mAh/g kadar bir kapasiteye sahip olduğu bulundu. Boşalma gerilimini artırmak için LiFePO_4 yerine LiCoPO_4 sentezlenerek çevrim performansı incelendi. LiCoPO_4 bileşiğinin boşalma geriliminin yüksek ($4,5\text{V}$) olmasına rağmen organik esaslı elektrolitin bozunması nedeniyle tatmin edici bir çevrim performansı elde edilememiştir. Günümüzde $4,5\text{V}$ üzerindeki gerilim değerlerinde kararlı olan bir organik sıvı elektrolit yoktur. Bu yüzden gelecekte organik elektrolitlerin elektriksel özelliklerinin iyileştirilmesine yönelik çalışmalara gerek duyulmaktadır [20].

BÖLÜM 5

DENEL BÖLÜM

5.1. LiMn_2O_4 Spinel Bileşiğı ve Türevlerinin Sentezlenmesi

Spinel LiMn_2O_4 bileşiğı genelde katı hal tepkimesi ile sentezlenmektedir [39-41]. Katı hal tepkimesiyle yapılan sentezlerde homojenliğın sağlanamaması, ürünün tanecik boyutunun büyük olması, stokiometrinin kontrol edilememesi ve uzun süreli ısıt işleme ihtiyaç duyulması gibi olumsuzluklarla karşılaşmaktadır [42]. Bu olumsuzluklar doldurulabilir pillerde katot aktif maddesi olarak kullanılan LiMn_2O_4 bileşiğinin kapasite kaybına neden olmaktadır. Bu yüzden alternatif sentez yöntemlerinin geliştirilmesi için bir çok çalışma yapılmıştır.

Son yıllarda geliştirilen Pechini [43], sitrik asit [44], yakma [45] ve sol-jel [46] yöntemlerinden en çok sol-jel yöntemi kullanılmaktadır. Sol-jel metodu, yüksek performanslı katot aktif maddelerinin sentezlenmesinde en uygun yöntem olarak görülmektedir. Bu çalışmada ısıt işlemin daha düşük sıcaklıklarda yapılabilmesi, ürünün tanecik boyutunun optimum düzeyde tutulabilmesi ve tepkimenin kısa sürmesi gibi avantajları nedeniyle sol-jel yöntemi kullanıldı [46].

5.1.1. Sol-Jel Yöntemi ve Uygulanması

Sol-jel yöntemi kullanılarak yapılan sentezlerde gereğinden fazla su kullanıldığında çözelti ortamında bulunan metal iyonları su molekülleri ile sarıldığı için Li ve Mn iyonları arasındaki mesafe artmaktadır. Bu da ısıt işlem sırasında LiMn_2O_4 ile birlikte lityum oksit ve mangan oksit gibi safsızlıkların oluşumuna neden olmaktadır [42]. Sol-jel yöntemi ile yapılan sentezlerde en uygun sitrik asit/toplam metal iyonu oranı 1.0 olarak bulunmuştur. Sitrik asit miktarının bu orandan fazla olması halinde, yanan sitrik

asit çok kısa bir süre içinde yüksek sıcaklık oluşturur ve yanma sırasında oluşan CO ve CO₂ nedeniyle LiMn₂O₄ yakınında oksijenin kısmı basıncı azalır. Yüksek miktardaki karbon (CO şeklinde), Mn iyonlarını indirgeyerek Mn₂O₃ oluşturur. Diğer yandan sitrik asit miktarının az olması durumunda bileşiğin oluşması için gerekli olan yanma ısısının oluşmadığı bulunmuştur.

Ortamın pH'nın 6-6,5 aralığında olduğunda ürünün XRD toz deseninde Mn₂O₃'e ait safsızlık piklerinin şiddetinin minimuma indiği bulunmuştur [42].

LiMn₂O₄ ve türev bileşikler olan LiFe_{0,05}M_yMn_{1,95-y}O₄ (M:Fe, Al, Mg, Ni, Zn ve Cu, y=0.0, 0.05 ve 0.10), sentezinde analitik saflıktaki LiNO₃ (Riedel), Mn(NO₃)₂ (Merck), M(NO₃)₂ (M: Mg, Zn, Ni, Cu ve Co) (Merck) ve M(NO₃)₃ (M:Fe ve Al) (Merck) tuzları ve şelat oluşturucu reaktif olarak sitrik asit (Merck) kullanıldı. Doymun Mn(NO₃)₂ sulu çözeltisi karıştırılarak Li:Mn mol oranı 1,10:2 olana kadar LiNO₃ ilave edildi. Elde edilen çözeltiye toplam metalin sitrik asite mol cinsinden oranı 1.0 olacak şekilde sitrik asitin sudaki doymun çözeltisi eklendi. Çözeltinin pH'ı derişik amonyum hidroksit çözeltisi ilave ederek 6,5 değerin de tutuldu.

Ortamda bulunan amonyanın fazlası ve suyu uzaklaştırmak için 4 saat süreyle 80°C'de şiddetli bir şekilde karıştırılarak ısıtıldı. 4 saatin sonunda çözeltinin viskozitesinin arttığı ve metal sitrat kompleksinin oluştuğu gözlemlendi. Oluşan metal sitrat çökeleği 100°C de 10 saat süreyle kurutulduktan sonra organik bileşenlerin uzaklaştırılması için 300°C de 6 saat kül fırınında ısıtıldı. Organik bileşeni uzaklaştırılmış olan toz halindeki ürün öğütüldükten sonra kül fırınında 600°C de 24 saat ısıtıldı. Son olarak tekrar öğütölüp 800°C de 24 saat ısıtıldı. Ürün, nemden korumak için vakumlu desikatörde saklandı

5.2 Sentezlenen Bileşiklerin Karakterizasyonu

5.2.1 AAS ve Alev Fotometresi ile Elementel Analiz

Ürünlerin kimyasal bileşimi Perkin Elmer marka 3110 model AAS ve Jenway marka PFP7 model alev fotometresi ile analiz edildi. Bunun için ürünlerden alınan yaklaşık 40 mg kadar örnek ile 10 ml 0,1M H₂SO₄ çözeltisi karıştırılarak ısıtıldı. Örneğin çözünmesi için ısıtılmış karışıma manganın mol sayısının iki katı kadar FeSO₄ ilave

edildi. Elde edilen çözeltinin hacmi 100 ml'ye tamamlandıktan sonra AAS ve alev fotometresi ile okundu. Örneklerin Mn, Mg, Co, Ni, Cu ve Zn miktarı AAS ile lityum miktarı da alev fotometresi ile analiz edildi. Elementel analiz her bileşik için üç defa tekrarlandı.

5.2.2 X-ışını Toz Kırınımı Çalışmaları

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

5.3. Elektrokimyasal Çalışmalar

5.3.1 Anot ve Katotun Hazırlanması

i) Anot: Anot olarak 10 mm çapındaki lityum çubuktan (Merck) kesilerek hazırlanmış olan 13 mm çapındaki lityum disk kullanıldı.

ii) Katot: Ağırlıkça %80 lityum mangan oksit spinel bileşiği (elektroaktif madde), %15 grafit ve %5 politetrafloroetilen (PTFE) den oluşan karışım agat havanda öğütüldü. Burada grafit elektronik iletkenliğini sağlamak için PTFE ise bağlayıcı olarak kullanıldı [47-48].

Bu karışımdan alınan 5-10 mg kadar bir örnek, alüminyum folyeye sarılı 13 mm çapında paslanmaz çelik örgü üzerine serilip yaklaşık 5 ton/cm^2 basınç uygulayarak bir disk hazırlandı. Hazırlanan disk, içinde bulunabilecek nem ve havanın uzaklaştırılması için, Şekil 5.1'de görülen Schlenk hattı kullanılarak, dinamik vakum altında yaklaşık 120°C de gliserin banyosunda 4 saat bekletildi ve hava ile temas ettirmeden Şekil 5.2'de görülen ve içinde argon gazı bulunan argon çemberine (Glove Box) alındı.

5.3.2. Elektrolitin Hazırlanması

Doldurulabilir lityum pillerin gerilimi 3V dan büyüktür ve bu gerilim değerinde sulu elektrolitler parçalandığı için kullanılamazlar. Bunun yerine elektrolit olarak geniş elektrokimyasal pencereye sahip olan ve organik sıvı (propilen karbonat ve etilen karbonat gibi) içinde çözülmüş inorganik tuz (LiClO_4 ve LiPF_6 gibi) çözeltisi kullanılır [20].

Bu çalışmada elektrolit olarak LiClO_4 'ın propilen karbonattaki 1M çözeltisi kullanıldı. Hazırlanan elektrolitin elektrokimyasal penceresini bulmak için elektroliti kullanarak hazırlanmış olan bir pil $0,1 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluğunda yüklenip boşaltıldı. Pilde anot olarak metalik lityum, katot olarak elektroaktif madde dışında diğer bileşenleri içeren karışımdan (13 mm çapında çelik örgü+grafit+PTFE) hazırlanmış olan bir disk ve ayırıcı olarak da elektrolit emdirilmiş cam süzgeç kağıdı kullanıldı.

Elde edilen elektrokimyasal pencere Şekil 5.3'de görülmektedir. Şekil 5.3'den elektrolitin elektrokimyasal pencere aralığı 1,5-4,5V olarak bulundu. Bu değer yukarıda hazırlanan elektrolitin bu çalışmada kullanılabileceğini göstermektedir. Doldurulabilir lityum pillerin elektrolitlerinde kullanılan organik çözücülerin su içeriğinin 20 ppm den az olması gerekmektedir [47]. Bunun için propilen karbonat ve LiClO_4 saflaştırılarak kullanıldı.

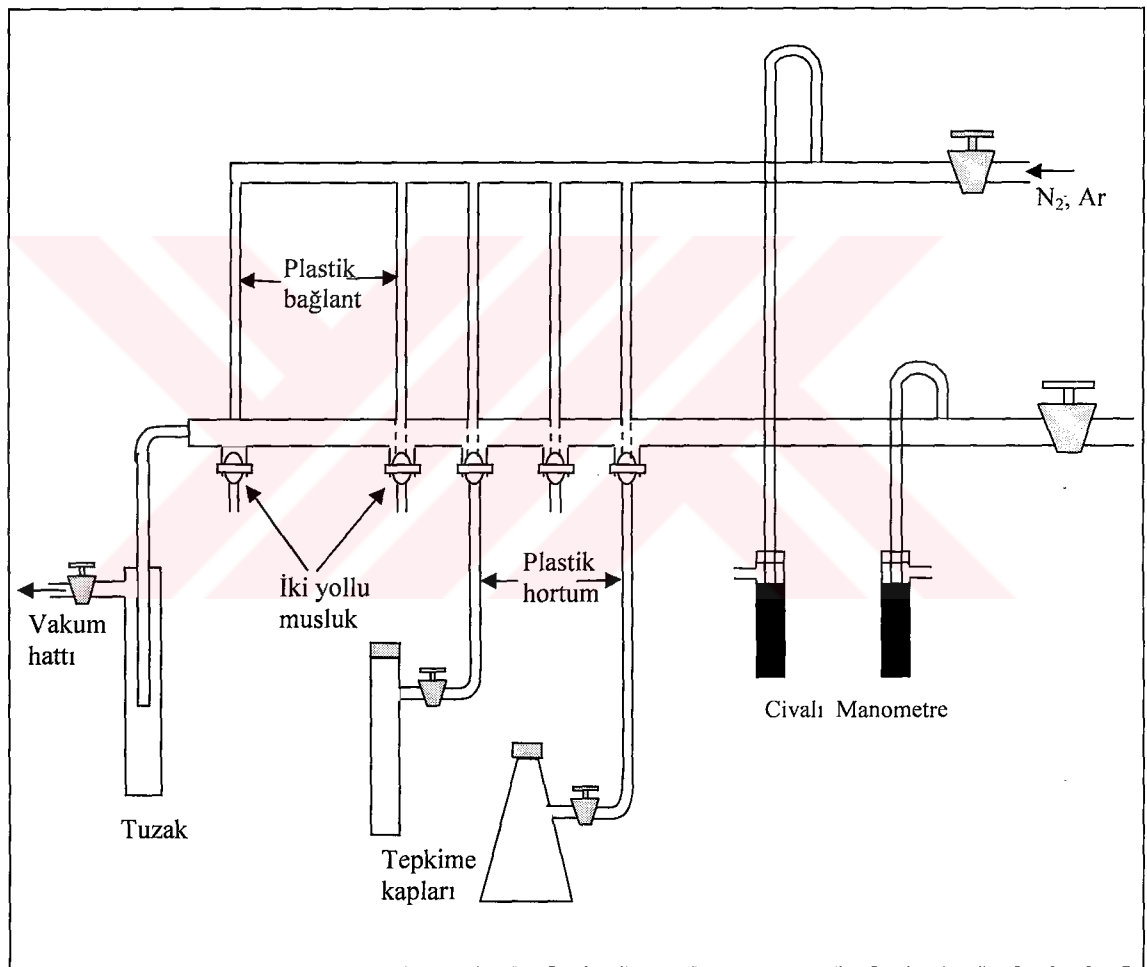
5.3.2.1. Propilen Karbonatın Saflaştırılması

Propilen karbonatta genelde su, CO_2 , propilen glikol, allil alkol ve propilen oksit gibi safsızlıklar bulunabilir [49]. Bu yüzden propilen karbonat kullanılmadan önce saflaştırılmalıdır. Bunun için Fluka'dan temin edilen propilen karbonat, önce dinamik vakum altında argon çemberinde fraksiyonlu damıtmayla damıtıldı.

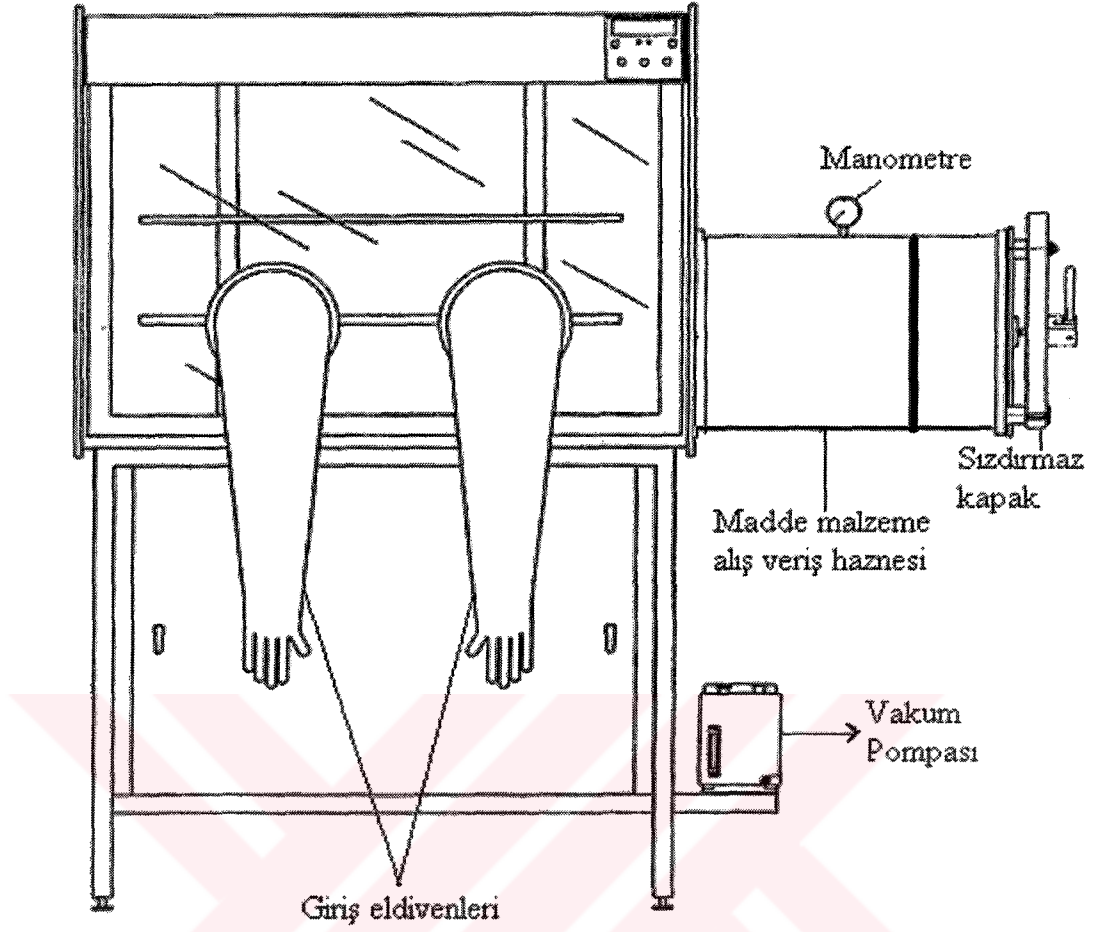
Damıtmayla elde edilen destilat daha önce ısıtılarak kurutulmuş olan 4A tipi (sodyum alümino silikat) moleküler elekten geçirilerek süzüldü. Saflaştırılan propilen karbonat argon çemberi içerisinde saklandı.

5.3.2.2. LiClO_4 'ün Saflaştırılması

Nem ve havayı uzaklaştırmak için dinamik vakum altında, gliserin banyosunda, yaklaşık 120°C 'de 3 saat ısıtılan LiClO_4 (Aldrich), hava ile temas ettirmeden argon çemberine alındı.

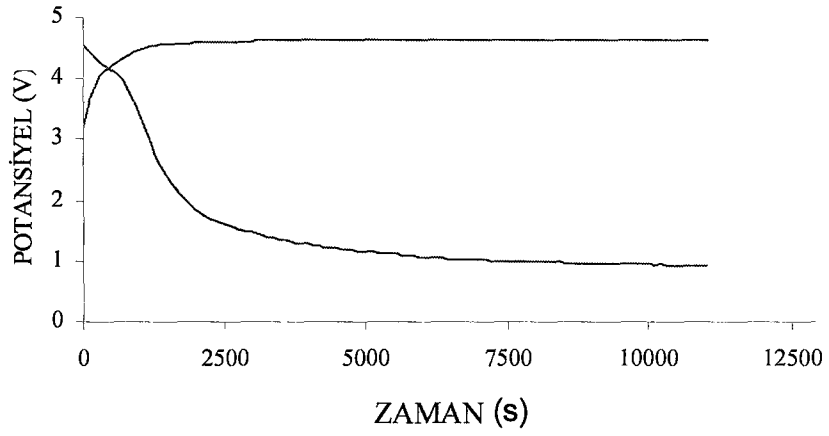


Şekil 5.1. Schlenk Hattı



Şekil 5.2 Argon Çemberi (Glove Box).

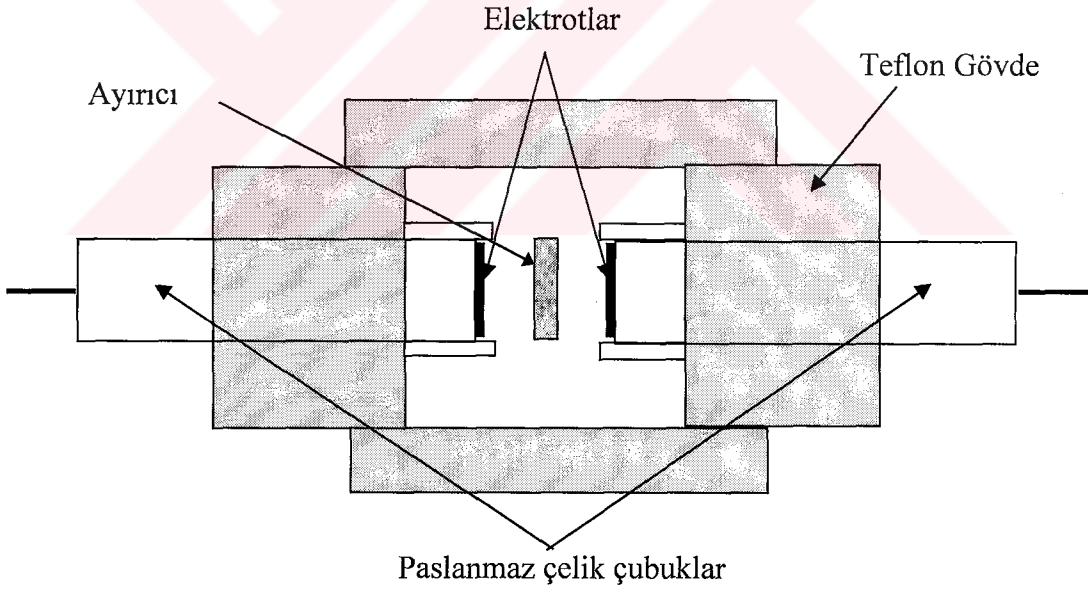
ELEKTROKİMYASAL PENCERE



Şekil 5.3 $\text{Li|1M LiClO}_4|(\text{grafit+PTFE+paslanmaz çelik örgü})$
Pilin Dolma-Boşalma Eğrisi

5.3.3 Kronopotansiyometrik Ölçümler

Elektro kimyasal çalışmaların tamamı argon çemberi (glove box) içerisinde yapıldı. Kronopotansiyometrik ölçümler için Şekil 5.4’de görülen ve içinde akım taşıyıcı olarak 13 mm çapında paslanmaz çelikten yapılmış vidalı çubuk bulunan teflon gövdeli iki elektrotlu pil düzeneği kullanıldı. Anot ve katot arasına birbiriyle doğrudan temasını 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 24 saat bekletildi. Dengeye gelmiş olan pil, Wenking Marka MLab 100 model çok kanallı galvanostat/potansiyostat cihazı ile 3,3-4,5V potansiyel aralığında, 0,3 mA/cm^2 akım yoğunluğunda doldurulup-boşaltıldı. Pil kapasitesinin dolma-boşalma çevrim sayısı ile değişimini bulmak için bu işlem 15 kez tekrarlandı.



Şekil 5.4. Kullanılan Pil Düzeneği

BÖLÜM 6

SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada LiMn_2O_4 ve türev bileşikleri olan $\text{LiFe}_{0,05}\text{M}_y\text{Mn}_{1,95-y}\text{O}_4$ (M:Fe, Al, Mg, Ni, Zn ve Cu, $y=0.0, 0.05$ ve 0.10), sol-jel metodu ile sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin AAS ve Alev Fotometresi ile yapılan kimyasal analiz sonuçlar Tablo 6.1 de verilmiştir. Lityum oranının teorik değerden düşük bulunmasının nedeni 750°C sıcaklığın üzerinde lityumun buharlaşmasıdır.

XRD toz desenleri ve XRD verileri Ek 1' de ve birim hücre parametreleri de Tablo 6.2 de verilmiştir. Ürünlerin XRD toz deseni ve XRD toz verilerine göre safsızlık içermedikleri ve uzay grubu $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ olan kübik spinel yapıya sahip oldukları bulunmuştur.

Demir katkılı spinel yapıya sahip olan $\text{LiFe}_y\text{Mn}_{2,0-y}\text{O}_4$ bileşiklerinde demir miktarının belli bir değerden fazla olması veya safsızlık bulunması durumunda, sekizyüzlü konumda (16d) olması gereken demir atomlarının bir kısmının dörtyüzlü konumlara (8a) yerleştiği bulunmuştur [50]. Bu, XRD toz desenlerinde ortaya çıkan ve kararlılığı azaltan (2,2,0) safsızlık piki ile anlaşılabilmektedir.

Bu çalışmada sentezlenen LiMn_2O_4 ve türev bileşikleri $\text{LiFe}_{0,05}\text{M}_y\text{Mn}_{1,95-y}\text{O}_4$ (M:Fe, Al, Mg, Ni, Zn ve Cu, $y=0.0, 0.05$ ve 0.10) bileşiklerin XRD toz desenlerinde (2,2,0) safsızlık pikine rastlanmamıştır. (2,2,0) safsızlık pikinin çıkmaması, katkılanan metallerin sekizyüzlü konumlara yerleştiğini ve katkılama miktarının safsızlığa neden olmadığını göstermektedir.

Tablo 6.1. LiMn_2O_4 ve $\text{LiFe}_{0,05}\text{M}_y\text{Mn}_{1,95-y}\text{O}_4$ (M :Fe, Al, Mg, Ni, Zn ve Cu, $y=0,00; 0,05$ ve $0,10$) Bileşiklerinin Kimyasal Analizi

Teorik Bileşim	Deneysel Bileşim
$\text{Li}_{1,10}\text{Mn}_2\text{O}_4$	$\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_{1,96}\text{O}_4$
$\text{Li}_{1,10}\text{Mn}_{1,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_4$	$\text{Li}_{1,04}\text{Mn}_{1,93}\text{Fe}_{0,049}\text{O}_4$
$\text{Li}_1\text{Mn}_{1,90}\text{Fe}_{0,05}\text{Al}_{0,05}\text{O}_4$	$\text{Li}_{1,04}\text{Mn}_{1,88}\text{Fe}_{0,048}\text{Al}_{0,05}\text{O}_4$
$\text{Li}_{1,10}\text{Mn}_{1,9}\text{Fe}_{0,05}\text{Mg}_{0,05}\text{O}_4$	$\text{Li}_{1,03}\text{Mn}_{1,88}\text{Fe}_{0,049}\text{Mg}_{0,048}\text{O}_4$
$\text{Li}_{1,10}\text{Mn}_{1,9}\text{Fe}_{0,05}\text{Ni}_{0,05}\text{O}_4$	$\text{Li}_{1,04}\text{Mn}_{1,86}\text{Fe}_{0,048}\text{Ni}_{0,049}\text{O}_4$
$\text{Li}_{1,10}\text{Mn}_{1,9}\text{Fe}_{0,05}\text{Zn}_{0,05}\text{O}_4$	$\text{Li}_{1,06}\text{Mn}_{1,9}\text{Fe}_{0,049}\text{Zn}_{0,048}\text{O}_4$
$\text{Li}_{1,10}\text{Mn}_{1,9}\text{Fe}_{0,05}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_4$	$\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_{1,9}\text{Fe}_{0,048}\text{Cu}_{0,049}\text{O}_4$
$\text{Li}_1\text{Mn}_{1,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_4$	$\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_{1,88}\text{Fe}_{0,096}\text{O}_4$
$\text{Li}_{1,10}\text{Mn}_{1,85}\text{Fe}_{0,05}\text{Al}_{0,1}\text{O}_4$	$\text{Li}_{1,06}\text{Mn}_{1,81}\text{Fe}_{0,048}\text{Al}_{0,1}\text{O}$
$\text{Li}_{1,10}\text{Mn}_{1,85}\text{Fe}_{0,05}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_4$	$\text{Li}_{1,04}\text{Mn}_{1,81}\text{Fe}_{0,047}\text{Mg}_{0,097}\text{O}_4$
$\text{Li}_{1,10}\text{Mn}_{1,85}\text{Fe}_{0,05}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_4$	$\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_{1,81}\text{Fe}_{0,048}\text{Ni}_{0,098}\text{O}_4$
$\text{Li}_{1,10}\text{Mn}_{1,85}\text{Fe}_{0,045}\text{Zn}_{0,1}\text{O}_4$	$\text{Li}_{1,04}\text{Mn}_{1,8}\text{Fe}_{0,048}\text{Zn}_{0,096}\text{O}_4$
$\text{Li}_{1,10}\text{Mn}_{1,85}\text{Fe}_{0,05}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_4$	$\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_{1,8}\text{Fe}_{0,048}\text{Cu}_{0,099}\text{O}_4$

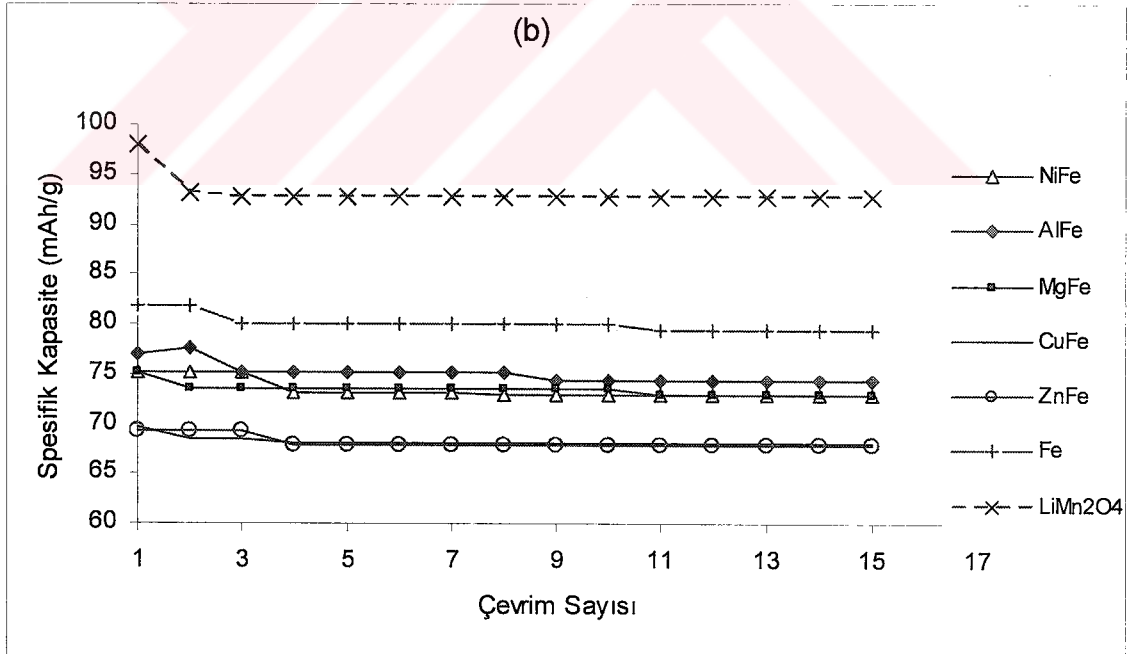
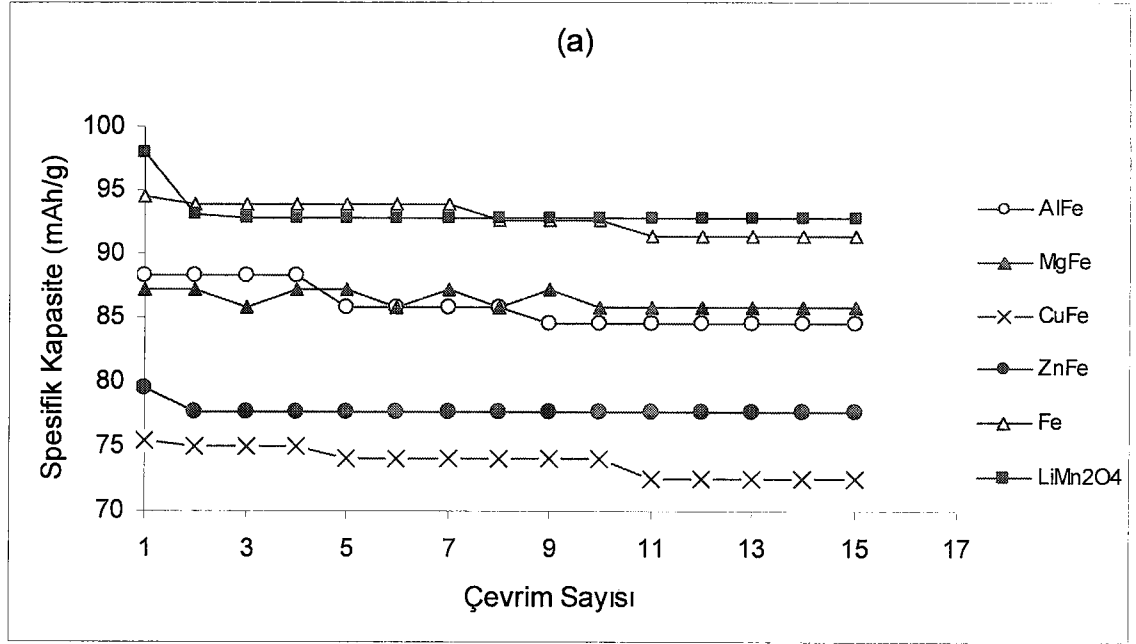
Tablo 6.2. LiMn_2O_4 ve $\text{LiFe}_{0,05}\text{M}_y\text{Mn}_{1,95-y}\text{O}_4$ (M:Fe, Al, Mg, Ni, Zn ve Cu, $y=0,00; 0,05$ ve $0,10$) bileşiklerinin birim hücre parametreleri

Bileşim	Birim Hücre Parametresi (Å)	Bileşim	Birim Hücre Parametresi (Å)
$\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$	8,221		
$\text{LiMn}_{1,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_4$	8,224	$\text{Li}_1\text{Mn}_{1,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_4$	8,215
$\text{LiMn}_{1,9}\text{Fe}_{0,05}\text{Al}_{0,05}\text{O}_4$	8,210	$\text{Li}_1\text{Mn}_{1,85}\text{Fe}_{0,05}\text{Al}_{0,1}\text{O}_4$	8,198
$\text{LiMn}_{1,9}\text{Fe}_{0,05}\text{Mg}_{0,05}\text{O}_4$	8,214	$\text{Li}_1\text{Mn}_{1,85}\text{Fe}_{0,05}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_4$	8,229
$\text{LiMn}_{1,9}\text{Fe}_{0,05}\text{Ni}_{0,05}\text{O}_4$	8,209	$\text{Li}_1\text{Mn}_{1,85}\text{Fe}_{0,05}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_4$	8,218
$\text{LiMn}_{1,9}\text{Fe}_{0,05}\text{Zn}_{0,05}\text{O}_4$	8,212	$\text{Li}_1\text{Mn}_{1,85}\text{Fe}_{0,045}\text{Zn}_{0,1}\text{O}_4$	8,205
$\text{Li}_1\text{Mn}_{1,9}\text{Fe}_{0,05}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_4$	8,206	$\text{Li}_1\text{Mn}_{1,85}\text{Fe}_{0,05}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_4$	8,205

$\text{Li} | 1\text{M LiClO}_4(\text{PC}) | \text{LiMn}_2\text{O}_4$ veya $\text{LiFe}_{0,05}\text{Mn}_{1,95}\text{O}_4$ pillerinin $0,3 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluğu ve $3,3\text{-}4,5\text{V}$ potansiyel aralığında birinci dolma-boşalma eğrileri Ek 2’de verilmiştir. $x=0,5$ (75 mAh/g) civarında potansiyelin çok az bir miktar artması, dörtyüzlü 8a konumunun yarısındaki lityum iyonlarının yeniden düzenlendiğini göstermektedir.

Bileşiklerin kapasitelerinin çevrim ayısı ile değişimi Şekil 6.1’de ve 15 çevrim sonunda boşalma kapasitesinin başlangıç kapasiteye göre azalma miktarı da Tablo 6.3’de verilmiştir. Katkılanmış bileşiklerin başlangıç boşalma kapasitelerinin anaç bileşiğin, $\text{Li}_{1,00}\text{Mn}_2\text{O}_4$ (110 mAh/g) boşalma kapasitesinden daha küçük olmasına rağmen 15 çevrim sonunda kapasitelerindeki azalma miktarının anaç bileşiğe göre çok daha küçük olduğu görülmektedir. Lityum, bileşiğin yapısından ayrılırken Mn^{+3} , Mn^{+4} ’e yükseltgenmektedir. Bu yüzden bileşiklerin boşalma kapasitesi Mn^{+3} miktarına bağlıdır [51-52]. Katkılı bileşiklerin başlangıç boşalma kapasitesinin anaç bileşiğe göre daha az olması, bu bileşiklerde Mn^{+3} miktarının daha az olduğunu göstermektedir. Çevrim sayısı arttıkça katkılı bileşiklerin boşalma kapasitesindeki azalmanın anaç bileşiğe göre çok daha küçük miktarda olması; a) katkılama ile Jahn-Teller etkisine neden olan Mn^{+3} derişiminin azalması ve b) katkılanan metallerin metal-oksijen bağ enerjisinin Mn-O bağ enerjisinden daha büyük olması nedeniyle daha sağlam kristal yapının oluşmasına yorumlanabilir.

Sonuç olarak katkılama ile başlangıç dolma-boşalma kapasitesinin düşmesine rağmen çevrim sayısı arttıkça kapasite azalması giderilebilmektedir.



Şekil 6.1. Bileşiklerin Kapasitesinin Çevrim Sayısı ile Değişimi:

a) $\text{Li}_{1,10}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ve $\text{LiFe}_{0,05}\text{M}_y\text{Mn}_{1,95-y}\text{O}_4$ (M:Fe, Al, Mg, Ni, Zn ve Cu, $y=0.05$)

b) $\text{Li}_{1,10}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ve $\text{LiFe}_{0,05}\text{M}_y\text{Mn}_{1,95-y}\text{O}_4$ (M:Fe, Al, Mg, Ni, Zn ve Cu, $y=0.10$)

Tablo 6.3. Manganın Ortalama Değerliği, Boşalma Kapasitesi Ve Boşalma Kapasitesinin Başlangıç Kapasitesine Göre % Değişimi (15 Çevrim İçin)

Bileşim	Manganın Ortalama Değerliği	Teorik Boşalma Kapasitesi (mAh/g)	Deneysel Boşalma Kapasitesi (mAh/g)	Boşalma Kapasitesinin Değişimi (%) (15çevrim için)
LiMn_2O_4 [18]	3,50	148	110	%20
$\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_{1,96}\text{O}_4$	3,54	132	98	%5,4
$\text{Li}_{1,04}\text{Mn}_{1,93}\text{Fe}_{0,049}\text{O}_4$	3,53	134	95	%3,3
$\text{Li}_{1,04}\text{Mn}_{1,88}\text{Fe}_{0,048}\text{Al}_{0,05}\text{O}_4$	3,54	126	88	%4,3
$\text{Li}_{1,03}\text{Mn}_{1,88}\text{Fe}_{0,049}\text{Mg}_{0,048}\text{O}_4$	3,58	117	87	%3,2
$\text{Li}_{1,04}\text{Mn}_{1,86}\text{Fe}_{0,048}\text{Ni}_{0,049}\text{O}_4$	3,57	118	81	%3,5
$\text{Li}_{1,06}\text{Mn}_{1,9}\text{Fe}_{0,049}\text{Zn}_{0,048}\text{O}_4$	3,52	133	80	%2,5
$\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_{1,9}\text{Fe}_{0,048}\text{Cu}_{0,049}\text{O}_4$	3,53	132	75	%3,8
$\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_{1,88}\text{Fe}_{0,096}\text{O}_4$	3,54	126	82	%2,9
$\text{Li}_{1,06}\text{Mn}_{1,81}\text{Fe}_{0,048}\text{Al}_{0,1}\text{O}$	3,58	110	77	%3,6
$\text{Li}_{1,04}\text{Mn}_{1,81}\text{Fe}_{0,047}\text{Mg}_{0,097}\text{O}_4$	3,66	91	75	%2,9
$\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_{1,81}\text{Fe}_{0,048}\text{Ni}_{0,098}\text{O}_4$	3,65	93	75	%3,1
$\text{Li}_{1,04}\text{Mn}_{1,8}\text{Fe}_{0,048}\text{Zn}_{0,096}\text{O}_4$	3,66	91	70	%2
$\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_{1,8}\text{Fe}_{0,048}\text{Cu}_{0,099}\text{O}_4$	3,65	93	69	%2,3

KAYNAKLAR

1. Thackeray M. M., Manganese Oxides for Lithium Batteries, Prog. Solid St. Chem., 25, 1-71, 1997.
2. Park Y. J., Kim J. G., Kim M. K., Kim H.G., Chung H. T., Park Y., Electrochemical Properties of LiMn_2O_4 Thin Films: Suggestion of Faktors for Excellent Rechargeability, Journal of Power Sources, 87, 69-77, 2000.
3. Kock A., Ferg E., Gummow R. J., The Effect of Multivalent Cation Dopants on Lithium Manganese Spinel Cathodes, Journal of Power Sources, 70, 247-252, 1998.
4. Jeong I. S., Kim J., Gu H. B., Electrochemical Properties of $\text{LiMg}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ Spinel Phases for Rechargeable Lithium Batteries, Journal of Power Sources, 102, 55-59, 2001.
5. Chippindale A. M., Dickens P. G. and Powell A. V., Insertion Compounds of Transition-Metal and Uranium Oxides, Prog. Solid St. Chem., 21, 133-198, 1991.
6. Whittingham M. S., Chemistry of Intercalation Compounds: Metal Guest in Chalcogenide Hosts, Prog. Solid St. Chem., 12, 41-99, 1978.
7. Dickens P. G. and Pye M. P., Intercalation Chemistry, M. Stanley Whittingham, Allan J. Jacobson (Ed), p.539-540, Academic Press, New York, 1982.
8. Sarıkaya Y., Fizikokimya, s. 579-597, Gazi Kitapevi, Ankara, 2000.
9. Berkem A.R., Elektrokimya, s. 324-336, İstanbul Üniversitesi Yayınları No:3796, Final Ofset, İstanbul, 1993
10. Boyd D. G., New Technology Batteries Guide NIJ Guide 200-98, p.1-18, U. S. Department of Justice Office of Justice Programs , Rockville, 1997.

11. Güven S., Teorik ve Pratik Elektronik-8, <http://www.antrak.org.tr/gazete/04200/sinan.htm/>, 2003.
12. Tohum E., Kaya F., Seven C., Akıllı Pil ve Yükleç, <http://www.aselsan.com.tr/dergi/mart2001/apy.htm/>, 2001.
13. Vincent Colin A., Lithium Batteries: a 50-Year Perspective, 1959-2009, Solid State Ionics, 134, 159-167, 2000.
14. Ehrlich G. M. and Marsh C., Low-Cost, Lightweight Rechargeable Lithium Ion Batteries, Journal of Power Sources, 73, 224-228, 1998.
15. Tarascon J. M. and Armand M., Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries, Nature, 414, 359-367, 2001
16. Hake M. G., Rechargeable Lithium Batteries: Li-Ion Technology, <http://www.varta.com/>, 2001
17. Scrosati Bruno, Recent Advances in Lithium Ion Battery Materials, Electrochimica Acta, 45, 2461-2466, 2000
18. Nishi Y., Lithium Ion Secondary Batteries; Past 10 Years and The Future, Journal of Power Sources, 100, 101-106, 2001.
19. Fuentes A. N., Trevino L., Cruz A. M. and Torres-Martinez L. M., Electrochemical Lithium Insertion in Some Nickel, Zinc and Cadmium Vanadates, Journal of Power Sources, 81-82, 264-267, 1999.
20. Wakihara M., Recent Developments in Lithium Ion Battery, Materials Science and Engineering , R33, 109-134, 2001.
21. Arakawa M. and Yamaki J., The Cathodic Decomposition of Propylene Carbonate in Lithium Batteries, J. Electroanalytical Chem. , 219, 273-280, 1987.

22. Kwon C. W, Cheon S. E., Song J. M., Kim H. T., Kim K. B, Shin C. B., Kim S. W.,
Chareacteristics of a Lithium-Polymer Battery Based on a Lithium Powder Anode,
Journal of Power Sources, 93, 145-150, 2001.
23. Scrosati B., Panero S., Reale P, Satolli D., Aihara Y, Investigation of New Types
of Lithium-ion Battery Materials, Journal of Power Sources, 4562, 1-8, 2001.
24. Sun Y. K., Oh B. and Lee H. J., Synthesis and Electrochemical Characterization of
Oxysulfide Spinel $\text{LiAl}_{0.15}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_{3.97}\text{S}_{0.03}$ Cathode Materials for Rechargeable
Batteries, Electrochimica Acta, 46, 541-546, 2000.
25. Hong S. J., Chang S. H, Yo C. H., Structural and Electrochemical Characterization
of The Spinel $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ System, Bull. Korean Chem. Soc. , 20, 53-56, 1999.
26. Ying . J., Wan C., Jiang C., Surface Treatment of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ Cathode Material
for Lithium Secondary Batteries, Journal of Power Sources, 102, 162-166, 2001.
27. Liu Z, Yu A., Lee J. Y., Cycle Life Improvment of LiMn_2O_4 Cathode in
Rechargeable Lithium Batteries, Journal of Power Sources, 74, 228-233, 1998.
28. Yoon C. S., Kim C. K., Sun Y. K., Cycle Behavior of Selenium-Doped LiMn_2O_4
Spinel Cathode Material at 3 V for Lithium Secondary Batteries, Journal of Power
Sources, 7551, 1-5, 2002.
29. Guohua L., Ikuta H., Uchida T., Wakihara M., The Spinel Phases $\text{Li M}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$
($\text{M}=\text{Co}, \text{Cr}, \text{Ni}$) as The Cathode for Rechargeable Lithium Batteries, J. Electrochem.
Soc., 143, 178-182, 1996.
30. Bonino F., Panero S., Satolli D., Scrosati B., Synthesis and Characterization of Li_2
 $\text{M}_x\text{Mn}_{4-x}\text{O}_8$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Fe}$) as Positive Active Materials for Lithium Ion Cell, Journal
of Power Sources, 97-98, 389-392, 2001.

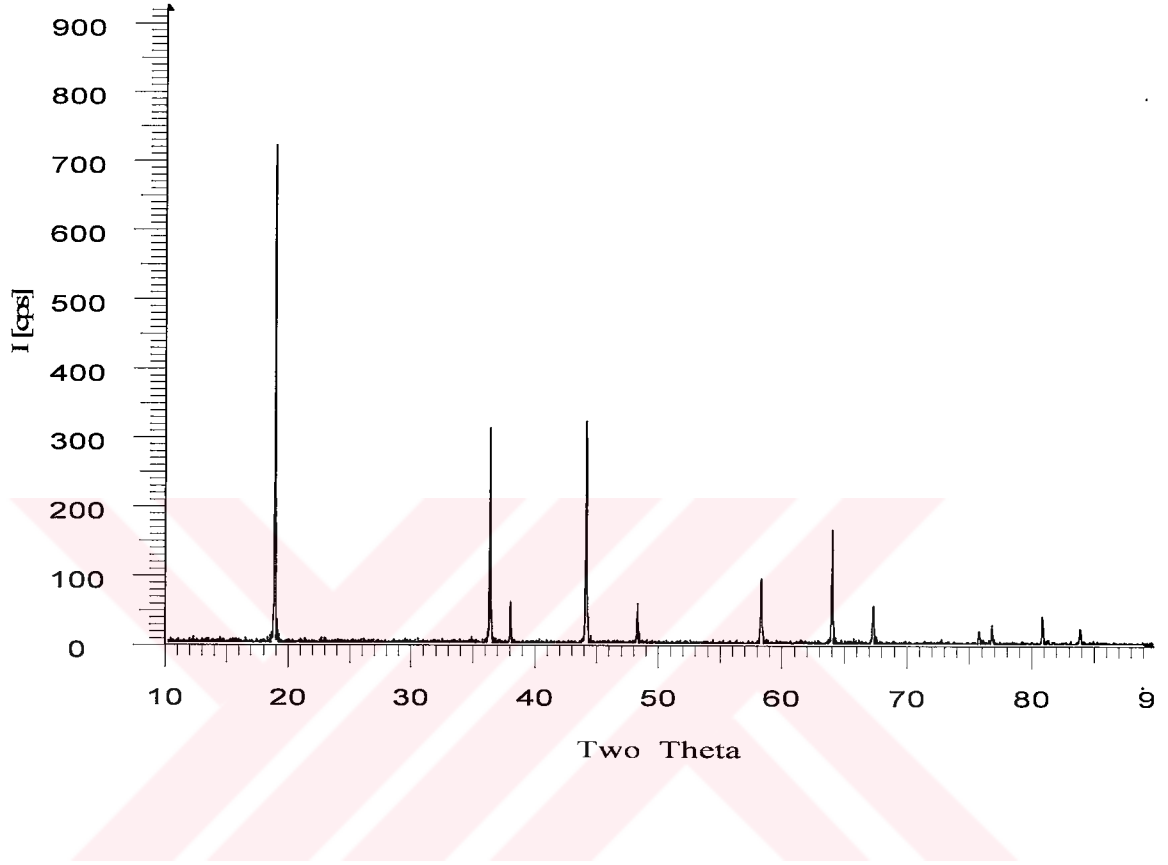
31. Wang G. X., Bradhurst D. H., Dou S. X., Liu H. K., Improvment of Electrochemical Properties of The Spinel LiMn_2O_4 Using a Cr Dopand Effect., Solid State Ionics, 120, 95-101, 1999.
32. Chang C. C., Kim J. Y., Kumta P. Y., Divalent Cation Incorporate $\text{Li}_{(1+x)}\text{MMg}_x\text{O}_{2(1+x)}$ ($\text{M}=\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}$):Viable Cathode Materials for Rechargeable Lithium Ion Batteries, Journal of Power Sources, 89, 56-63, 2000.
33. Zhong Q., Bonakdarpour A., Zhang M., Gao Y. and Dahn J. R., Synthesis and Electrochemistry of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, J. Electrochem. Soc., 144, 205-213, 1997.
34. Fey G. T. K., Shiu R.F., Subramanian V, Chen J.G., Chen C.L., $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ Cathode Materials Synthesized by The Maleik Acid Assisted Sol-Gel Method for Lithium Batteries, Journal of Power Sources, 103, 265-272, 2002.
35. Horie H., Tanjo Y., Miyamoto T., Koga Y., Development of a Lithium Ion Battery Pack System for EV, Society of Automotive Engineers of Japan (JSAE) Review, 18, 295-300, 1997.
36. Pereira J. P., Messina R., Perichon J., Electrochemical Formation of Vanadium Pentaoxide Bronzes $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5$ in Molten Dimethylsulfone, J. Electrochem. Soc., 135, 3050-3057, 1988.
37. Braithwaite J. S., Catlow C. R. A, Gale J. D., Harding J. H., Lithium Intercalation into Vanadium Pentaoxide: a Theoretical Study, Chem. Mater., 11, 1990-1998, 1999.
38. Yamada A., Chung S. C., Hinokuma K., Optimized LiFePO_4 for Lithium Battery Cathodes, J. Electrochem. Soc., 148 (3), A224-A229, 2001.
39. Zhang S., Ding M. S., Jow T. R., Self-discharge of $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ Batteries in Relation to Corrosion of Aluminum Cathode Substrates, Journal of Power Sources, 102, 16-20, 2001.

40. Han C. H., Hong Y. S., Hong H. S., Kim K., Electrochemical Properties of Iodine-Containing Lithium Manganese Oxide Spinel, *Journal of Power Sources*, 4785,1-5, 2002.
41. Song M. Y., Ahn D. S., Kang S. G., Chang S. H., Influence of The Substitution of F for Mn on The Electrochemical Properties of LiMn_2O_4 , *Solid State Ionics*, 111, 237-242, 1998.
42. Hwang B. J., Santhanam R., Liu D. G., Effect of Synthetic Parameters on Purity of LiMn_2O_4 Spinel Synthesized by Sol-gel Method at Low Temperature, *Journal of Power Sources*, 101, 86-89, 2001.
43. W.Liu, G. C. Farrington, F. Chaput, B. Dunn, "Synthesis and Electrochemical Studies of Spinel Phase LiMn_2O_4 Cathode Materials Prepared by The Pechini Process.", *J. Electrochem. Soc.*, 143-3, 879-884, (1996).
44. Yang W., Liu Q., Qiu W., Lu S., Yang L., A Citric Acid Method to Prepare LiMn_2O_4 for Lithium-ion Batteries, *Solid State Ionics*, 121, 79-84, 1999.
45. Choi H. J., Lee K. M., Lee J. M., $\text{LiMn}_{1.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_4$ (M: Al, Co, Fe, Ni, Y) Cathode Materials Prepared by Combustion Synthesis, *Journal of Power Sources*, 103, 154-159, 2001.
46. Hwang B. J., Santhanam R., Liu D. G., Tsai Y. W., Effect of Al-Substitution on The Stability of LiMn_2O_4 Spinel, Synthesized by Citric Acid Sol-Gel Method, *Journal of Power Sources*, 102, 326-331, 2001.
47. Mandal S., Amarilla J. M., Ibanez J., Rojo J. M., The Role of Carbon Black in LiMn_2O_4 -Based Composites as Cathodes for Rechargeable Lithium Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 148(1), A24-29, 2001.

48. Ahn D. S., Song M.Y., Variation of The Electrochemical Properties of LiMn_2O_4 with Synthesis Condition , J. Electrochem. Soc., 147(3), 874-879, 2000.
49. Perin D. D., Armarego W. L. F., Perin D. R., Purification of Laboratory Chemicals, p. 399, Pergamon Press, Second Edition, Oxford, 1980.
50. Ohzuku T., Ariyoshi K., Takeda S., Sakai Y., Synthesis and Characterization of 5 V Insertion Material of $\text{Li}[\text{Fe}_y\text{Mn}_{2-y}]\text{O}_4$ for Lithium –Ion Batteries, Electrochimica Acta, 46, 2327-2336, 20001.
51. Shen C. H., Gundakaram R. S., Chen J. M., Huang S. M., Chen J. S., Wang C. M., Effect of Co Doping in LiMn_2O_4 , Journal of Power Sources, 102, 21-28, 2001.
52. Song M. Y. and Ahn D. S., Improvement in The Cycling Performance of LiMn_2O_4 by The Substitution of Fe for Mn, Solid State Ionics, 112, 245-248, 1998

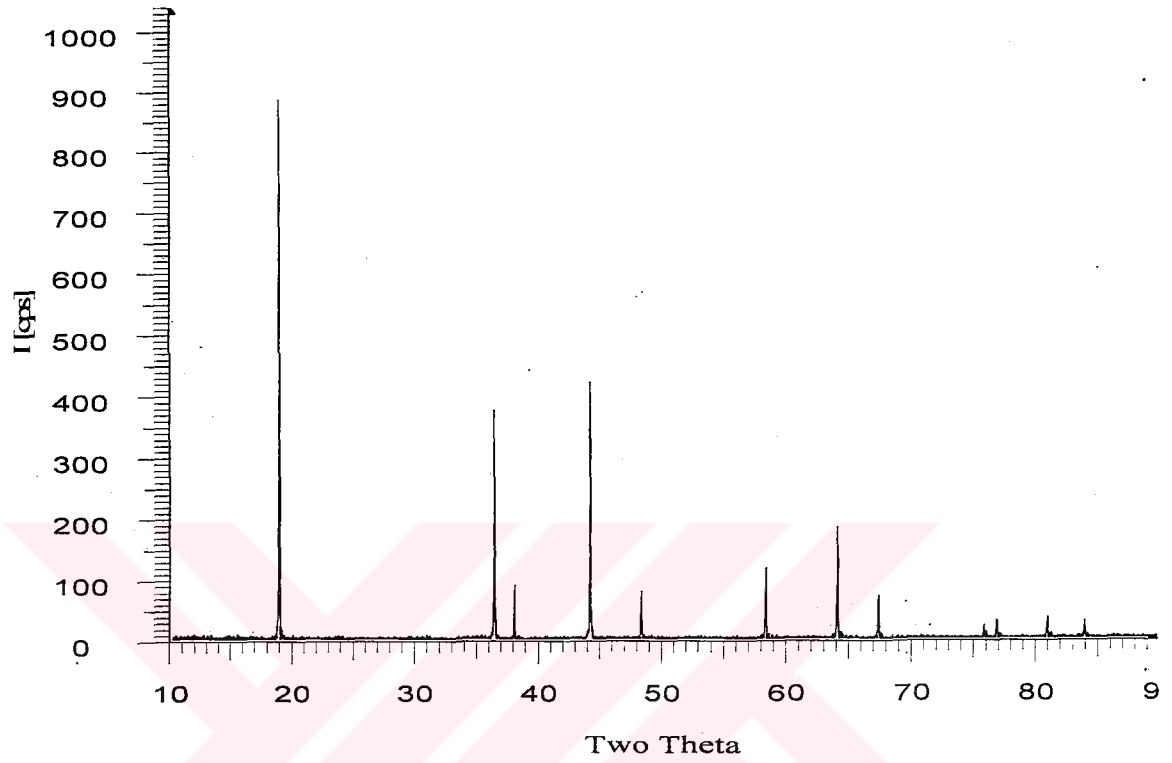
EKLER

EK- 1



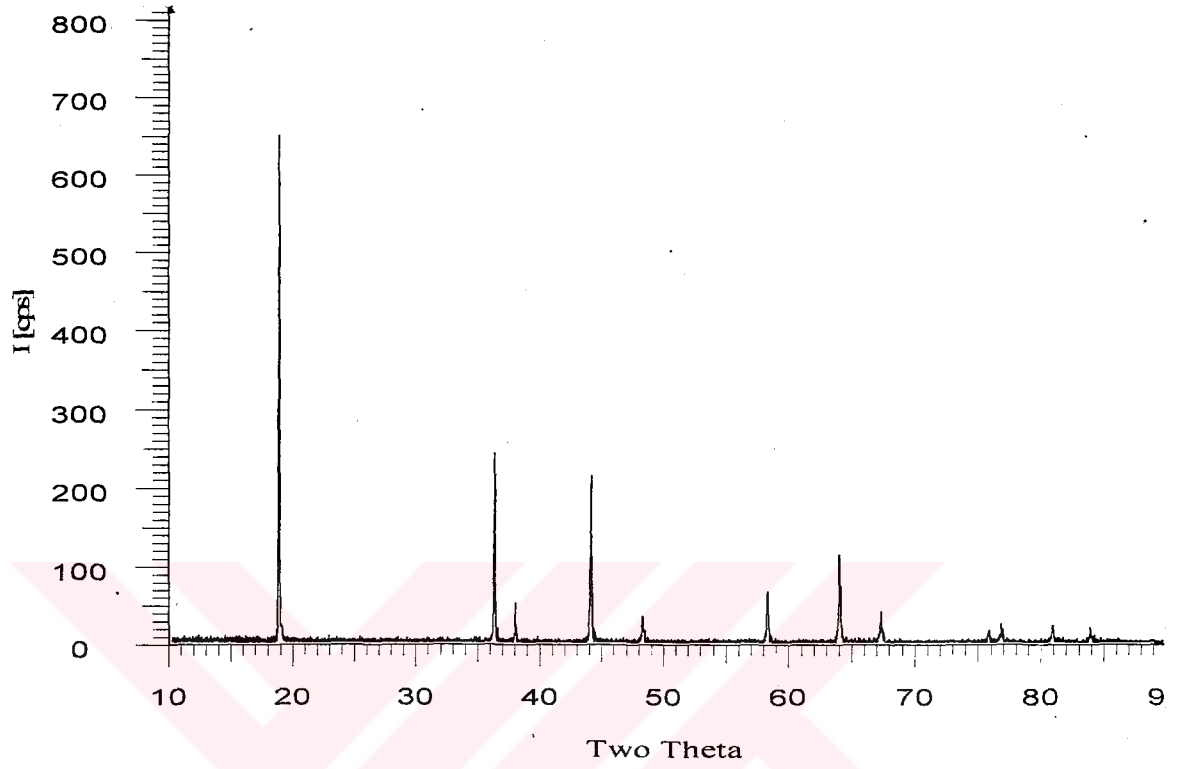
No	h	k	l	2θ _{göz}	2θ _{hes}	d _{göz} [Å°]	d _{hes} [Å°]	I/I ₀
1	1	1	1	18,692	18,678	4,7433	4,7469	100
2	3	1	1	36,205	36,207	2,4791	2,479	43,3
3	2	2	2	37,889	37,876	2,3727	2,3734	8,4
4	4	0	0	44,033	44,019	2,0548	2,0555	44,9
5	3	3	1	48,203	48,206	1,8864	1,8862	8,1
6	5	1	1	58,278	58,264	1,5819	1,5823	13,5
7	4	4	0	64,017	64,009	1,4533	1,4534	23
8	5	3	1	67,322	67,321	1,3897	1,3897	7,5
9	5	3	3	75,806	75,811	1,2539	1,2538	2,6
10	6	2	2	76,85	76,846	1,2394	1,2395	2,9
11	4	4	4	80,93	80,947	1,1869	1,1867	5,6
12	7	1	1	83,993	83,991	1,1513	1,1513	3

Ek 1.1. Li_{1,05}Mn_{1,96}O₄ Bileşiğinin XRD Toz Deseni ve XRD Verileri



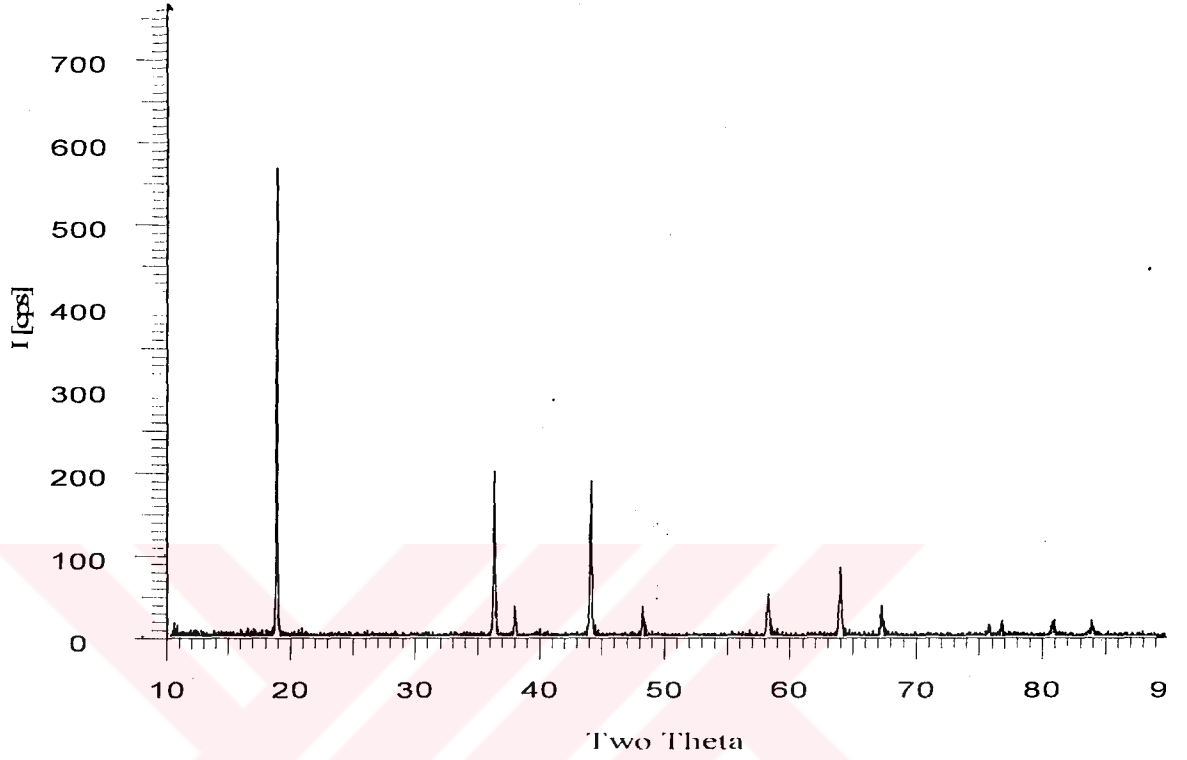
No	h	k	l	$2\theta_{göz}$	$2\theta_{hes}$	$d_{göz}[Å]$	$d_{hes}[Å]$	I/I ₀
1	1	1	1	18,72	18,692	4,7364	4,7433	100
2	3	1	1	36,277	36,235	2,4743	2,4771	42,3
3	2	2	2	37,921	37,906	2,3708	2,3717	9,9
4	4	0	0	44,083	44,053	2,0526	2,0539	47,5
5	3	3	1	48,257	48,245	1,8844	1,8848	8,7
6	5	1	1	58,321	58,312	1,5809	1,5811	13,1
7	4	4	0	64,067	64,063	1,4523	1,4523	20,7
8	5	3	1	67,393	67,378	1,3884	1,3887	8
9	5	3	3	75,867	75,878	1,253	1,2529	2,4
10	6	2	2	76,908	76,914	1,2386	1,2386	3,3
11	4	4	4	81,007	81,02	1,186	1,1858	3,3
12	7	1	1	84,061	84,069	1,505	1,1504	3,1

Ek 1.2. $Li_{1,04}Mn_{1,93}Fe_{0,049}O_4$ Bileşiğinin XRD Toz Deseni ve XRD Verileri



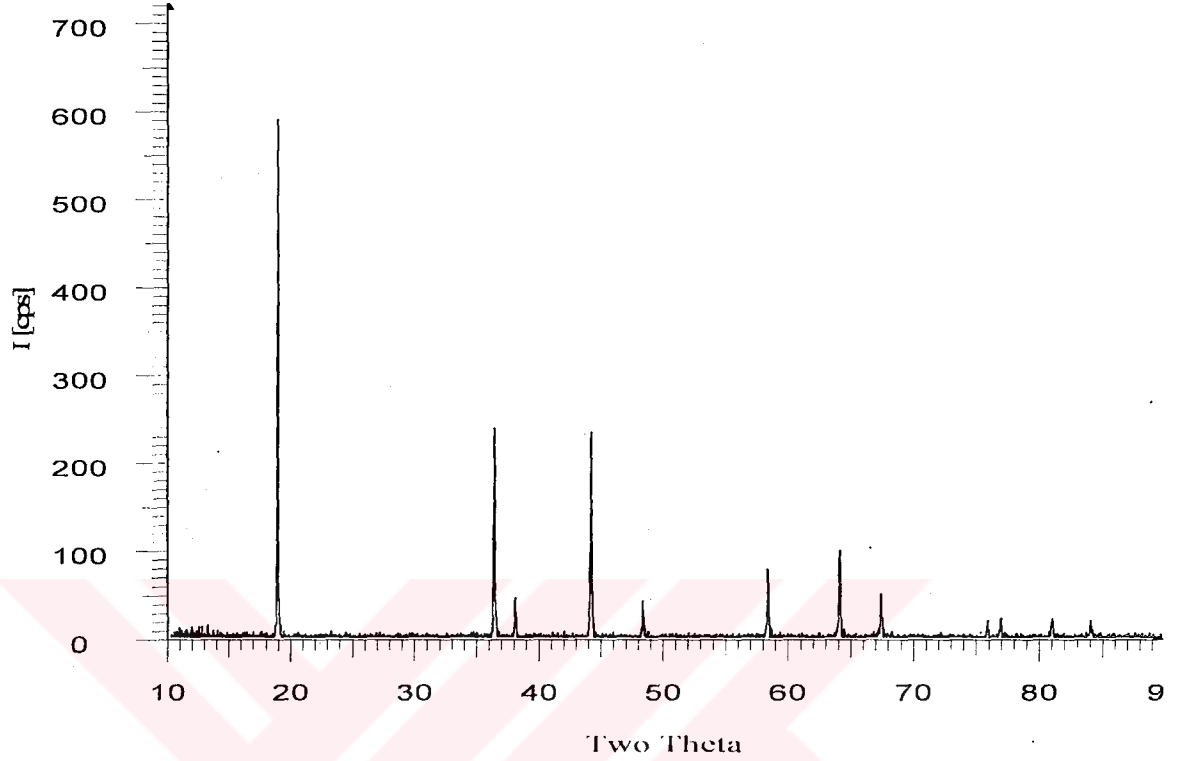
No	h	k	l	2θ _{göz}	2θ _{hes}	d _{göz} [Å°]	d _{hes} [Å°]	I/I ₀
1	1	1	1	18,677	18,704	4,7471	4,7404	100
2	3	1	1	36,257	36,258	2,4757	2,4756	36,7
3	2	2	2	37,925	37,93	2,3705	2,3702	7,5
4	4	0	0	44,072	44,082	2,0531	2,0527	32,6
5	3	3	1	48,274	48,277	1,8838	1,8837	5
6	5	1	1	58,343	58,351	1,5803	1,5801	10
7	4	4	0	64,103	64,107	1,4515	1,4514	17,2
8	5	3	1	67,44	67,426	1,3876	1,3879	5,9
9	5	3	3	75,942	75,933	1,252	1,2521	2,3
10	6	2	2	76,965	76,971	1,2379	1,2378	3,4
11	4	4	4	81,091	81,081	1,185	1,1851	3,3
12	7	1	1	84,122	84,132	1,1498	1,1497	2,9

Ek 1. 3. $\text{Li}_{1,04}\text{Mn}_{1,88}\text{Fe}_{0,048}\text{Al}_{0,05}\text{O}_4$ Bileşiğinin XRD Toz Deseni ve XRD Verileri



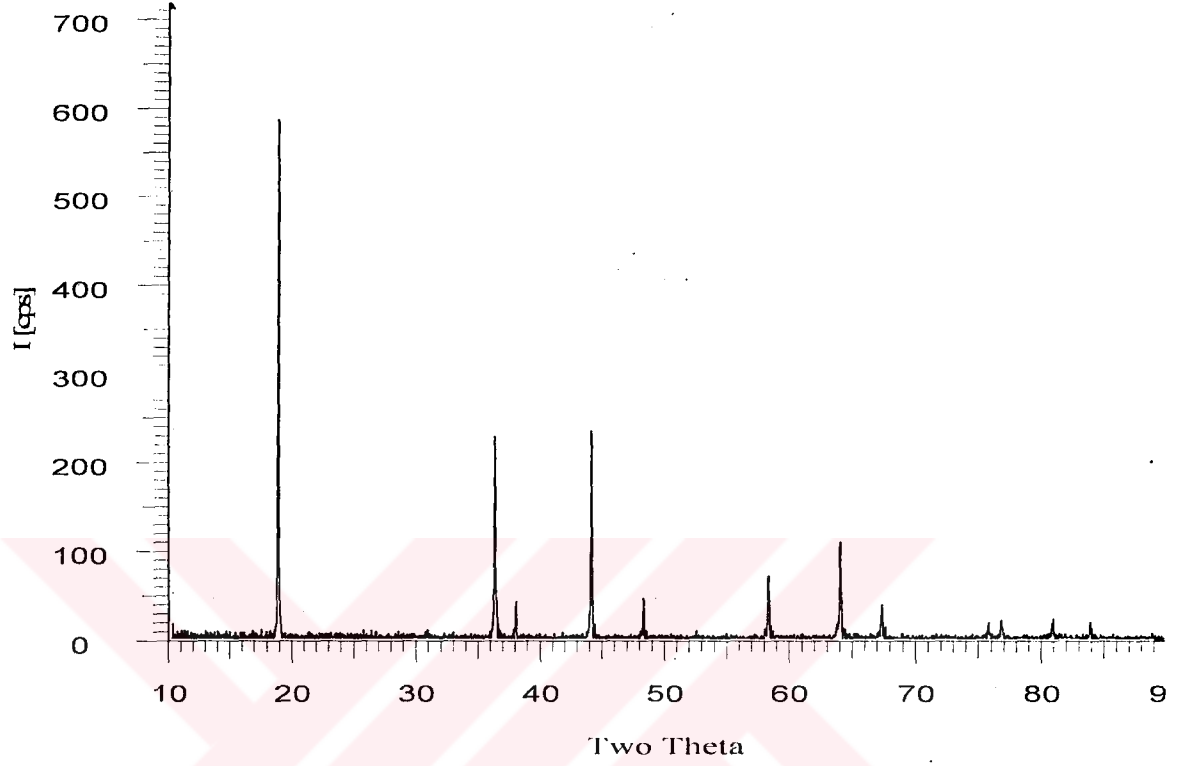
No	h	k	l	$2\theta_{\text{göz}}$	$2\theta_{\text{hes}}$	$d_{\text{göz}}[\text{Å}^\circ]$	$d_{\text{hes}}[\text{Å}^\circ]$	I/I ₀
1	1	1	1	18,698	18,696	4,7419	4,7424	100
2	3	1	1	36,233	36,242	2,4772	2,4766	35
3	2	2	2	37,895	37,914	2,3723	2,3712	6,4
4	4	0	0	44,045	44,062	2,0543	2,0535	26,5
5	3	3	1	48,215	48,255	1,8859	1,8844	6,4
6	5	1	1	58,304	58,324	1,5813	1,5808	8,9
7	4	4	0	64,066	64,077	1,4523	1,4521	14,7
8	5	3	1	67,352	67,393	1,3892	1,3884	6,5
9	5	3	3	75,9	75,895	1,2526	1,2526	2,4
10	6	2	2	76,912	76,932	1,2386	1,2383	3,3
11	4	4	4	81,083	81,04	1,1851	1,1856	3,2
12	7	1	1	84,121	84,089	1,1498	1,1502	1,2

Ek 1.4. $\text{Li}_{1,03}\text{Mn}_{1,88}\text{Fe}_{0,049}\text{Mg}_{0,048}\text{O}_4$ Bileşiğinin XRD Toz Deseni ve XRD Verileri



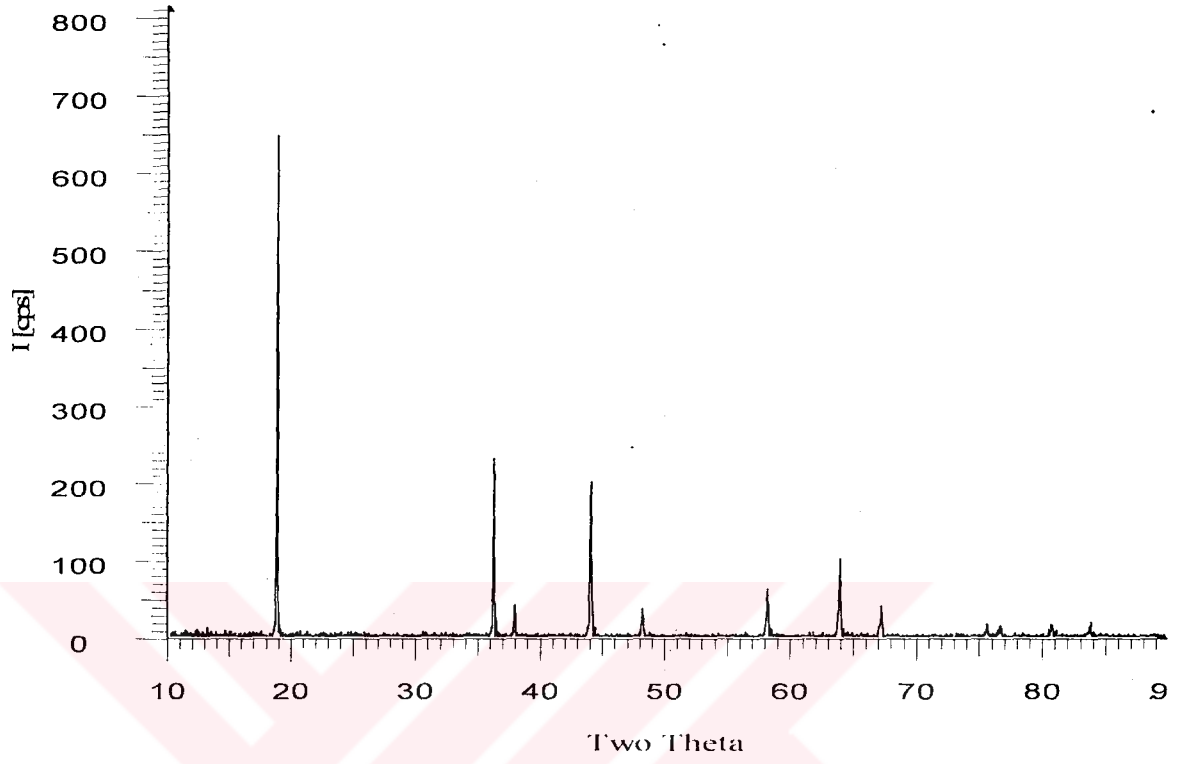
No	h	k	l	20 _{göz}	20 _{hes}	d _{göz} [Å°]	d _{hes} [Å°]	I/I ₀
1	1	1	1	18,715	18,706	4,7376	4,7399	100
2	3	1	1	36,269	36,262	2,4748	2,4754	40,3
3	2	2	2	37,953	37,934	2,3688	2,37	7,7
4	4	0	0	44,091	44,087	2,0523	2,0525	39,6
5	3	3	1	48,271	48,282	1,8838	1,8835	7,1
6	5	1	1	58,348	58,358	1,5802	1,58	13,1
7	4	4	0	64,106	64,114	1,4515	1,4513	16,7
8	5	3	1	67,434	67,433	1,3877	1,3877	8,4
9	5	3	3	75,952	75,942	1,2518	1,252	3,3
10	6	2	2	76,985	76,98	1,2376	1,2377	3,6
11	4	4	4	81,081	81,091	1,1851	1,185	3,6
12	7	1	1	84,145	84,143	1,1496	1,1496	2,6

Ek 1.5. $\text{Li}_{1,04}\text{Mn}_{1,86}\text{Fe}_{0,048}\text{Ni}_{0,049}\text{O}_4$ Bileşiminin XRD Toz Deseni ve XRD Verileri



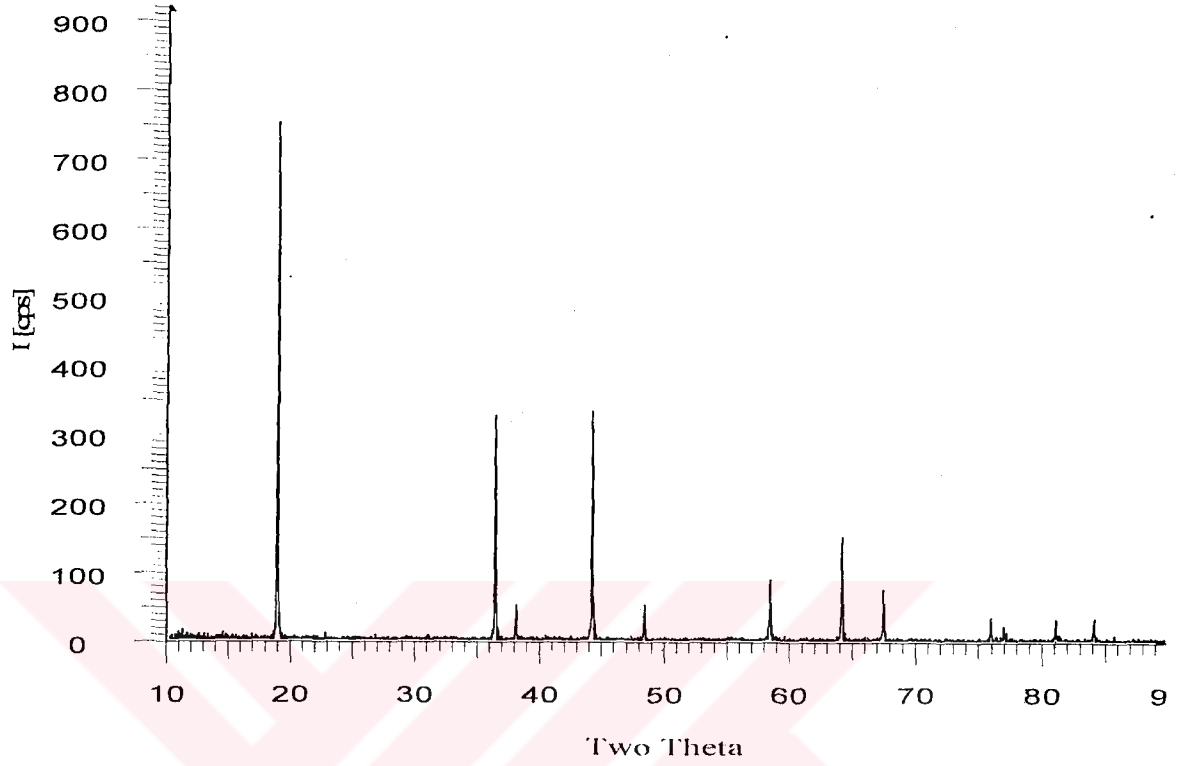
No	h	k	l	2θ _{göz}	2θ _{hes}	d _{göz} [Å°]	d _{hes} [Å°]	I/I ₀
1	1	1	1	18,689	18,698	4,745	4,7418	100
2	3	1	1	36,257	36,247	2,4757	2,4763	38,6
3	2	2	2	37,939	37,919	3,3697	2,3709	36,9
4	4	0	0	44,069	44,069	2,0532	2,0532	40
5	3	3	1	48,269	48,262	1,8839	1,8842	7,7
6	5	1	1	58,341	58,333	1,5804	1,5806	11,9
7	4	4	0	64,089	64,087	1,4518	1,4519	18,3
8	5	3	1	67,405	67,404	1,3882	1,3882	6,2
9	5	3	3	75,905	75,908	1,2525	1,2525	2,9
10	6	2	2	76,941	76,945	1,2382	1,2381	3,3
11	4	4	4	81,06	81,053	1,1854	1,1854	2,8
12	7	1	1	84,09	84,103	1,1502	1,15	3,1

Ek 1.6. $\text{Li}_{1,06}\text{Mn}_{1,9}\text{Fe}_{0,049}\text{Zn}_{0,048}\text{O}_4$ Bileşiğinin XRD Toz Deseni ve XRD Verileri



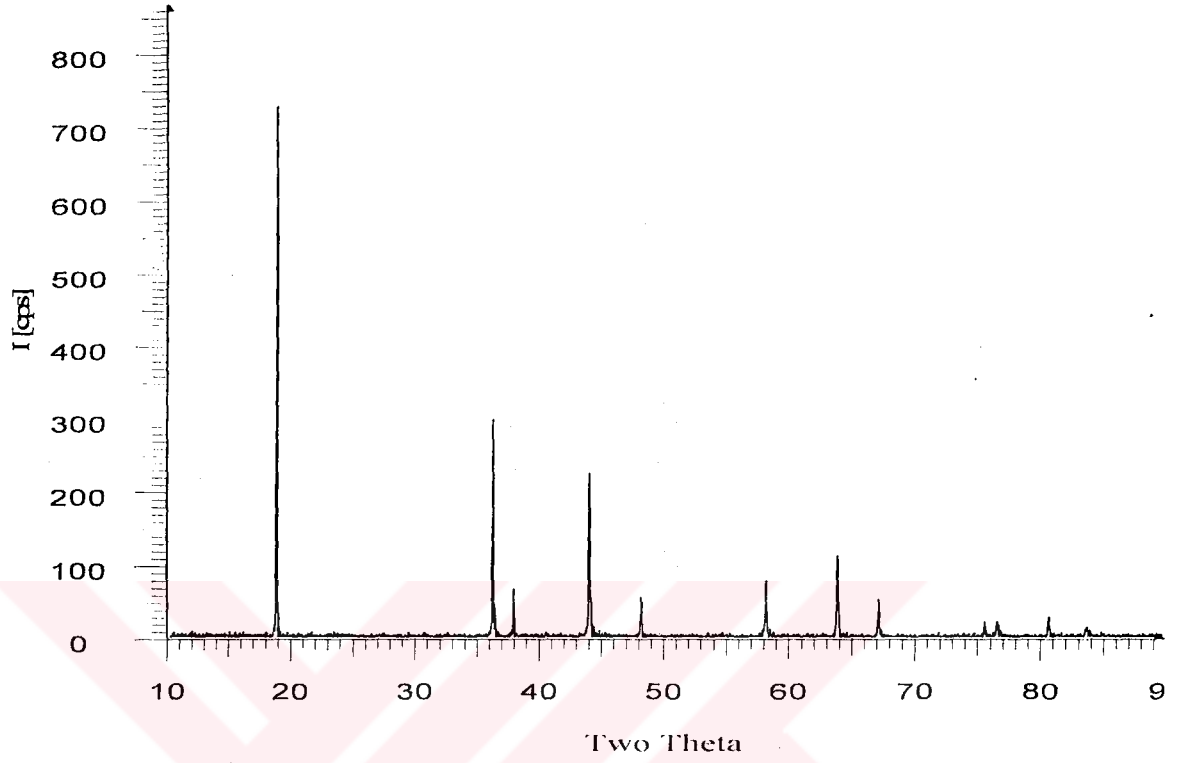
No	h	k	l	20 _{göz}	20 _{hes}	d _{göz} [Å°]	d _{hes} [Å°]	I/I ₀
1	1	1	1	18,666	18,673	4,74899	4,7482	100
2	3	1	1	36,18	36,196	2,4807	2,4797	35,6
3	2	2	2	37,857	37,866	2,3746	2,3741	6,1
4	4	0	0	43,996	44,006	2,0556	2,056	30,9
5	3	3	1	48,182	48,192	1,8871	1,8867	5,6
6	5	1	1	58,245	58,246	1,5828	1,5827	9,5
7	4	4	0	63,985	63,989	1,45,39	1,4538	15,6
8	5	3	1	67,326	67,3	1,3897	1,3901	6,2
9	5	3	3	75,721	75,786	1,2544	1,2542	2,3
10	6	2	2	76,826	76,821	1,2397	1,2398	2,2
11	4	4	4	80,923	80,92	1,187	1,1871	2,4
12	7	1	1	83,96	83,963	1,1516	1,1516	2

Ek 1.8. $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_{1,88}\text{Fe}_{0,09}\text{O}_4$ Bileşiğinin XRD Toz Deseni ve ve XRD Verileri



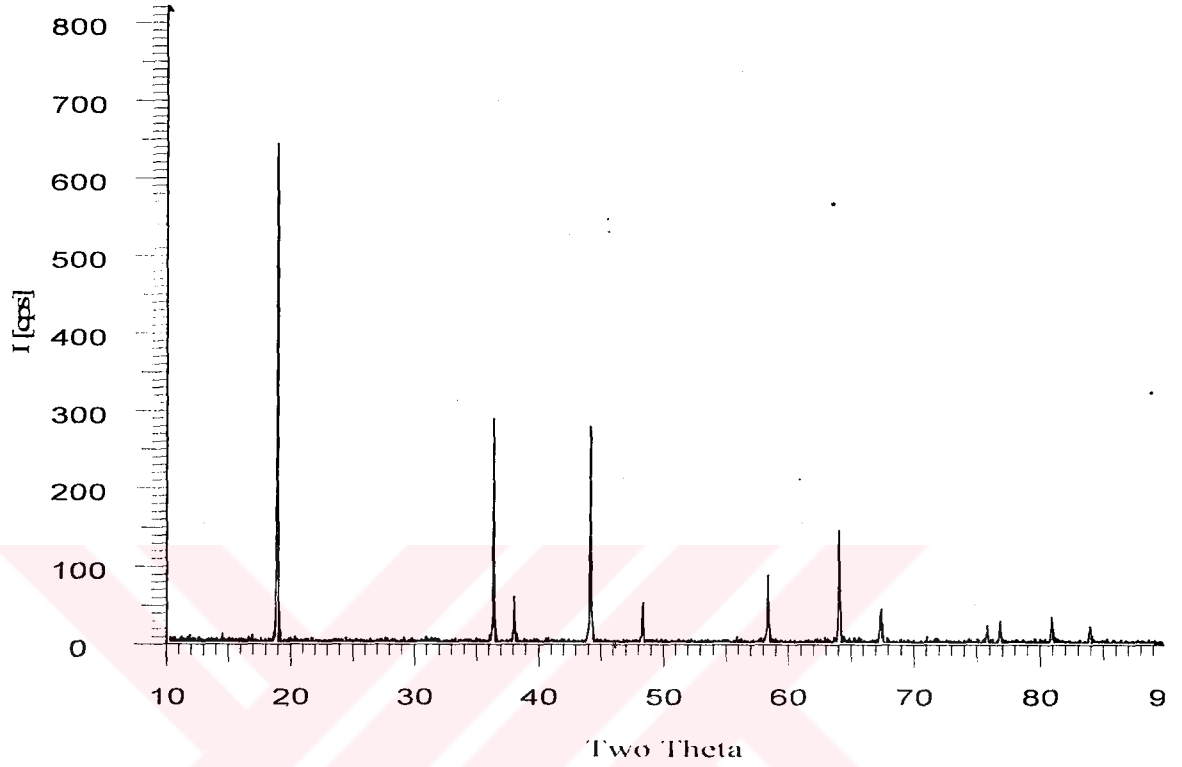
No	h	k	l	20 _{göz}	20 _{hes}	d _{göz} [Å°]	d _{hes} [Å°]	I/I ₀
1	1	1	1	18,748	18,733	4,7332	4,7332	100
2	3	1	1	36,327	36,315	2,4718	2,4718	43,4
3	2	2	2	38,021	37,991	2,3666	2,3666	6,8
4	4	0	0	44,162	44,158	2,056	2,0495	44,2
5	3	3	1	48,37	48,355	1,8808	1,8808	6,9
6	5	1	1	58,445	58,449	1,5777	1,5777	11,6
7	4	4	0	64,225	64,217	1,4492	1,4492	20,1
8	5	3	1	67,545	67,543	1,3857	1,3857	9,8
9	5	3	3	76,07	76,07	1,2502	1,2502	4,3
10	6	2	2	77,112	77,11	1,2359	1,2359	2,7
11	4	4	4	81,218	81,231	1,1834	1,1833	4
12	7	1	1	84,287	84,291	1,148	1,148	4,3

Ek 1.9. $\text{Li}_{1,06}\text{Mn}_{1,81}\text{Fe}_{0,048}\text{Al}_{0,1}\text{O}$ Bileşiğinin XRD Toz Deseni ve XRD Verileri



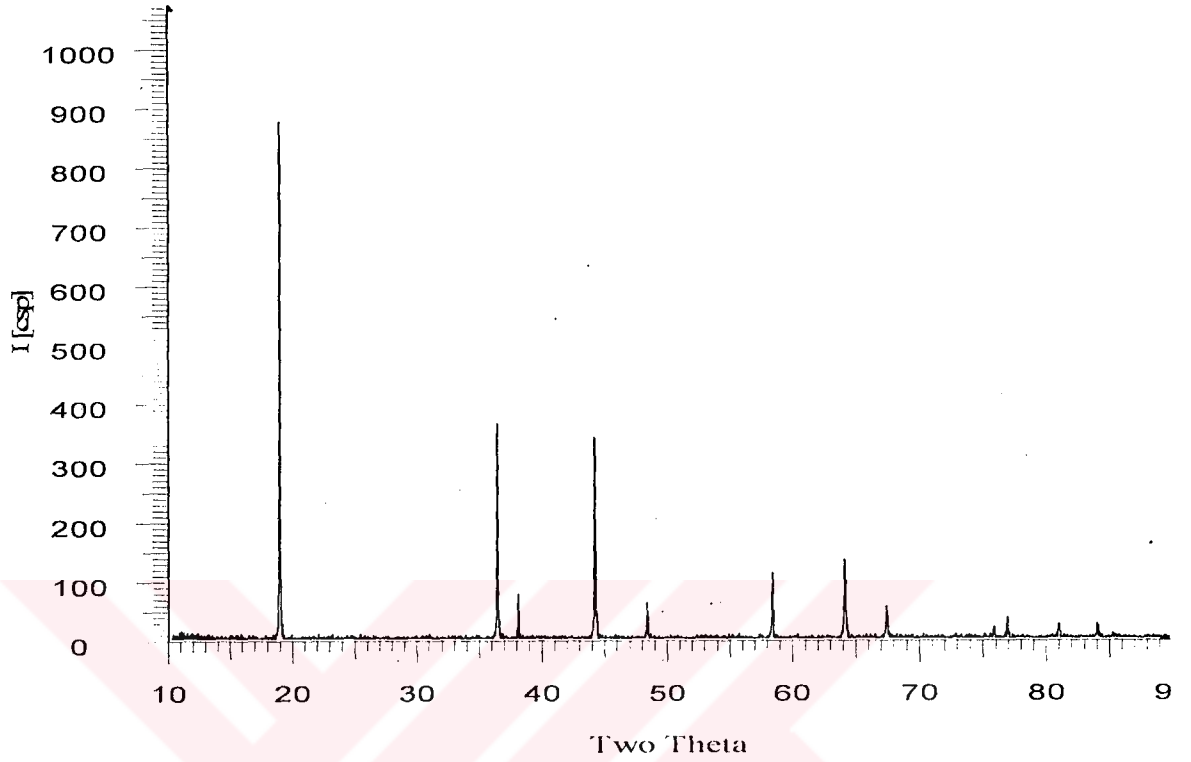
No	h	k	l	2θ _{göz}	2θ _{hes}	d _{göz} [Å°]	d _{hes} [Å°]	I/I ₀
1	1	1	1	18,682	18,661	4,7458	4,7512	100
2	3	1	1	36,204	36,173	2,4792	2,4812	40,9
3	2	2	2	36,876	37,841	2,3735	2,3756	8,9
4	4	0	0	43,996	43,977	2,0565	2,0573	30,2
5	3	3	1	48,181	48,16	1,8872	1,8879	7,4
6	5	1	1	58,222	58,206	1,5833	1,5837	10,3
7	4	4	0	63,946	63,945	1,4547	1,4547	15,4
8	5	3	1	67,237	67,253	1,3913	1,391	7,1
9	5	3	3	75,712	75,731	1,2552	1,255	2,9
10	6	2	2	76,731	76,764	11,2411	1,2406	2,8
11	4	4	4	80,851	80,859	1,1879	1,1878	3,7
12	7	1	1	83,904	83,898	1,1523	1,1523	1,8

Ek 1.10. $\text{Li}_{1,04}\text{Mn}_{1,81}\text{Fe}_{0,047}\text{Mg}_{0,097}\text{O}_4$ Bileşiğinin XRD Toz Deseni ve XRD Verileri



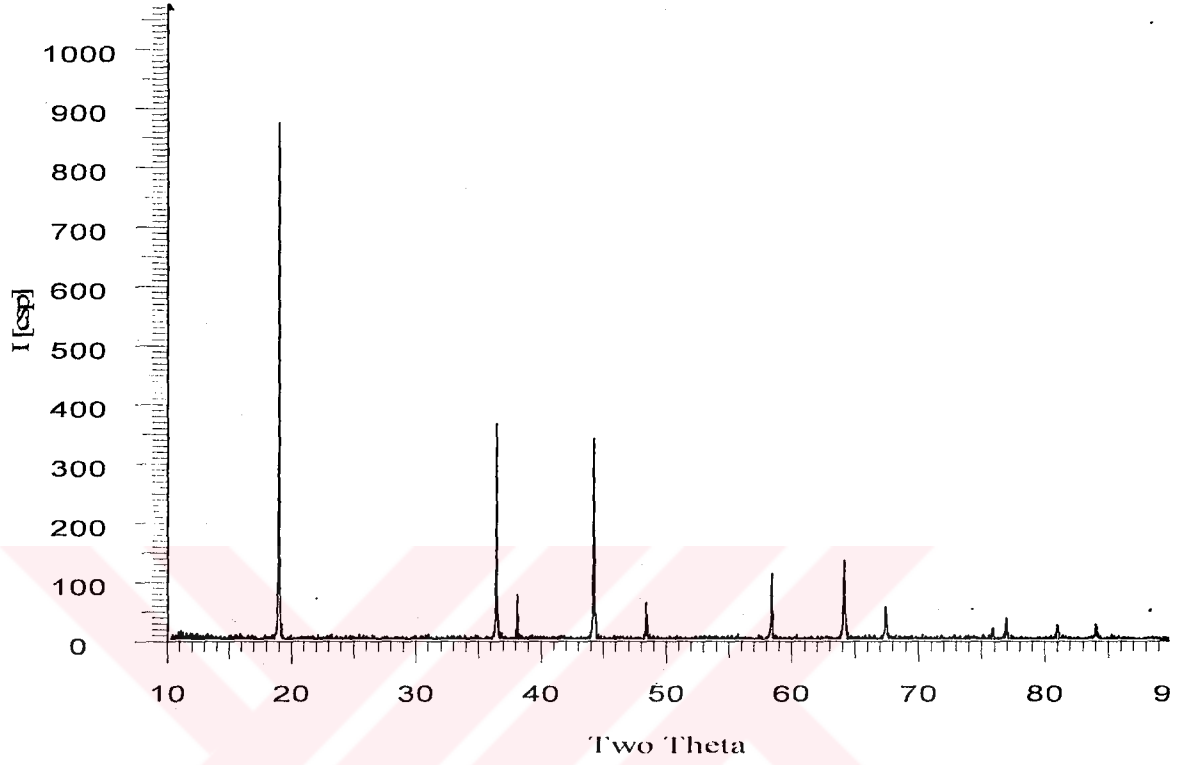
No	h	k	l	$2\theta_{\text{göz}}$	$2\theta_{\text{hes}}$	$d_{\text{göz}}[\text{\AA}]$	$d_{\text{hes}}[\text{\AA}]$	I/I ₀
1	1	1	1	18,676	18,686	4,7474	4,745	100
2	3	1	1	36,216	36,222	2,4784	2,478	44,8
3	2	2	2	37,883	37,892	2,373	2,3725	9,1
4	4	0	0	44,024	44,037	2,0552	2,0446	43,2
5	3	3	1	48,252	48,227	1,8846	1,8855	7,9
6	5	1	1	58,302	58,29	1,5814	1,5817	13,4
7	4	4	0	64,041	64,038	1,4528	1,4528	22,4
8	5	3	1	67,343	67,352	1,3894	1,3892	6
9	5	3	3	75,857	75,847	1,2532	1,2533	3,5
10	6	2	2	76,884	76,883	1,239	1,239	4,6
11	4	4	4	80,986	80,987	1,1863	1,1862	5,1
12	7	1	1	84,023	84,033	1,1509	1,1508	3,3

Ek 1.11. $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_{1,81}\text{Fe}_{0,048}\text{Ni}_{0,098}\text{O}_4$ Bileşiğinin XRD Toz Deseni ve XRD Verileri



No	h	k	l	20 _{göz}	20 _{hes}	d _{göz} [Å°]	d _{hes} [Å°]	I/I ₀
1	1	1	1	18,763	18,72	4,7256	4,7363	100
2	3	1	1	36,303	36,29	2,4726	2,4735	49,9
3	2	2	2	37,993	37,964	2,3662	2,3682	5,9
4	4	0	0	44,146	44,122	2,0498	2,0509	40
5	3	3	1	48,344	48,321	1,8812	1,882	4,3
6	5	1	1	58,409	58,407	1,5787	1,5788	13,7
7	4	4	0	64,175	64,169	1,4501	1,4502	18,1
8	5	3	1	67,491	67,492	1,3867	1,3867	5,8
9	5	3	3	76,002	76,01	1,2512	1,251	1,5
10	6	2	2	77,066	77,049	1,2365	1,2367	2,9
11	4	4	4	81,16	81,166	1,1842	1,1841	3,5
12	7	1	1	84,199	84,222	1,149	1,1487	2,8

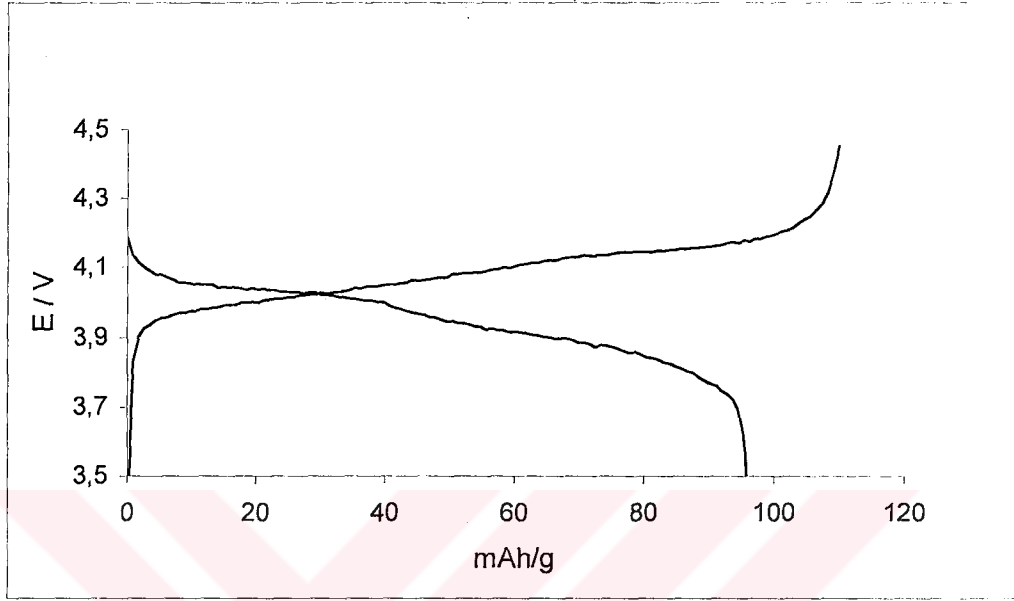
Ek 1.12. $\text{Li}_{1,04}\text{Mn}_{1,8}\text{Fe}_{0,048}\text{Zn}_{0,096}\text{O}_4$ Bileşiminin XRD Toz Deseni ve XRD Verileri



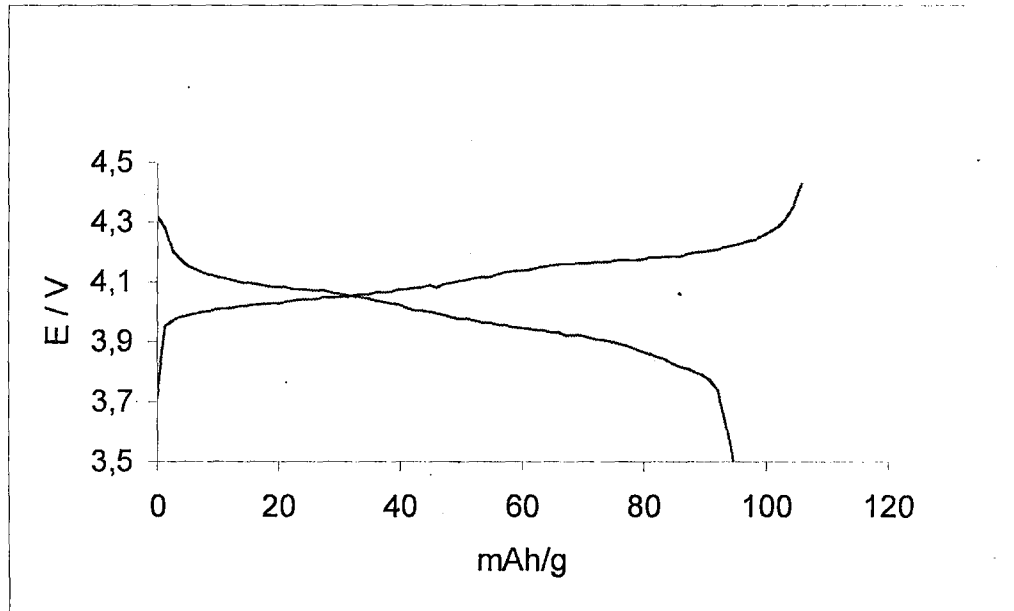
No	h	k	l	20 _{göz}	20 _{hes}	d _{göz} [Å°]	d _{hes} [Å°]	I/I ₀
1	1	1	1	18,738	18,716	4,7318	4,7374	100
2	3	1	1	36,295	36,282	2,4731	2,474	41,5
3	2	2	2	37,969	37,955	2,3679	2,3687	8,6
4	4	0	0	44,128	44,111	2,0506	2,0514	38,7
5	3	3	1	48,334	48,308	1,8815	1,8825	6,9
6	5	1	1	58,389	58,392	1,5792	1,5791	12,7
7	4	4	0	64,146	64,152	1,4507	1,4505	15,3
8	5	3	1	67,471	67,474	1,387	1,387	6,2
9	5	3	3	75,98	75,989	1,2515	1,2513	2,2
10	6	2	2	77,047	77,028	1,2368	1,237	4
11	4	4	4	81,138	81,143	1,1844	1,1844	2,8
12	7	1	1	84,185	84,198	1,1491	1,149	2,8

Ek 1.13. $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_{1,8}\text{Fe}_{0,048}\text{Cu}_{0,099}\text{O}_4$ Bileşiğinin XRD Toz Deseni ve XRD Verileri

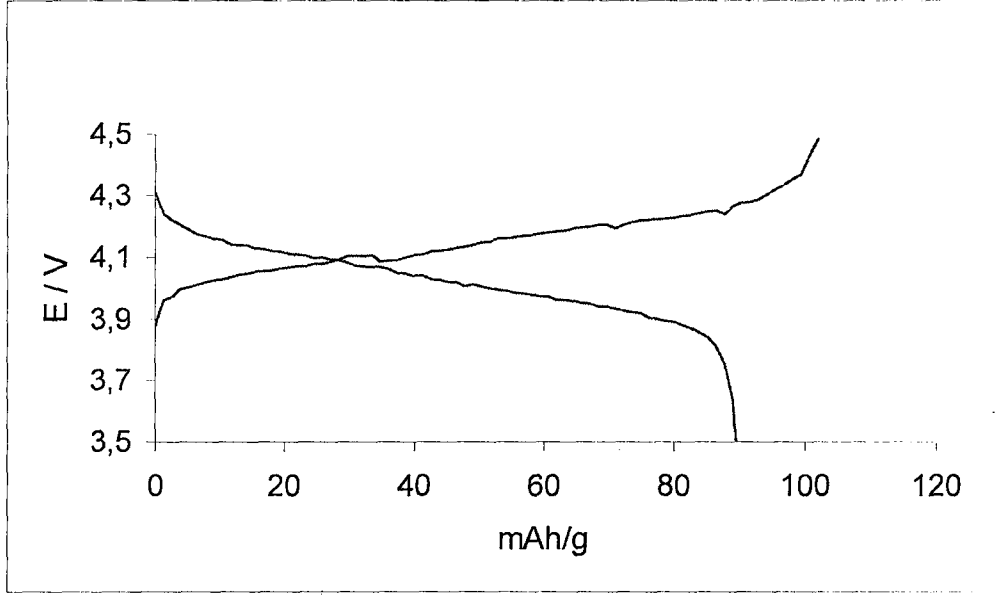
EK -2



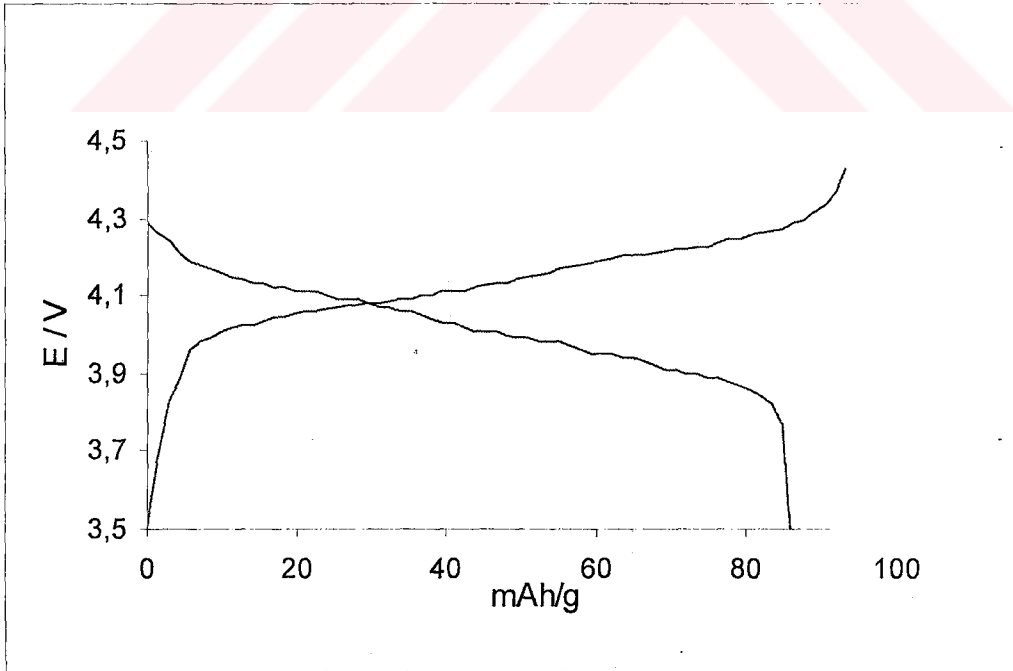
Ek 2.1. $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_{1,96}\text{O}_4$ Bileşığının Birinci Dolma -Boşalma Eğrisi



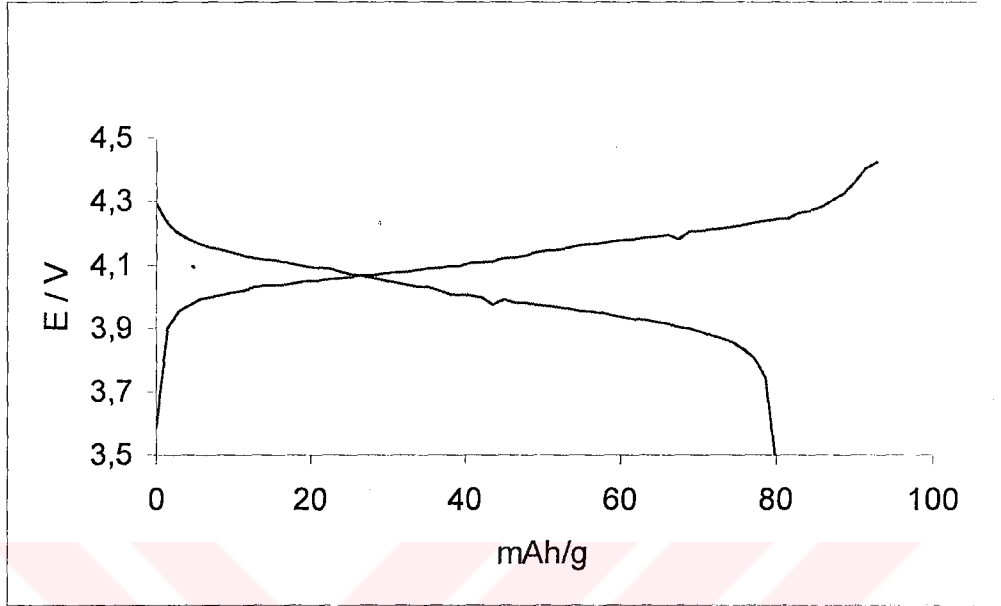
Ek 2.2. $\text{Li}_{1,04}\text{Mn}_{1,93}\text{Fe}_{0,049}\text{O}_4$ Bileşığının Birinci Dolma -Boşalma Eğrisi



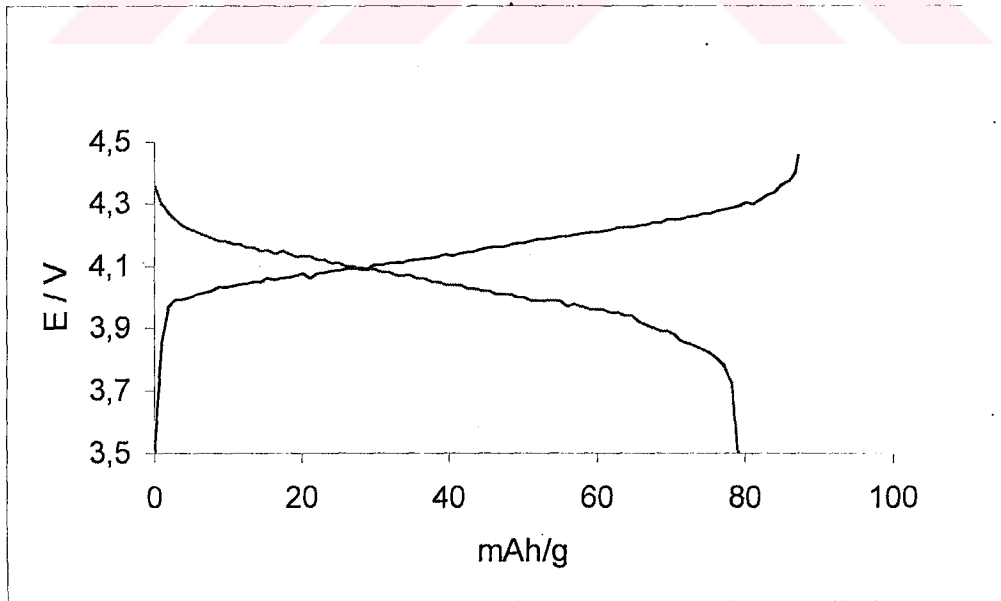
Ek 2.3. $\text{Li}_{1,04}\text{Mn}_{1,88}\text{Fe}_{0,048}\text{Al}_{0,05}\text{O}_4$ Bileşığının Birinci Dolma -Boşalma Eğrisi



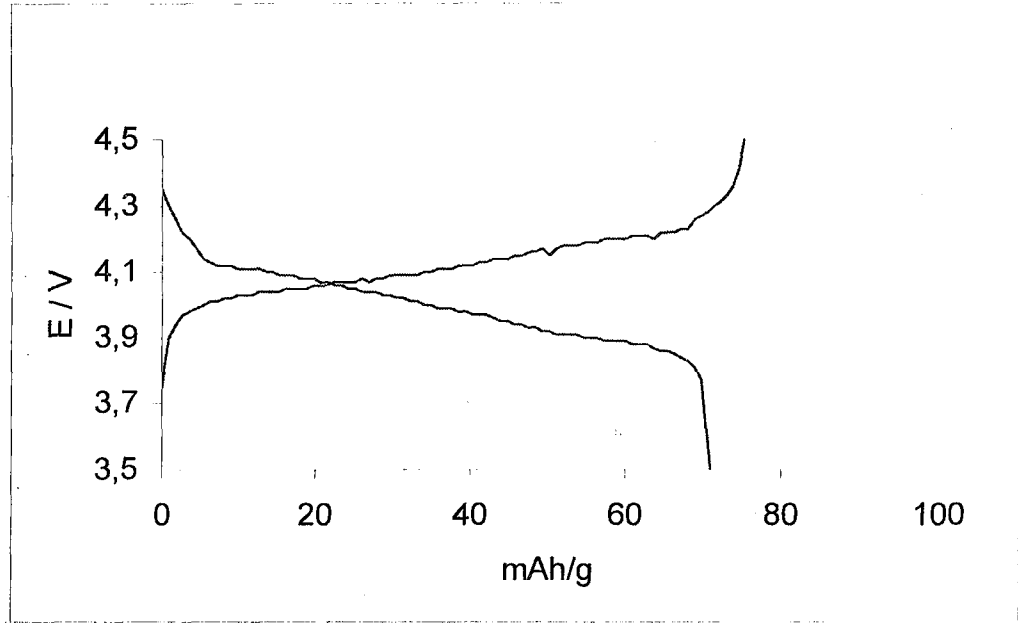
Ek 2.4. $\text{Li}_{1,03}\text{Mn}_{1,88}\text{Fe}_{0,049}\text{Mg}_{0,048}\text{O}_4$ Bileşığının Birinci Dolma-Boşalma Eğrisi



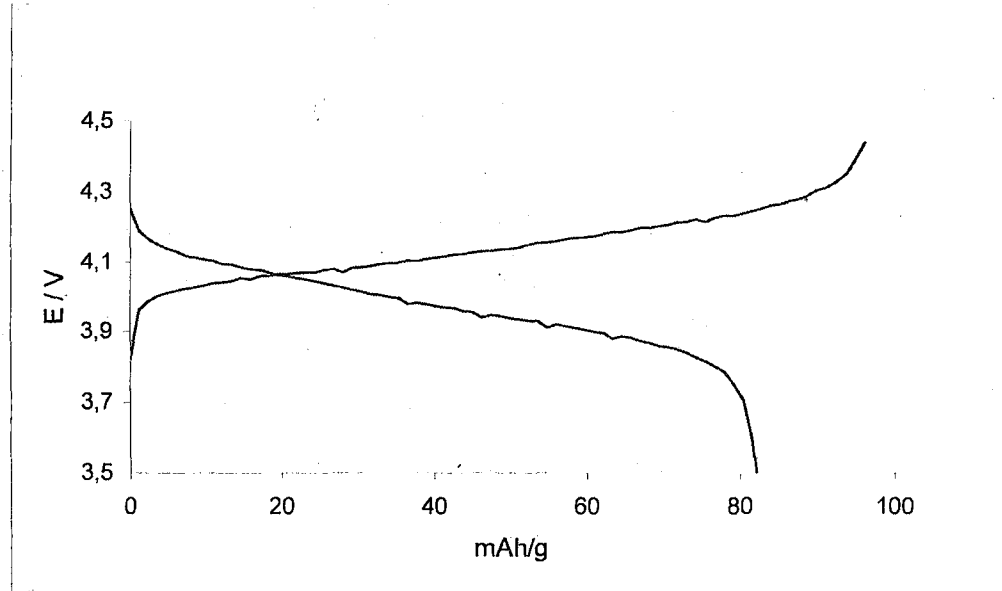
Ek 2.5. $\text{Li}_{1,04}\text{Mn}_{1,86}\text{Fe}_{0,048}\text{Ni}_{0,049}\text{O}_4$ Bileşiminin Birinci Dolma-Boşalma Eğrisi



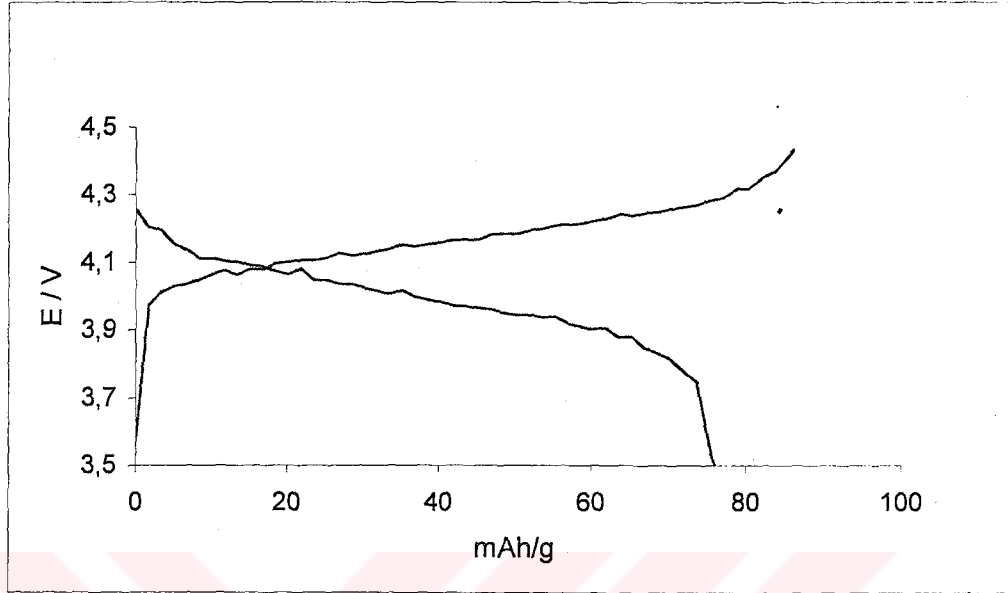
Ek 2.6. $\text{Li}_{1,06}\text{Mn}_{1,9}\text{Fe}_{0,049}\text{Zn}_{0,048}\text{O}_4$ Bileşiminin Birinci Dolma-Boşalma Eğrisi



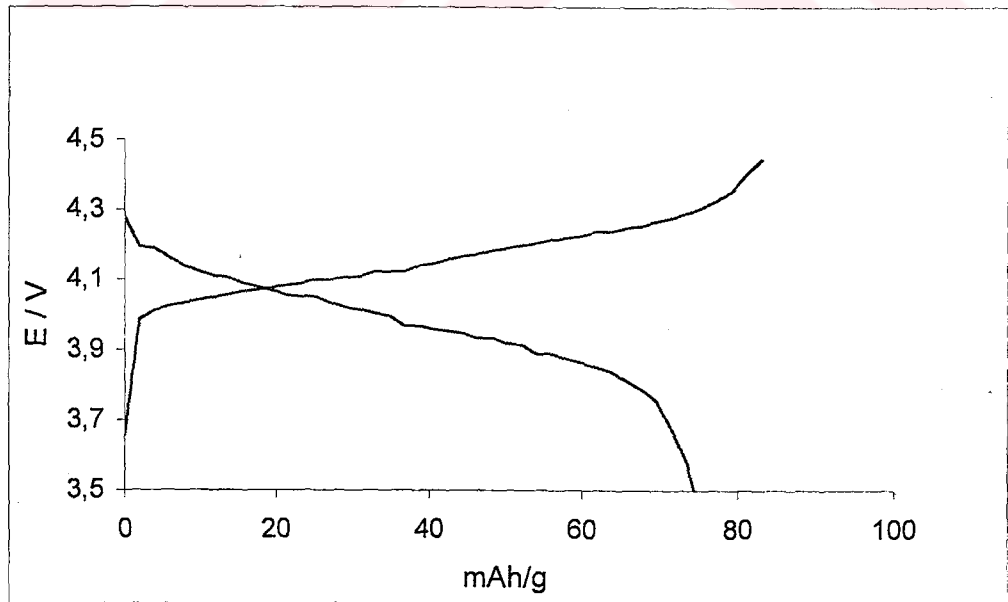
Ek 2.7. $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_{1,9}\text{Fe}_{0,048}\text{Cu}_{0,049}\text{O}_4$ Bileşiğinin Birinci Dolma-Boşalma Eğrisi



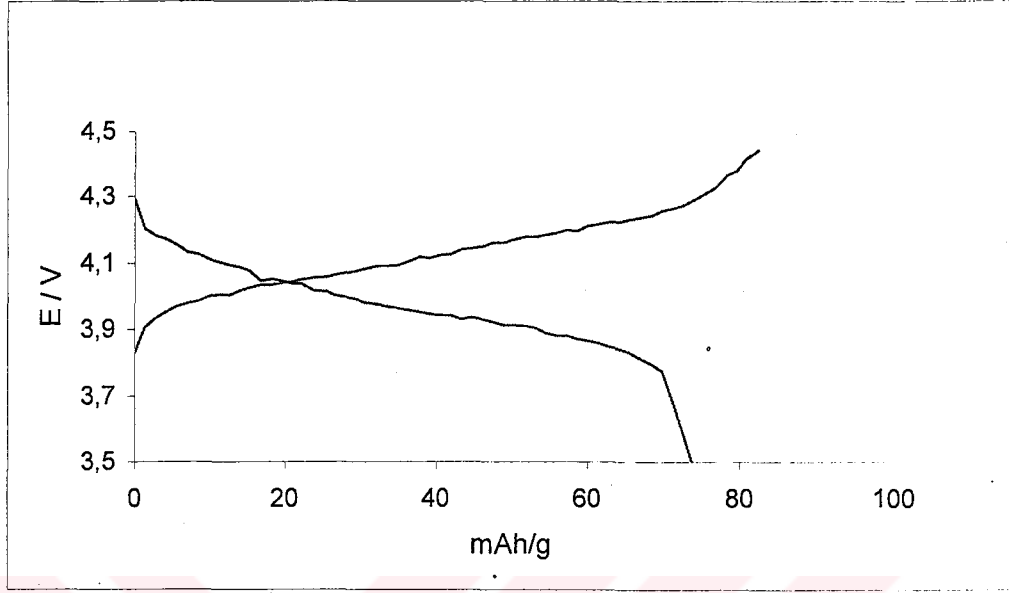
Ek 2.8. $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_{1,88}\text{Fe}_{0,096}\text{O}_4$ Bileşiğinin Birinci Dolma-Boşalma Eğrisi



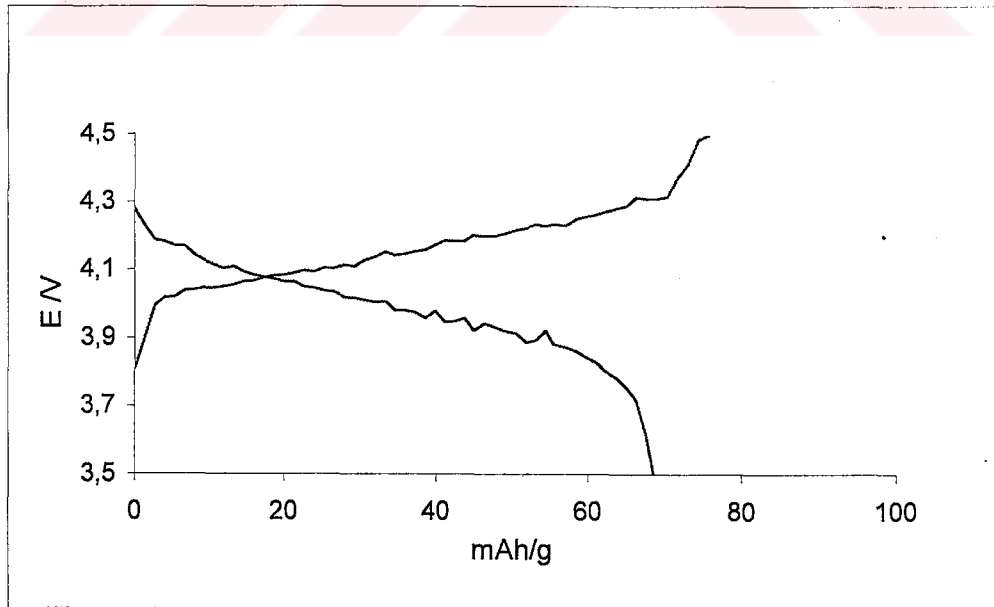
Ek 2.9. $\text{Li}_{1,06}\text{Mn}_{1,81}\text{Fe}_{0,048}\text{Al}_{0,1}\text{O}$ Bileşiğinin Birinci Dolma-Boşalma Eğrisi



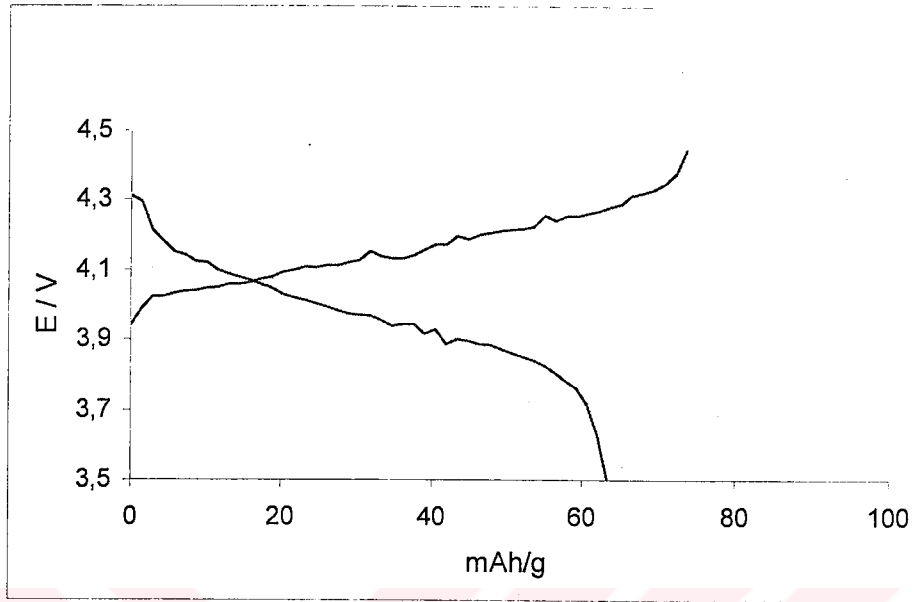
Ek 2.10. $\text{Li}_{1,04}\text{Mn}_{1,81}\text{Fe}_{0,047}\text{Mg}_{0,097}\text{O}_4$ Bileşiğinin Birinci Dolma-Boşalma Eğrisi



Ek 2.11. $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_{1,81}\text{Fe}_{0,048}\text{Ni}_{0,098}\text{O}_4$ Bileşığının Birinci.Sarj-Deşarj Grafiğı



Ek 2.12. $\text{Li}_{1,04}\text{Mn}_{1,8}\text{Fe}_{0,048}\text{Zn}_{0,096}\text{O}_4$ Bileşığının Birinci Dolma-Boşalma Eğrisi



Ek 2.13. $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_{1,8}\text{Fe}_{0,048}\text{Cu}_{0,099}\text{O}_4$ Bileşiminin Birinci Dolma-Boşalma Eğrisi

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Hüseyin GÖKTEPE
Baba Adı : Mustafa
Anne Adı : Neriman
Doğum Yılı : 1976
Doğum Yeri : Nevşehir/Kozaklı

İlköğrenimini Nevşehir’de, orta ve lise öğrenimini Kayseri’de tamamladı. 1998 yılında Marmara Üniversitesi Atatürk Eğitim Fakültesi Kimya Bölümünden mezun oldu.1999 yılında Erciyes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. 2000 yılında Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde yüksek lisans öğrenimine başladı.

Halen Erciyes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.

Erciyes Üniversitesi
Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü

e-posta : goktepe@erciyes.edu.tr

Tel: 0-352-4374908-33184