

**BOR KATKILI  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  SPİNEL KATOT  
MALZEMELERİNİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN VE PİL  
PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ**  
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Deran TURAN

DANIŞMAN

Doç. Dr. Sevda AVCI

MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ

Temmuz, 2015

Bu tez çalışması 112M487 numaralı proje ile TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir.

**AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**BOR KATKILI  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  SPİNEL KATOT MALZEMELERİNİN FİZİKSEL  
ÖZELLİKLERİNİN VE PİL PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ**

**Deran TURAN**

**DANIŞMAN**

**Doç. Dr. Sevdâ AVCI**

**MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ**

**Temmuz, 2015**

## TEZ ONAY SAYFASI

Deran Turan tarafından hazırlanan “Bor Katkılı  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Spinel Katot Malzemelerinin Fiziksel Özelliklerinin ve Pil Performanslarının İncelenmesi” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 10/07/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği **Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Danışman** : Doç. Dr. Sevda AVCI

**İmza**

**Başkan** : Prof. Dr. Hasan GÖÇMEZ  
Dumlupınar Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,

**Üye** : Doç. Dr. Sevda AVCI  
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,

**Üye** : Yrd. Doç. Dr. Metin ÖZGÜL  
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,

Afyon Kocatepe Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun  
...../...../..... tarih ve  
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

.....

Prof. Dr. İbrahim EROL

Enstitü Müdürü

**BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI**  
**Afyon Kocatepe Üniversitesi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;**

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

**beyan ederim.**

31/07/2015

Deran TURAN

**ÖZET**  
Yüksek Lisans Tezi

**BOR KATKILI  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  SPİNEL KATOT MALZEMELERİNİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN VE PİL  
PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ**

Deran TURAN  
Afyon Kocatepe Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı  
**Danışman:** Doç. Dr. Sevdâ AVCI

Bu araştırmada,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel katot malzemesine yapılan bor katkılamaının bu malzemenin fiziksel özelliklerine ve bu katot malzemesi kullanılarak imal edilen pillerin performansına etkisi incelenmiştir.

Bu kapsamda  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9875}\text{B}_{0.0125})_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9750}\text{B}_{0.0250})_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9500}\text{B}_{0.0500})_2\text{O}_4$ , katot malzemeleri katı hal reaksiyon yöntemiyle üretilmiş ve uygun koşullar altında elektrokimyasal testleri yapılmıştır.

Çalışmanın sonucunda bor katkısı yapılmış olan  $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9875}\text{B}_{0.0125})_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9750}\text{B}_{0.0250})_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9500}\text{B}_{0.0500})_2\text{O}_4$  pillerin katkısız  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  katot malzemesi kullanılarak üretilmiş olan pillere göre özellikle uzun çevrimler (şarj/deşarj) sonucu daha az kapasite kaybına uğradığı gözlemlenmiştir.

**2015, x + 64 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Lityum İyon Piller, Spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , Katı Hal Reaksiyonu, Bor Katkılama, Çevrim Performansı

## **ABSTRACT**

M.Sc Thesis

### **INVESTIGATION OF BORON DOPED $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ SPINEL CATHODE MATERIALS' PHYSICAL PROPERTIES AND BATTERY PERFORMANCE**

Deran TURAN

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Materials Science and Engineering

**Supervisor:** Assoc. Prof. Sevda AVCI

In this research, effect of boron doping on physical properties and battery performance of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel cathode material are investigated.

In this scope  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9875}\text{B}_{0.0125})_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9750}\text{B}_{0.0250})_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9500}\text{B}_{0.0500})_2\text{O}_4$ , cathode materials are synthesized via solid state reaction method and electrochemical tests were carried under appropriate conditions.

According to the results of this study boron doped  $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9875}\text{B}_{0.0125})_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9750}\text{B}_{0.0250})_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9500}\text{B}_{0.0500})_2\text{O}_4$  cathodes are suffer less capacity loss compared to the pristine  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  especially on long cycles.

**2015, x + 64 pages**

**Key Words:** Lithium Ion Batteries, Spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , Solid State Reaction, Boron Doping, Cycle Performance

## TEŞEKKÜR

Bu araştırmanın konusu, deneysel çalışmaların yönlendirilmesi, sonuçların değerlendirilmesi ve yazımı aşamasında yapmış olduğu büyük katkılarından dolayı tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Sevda AVCI'ya, araştırma ve yazım süresince yardımlarını esirgemeyen Erdiñ Öz ve Serkan DEMİREL'e, her konuda öneri ve eleştirileriyle yardımlarını gördüğüm hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

TÜBİTAK tarafından 112M487 numaralı projesi kapsamında sağlanan maddi destekler için bu kuruma teşekkür ederim.

Bu araştırma boyunca maddi ve manevi desteklerinden dolayı aileme ve Tezin daha kısa sürede bitmesinde ve başarıya ulaşmasında büyük katkı sağlayan sevgili arkadaşım Duygu'ya teşekkür ederim.

Deran TURAN  
AFYONKARAHİSAR, 2015

## İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

|                                                      |     |
|------------------------------------------------------|-----|
| ÖZET.....                                            | i   |
| ABSTRACT .....                                       | ii  |
| İÇİNDEKİLER DİZİNİ .....                             | iv  |
| SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ .....                 | vi  |
| ŞEKİLLER DİZİNİ .....                                | vii |
| ÇİZELGELER DİZİNİ .....                              | ix  |
| 1. GİRİŞ .....                                       | 1   |
| 2. ELEKTROKİMYASAL ENERJİ GEREÇLERİ .....            | 4   |
| 3. PİLLER .....                                      | 5   |
| 3.1 Pillerin Elektrokimyasal Özellikleri .....       | 5   |
| 3.2 Pillerin Tarihsel Gelişimi .....                 | 10  |
| 3.3 Birincil Piller .....                            | 11  |
| 3.4 İkincil Piller .....                             | 14  |
| 4. LİTYUM İYON PİLLER.....                           | 17  |
| 4.1 Lityum İyon Pillerde Anot Malzemeleri.....       | 19  |
| 4.2 Lityum İyon Pillerde Katot Malzemeleri.....      | 20  |
| 4.3 Lityum İyon Pillerde Elektrolit Malzemeleri..... | 28  |
| 4.4 Lityum İyon Pillerde Seperatör Malzemeleri ..... | 30  |
| 5. DENEYSEL METOT.....                               | 32  |
| 5.1 Katot Malzemesi Üretimi .....                    | 32  |
| 5.2 Karakterizasyon Testleri.....                    | 33  |
| 5.4 Pil Üretimi .....                                | 34  |



|                                                      |    |
|------------------------------------------------------|----|
| 5.5 Pillerin Elektrokimyasal Testleri .....          | 35 |
| 6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....                        | 37 |
| 6.1 X-Işınları Difraksiyonu (XRD) Analizi .....      | 37 |
| 6.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi ..... | 39 |
| 6.3 Elektrokimyasal Analizler .....                  | 40 |
| 6.4 Bulgular, Tartışma ve Öneriler .....             | 45 |
| 7. KAYNAKLAR .....                                   | 48 |
| ÖZGEÇMİŞ .....                                       | 64 |

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

### Simgeler

|            |                                     |
|------------|-------------------------------------|
| Q          | Yük                                 |
| n          | Mol Sayısı                          |
| F          | Faraday Sabiti                      |
| $\Delta E$ | Hücre Potansiyeli                   |
| $E_0$      | Standart Hücre Potansiyeli          |
| $M_r$      | Aktif Bileşenin Molekül Kütlesidir. |
| Ah         | Amper Saat                          |
| Wh         | Watt Saat                           |
| V          | Voltaj                              |

### Kısaltmalar

|                                  |                        |
|----------------------------------|------------------------|
| LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | Lityum Mangan Oksit    |
| LiCoO <sub>2</sub>               | Lityum Kobalt Oksit    |
| LiNiO <sub>2</sub>               | Lityum Nikel Oksit     |
| LiFePO <sub>4</sub>              | Lityum Demir Fosfat    |
| CO <sub>2</sub>                  | Karbon Dioksit         |
| PVDF                             | Poliviniliden Diflorit |
| NMP                              | N-Metil 2-Prolidin     |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|                                                                                                            | Sayfa |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Şekil 1.1 Yıllara Göre CO <sub>2</sub> Salınım Değerleri .....                                             | 1     |
| Şekil 1.2 Otomobil Satışlarının Yıllara Göre Dağılımı.....                                                 | 2     |
| Şekil 1.3 Sektörlere Göre İhtiyaç Olan Lityum İyon Pil Adedi.....                                          | 2     |
| Şekil 2.1 Kimyasal-Elektriksel Dönüşüm Aygıtları .....                                                     | 4     |
| Şekil 3.1 Basit Bir Pil Şeması. ....                                                                       | 5     |
| Şekil 3.2 Bazı Elementlerin Elektrolit İçerisinde Standart Elektrot Potansiyelleri. ....                   | 6     |
| Şekil 3.3 Pil Hücresi Elektrot Voltajının Aktif Madde Oranına Göre Değişimi.....                           | 7     |
| Şekil 3.4 Deşarj Esnasında Pil .....                                                                       | 8     |
| Şekil 3.5 Şarj Esnasında Pil .....                                                                         | 8     |
| Şekil 3.6 Şarj Edilebilir Pil Teknolojisindeki Gelişim .....                                               | 11    |
| Şekil 3.7 Birincil Pillerin Çalışma Prensibi.....                                                          | 11    |
| Şekil 3.8 İkincil Pillerin Çalışma Prensibi .....                                                          | 14    |
| Şekil 4.1 İkincil Pillerin Kapasitelerinin Karşılaştırılması.....                                          | 17    |
| Şekil 4.2 Lityum İyon Pil Yapısı .....                                                                     | 18    |
| Şekil 4.3 LiCoO <sub>2</sub> Kristal Yapısı .....                                                          | 22    |
| Şekil 4.4 Spinel Lityum Mangan Oksit (LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) Yapısı .....                      | 24    |
| Şekil 4.5 Spinel Lityum Mangan Oksit (LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) İki Eksen Üzerinde Görünümü ..... | 24    |
| Şekil 4.6 Bir LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> İçin Kapasite Eğrileri .....                                | 25    |
| Şekil 4.7 Spinel Lityum Demir Fosfat (LiFePO <sub>4</sub> ) Yapısı.....                                    | 27    |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 5.1</b> Pil Üretim Akış Şeması .....                                                                                                                                                                                                                                                          | 32 |
| <b>Şekil 5.2</b> Fırının Birinci ve İkinci Isıl İşlem İçin Sıcaklık Rejimi.....                                                                                                                                                                                                                        | 33 |
| <b>Şekil 5.3</b> Pil Elemanları ve Şekli .....                                                                                                                                                                                                                                                         | 35 |
| <b>Şekil 6.1</b> Katkısız $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 0.025 Bor Katkılı $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 0.05 Bor Katkılı $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ve 0.1 Bor Katkılı $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ Spinel Katot Malzemelerinin XRD Datalarının Karşılaştırılması.....                                         | 37 |
| <b>Şekil 6.2</b> (a) Katkısız $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ (b) 0.025 Bor Katkılı $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ (c) 0.05 Bor Katkılı $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ (d) 0.1 Bor Katkılı $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ Katot Malzemelerinin SEM Datalarının Karşılaştırılması .....                                      | 39 |
| <b>Şekil 6.3</b> (a) Katkısız $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ (b) 0.025 Bor Katkılı $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ (c) 0.05 Bor Katkılı $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ (d) 0.1 Bor Katkılı $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ Pillerinin Çevrimsel Voltaj Test Sonuçlarının Karşılaştırılması .....                             | 40 |
| <b>Şekil 6.4</b> (a) Katkısız $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ (b) 0.025 Bor Katkılı $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ (c) 0.05 Bor Katkılı $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ (d) 0.1 Bor Katkılı $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ Pillerinin Şarj Deşarj Eğrilerinin Karşılaştırılması .                                            | 42 |
| <b>Şekil 6.5</b> Katkısız $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 0.025 Bor Katkılı $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 0.05 Bor Katkılı $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 0.1 Bor Katkılı $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ Pillerinin 1, 5, 20 ve 100. Çevrimler Sonucu (a) Deşarj; (b) Şarj Kapasitelerindeki Düşüşler.....           | 45 |
| <b>Şekil 6.6</b> Katkısız $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 0.025 Bor Katkılı $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 0.05 Bor Katkılı $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 0.1 Bor Katkılı $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ Pillerinin 1, 5, 20 ve 100. Çevrimler sonucu (a) Deşarj; (b) Şarj Kapasitelerindeki Yüzdesel Düşüşler ..... | 45 |

## ÇİZELGELER DİZİNİ

### Sayfa

|                                                                                                                                                                                                                                                           |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Çizelge 3.1</b> Elektrokimyasal Bir Hücrede Reaksiyonlar .....                                                                                                                                                                                         | 6  |
| <b>Çizelge 3.2</b> Su Esaslı Birincil Pillerin Genel Özellikleri.....                                                                                                                                                                                     | 13 |
| <b>Çizelge 3.3</b> Su Esaslı Olmayan Birincil Pillerin Genel Özellikleri .....                                                                                                                                                                            | 14 |
| <b>Çizelge 3.4</b> İkincil Pillerin Genel Özellikleri.....                                                                                                                                                                                                | 15 |
| <b>Çizelge 3.5</b> İkincil Pillerin Genel Özellikleri Devamı.....                                                                                                                                                                                         | 16 |
| <b>Çizelge 4.1</b> Lityum İyon Piller İçin Anot Malzemeleri .....                                                                                                                                                                                         | 20 |
| <b>Çizelge 4.2</b> Lityum İyon Piller İçin Katot Malzemeleri .....                                                                                                                                                                                        | 21 |
| <b>Çizelge 4.3</b> Spinel $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ Yapısında Yapısal Kararlılık Bozunmasına ve Kapasite Düşüşüne Neden Olan Olumsuz Etkiler .....                                                                                                        | 26 |
| <b>Çizelge 4.4</b> Lityum İyon Pillerde Kullanılan Çözücüler.....                                                                                                                                                                                         | 29 |
| <b>Çizelge 4.5</b> Lityum İyon Pillerde Kullanılan Tuzlar .....                                                                                                                                                                                           | 30 |
| <b>Çizelge 6.1</b> Katkılı ve Katksız $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ Spinel Katot Malzemelerinin Kafes Parametreleri .....                                                                                                                                     | 38 |
| <b>Çizelge 6.2</b> Scherrer Formülüne Göre Katkılı ve Katksız $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ Spinel Katot Malzemelerinin Ortalama Kristal Boyutları .....                                                                                                      | 39 |
| <b>Çizelge 6.3</b> Katksız $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 0.025 Bor Katkılı $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 0.05 Bor Katkılı $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 0.1 Bor Katkılı $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ Pillerinin Anodik ve Katodik Pik Noktaları .....              | 41 |
| <b>Çizelge 6.4</b> Katksız $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 0.025 Bor Katkılı $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 0.05 Bor Katkılı $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 0.1 Bor Katkılı $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ pillerinin 1, 5, 20 ve 100. Çevrimler Sonucu Kapasitesi ..... | 44 |

**Çizelge 6.5** Katkısız  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 0.025 Bor Katkılı  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 0.05 Bor Katkılı  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 0.1 Bor Katkılı  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  pillerinin 1, 5, 20 ve 100. Çevrimler Sonucu Deşarj Kapasite Kayıpları ..... 44

**Çizelge 6.6** Katkısız  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 0.025 Bor Katkılı  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 0.05 Bor Katkılı  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 0.1 Bor Katkılı  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  pillerinin 1, 5, 20 ve 100. Çevrimler Sonucu Şarj Kapasite Kayıpları. .... 44

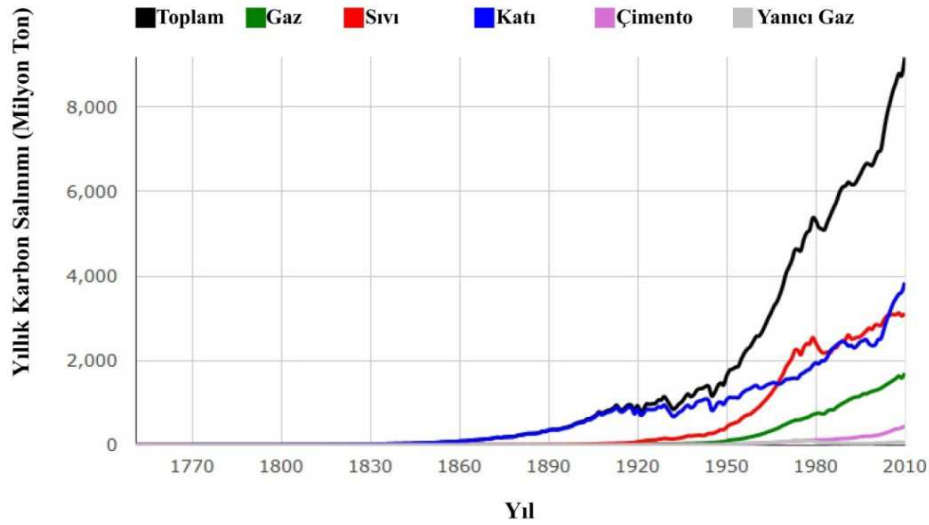


## 1. GİRİŞ

Modern uygarlık, farklı problemlere yol açan, limitli hammaddesi olan ve küresel olarak düzensiz dağılım gösteren fosil yakıtlara bağımlı hale gelmiştir. Fosil yakıtların yol açtığı bu problemler;

1. Devletlerin fosil yakıta bağımlılığı,
2. Doğal dengeye zarar veren, küresel ısınmaya neden olan CO<sub>2</sub> emisyonudur (Goodenough 2013).

CO<sub>2</sub> emisyonu son 30 yılda çarpıcı şekilde neredeyse iki katına çıkmıştır. Bunun sonucunda da global ısınmada çok ciddi bir artış ve buna bağlı olarak da önemli iklim değişiklikleri meydana gelmiştir (Scrosati *et al.* 2010).

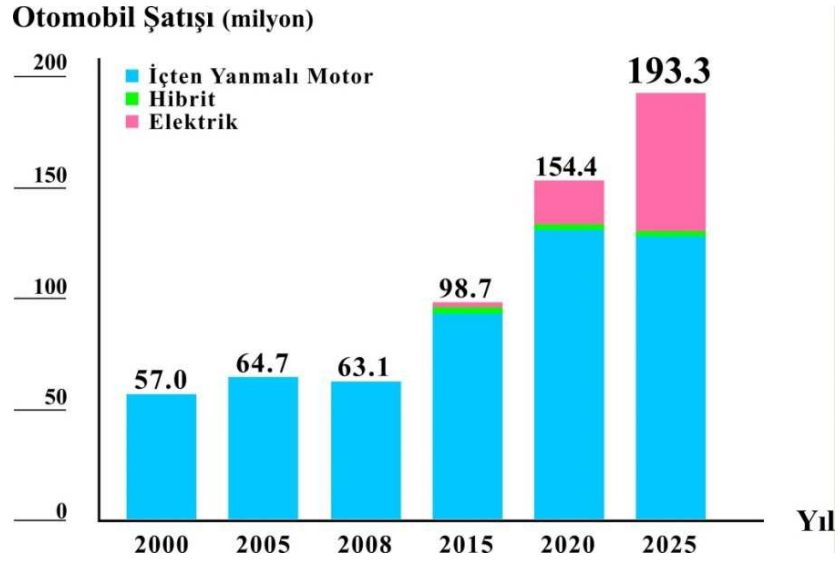


**Şekil 1.1** Yıllara Göre CO<sub>2</sub> Salınım Değerleri (Boden *et al.* 2010).

Enerjinin yenilenmesine ve yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımına olan ihtiyaç her zamankinden daha güçlüdür. Büyükşehirlerdeki CO<sub>2</sub> emisyonu sorunu ve buna bağlı hava kirliliği problemi sadece içten yanmalı motorların - fosil yakıt kullanan - sıfır emisyon değerlerine sahip araçlarla ( elektrikli araç vb.) veya en azından kontrol edilebilir emisyon değerlerine sahip araçlarla ( hibrid veya plug-in hibrid) ikame

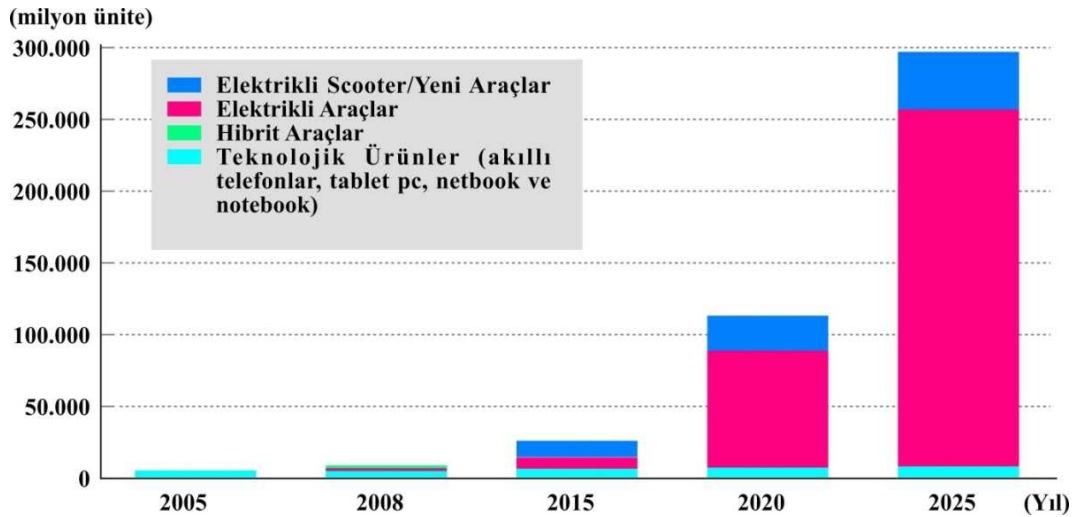


edilmesi ile olabilir (Scrosati *et al.* 2010).



**Şekil 1.2** Otomobil Satışlarının Yıllara Göre Dağılımı (Tanaka 2010).

Elektrikli araçlara olan ihtiyacın yanında getirdiği önemli bir gereklilik, elektriğin depolanması konusudur. Günümüzdeki projeksiyonlara göre elektrikli araçların 10 yıl içerisinde yıllık 60 milyonluk satış rakamlarına ulaşması beklenmektedir (Etacheri *et al.* 2011).



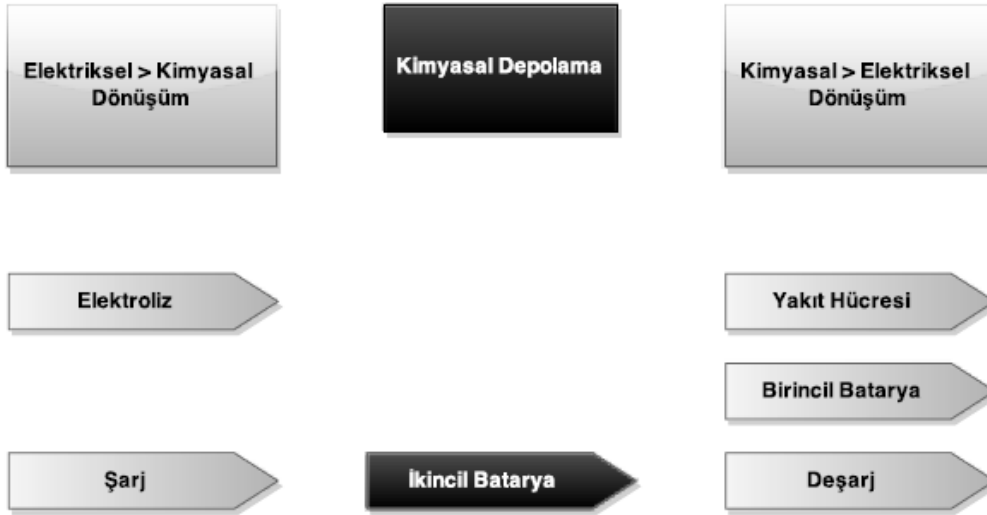
**Şekil 1.3** Sektörlere Göre İhtiyaç Olan Lityum İyon Pil Adedi (Tanaka 2010).

Bu bağlamda dünyada farklı ve daha temiz enerji kaynaklarına yönelim söz konusudur.

Yenilenebilir enerji olarak da adlandırılan çevreye duyarlı enerji sistemlerine yönelim ve yenilenebilir enerjinin elektrik üretiminde kullanımı; buna uygun bir enerji depolama teknolojisinin kullanımını gerekli kılar, yani pillerin (Etacheri *et al.* 2011).

## 2. ELEKTROKİMYASAL ENERJİ GEREÇLERİ

Elektrokimyasal güç kaynakları Şekil 2.1’de de görüldüğü üzere, kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çevirir. Bu işlem en az iki reaktifin kimyasal tepkime vermesiyle gerçekleşir. Bu reaksiyon sonucunda ortaya çıkan enerji belirli bir gerilim ve zamana bağlı olarak elektrik akımıdır (Daniel *et al.* 2011).



**Şekil 2.1** Kimyasal-Elektrikse Dönüşüm Aygıtları (Daniel *et al.* 2011).

Mevcut elektrokimyasal depolama sistemleri kimyasal reaksiyonun doğasına, yapısal özelliklerine ve tasarımına göre farklılık gösterirler (Daniel *et al.* 2011).

En basit sistem, bir elektrokimyasal (galvanik) hücreden oluşur. Elektrokimyasal reaksiyonların elektrik enerjisi sebebiyle oluşması veya elektrik enerjisinin kimyasal reaksiyon sonucu oluşmasına göre hücreler isimlendirilir. Birinci durumda hücreye elektroliz hücresi ikinci durumunda ise galvanik hücre adı verilir (Linden *et al.* 2002).

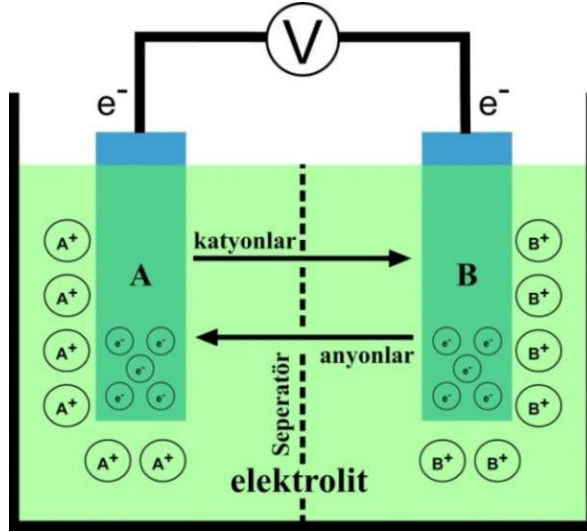
Bu hücre genel olarak 0.5-5 V arasında değişebilen görece düşük voltaj verir. Daha yüksek voltaj değerleri için hücreler seri olarak; daha yüksek kapasite için ise paralel olarak bağlanır. Her iki durumda da bu hücrelerin bağlanması ile meydana gelen yapıya “pil” denir (Daniel *et al.* 2011).

### 3. PİLLER

En basit şekliyle, bir elektrokimyasal hücre, biri pozitif diğeri negatif olmak üzere iki elektrottan, bu iki elektrotu birbirinden ayıran ve iyonik olarak iletken, elektriksel açıdan yalıtkan bir elektrolitten oluşur. Bu elektrolit sıvı, gözenekli matris içine emdirilmiş sıvı, iyonomerik polimer veya katı olabilir (Scrosati *et al.* 2013).

#### 3.1 Pillerin Elektrokimyasal Özellikleri

Bir elektrokimyasal hücrenin karakteristik özelliği elbette elektrotlardaki prosesler sayesinde elde edilen iyonların elektrolit üzerinden akışıdır. Bu iyonlar yani anyon veya katyonlar, anot veya katot üzerinden bir diğerine doğru akar. Bunun sebebi iki elektrot arasındaki potansiyel farktır.



Şekil 3.1 Basit Bir Pil Şeması.

Yukarıda şarj ve deşarj durumuna göre elektrokimyasal hücrelerin çalışma prensipleri verilmiştir. Basitçe bir elektrokimyasal hücrede, iyon akışı negatif elektrottan, elektron yoğunluğu daha fazla olan pozitif elektrota doğru olur.

Elektrokimyasal bir hücrede sırasıyla anottaki, katottaki ve toplamdaki reaksiyon aşağıdaki gibidir.

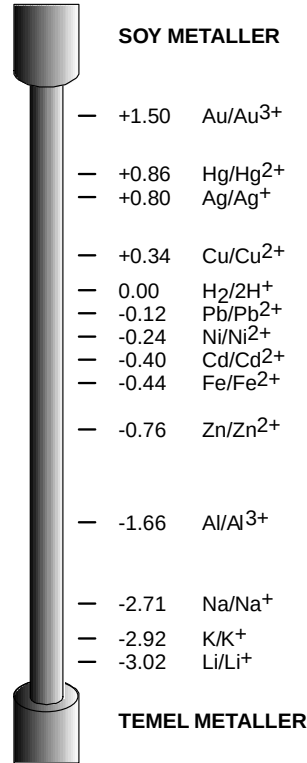
**Çizelge 3.1** Elektrokimyasal Bir Hücrede Reaksiyonlar.

|                          |                               |
|--------------------------|-------------------------------|
| Negatif Elektrot:        | $A \rightarrow A^+ + e^-$     |
| Pozitif Elektrot:        | $B^+ + e^- \rightarrow B$     |
| Toplam Hücre Reaksiyonu: | $A + B^+ \rightarrow B + A^+$ |

İki elektrotta gerçekleşen elektrokimyasal tepkimelerin arasındaki potansiyel fark bir pilin teorik standart potansiyelini ( $E_0$ ) verir.

$$E_0 = E_{Katot} - E_{Anot} \quad (3.1)$$

Bu şekilde ifade edilen bir hücre potansiyeli ancak katot ve anottaki reaksiyonların bilinmesi ile hesaplanabilir. Her metalin 1M çözeltilerinin değeri normal veya standart hidrojen sıvı çözeltisine göreceli olarak belirlenmiştir.

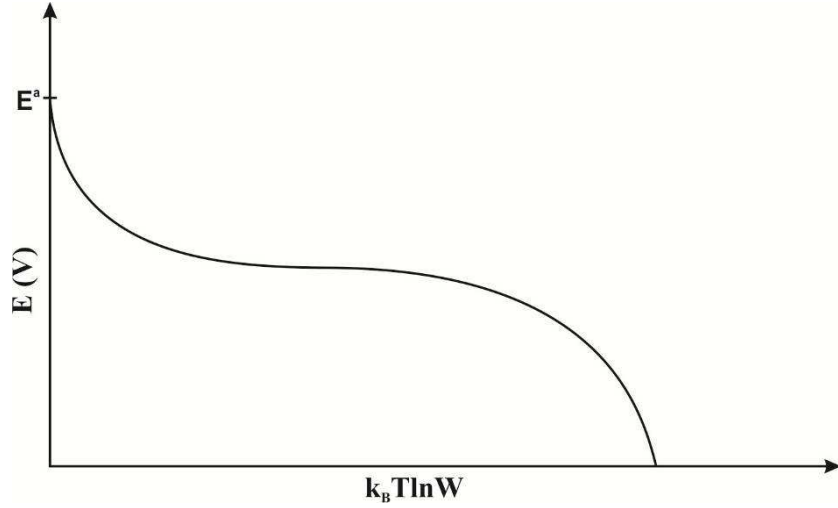


**Şekil 3.2** Bazı Elementlerin Elektrolit İçerisinde Standart Elektrot Potansiyelleri.

Pilin gerçek potansiyel değeri ise, deşarj sırasında çeşitli değişkenler nedeniyle sabit kalmaz. Bu nedenle değişken hücre potansiyeli Nernst denklemi ile belirlenir.

$$E = E_0 - K_B T \ln W \quad (3.2)$$

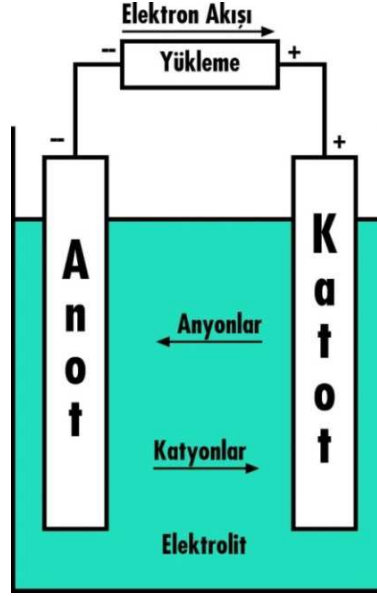
Bu denklemde  $E_0$  katot veya anot aktif maddesinin standart elektroda karşı sahip olduğu potansiyel,  $K_B$ , Boltzmann sabiti,  $T$ , sıcaklık ve  $W$  elektrottaki aktif maddenin iyon haline gelmiş miktarı ile henüz reaksiyona girmemiş olan miktarının oranıdır.



**Şekil 3.3** Pil Hücresi Elektrot Voltajının Aktif Madde Oranına Göre Değişimi.

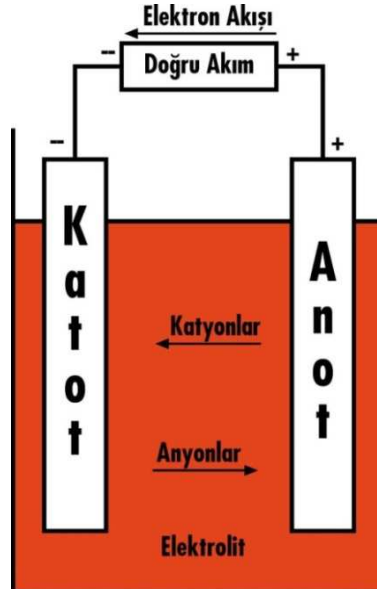
Polarizasyon ve direnç kaybı gibi nedenlerle gerçek hücre potansiyeli, hesaplanan teorik hücre potansiyelinden her zaman düşük çıkar. Bununla beraber şarj durumuna ve hücre içi kinetikler de bu potansiyel ve teorik kapasite arasında fark oluşumuna neden olur (Ozawa 2009).

Bir hücrenin deşarj esnasındaki çalışma şekli Şekil 3.4 de gösterilmiştir. Hücre dışarıdan bir yüke bağlandığında, elektronlar oksitlenmiş olan anottan, yük üzerinden geçerek, elektronları kabul ederek indirgenen katota doğru akışa geçer. Devre anyonların (negatif iyon) ve katyonların (pozitif iyon) elektrolit aracılığıyla sırasıyla anot ile katota akışı ile tamamlanır (Daniel *et al.* 2011).



**Şekil 3.4** Deşarj Esnasında Pil (Daniel *et al.* 2011).

Şarj edilebilir hücrelerde, reşarj esnasında elektrik akımı terse döner ve şekil 3.5’de gösterildiği gibi oksidasyon pozitif elektrotta; redüksiyon negatif elektrotta meydana gelir. Anot, tanımı gereği, oksidasyonun gerçekleştiği elektrot; katot ise redüksiyonun gerçekleştiği elektrottur, dolayısıyla şarj esnasında deşarjın aksine anot pozitif, katot negatiftir (Daniel *et al.* 2011).



**Şekil 3.5** Şarj Esnasında Pil (Daniel *et al.* 2011).

Bir hücrede şarj miktarı aşağıdaki formüle göre belirlenir.

$$Q = I \cdot t = n \cdot F \quad (3.3)$$

Burada, n, reaksiyonda mol başına gerçekleşen elektron transferinin sayısı, F, Faraday sabitidir. Şarj miktarını hücrenin hücre potansiyeli ile çarpımı da elektrik enerjisini verir.

$$\Delta E \cdot Q = \Delta E \cdot n \cdot F \quad (3.4)$$

Bir hücrenin kapasitesi ise o hücredeki aktif madde miktarına göre belirlenir. Bu, elektrokimyasal reaksiyonda yer alan toplam elektrik miktarı olarak ifade edilir ve birimi ise amper saattir (Ah). Dolayısıyla pilin 'amper-saat' kapasitesi doğrudan aktif maddeden elde edilen elektrik enerjisi miktarı ile ilişkilidir (Linden *et al.* 2002).

Teorik olarak 1g eşdeğer ağırlık 26.8Ah kapasiteye sahiptir. Bu değeri formüle etmek istersek; kapasite Ah/kg olarak da verilir ve böylece terim içerisinde kütle de bulunmuş olur. Genel olarak karakteristik kapasite,

$$C_p = nF/M_r \quad (3.5)$$

Bu denklemde  $M_r$  aktif bileşenin molekül kütlesidir.

Bazı piller şarj edilmek suretiyle birçok kez kullanılabilir. Bazıları ise sadece bir kez deşarj olabilir. Bir pil bir kez deşarj olmak suretiyle kullanılmak üzere tasarlanmışsa, bu pil “birincil pil” olarak isimlendirilir. “İkincil pil” ise şarj edilebilir pillerdir (Owens *at al.* 2009).



### 3.2 Pillerin Tarihsel Gelişimi

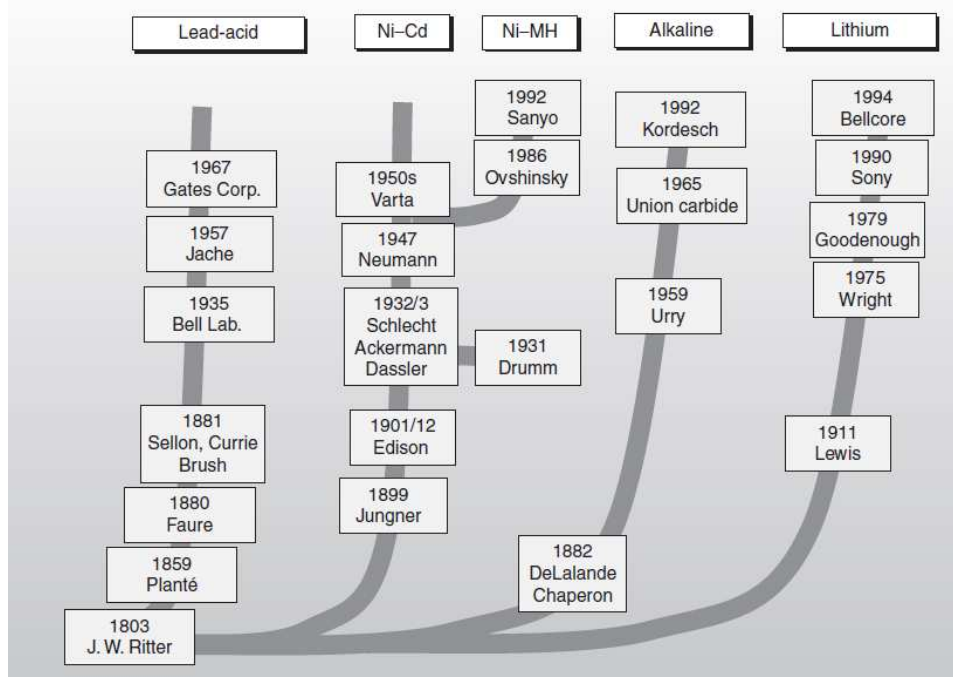
Arkeolojik kazılar sonucu 2000 yıl öncesine ait galvanik hücelere benzer bazı gizemli pil benzeri yapılar bulunmuşsa da günümüz modern pillerinin temelleri yani voltaj üreten sistemlerin bulunuşu 18. yy olarak kabul edilir. Bu konudaki ilk çalışmaları Luigi Galvani ve Alessandro Volta yapmıştır (Kordesch *et al.* 2009).

Alessandro Volta 1800 yılında ilk primer pili geliştirmiştir. İlk voltaik pil olarak kabul edilen bu elektrokimyasal hücre bakır ve çinko diskleri arasına tuzlu su ile ıslatılmış karton yerleştirilerek oluşturulmuştur ve ancak 0.75V voltaj üretebilmiştir (Bergveld *et al.* 2009).

Farklı metallerin farklı solüsyonlar yani elektrolitler içerisinde farklı voltajlar ürettiğinin bulunması ile beraber pil teknolojisi de hızla gelişmiştir. John Frederic Daniell 1836 yılında “Daniel Hücresi” adını verdiği ve anot olarak çinko, katot olarak da bakır kullandığı hücre ile 1.1V üretmeyi başarmıştır. Robert Wilhelm Eberhard Bunsen ise 1841 yılında anot olarak çinko katot olarak ise özel hazırlanmış karbon kullanmıştır. Elektrolit olarak başta nitrik asit sonrasında ise kromik asit kullanan Bunsen aynı zamanda seperatör kavramını da bularak, seramik bir seperatör kullanmıştır. Bunsen bu hücre ile 1.9V’a kadar çıkmıştır (Kordesch *et al.* 2009).

Leclanche’ hüresi Leclanche’ tarafından 1866 yılında bulunmuştur. Leclanche tek bir elektrolit çözeltisi kullanırken bu çözelti amonyum klorürdür (Kordesch *et al.* 2009).

1802-1803 yılında Alman bir fizikçi olan Johann Wilhelm Ritter (1776–1859), bakır diskleri birbirine bağlamış ve tuz kullanarak akım vasıtasıyla şarj edilebilen; deşarj olurken elektrik akımı üretebilen ilk yapıyı üretmiştir. İkincil piller bu yapı ile doğmuş olsa da herhangi bir şarj cihazı olmadığından -akım üretebilecek- ikincil pillerin gerçek anlamda bulunması için 50 yıldan fazla beklemek gerekmiştir (Kurzweil 2009). Bununla beraber 1859 yılında Gaston Plante’ Kurşun asit teknolojisine sahip olan ilk şarj edilebilir pili geliştirmiştir (Kurzweil 2010).

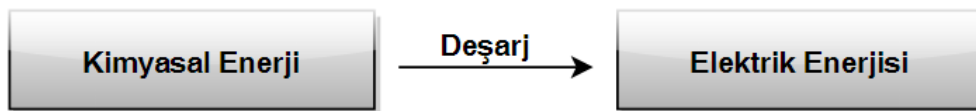


**Şekil 3.6** Şarj Edilebilir Pil Teknolojisindeki Gelişim (Kurzweil 2009).

Şarj edilebilir pil teknolojisi 1859 yılından bu yana farklı birçok kola ayrılmış ve gelişmeye devam etmiştir. Bazı şarj edilebilir pil tiplerinin gelişimi durmuş ve rafa kaldırılmış olsa da, başta Lityum İyon piller olmak üzere farklı pil teknolojileri üzerine geliştirme çalışmaları günümüzde de devam etmektedir (Kurzweil 2010).

### 3.3 Birincil Piller

Birincil piller uzaktan kumandalı garaj kapısı anahtarları, otomobil anahtarları, ev sistemleri ve tüketici elektroniği ürünlerinin kumandaları gibi (televizyon, müzik seti vb.) birçok temel tüketici ürününde kullanılırlar. Eğer ürünün pili biterse ürün çalışamaz hale gelir. Örneğin kalp pili veya işitme cihazları (Owens *et al.* 2009).



**Şekil 3.7** Birincil Pillerin Çalışma Prensibi.

Birincil pil diye anılan pillerde dıştan enerji (bir yük) verilerek başlangıç maddelerinin büyük kısmı ürüne dönüştüğünde daha fazla elektrik enerjisi üretemez ve pil ölür. Bu pillere primer pil veya tersinmez pil de denir (Göktepe 2003).

Piller elektrolit tiplerine göre ikiye ayrılabilir. Su esaslı pillerde, kullanılan elektrolitte çözücü su esaslıdır. Diğer tip pillerde ise kullanılan elektrolit çözücü su dışındaki diğer bir çözücüdür.

Günümüzde mevcut pillerde su esaslı ve su esaslı olmayan piller arasında ciddi bir performans farkı mevcuttur (Barsukov 1996). Bu pil tipleri arasındaki karşılaştırma için izelge 3.1 ve izelge 3.2 incelenebilir.

- Su esaslı elektrolit kullanan birincil piller 140 Wh/kg, ikincil piller 80 Wh/kg kapasiteye sahiptir.
- Su esaslı olmayan elektrolit kullanan birincil piller 400 Wh/kg, ikincil piller 180 Wh/kg kapasiteye sahiptir.

Su esaslı piller düşük sıcaklıklarda genellikle limitli bir performans sergilerler. Suyun parçalanması sebebiyle voltaj değerleri düşüktür. Bu sebeple de organik veya polimer elektrolit kullanan lityum iyon piller 4.5V'a kadar potansiyel üretebildiği için büyük ilgi çekmektedir (Daniel *et al.* 2011).

**Çizelge 3.2** Su Esaslı Birincil Pillerin Genel Özellikleri (Linden *et al.* 2002, Owens *et al.* 2009).

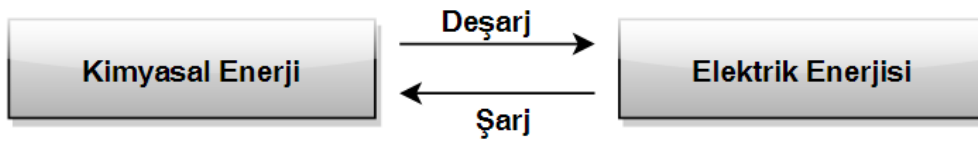
| Anot | Katot                      | Voltaj | Karakteristikleri                                                                                                                                               | Kullanım Alanları                                                                                                                                                                                    |
|------|----------------------------|--------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Zn   | MnO <sub>2</sub>           | 1.6    | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Yaygın</li> <li>• Düşük Maliyet</li> </ul>                                                                             | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Fenerler</li> <li>• Taşınabilir Müzik Çalar</li> </ul>                                                                                                      |
|      | Leclanché                  |        | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Farklı Boyutlarda Mevcut</li> </ul>                                                                                    | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Oyuncaklar</li> </ul>                                                                                                                                       |
| Zn   | O <sub>2</sub>             | 1.4    | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Yüksek Kapasite (Kütlece)</li> <li>• Düşük Maliyet</li> <li>• Çevre Şartlarına Karşı Hassasiyet</li> </ul>             | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Özel Uygulamalar</li> <li>• İşitme Cihazları</li> <li>• Medikal Ürünler</li> <li>• Çağrı Cihazları</li> <li>• Taşınabilir Elektronik</li> </ul>             |
|      | Çinko-Hava                 |        |                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                      |
| Zn   | Ag <sub>2</sub> O          | 1.6    | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Maksimum Kapasite (Kütlece)</li> <li>• Sabit Deşarj Hızı</li> <li>• Uzun Raf Ömrü</li> <li>• Yüksek Maliyet</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• İşitme Cihazları</li> <li>• Fotoğrafçılık</li> <li>• Elektronik Saatler</li> <li>• Füze, Roket Sistemleri</li> <li>• Sualtı ve Uzay Uygulamaları</li> </ul> |
|      | Gümüş-Oksit                |        |                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                      |
| Zn   | HgO                        | 1.35   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Maksimum Kapasite (Hacimce)</li> <li>• Sabit Deşarj Hızı</li> <li>• Uzun Raf Ömrü</li> </ul>                           | <ul style="list-style-type: none"> <li>• İşitme Cihazları</li> <li>• Kalp Pili</li> <li>• Medikal Ürünler</li> <li>• Fotoğrafçılık</li> <li>• Detektörler</li> <li>• Askeri Cihazlar</li> </ul>      |
|      | Cıva Esaslı                |        |                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                      |
| Mg   | MnO <sub>2</sub>           | 1.9    | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Yüksek Kapasite (Hacimce)</li> <li>• Uzun Raf Ömrü</li> </ul>                                                          | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Askeri Alıcı-Vericiler</li> <li>• Uçaklarda Acil Durum Vericileri</li> </ul>                                                                                |
|      | Magnezyum Esaslı Leclanché |        |                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                      |
| Cd   | HgO                        | 0.9    | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Uzun Raf Ömrü</li> <li>• Düşük-Yüksek Sıcaklıklarda İyi Performans</li> </ul>                                          | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Yüksek Sıcaklık Altındaki Uygulamalar</li> <li>• Uzun Süreli Uygulamalar</li> </ul>                                                                         |
|      | MerCad                     |        | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Düşük Enerji Yoğunluğu</li> </ul>                                                                                      |                                                                                                                                                                                                      |

**Çizelge 3.3** Su Esaslı Olmayan Birincil Pillerin Genel Özellikleri (Linden *et al.* 2002, Owens *et al.* 2009).

| Anot | Katot                | Voltaj | Karakteristikleri                                                                                                                                        | Kullanım Alanları                                                                                                                |
|------|----------------------|--------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Li   | SO <sub>2</sub>      | 3.0    | <ul style="list-style-type: none"> <li>Yüksek Enerji Yoğunluğu</li> <li>Düşük Sıcaklıklarda Yüksek Performans Oranı</li> </ul>                           | <ul style="list-style-type: none"> <li>Birçok Farklı Alanda Kullanılır.</li> <li>Sayaçlar</li> <li>Askeri Uygulamalar</li> </ul> |
| Li   | SOCl <sub>2</sub>    | 3.6    | <ul style="list-style-type: none"> <li>Uzun Raf Ömrü</li> <li>Yüksek Enerji Yoğunluğu</li> <li>Koruyucu Film Sayesinde Uzun Raf Ömrü</li> </ul>          | <ul style="list-style-type: none"> <li>Birçok Farklı Alanda Kullanılır.</li> <li>Sayaçlar</li> <li>Askeri Uygulamalar</li> </ul> |
| Li   | MnO <sub>2</sub>     | 3-3.5  | <ul style="list-style-type: none"> <li>Yüksek Enerji Yoğunluğu</li> <li>İyi Düşük Sıcaklık, Yüksek Oranlı Performans</li> <li>Uygun Maliyetli</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>Birçok Farklı Alanda Kullanılır.</li> <li>Sayaçlar</li> <li>Askeri Uygulamalar</li> </ul> |
| Li   | FeS <sub>(1,2)</sub> | 1.8    | <ul style="list-style-type: none"> <li>Zn/MnO<sub>2</sub> Piller İçin Yüksek Performanslı Başarılı Alternatif</li> </ul>                                 | <ul style="list-style-type: none"> <li>Konvensiyonel Bataryaların Kullanıldığı Uygulamalarda İkame</li> </ul>                    |
| Li   | I <sub>2</sub>       | 2.8    | <ul style="list-style-type: none"> <li>Mükemmel Raf Ömrü (15-20 Yıl)</li> <li>Yüksek Çalışma Aralığı (200 °C)</li> </ul>                                 | <ul style="list-style-type: none"> <li>Medikal Elektronik Cihazlar</li> <li>Hafıza Devreleri</li> <li>Sigortalar</li> </ul>      |

### 3.4 İkincil Piller

Şarj edilebilir piller benzersiz bir elektrokimyasal enerji dönüşüm cihazlarıdır. Bu piller kullanıldıktan sonra elektrik akımının yönü tersine çevrilerek orijinal durumuna geri getirilebilir ve tekrar kullanılabilir. Bu ikincil pilleri birincil pillerden ayıran özelliktir (Brodd 2009).



**Şekil 3.8** İkincil Pillerin Çalışma Prensibi.

Son zamanlarda, ikincil pillere olan ilgi elektrikli ve hibrid araçlarda güç kaynağı olarak kullanılması sebebiyle artmıştır. Bu bağlamda başlıca geliştirme programları genel olarak mevcut pil sistemlerinin geliştirilmesine ve araçlardaki zorlu koşulları karşılayan yeni sistemlerin geliştirilmesini amaçlamaktadır (Linden *et al.* 2002).

Farklı ikincil pillerde kullanılan katot ve anot malzemeleri, karakteristik özellikleri ve kullanım alanları Çizelge 3.3 ve 3.4'te görülmektedir. Yine bu çizelgelerden görüleceği üzere, Lityum iyon piller özellikle yüksek voltaj değerleri ve sahip olduğu bazı temel özellikleri ile ön plandadır.

**Çizelge 3.4** İkincil Pillerin Genel Özellikleri (Linden *et al.* 2002, Owens *et al.* 2009).

| Anot | Katot            | Voltaj    | Karakteristikleri                                                                                                                                                                                                                                                                          | Kullanım Alanları                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
|------|------------------|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Pb   | PbO <sub>2</sub> | 1.8-2.0   | <ul style="list-style-type: none"> <li>Yaygın</li> <li>Düşük Maliyet</li> <li>Ortalama Spesifik Enerji</li> <li>Düşük ve Yüksek Sıcaklıklarda İyi Performans</li> <li>Bakım Maliyeti Yok</li> </ul>                                                                                        | <ul style="list-style-type: none"> <li>Otomobil</li> <li>Çim Bıçme Makineleri</li> <li>Traktörler</li> <li>Havacılık</li> <li>Deniz Taşıtları</li> <li>Kamyon ve Tırlar</li> <li>Hibrid Araçlar</li> <li>Denizaltılar</li> <li>Telefonlar</li> <li>Acil Elektrik Araçları</li> <li>UPS</li> <li>Aydınlatma</li> <li>Taşınabilir Elektronik</li> </ul> |
| Cd   | NiOOH            | 0.85-1.25 | <ul style="list-style-type: none"> <li>İyi Çevrim Performansı</li> <li>Düşük Sıcaklıklarda Çalışabilme</li> <li>Tutarlı Voltaj Değerleri</li> <li>Mükemmel Çevrim Ömrü</li> <li>Kapalı Sistem</li> <li>Bakım Maliyeti Yok</li> <li>Yüksek ve Düşük Sıcaklıklarda İyi Performans</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>Uçak Pilleri</li> <li>Endüstriyel ve Acil Durum İletişim Ekipmanları</li> <li>Demiryolu Ekipmanları</li> <li>Tüketici Elektroniği</li> <li>Hafıza Ürünleri</li> </ul>                                                                                                                                          |
|      | Nikel Kadmiyum   |           |                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| Fe   | NiOOH            | 1.05-1.25 | <ul style="list-style-type: none"> <li>Dayanıklı</li> <li>Sağlam Yapı</li> <li>Uzun Ömür</li> <li>Düşük Spesifik Enerji</li> </ul>                                                                                                                                                         | <ul style="list-style-type: none"> <li>Sabit Uygulamalar</li> <li>Demiryolu Araçları</li> <li>Forklift Araçları</li> </ul>                                                                                                                                                                                                                            |
|      | Nikel-Demir      |           |                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| Zn   | NiOOH            | 1.4-1.6   | <ul style="list-style-type: none"> <li>Yüksek Spesifik Enerji</li> <li>Yüksek Çevrim Ömrü</li> <li>Yüksek Şarj Kabiliyeti</li> </ul>                                                                                                                                                       | <ul style="list-style-type: none"> <li>Bisikletler</li> <li>Scooterler</li> <li>Pervaneli Motorlar</li> <li>Hafif Taşınabilir Cihazlar</li> <li>Uzaktan Kumandalı Araçlar</li> <li>Denizaltılar</li> <li>Bazı Askeri Ekipmanlar</li> <li>Uzay Endüstrisi</li> </ul>                                                                                   |
|      | Nikel-Çinko      |           |                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| Zn   | AgO              | 1.3-1.7   | <ul style="list-style-type: none"> <li>Maksimum Spesifik Enerji</li> <li>Düşük Çevrim Ömrü</li> <li>Yüksek Maliyet</li> </ul>                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
|      | Gümüş-Çinko      |           |                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| Cd   | AgO              | 1.0-1.4   | <ul style="list-style-type: none"> <li>Yüksek Spesifik Enerji</li> <li>Uzun Raf Ömrü</li> <li>Ortalama Çevrim Ömrü</li> <li>Yüksek Maliyet</li> </ul>                                                                                                                                      | <ul style="list-style-type: none"> <li>Hafif Taşınabilir Cihazlar</li> <li>Uydular</li> </ul>                                                                                                                                                                                                                                                         |
|      | Gümüş-Kadmiyum   |           |                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |

**Çizelge 3.5** İkincil Pillerin Genel Özellikleri Devamı (Linden *et al.* 2002, Owens *et al.* 2009).

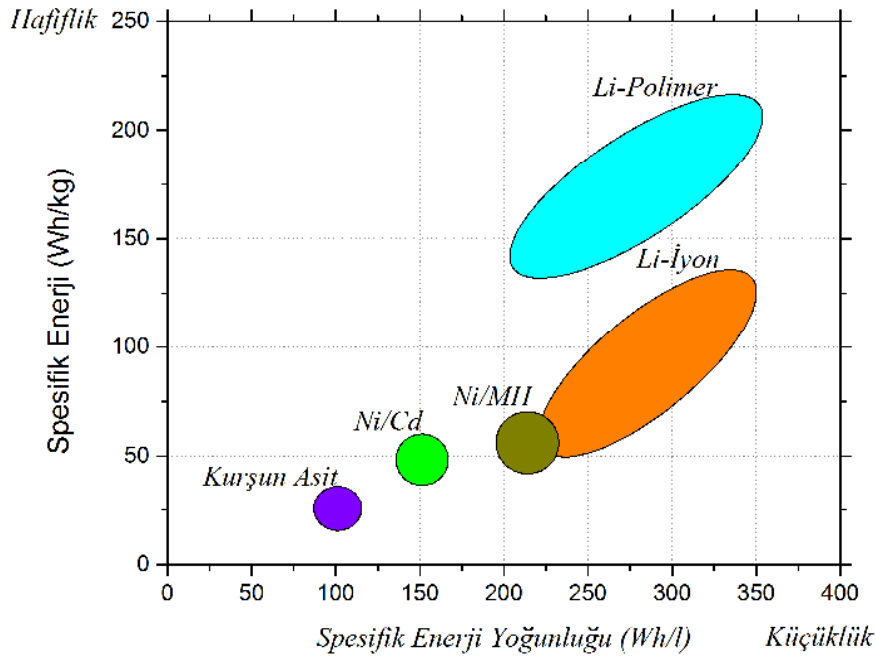
|                |                    |           |                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                              |
|----------------|--------------------|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| H <sub>2</sub> | NiOOH              | 1.15-1.3  | <ul style="list-style-type: none"><li>• Tutarsız Akımlar Altında Uzun Çevrim Ömrü</li></ul>                                                                                     | <ul style="list-style-type: none"><li>• Uzay Endüstrisi</li></ul>                                                                                            |
|                | Nikel-Hidrojen     |           | <ul style="list-style-type: none"><li>• Uzun Ömür</li></ul>                                                                                                                     |                                                                                                                                                              |
| MH             | NiOOH              | 1.10-1.25 | <ul style="list-style-type: none"><li>• Kapalı Sistem</li><li>• Bakım Maliyeti Yok</li><li>• Nikel-Kadmiyum Pillere Göre Yüksek Kapasite</li></ul>                              | <ul style="list-style-type: none"><li>• Tüketici Elektroniği</li><li>• Elektrikli-Hibrid Araçlar</li></ul>                                                   |
|                | Nikel-Metal Hidrür |           |                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                              |
| Zn             | KOH                | 1.0-1.3   | <ul style="list-style-type: none"><li>• Düşük Maliyet</li><li>• Uzun Raf Ömrü</li><li>• Kapalı Sistem</li><li>• Limitli Çevrim Ömrü</li><li>• Limitli Şarj Kabiliyeti</li></ul> | <ul style="list-style-type: none"><li>• Tüketici Elektroniği</li></ul>                                                                                       |
|                | Çinko-Mangan       |           |                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                              |
| C              | LiCoO <sub>2</sub> | 3.0-4.0   | <ul style="list-style-type: none"><li>• Yüksek Spesifik Enerji</li><li>• Yüksek Kapasite</li><li>• Uzun Çevrim Ömrü</li></ul>                                                   | <ul style="list-style-type: none"><li>• Taşınabilir Cihazlar</li><li>• Tüketici Elektroniği</li><li>• Elektrikli Araçlar</li><li>• Uzay Endüstrisi</li></ul> |
|                | Lityum-İyon        |           |                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                              |

İkincil piller neredeyse tamamen geri dönüştürülebilir şekilde şarj ve deşarj olabilmeli, enerji verimliliğine sahip olmalı ve çevrim ömrünü kısaltabilecek fiziksel özellikleri minimum değişikliğe uğramalıdır. Pilde oluşan kimyasal reaksiyonlar hücredeki bileşenlerin bozunmasına, çevrim ömrünün kılmasına veya kapasite düşüşüne neden olmamalıdır. Hücre, temel karakteristik özelliklerini koruyarak istenilen spesifik enerji değerlerini, düşük hücre içi direnç değerlerini ve yüksek bir sıcaklık aralığında performans değerlerini korumalıdır. İşte bu sebepler şarj edilebilir pil sistemlerinde yeni malzemelerin ikame edilebilmesini kısıtlamaktadır (Daniel *et al.* 2011).

#### 4. LİTYUM İYON PİLLER

Enerji sektöründe yeni teknolojilerin gelişmesiyle beraber şarj edilebilir lityum iyon piller birçok farklı alanda güvenilir bir güç kaynağı olarak kullanılmıştır. Bu kullanım sebepleri arasında elbette yüksek çalışma voltajı, yüksek enerji yoğunluğu, düşük kendi kendine deşarj olma eğilimi ve hafıza etkisinin kısıtlı olması önemli yer teşkil etmektedir (Scrosati *et al.* 2010, Mulder *et al.* 2013, Eddahech *et al.* 2013).

Aynı zamanda lityum iyon piller sağladıkları enerjiye göre düşük ağırlıkları ve hafiflikleri ile diğer ikincil pil çeşitlerine göre oldukça öndedirler (Sadoway *et al.* 2002, Stura *et al.* 2006, Kordesch *et al.* 2009, Zhao *et al.* 2015). Lityum iyon pillerin temel bazı diğer pil tipleri ile kıyaslamasını Şekil 4.1’de görebiliriz.



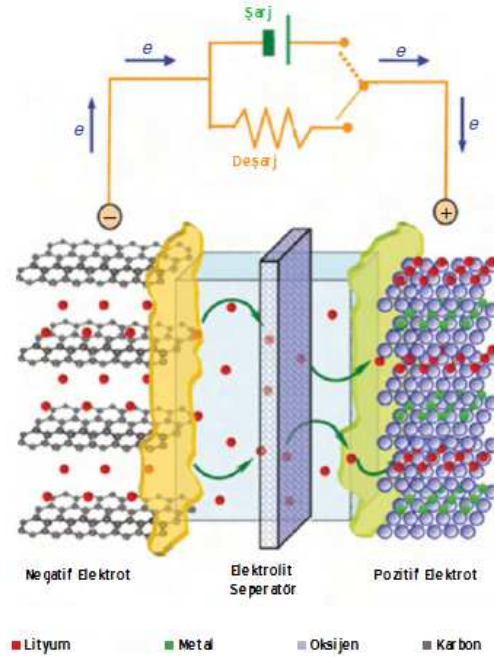
**Şekil 4.1** İkincil Pillerin Kapasitelerinin Karşılaştırılması (Kordesch *et al.* 2009).

Diğer ikincil pillerde olduğu gibi lityum iyon pillerde de elektrik enerjisinin üretilmesinden ve depolanmasından anot, katot ve elektrolit olmak üzere üç temel eleman sorumludur (Nazri *et al.* 2009).



Bunun yanında, elektrotlar arasında oluşabilecek olan kısa devreyi engellemek için seperatör kullanılır ve bazen hücredeki dördüncü eleman olarak bahsedilir (Shin 2003, Kim 2004, Ozawa 2009).

Lityum iyon pillerde anot tabakalı yapıda iken katot tabakalı veya tünelli yapıya sahiptir. Yapıların bu özel şekilleri sayesinde pilin şarjı ve deşarjı esnasında  $\text{Li}^+$  iyonları pozitif ve negatif elektrotlar arasında karşılıklı yer değiştirebilmektedir (Ozawa 2009). Bu reaksiyonlarda aktif maddeler olan anot ve katot lityum için ev sahipliği görevini görürler. Lityum ise misafir olarak bir elektrottan diğerine yer değiştirir. Bu, yer değiştirme (topotaktik) reaksiyonu olarak tanımlanır (Yoshio *et al.* 2009, Hackney *et al.* 2010, Polat *et al.* 2012).



**Şekil 4.2** Lityum İyon Pil Yapısı (Scrosati *et al.* 2013).

En temel konfigürasyonda, lityum piller grafit bir anoda, geçiş metali oksidi olan bir katoda (Örneğin  $\text{LiCoO}_2$ ), karbonatlı bir çözücüye organik çözeltiye (Örneğin  $\text{LiPF}_6$ ) sahiptir. Şarj esnasında lityum iyonları pozitif olan  $\text{LiCoO}_2$  yapısından koparak elektrolit içerisinde geçerek negatif kutba giderek, grafit yapının aralarına yerleşir. İyonik yüklerin transferini telafi etmek için, elektronlar devre aracılığı ile iki elektrot arasında değiş tokuş edilir. Bu çalışma mekanizmasını Şekil 4.2’de görebiliriz.

#### 4.1 Lityum İyon Pillerde Anot Malzemeleri

Günümüzde lityum iyon pillerde anot malzemesi olarak genellikle karbon kullanılmaktadır. Karbon hem düşük kapasitesi hem de ilk çevrim itibariyle bozunma göstermesi nedeniyle, karbonun elektrokimyasal özellikleri yapısal modifikasyon, tekstür kontrolü, yüzey modifikasyonları veya diğer elementlerle bileşik yaptırma gibi yollarla geliştirilmeye çalışılmış ya da yeni anot malzemeleri üretilmesi düşünülmüştür (Fu *et al.* 2006, Akbulut 2012).

Şarj edilebilir lityum piller için ideal bir anot malzemesinin aşağıdaki özelliklere sahip olması gerekir:

- 1- Yüksek Tersinir Kapasite/Düşük Tersinmez Kapasite -İyonların giriş/çıkış reaksiyonlarına tersinir şekilde izin vermelidir-
- 2- Düzgün Şarj/Deşarj Profili
- 3- Düzgün Kinetik Mekanizmaları
- 4- Uzun Raf Ömrü
- 5- Kolay Üretim
- 6- Güvenli
- 7- Elektrolit İle Uyumlu -Stabil-
- 8- Düşük Maliyet (Vaughey *et al.* 2002, Patterson 2009).

Bu özellikleri sağlayacak, yeryüzünde bulunabilirliği yüksek, pilin ömrü süresince güvenli şekilde çalışabilecek, pilin çevreye olan etkisi düşük (zehirli etkisinin olup olmadığı, geri dönüşüm prosesine uygunluğunu), hücre üretim maliyeti düşük ve değişik yöntemlerle üretilebilirliği olan alternatif olabilecek malzemeler üzerinde çalışmalar vardır (Boudin *et al.* 1999, Arora *et al.* 2000, Ward *et al.* 2006).

**Çizelge 4.1** Lityum İyon Piller İçin Anot Malzemeleri (Huggins 2002).

| Anot Malzemesi                        | Teorik Kapasite (mAh/g) |
|---------------------------------------|-------------------------|
| $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ | 160                     |
| $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ | 180                     |
| $\text{Li}_{0.5}\text{C}_6$           | 185                     |
| <b><math>\text{LiC}_6</math></b>      | <b>372</b>              |
| MO                                    | 700                     |
| LiCoN                                 | 750                     |
| LiAl                                  | 780                     |
| $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$            | 790                     |
| $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$           | 990                     |
| $\text{Li}_{4.4}\text{Ge}$            | 1600                    |
| Li                                    | 3700                    |
| $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$           | 4100                    |
| $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$            | 4200                    |

#### 4.2 Lityum İyon Pillerde Katot Malzemeleri

Pillerde kullanılacak katot malzemelerin bazı özelliklere sahip olması ve bazı beklentilere cevap verebilmesi gerekir. Seçilecek veya geliştirilecek malzemede bu şartlar aranır (Daniel *et al.* 2011).

Bu özelliklerden en önemlileri şunlardır:

- 1- Yüksek Tersinir Kapasite/Düşük Tersinmez Kapasite -İyonların giriş/çıkış reaksiyonlarına tersinir şekilde izin vermelidir-
- 2- Lityum Giriş/Çıkışı İçin Uygun Kristal Yapı
- 3- Hafiflik
- 4- Yüksek Kapasite
- 5- Yüksek Difüzyon Hızı
- 6- Şarj ve Deşarj Esnasında Kararlı Bir Kristal Yapıya Sahip Olmalı, Yüksek Çevrim Kapasitesi
- 7- Elektrolit İle Uyumlu -Stabil-
- 8- Düşük Maliyet ve Kolay Üretilebilir
- 9- Çevreye Duyarlı
- 10- Güvenli (Fergus 2010, Xua *et al.* 2013)

Günümüzde bu özellikleri sağlayan ve yaygın olarak kullanılan  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ve  $\text{LiFePO}_4$  olmak üzere dört önemli katot malzemesi vardır (Annamalai 2007, Jin 2008).

**Çizelge 4.2** Lityum İyon Piller İçin Katot Malzemeleri (Hong 2011).

|                             | $\text{LiCoO}_2$ | $\text{LiNiO}_2$ | $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ | $\text{LiFePO}_4$ |
|-----------------------------|------------------|------------------|---------------------------|-------------------|
| Teorik Kapasite (mAh/g)     | 274              | 274              | 148                       | 170               |
| Pratik Kapasite (mAh/g)     | 120-155          | 135-180          | 100-130                   | 100-160           |
| Akım Performansı            | İyi              | Orta             | Kötü                      | Kötü              |
| Çevrim Ömrü                 | İyi              | İyi              | Orta                      | İyi               |
| Çalışma Voltajı             | 3.9              | 3.8              | 4.1                       | 3.4               |
| Yüksek Sıcaklık Özellikleri | İyi              | İyi              | Kötü                      | İyi               |
| Termal Stabilité            | Kötü             | Çok Kötü         | İyi                       | İyi               |
| Yoğunluk                    | 5.1              | 4.8              | 4.2                       | 3.6               |
| Çevresel Özellikler         | Zehirli          | Zehirli          | Çevreci                   | Çevreci           |
| Maliyet                     | 25               | 13               | 0.5                       | 0.23              |
| Sentez                      | Kolay            | Zor              | Zor                       | Zor               |

Pillerde yüksek spesifik kapasite ihtiyacı seçilebilecek olan bileşikleri periyodik tablodaki birinci satır geçiş metalleri ile kısıtlar (Genellikle Mn, Fe, Co ve Ni). Çevresel ve toksik etkiler, Vanadyum ve krom içeren bileşiklerin gelişimine engel olmuştur (Meyers 2012).

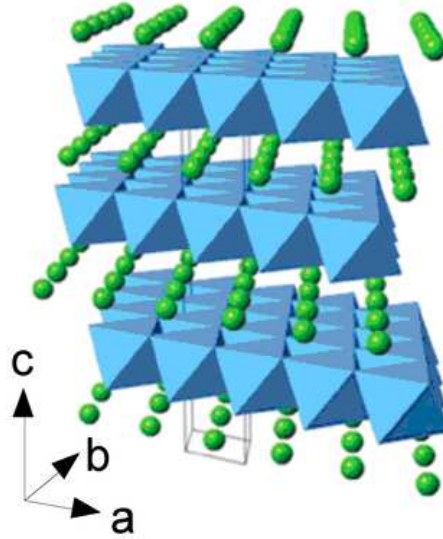
#### 4.2.1 Lityum Kobalt Oksit ( $\text{LiCoO}_2$ )

$\text{LiCoO}_2$  katmanlı yapıya sahip bir geçiş elementi oksididir ve ilk ticarileştirilmiş katot malzemesidir. Günümüzde kapasitesi, güvenli kullanımı ve diğer katot malzemelerine göre kolay üretilmesi arasındaki iyi dengesi sebebiyle en yaygın olarak kullanılan katot malzemesidir (Awano *et al.* 2009, Geder *et al.* 2014).

Geleneksel yüksek sıcaklık prosesleri ile üretilen  $\text{LiCoO}_2$  yapısı Şekil 4.2’te gösterilmiştir. Kübik sıkı paket oksijen katmanlarına sahip olup, hekzagonal yapının (R3-m uzay gurubu) oluşması için katmanlı yapıdaki kristal (111) düzlemlerinde kusursuz şekilde  $\text{Li}^+$  ve  $\text{Co}^{3+}$  iyonları yerleşmiştir.  $-\text{O}-\text{Li}-\text{O}-\text{Co}-\text{O}-$  şeklindeki yerleşim sırasının kusursuz oluşumunun sebebi  $\text{Li}^+$  ve  $\text{Co}^{3+}$  iyonlarının şarj potansiyelleri ve boyutları arasındaki farktır.

Bu kusursuz dizilim yüksek lityum iyon hareketi ve elektrokimyasal performans sağlar (Daniel *et al.* 2011, Meyers 2012). Bu yapıya O<sub>3</sub>, Oktohedral 3 yapısı adı da verilir.

LiCoO<sub>2</sub> için ideal kafes parametreleri  $a=b=2.837 \text{ Å}$  ve  $c=14.167 \text{ Å}$ 'dür (Ning *et al.* 2014).



**Şekil 4.3** LiCoO<sub>2</sub> Kristal Yapısı (Julien *et al.* 2014).

LiCoO<sub>2</sub> yapısının teorik kapasitesi  $\sim 274 \text{ mAh/g}$  olsa da pratikte bunun sadece %50 civarı ( $\sim 140 \text{ mAh/g}$ ) kullanılabilir. Lityum pillerde LiCoO<sub>2</sub>, şarj esnasında elektrokimyasal olarak Li<sub>1-x</sub>CoO<sub>2</sub> şeklinde ayrışır. Bu ayrışma  $x>0.5$  değerlerine ulaştığında yapısal ve kimyasal olarak kararlılığını kaybeder (Chebiam *et al.* 2001, Venkatraman *et al.* 2003). Bu değerin üstüne çıkılması tek bir kullanım için faydalı olsa da çevrim ömrünü ciddi şekilde düşürür (Amatucci *et al.* 1996, Ven et al 1998, Chen *et al.* 2002, Aurbach *et al.* 2002, Xia *et al.* 2007).

Bu kararlılığın azalmasının sebebi ise oktohedral yapıdaki Co<sup>3+/4+</sup> iyonlarının O<sup>2-</sup> iyonlarının yerine yerleşmesi ve dolayısıyla O<sup>2-</sup> bölgesindeki elektron yoğunluğunun azalması; bu elektron yoğunluğunun azalması nedeniyle de oksijen iyonları okside olarak bozulmasıdır (Venkataraman *et al.* 2002).

#### 4.2.2 Lityum Nikel Oksit (LiNiO<sub>2</sub>)

LiNiO<sub>2</sub> katot malzemesi de LiCoO<sub>2</sub> gibi katmanlı yapıdadır.

Günümüz tüketici ürünlerinde LiCoO<sub>2</sub> kullanılsa da, lityum nikel oksit katot malzemesine daha yüksek teorik ve pratik kapasitesi, düşük voltaj değerlerindeki kararlılığı ve kobalta göre ucuzluğu gibi sebeplerle önemli bir ilgi vardır (Ohzuku *et al.* 1993, Kanno *et al.* 1994, Delmasa *et al.* 1999). Ancak LiNiO<sub>2</sub>'yi ideal stokiyometride üretmek çok zordur ve bu pilin performansı ile doğrudan ilintilidir (Reimers *et al.* 1992).

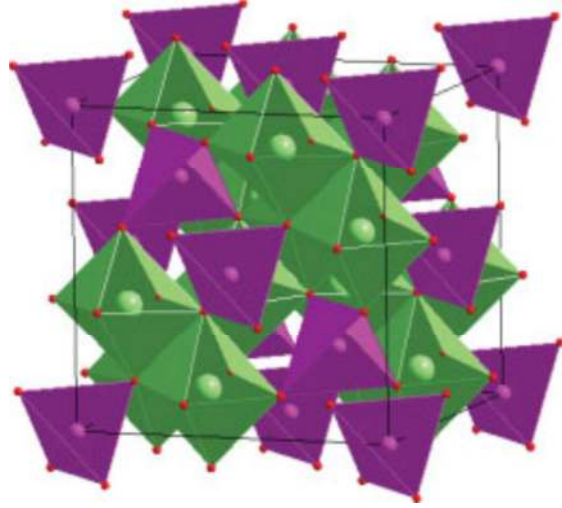
Lityum nikel oksit koşullar doğru olmazsa ya stokiyometrik oranlara sahip olmaz ya da elektrokimyasal performansı doğrudan azaltan, katyonlarda Li<sub>1-x</sub>Ni<sub>1+x</sub>O<sub>2</sub> (x~0.02) şeklinde karışma olur (Kalyani *et al.* 2005). LiNiO<sub>2</sub> üretimi için başlangıç malzemelerinin değiştirilmesi, ısı işlem sıcaklığının ve atmosferinin değiştirilmesi gibi uygun şartlarla ilgili araştırmalar yapılmakta ve başarıya ulaşılmaktadır (Yamada *et al.* 1995, Nohma *et al.* 1995, Ohzuku *et al.* 2001).

LiNiO<sub>2</sub> için ideal kafes parametreleri a=b=2.878 Å ve c=14.19 Å'dür (Kalyani *et al.* 2005).

#### 4.2.3 Lityum Mangan Oksit (LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)

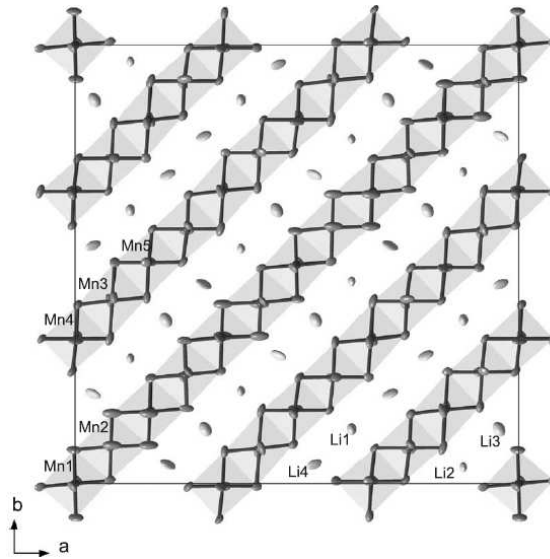
LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>'ün şarj edilebilir lityum iyon pillerde katot malzemesi olarak kullanılması fikri 20 yıl öncesine dayanmaktadır (Mizushima *et al.* 1980). Katot malzemelerinden spinel yapıdaki LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> gerek akademik camiada gerekse sektörel anlamda avantajları sebebiyle dikkat çekmektedir (Koksbang *et al.* 1980, Kim *et al.* 2012, Zhang *et al.* 2014).

LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> katot malzemesi düşük maliyet, çevreye karşı duyarlı olması ve güvenli kullanım sunması gibi sebeplerle avantajlıdır (Park *et al.* 2011, Tang *et al.* 2012, Ragavendran *et al.* 2014, Lee *et al.* 2014). Örneğin katot olarak mangan kullanılan bir pilin katot olarak kobalt kullanılan bir pile göre üretim maliyeti %80-90 oranında daha düşüktür (Hung *et al.* 2015).



**Şekil 4.4** Spinel Lityum Mangan Oksit ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) Yapısı (Daniel *et al.* 2011).

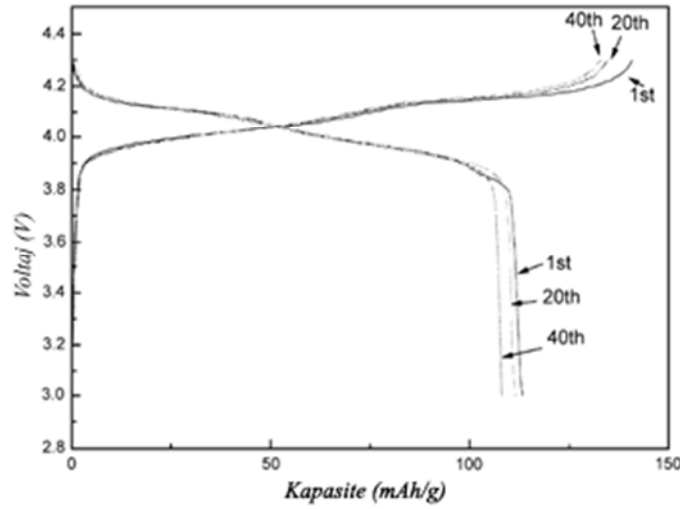
$\text{LiMn}_2\text{O}_4$  normal şartlarda  $\text{Li}^+$  ve  $\text{Mn}^{3+}/^{4+}$  iyonlarının kübik sıkı paket oksijen bölgelerinde sırasıyla 8a tetrahedral ve 16d oktohedral bölgelerini doldurduğu spinel kristal yapısına sahiptir. Kenarları paylaşan kuvvetli  $\text{MnO}_4$  oktohedral yapı  $\text{Li}^+$  iyonlarının yapıyı bozmadan tekrar edilebilir şekilde tetrahedral bölgelere giriş çıkışına müsaade eder. Üç boyutlu yapıdaki boş 16c oktohedral bölgeler iyi lityum iyon iletkenliği sağlarken Mn-Mn etkileşimi yüksek elektriksel iletkenlik sağlar (Linden *et al.* 2002, Daniel *et al.* 2011).



**Şekil 4.5** Spinel Lityum Mangan Oksit ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) İki Eksen Üzerinde Görünümü: Li, Mn ve O atomları sırasıyla açık gri siyah ve koyu gri şeklindedir (Akimoto *et al.* 2004).

Lityum iyonlarının  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 'ya hem girişı hem de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 'ten çıkışı iki keskin aşamada gerçekleşir (Aydınol *et al.* 1997). Lityumun yapıya 8a tetrahedral bölgesinden giriş/çıkışı 4V civarında olurken yapı kübik yapısını tamamen korur. Lityumun yapıya 16c oktohedral bölgelerinden girişı ise 3V civarında olur ve yapı tetragonal spinel  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  yapısına dönüşür (Nazri *et al.* 2009).

İdeal spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Fd}3\text{m}$  uzay yapısına sahiptir ve  $a = 8.247\text{\AA}$ 'dır (Jiang *et al.* 2007).



**Şekil 4.6** Bir  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  İçin Kapasite Eğrileri (Delmas *et al.* 2008).

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$  bazı dezavantajlara da sahiptir. Düşük çevrim ömrüne sahip olup, özellikle uzun çevrimler sonucunda yüksek kapasite düşüşü gözlenir. Bu durum yüksek sıcaklıklara çıkıldığında daha belirgindir. Bu da yüksek çevrim ömrü gerektiren pratik uygulamalarda  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  kullanımının önünde önemli bir engel teşkil eder (Chu *et al.* 2012).

Bu kapasite düşüşünün nedenleri araştırılmış olup, temel sebebinin Jahn-Teller etkisi olduğu bulunmuştur. Özellikle ticari uygulamalarda  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , Jahn-Teller distorsiyonu mekanizması ile açıklanan sebeple kötü çevrim ömrüne ve limitli akım performansına sahiptir ve kullanımı kısıtlı kalmaktadır (Hirayama *et al.* 2010). Jahn-Teller distorsiyonu kristal yapının kübik formdan tetragonal forma geçişini tetikler ve lityum difüzyonu



üzerinde olumsuz bir etki bırakır (Yamaguchi *et al.* 1998).

Bunun yanında diğer bir önemli olumsuz mekanizma manganın çözünmesidir. Buna göre, yüksek oranda şarj edilmiş haldeyken  $Mn^{3+}$  yapısı bozularak  $Mn^{2+}$  yapısına dönüşür. Elektrolitteki HF yapısının da katkısıyla  $LiMn_2O_4$  yüzeyinde elektrolitin oksidasyonuna neden olur (Malaki *et al.* 1999, Edström *et al.* 2004, Qui *et al.* 2014).

Manganın çözünmesi elektrolit yüzeyinden  $Mn^{3+}$  iyonlarının fazlalığı sebebiyle başlar ve elektrolit içerisindeki HF erozyona uğrar (Jang *et al.* 1996). Bu reaksiyon sonucu spinel yapının bozunmasına yol açarak lityum difüzyonuna engel olan  $Mn^{2+}$ ,  $Li_2Mn_4O_9$  ve  $Li_4Mn_5O_{12}$  gibi maddeler oluşur. Bu çözünme özellikle yüksek sıcaklıklarda oldukça önemli bir problem haline gelmektedir (Hangyuan *et al.* 2015).

**Çizelge 4.3** Spinel  $LiMn_2O_4$  Yapısında Yapısal Kararlılık Bozunmasına ve Kapasite Düşüşüne Neden Olan Olumsuz Etkiler (Xia *et al.* 2012).

| Olumsuz Etki              | Olumsuz Etki Mekanizması     | Genel Çözüm                                                        | Çözümü Limitleyen Sebep | Geliştirme Önerisi          |
|---------------------------|------------------------------|--------------------------------------------------------------------|-------------------------|-----------------------------|
| Jahn-Teller Distorsiyonu  | Hacim Değişimi               | Stokiyometrik Olmayan Spinel Yapı Oluşturma, Metal İyonu Katkılama | Kapasite Düşüşü         | Tane Boyutu Küçültme        |
| Manganın Çözünmesi        | Orantısız Çözünme Reaksiyonu | Yüzey Modifikasyonu                                                | Kapasite Düşüşü         | Kaplama Malzemesini Azaltma |
| İkincil Kübik Faz Oluşumu | Yapı Kararsızlığı            | Stokiyometrik Olmayan Spinel Yapı Oluşturma                        | Kapasite Düşüşü         | Tane Boyutu Küçültme        |
| Kristal Yapı Bozunması    | Yapı Çözünmesi               | Stokiyometrik Olmayan Spinel Yapı Oluşturma                        | Kapasite Düşüşü         | Tane Boyutu Küçültme        |
| Mikro Gerinim Oluşumu     | Hacim Değişimi               | Metal İyonu Katkılama                                              | Kapasite Düşüşü         | Tane Boyutu Küçültme        |

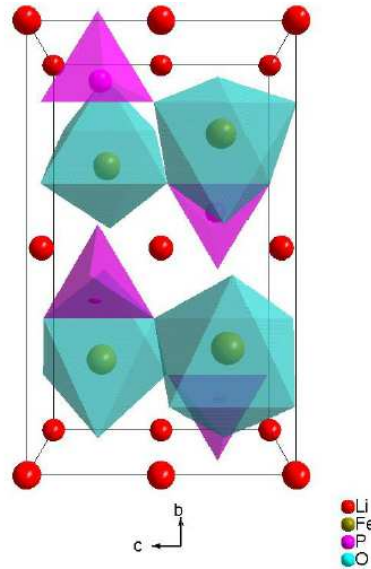
Bu sorunların üstesinden gelmek için daha sistematik hazırlama metotları geliştirilmesi, katkılama çalışmaları veya yüzey modifikasyonu gibi farklı araştırma ve geliştirme çalışmaları yapılmıştır (Xiong *et al.* 2012, Lee *et al.* 2013, Yang *et al.* 2013, Gu *et al.* 2013, Zhao *et al.* 2015).

#### 4.2.4 Lityum Demir Fosfat (LiFePO<sub>4</sub>)

LiFePO<sub>4</sub> katot malzemesi lityum iyon pillerde ucuz olması, toksik özellikte olmaması ve çevreye duyarlı olması sebebiyle ilgi çekmektedir (Wan *et al.* 2002, Li *et al.* 2006, Delmas *et al.* 2008, Zhao *et al.* 2011, Rao *et al.* 2015). Ayrıca LiFePO<sub>4</sub>, mükemmel çevrim ömrüne, yüksek sıcaklıklarda dahi yapısal kararlılığa sahiptir (Rao *et al.* 2015).

LiFePO<sub>4</sub>, özellikle karbon anotla birlikte kullanıldığında lityum giriş çıkışına elverişli bir olivin kristal yapısına sahiptir (Padhi *et al.* 1997). 3.6V civarında düzgün bir deşarj gösterirken kapasitesi 160 mAh/g'dır. LiFePO<sub>4</sub> olivin kristalinde FeO<sub>6</sub>'lar, PO<sub>4</sub> tetrahedral yapılar ile oktehdral köşeleri paylaşmaktadır (Padhi *et al.* 1997, Huang *et al.* 2001).

Lityum demir fosfat yavaş lityum iyon difüzyon hızı ve kötü elektronik iletkenliği gibi iki önemli dezavantaja sahiptir (Andersson *et al.* 2000, Zhao *et al.* 2011). LiFePO<sub>4</sub>'ün elektriksel iletkenliği 10<sup>-9</sup> S 1/cm gibi düşük bir rakamdır (Chung *et al.* 2002).



**Şekil 4.7** Spinel Lityum Demir Fosfat (LiFePO<sub>4</sub>) Yapısı (Annamalai 2007).

Bu dezavantajı karbon kaplama veya katkılama ile ortadan kaldırmak için birçok çalışma yapılmıştır (Yu *et al.* 2014). Karbon kaplama işleminde temel mantık partikül boyutunu düşürmek ve bu nano  $\text{LiFePO}_4$ 'ü karbonla kaplamak suretiyle performansı artırmaktır (Wu *et al.* 2009, Adams 2012, Laila *et al.* 2015).

$\text{LiFePO}_4$ 'ün elektrokimyasal performansı hazırlama metodu ile doğrudan ilişkilidir (Rao *et al.* 2015). Aynı zamanda sıcaklık, sıcaklık gradyanı veya sinterleme süresi, başlangıç hammaddeleri ve bunların morfolojisi  $\text{LiFePO}_4$ 'ün elektriksel iletkenliğini etkilemektedir (Masquelier *et al.* 2004).

Olivine yapıdaki ideal  $\text{LiFePO}_4$  ün kafes parametreleri sırasıyla,  $a=10.335 \text{ \AA}$ ,  $b=6.008 \text{ \AA}$  ve  $c=4.693 \text{ \AA}$ 'dir (Uchida *et al.* 2013).

#### 4.3 Lityum İyon Pillerde Elektrolit Malzemeleri

Elektrolit, pil içerisinde gerçekleşen yükseltgenme reaksiyonları sonucu ortaya çıkan iyonların katot ve anot arasında hareketini sağlayan pil bileşenidir. Elektrolit, lityum iyon pillerde sıvı olarak kullanılmakta olup birkaç bileşenin bir araya gelmesi ile (çeşitli çözücüler ve tuzlarla) oluşturulmaktadır (Daniel *et al.* 2011).

Elektrolitin duruma göre iki ya da üç farklı rolü vardır:

- 1- Elektrotlar arasında iyonik iletkenliği sağlayarak, hücre çalışırken devreyi tamamlar.
- 2- Elektronik ve fiziki olarak anot ve katodu ayrı tutarak herhangi bir kısa devreye sebep olmamalı aynı zamanda dolaylı olarak hücrede kendi kendine deşarj olmasına –bazı durumlarda çok belirgin olan ve problem yaratan- engel olur.
- 3- Elektrokimyasal hücrede reaksiyona girenlerin sadece elektrotlar olmadığı durumlarda toplam hücre içi reaksiyon sonucunda, geri kalan ürünleri depolar (Aurbach *et al.* 2004, Marcinek *et al.* 2015).

Çoğu durumda üçüncü fonksiyonu sağlaması gerekmez. Başka bir açıdan bakıldığında elektrolit hücre ağırlığını doğrudan etkilediği için fazla olması dezavantajlıdır (Marcinek *et al.* 2015).

Lityum iyon pillerde elektrokimyasal çevrim esnasında elektrotlar ile temas halinde olan Lityum iyonlarını içeren elektrolit inorganik tuzların, organik çözücülerde çözünmesiyle meydana gelmiştir (Amartya *et al.* 2014).

Dolayısıyla hem tuzlardan hem de çözücülerden beklenen özellikler vardır. İdeal bir çözücünün aşağıdaki kriterleri sağlaması beklenir:

- 1- Lityum tuzlarını yeterince iyi bir konsantrasyonda çözebilmelidir.
- 2- Viskozitesinin iyonları hızlı şekilde iletebilecek kadar ve seri üretim esnasında hücreyi yeterince iyi dolduracak şekilde düşük olması gerekir.
- 3- Hücredeki tüm elemanlara karşı, özellikle de elektrotlar ile akım toplayıcılara karşı inert olmalıdır.
- 4- Elektrotları ve seperatörü iyi şekilde ıslatabilmelidir.
- 5- Geniş bir sıcaklık aralığında sıvı olarak kalabilmelidir (Düşük ergime sıcaklığı ve yüksek kaynama noktası istenir) (Marcinek *et al.* 2015).

**Çizelge 4.4** Lityum İyon Pillerde Kullanılan Çözücüler (McEwen *et al.* 1997, McEwen *et al.* 1999).

| Çözücü                | Kaynama Noktası | Ergime Noktası | Yoğunluk | Viskozite | Dielektrik Sabiti | Mol Ağırlığı |
|-----------------------|-----------------|----------------|----------|-----------|-------------------|--------------|
| Etilen Karbonat       | 248             | 39             | 1.41     | 1.86      | 89.6              | 88.1         |
| Polipropilen Karbonat | 242             | -49            | 1.27     | 2.5       | 64.4              | 102.1        |
| Dimetil Karbonat      | 90              | 4              | 1.07     | 0.59      | 3.12              | 90.1         |
| Etil Metil Karbonat   | 109             | -55            | 1.0      | 0.65      | 2.9               | 104.1        |
| Dietil Karbonat       | 126             | -43            | 0.97     | 0.75      | 2.82              | 118.1        |
| Dimetil Ether         | 84              | -58            | 0.87     | 0.455     | 7.2               | 90.1         |
| Aseto Nitril          | 81              | -46            | 0.78     | 0.34      | 38.8              | 41           |
| Tetrahidrofuran       | 66              | -108           | 0.89     | 0.48      | 7.75              | 72.1         |
| γ-Bütirolaktan        | 206             | -43            | 1.13     | 1.75      | 39                | 86.1         |

Pil uygulamalarında kullanılan ideal bir tuzun aşağıdaki kriterleri sağlaması beklenir:

- 1- Çözücü içerisinde lityum iyonlarını transfer edebilecek şekilde tamamen çözünmelidir.
- 2- Her iki elektrotun oksidasyon ve redüksiyon sonrası bileşiklerine karşı kararlı olmalıdır.
- 3- Hücre elemanlarına karşı inert olmalıdır.
- 4- Toksik özellikte olmamalı ve pilin çalışma koşullarında termal olarak stabil olmalıdır.
- 5- İyonik transfere katkıda bulunmalı ve elektrot-elektrolit ara yüzeylerinde stabil olmalıdır.
- 6- Ucuz ve yüksek miktarlarda sentezi kolay olmalıdır.
- 7- Suda kararlı olmalıdır (Marcinek *et al.* 2015).

**Çizelge 4.5** Lityum İyon Pillerde Kullanılan Tuzlar (Linden *et al.* 2002).

| Tuz                                                              | Mol Ağırlığı | Özellik                                                              |
|------------------------------------------------------------------|--------------|----------------------------------------------------------------------|
| LiPF <sub>6</sub>                                                | 151.9        | En yaygın kullanılan Tuz                                             |
| LiBF <sub>4</sub>                                                | 93.74        | LiPF <sub>6</sub> 'dan daha az higroskopik                           |
| LiClO <sub>4</sub>                                               | 106.39       | Kurduğunda diğerlerinden daha az stabil                              |
| LiAsF <sub>6</sub>                                               | 195.85       | Arsenik içerir                                                       |
| LiSO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>                                | 156.01       | 2.8V üzerinde Alüminyumun korozyonuna neden olur, suya karşı kararlı |
| LiN(SO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> | 387          | 4.4V altında Alüminyuma karşı pasiftir, suya karşı kararlı           |

#### 4.4 Lityum İyon Pillerde Seperatör Malzemeleri

Pildeki farklı bileşenlerle beraber, seperatör de önemli bir rol oynar. Pilde elektroliti kendi bölgesinde tutarak kısa devreyi engellerken, iyonların transferinin elektrotlar arasında hızlı bir şekilde gerçekleşmesini sağlar (Arora *et al.* 2004).

Seperatörün özellikleri pilin iç direncinde, çevrim prosesinde, kapasitede ve güvenlik özelliklerinde çok etkilidir (Lee *et al.* 2014).

Yapılarına ve kompozisyonlarına göre seperatörler üçe ayrılır.

- 1- Mikroporoz polimer membranlar
- 2- Dokuma olmayan kumaşlar
- 3- İnorganik kompozit membranlar (Zhang 2007).

Günümüzde mikroporoz polyelefin membranlar ticari lityum iyon pillerde üstün performansları, güvenli olmaları ve maliyetleri dolayısıyla çok yaygın olarak kullanılmaktadır (Arora *et al.* 2004, Zhang 2007, Lee *et al.* 2014).

Lityum iyon pillerde kullanılan neredeyse tüm mikroporoz membranlar günümüzde polietilen (PE), polipropilen (PP) ve bunların karışımları (PE-PP) ile bunların yanında yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) veya yüksek molekül ağırlıklı polietilendir (UHMWPE) (Jacoby *et al.* 1990, Jacoby *et al.* 1993, Jacoby *et al.* 1994, Higuchi *et al.* 1995, Sogo *et al.* 1997, Kaimai *et al.* 2000, Fisher *et al.* 2002, Ihm *et al.* 2002, Lee *et al.* 2004).

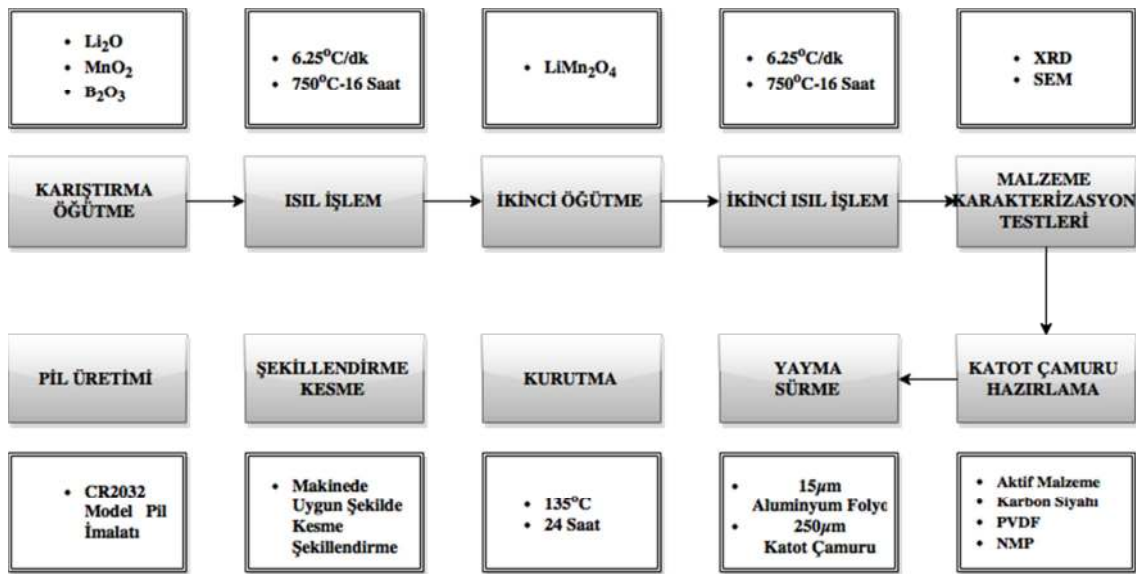
Bu üstün özelliklerle beraber ne yazık ki polyelefin membranlar hala düşük ıslatma kabiliyeti, kötü termal kararlılık ve bazı güvenlik sorunlarına yol açabilecek düşük elektrolit tutuculuğu gibi dezavantajlara sahiptir (Li *et al.* 2015).

Bu nedenle bu dezavantajların önüne geçebilmek için kompozit seperatör üretimi, polyelefin seperatörlere modifikasyon uygulanması veya seperatörler için tamamen yeni malzemelerin üretilmesi gibi çalışmalar yapılmaktadır (Fang *et al.* 2013, Shi *et al.* 2013).

## 5. DENEYSEL METOT

Bu çalışmada  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel yapısına farklı oranlardaki bor katkısının pilin çevrim ömrüne ve spesifik kapasiteye olan etkisi, incelenmiştir.

Sırasıyla saf  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ve  $\text{Li}(\text{Mn}_{0.975}\text{B}_{0.025})_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}(\text{Mn}_{0.950}\text{B}_{0.050})_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}(\text{Mn}_{0.900}\text{B}_{0.100})_2\text{O}_4$ , oranlarında katot malzemeleri hazırlanmış ve bu katotlar kullanılarak piller üretilerek, testleri gerçekleştirilmiştir.



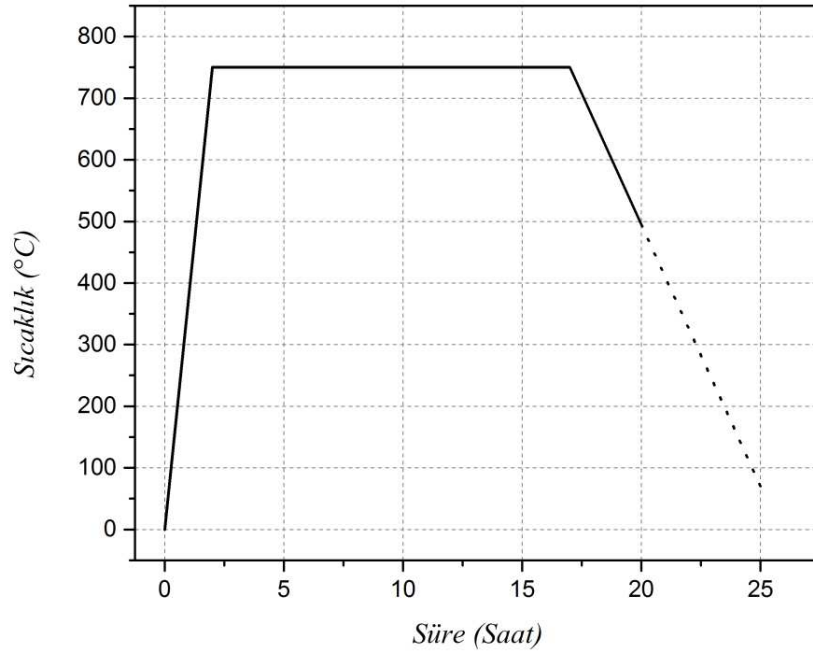
Şekil 5.1 Pil Üretim Akış Şeması.

### 5.1 Katot Malzemesi Üretimi

Yapılan çalışmada katkılı ve katkısız  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel yapıları katı hal reaksiyon yöntemi ile üretilmiştir. Başlangıç malzemeleri olarak %99.5 saflıkta 100 mesh altı lityum oksit ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) (Alfa Aesar), %98 saflıkta mangan dioksit ( $\text{MnO}_2$ ) ve katkılama durumuna göre %99.999 saflıkta bor oksit ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) kullanılmıştır.

Uygun stokiometrik oranlarda alınan başlangıç malzemelerine Lityumun buharlaşması göz önünde bulundurularak %7 fazlalıkta  $\text{Li}_2\text{O}$  eklenmiştir. Havanda yaklaşık olarak 1-1.5 saat öğütülen ve karıştırılan başlangıç malzemeleri alümina kayıkçıklara alınarak kül

fırında, hava ortamında 16 saat süreyle 750°C’de ısıtılma tabi tutulmuştur.



**Şekil 5.2** Fırının Birinci ve İkinci Isıl İşlem İçin Sıcaklık Rejimi.

Numuneler fırından çıkarılıp öğütüldükten sonra ikinci kez aynı ısıtılma tabi tutulmuştur. Bu ikincil ısıtılma fırın parametreleri birebir aynı tutulmuştur.

Elde edilen nihai tozlar karakterizasyon testlerine tabi tutulmuştur.

## 5.2 Karakterizasyon Testleri

Aktif madde hazırlanması ve pil yapımı öncesi, ısıtılma sonucu elde edilen tozlar karakterizasyon işlemleri kapsamında XRD ve SEM analizlerine tabi tutulmuştur.

### 5.2.1 X-Işınları Difraksiyonu (XRD)

Üretilen  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  tozlarının saflığının incelenmesi, oluşan fazların özelliklerinin belirlenmesi, kafes düzlemlerinin ve parametrelerinin bulunması gibi özelliklerin tayini için Bruker Marka D8 Advance cihazı ile  $\text{Cu-K}_\alpha$  ışını ile  $10 < 2\theta < 80$  derece aralığında test edilmiştir. Alınan dataların faz analizi "Match!" programı ile Rietveld analizi ise



“Fullprof” programı ile yapılmıştır.

### 5.2.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Elde edilen  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  katot malzemesi tozların tane boyutu ve morfolojisi malzemenin elektrokimyasal özelliklerini ve performansını doğrudan etkilediği için SEM ile analizi zorunludur. Bu kapsamda SEM görüntüleri LEO 1430 VP model SEM cihazı ile alınmıştır.

### 5.3 Aktif Madde (Elektrot) Üretimi

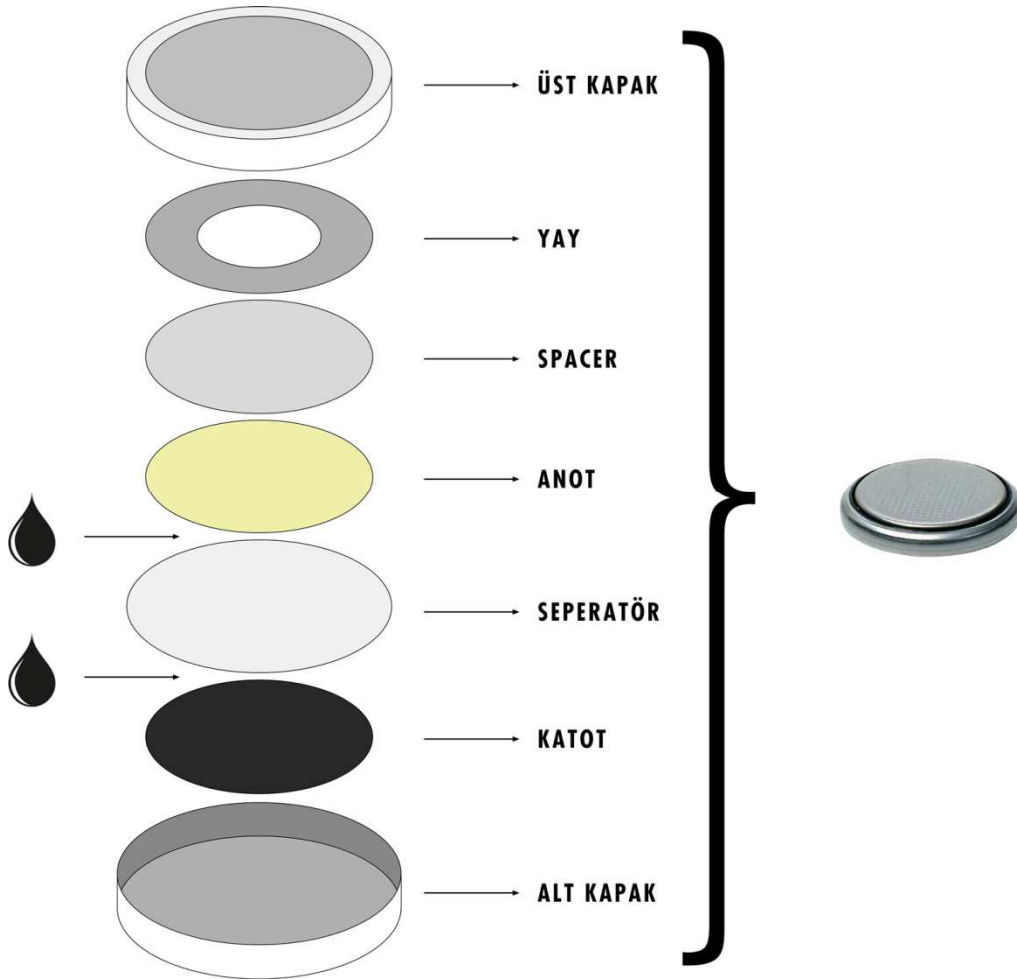
Aktif maddeyi hazırlamak amacıyla, %80 oranında  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , %10 oranında karbon siyahı, %10 oranında da bağlayıcı olarak kullanılan Polivinilidin Florür (PVDF) karıştırılmıştır. Bu hazırlanan karışıma uygun bir akışkanlık sağlayıncaya kadar 1-Metil-2-Pirolidon (NMP) ilave edilmiştir.

Elde edilen karışım 15  $\mu\text{m}$  kalınlığındaki alüminyum folyo üzerine ayarlanabilir film uygulama aparatı ile kalınlığı 250 $\mu\text{m}$  olacak şekilde homojen olarak sürülmüştür. Elde edilen ürünler etüvde 135°C’de 24 saat süreyle kurutulmuştur.

### 5.4 Pil Üretimi

Üretilen piller düğme tipi olup, CR2032 modelidir. Bu tip pillerde kullanılan kapaklar 304 paslanmaz çeliktir. Pillerde kullanılan katkılı ve katkısız  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  katotları hassas kesme aleti (MSK-T-07) ile 15mm çapında kesilmiştir. Kullanılan anot malzemesi ise yine 15mm çapında saf lityum plakadır. Pillerde elektrolit olarak hacimce 1:1 oranında EC:DMC çözücü karışımına  $\text{LiPF}_6$  tuzu eklenerek elde edilmiş 1M’lık çözelti kullanılmıştır. Bu elektrolit şırınga vasıtasıyla, katot-seperatör, seperatör-anot arasında şırınga vasıtasıyla uygun miktarlarda enjekte edilmiştir. Yine pillerde seperatör olarak Cellgrad firmasına ait 3 katmanlı (PP-PE-PP) mikroporoz polyelefin membran kullanılmıştır.

Piller yüksek saflıkta argon içeren glovebox içerisinde el değmeden hazırlanmıştır. Glovebox içerisinde pil elemanları sırasıyla yerleştirildikten sonra hidrolik pres (MSK-110) ile preslenmiştir.



Şekil 5.3 Pil Elemanları ve Şekli.

### 5.5 Pillerin Elektrokimyasal Testleri

Çevrimsel voltaj testleri ise MTI BST8-STAT-LD cihazıyla yapılmıştır. Testler 2.8-4.7V aralığında dört farklı numune için de  $0.02 \text{ mV s}^{-1}$  tarama hızında birer döngü elde edilecek şekilde gerçekleştirilmiştir. Tüm testler oda sıcaklığında ( $24^\circ\text{C}$ ) yapılmıştır.

İmal edilen pillerin kapasitesi MTI BST-8 cihazında 3.0-4.3V aralığında test edilmiştir. Çevrim sayısı özellikle  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  yapısının bozunma özelliklerinin incelenmesi, hızlı

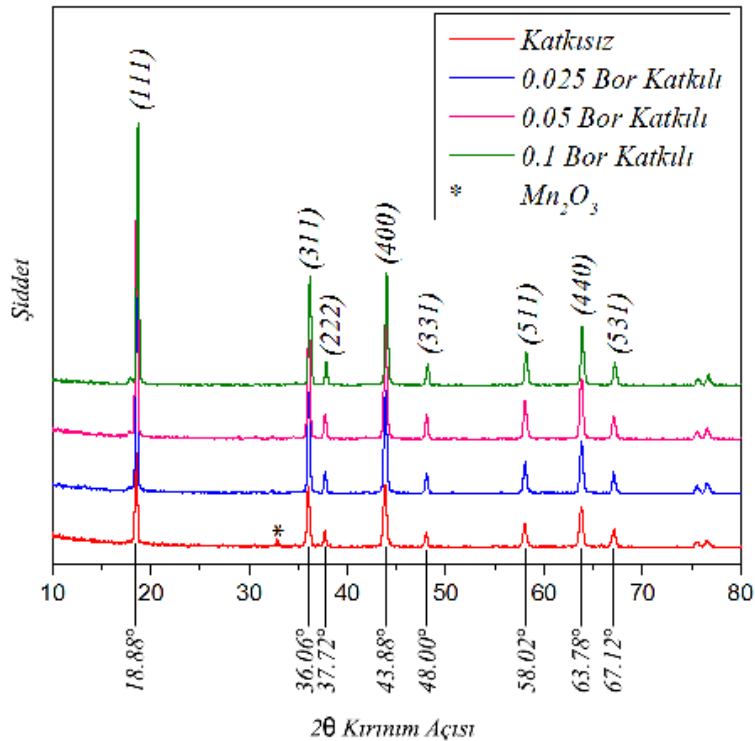
şekilde düşen kapasite değerlerinin bor katkısı ile nasıl değiştiğinin daha iyi değerlendirilebilmesi için 100 olarak belirlenmiştir.

## 6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Yapılan analiz ve test sonuçları aşağıda yorumlanmıştır.

### 6.1 X-Işınları Difraksiyonu (XRD) Analizi

Yapılan XRD analizlerinin sonuçları Şekil 6.1’de gösterilmiştir. Sonuçlara göre; katkısız  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel yapısı  $2\theta=18.58^\circ$ ,  $36.06^\circ$ ,  $37.74^\circ$ ,  $43.88^\circ$ ,  $48.00^\circ$ ,  $58.02^\circ$ ,  $63.78^\circ$  ve  $67.12^\circ$ ’de sırasıyla (111), (311), (222), (400), (331), (511), (440), (531) karakteristik XRD piklerini vermiştir (JCPDS No. 35-0782).  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ’ün vermiş olduğu bu piklere bakarak yapıda ana faz olarak oluştuğunu söyleyebiliriz. Elde edilen XRD datası literatürdeki datalarla uyumaktadır (Wan *et al.* 2002, Zhou *et al.* 2013, Zhou *et al.* 2014, Cai *et al.* 2014). Bunun yanında  $32.9^\circ$ ’deki pik ise  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (JCPDS No. 41-1442) empüritesine aittir (Zhou *et al.* 2013, Zhou *et al.* 2014). Bununla beraber artan bor katkısı ile beraber  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  fazının kaybolduğu gözlemlenmiştir.



**Şekil 6.1** Katkısız  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 0.025 Bor Katkılı  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 0.05 Bor Katkılı  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ve 0.1 Bor Katkılı  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Spinel Katot Malzemelerinin XRD Datalarının Karşılaştırılması.

Yine XRD datalarına bakıldığında, 0.025, 0.050, 0.100 oranındaki katkılamalar sonucunda kristal yapının korunduğu gözlemlenmiştir.

Literatürde  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel yapısının kafes parametresinin  $a=8.247\text{\AA}$  olduğu belirtilmektedir (Jiang *et al.* 2007). Yapılan Rietveld analizlerine göre ürettiğimiz saf  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel yapısının kafes parametresinin  $a=8.263\text{ \AA}$  olduğu bulunmuştur. Borun iyonik çapının ( $\text{B}^{3+} = 41\text{ pm}$ ), mangandan ( $\text{Mn}^{3+} = 72\text{ pm}$ ,  $\text{Mn}^{4+} = 67\text{ pm}$ ) ve lityumdan ( $\text{Li}^+ = 90\text{ pm}$ ) düşük olması sebebiyle, artan bor katkısıyla beraber, kafes parametresinin düşmesi beklenmektedir (Ebin *et al.* 2015). Yapılan analizlerde genel olarak artan bor katkısıyla kafes parametresinin düştüğü gözlemlenmiştir. Bor katkısının kafes parametresi üzerine olan etkisi çizelge 6.1’de görülmektedir.

**Çizelge 6.1** Katkılı ve Katksız  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Spinel Katot Malzemelerinin Kafes Parametreleri.

| Katot Malzemesi                                              | Kafes Parametresi ( $\text{\AA}$ ) | Hata Payı |
|--------------------------------------------------------------|------------------------------------|-----------|
| $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9875}\text{B}_{0.0125})_2\text{O}_4$ | 8.26301                            | 0.000225  |
| $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9875}\text{B}_{0.0125})_2\text{O}_4$ | 8.25683                            | 0.000274  |
| $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9875}\text{B}_{0.0125})_2\text{O}_4$ | 8.2574                             | 0.000295  |
| $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9875}\text{B}_{0.0125})_2\text{O}_4$ | 8.23674                            | 0.00016   |

XRD datası üzerinden kristal boyutu hesaplamaları yapılabilmektedir. Bunun için de Scherrer Fomülü kullanılır. Scherrer Fomülü aşağıdaki gibidir.

$$B(2\theta) = \frac{K\lambda}{L\cos\theta} \quad (6.1)$$

Burada, K Scherrer sabiti,  $\lambda$  deneyde kullanılan X-Işının dalga boyu,  $\theta$  pik açısının  $\frac{1}{2}$  si ve  $L$ ’de pik yarı genişliğinin radyan biriminden ölçüsüdür. Scherrer sabiti küresel tanelere sahip, kübik formdaki yapılar için 0.94 alınır. Kullanılan X-Işını dalga boyu ise  $0.15418\text{ nm}$ ’dir ( $\text{Cu K}\alpha$ ).

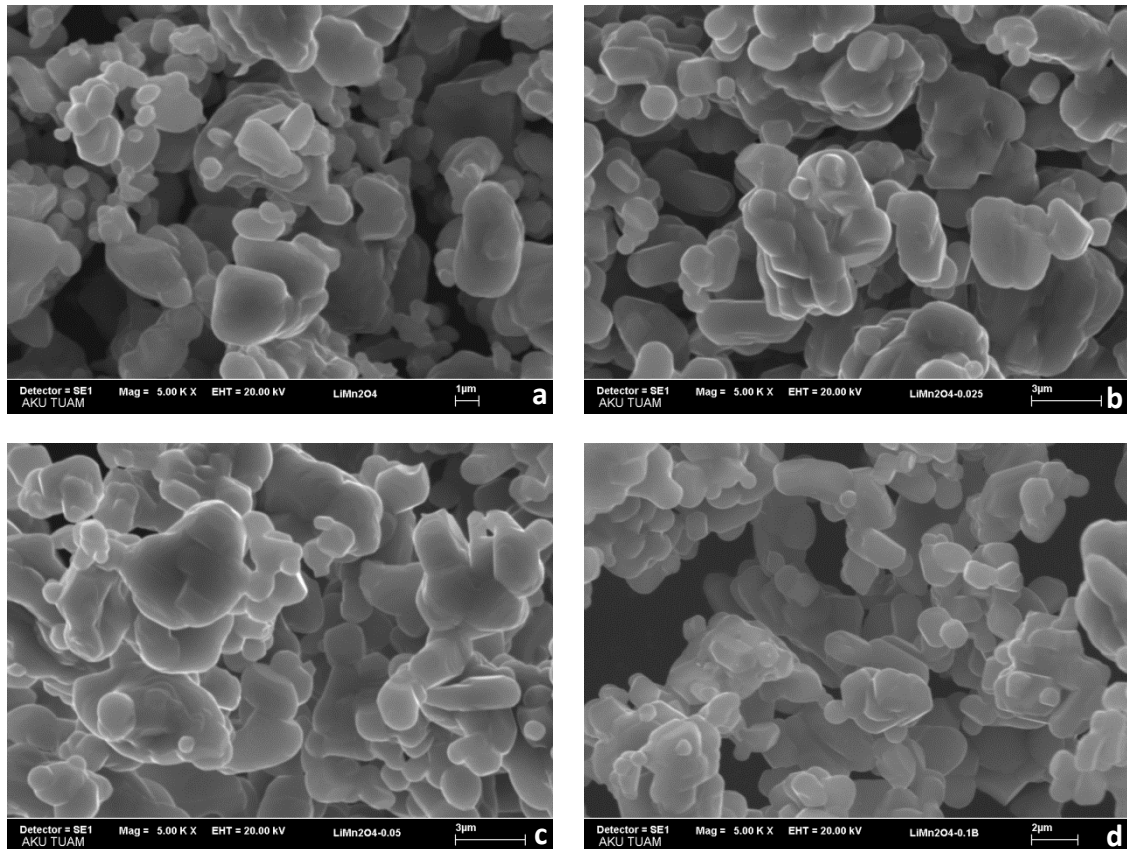
Yukarıdaki bilgiler eşliğinde yapılan analiz sonucunda ortalama kristal boyutu katkı ve katksız malzemeler için çizelge 6.2’deki gibi bulunmuştur.

**Çizelge 6.2** Scherrer Formülüne Göre Katkılı ve Katksız  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Spinel Katot Malzemelerinin Ortalama Kristal Boyutları.

| Katot Malzemesi                                              | Ortalama Kristal Boyutu(nm) |
|--------------------------------------------------------------|-----------------------------|
| $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9875}\text{B}_{0.0125})_2\text{O}_4$ | 27.01                       |
| $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9875}\text{B}_{0.0125})_2\text{O}_4$ | 29.65                       |
| $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9875}\text{B}_{0.0125})_2\text{O}_4$ | 28.87                       |
| $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9875}\text{B}_{0.0125})_2\text{O}_4$ | 30.26                       |

## 6.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Taramalı elektron mikroskobu ile elde edilmiş morfoloji görüntüleri Şekil 6.3’de verilmiştir. Katı hal yöntemi ile üretilmiş katkılı ve katksız  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  tozlarının homojen yapıda olduğu ve tane boyutlarının birbirine yakın olduğu görülmektedir.

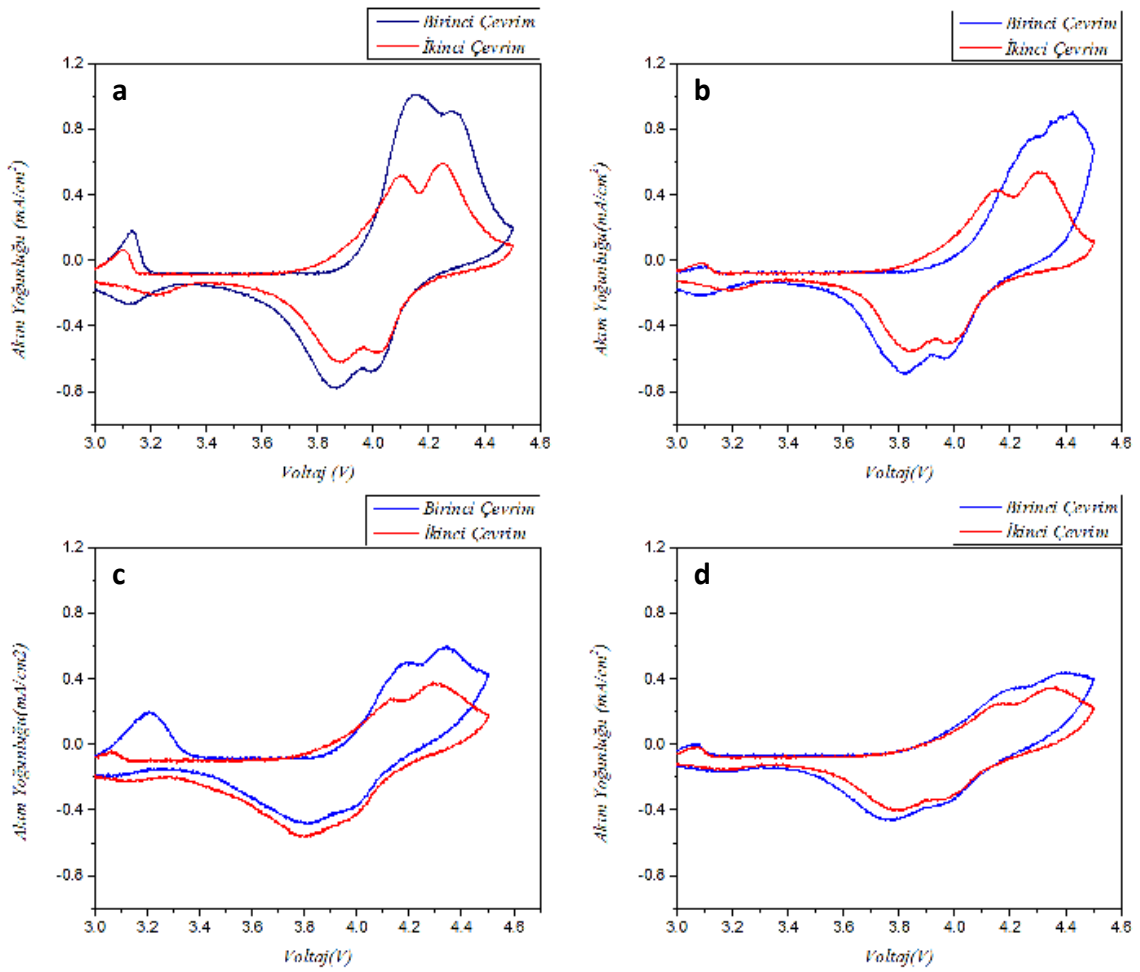


**Şekil 6.2** (a) Katksız  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (b) 0.025 Bor Katkılı  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (c) 0.05 Bor Katkılı  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (d) 0.1 Bor Katkılı  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Katot Malzemelerinin SEM Datalarının Karşılaştırılması.

Tane boyutu için SEM görüntüsü üzerinden yapılan incelemelerde, ortalama tane boyutunun katkısız  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  için yaklaşık  $0.8 \mu\text{m}$  olduğu görülmüştür. Ancak yapıda fazlaca aglomerasyon mevcuttur.

Bunun yanında, ortalama tane boyutu artan bor katkısı ile beraber artmaktadır. Bor sebebiyle kümelenmenin arttığı görülmektedir. Şunu biliyoruz ki daha büyük tane boyutlarına sahip yapılar, daha düşük yüzey alanına sahiptir (Dou *et al.* 2012). Dolayısıyla, artan miktarlardaki bor katkısı sebebiyle büyüyen tane boyutları, elektrot-elektrolit ara yüzeyinin küçülmesine ve dolayısıyla kapasite düşüşüne sebep olabilir.

### 6.3 Elektrokimyasal Analizler



**Şekil 6.3** (a) Katkısız  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (b) 0.025 Bor Katkılı  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (c) 0.05 Bor Katkılı  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (d) 0.1 Bor Katkılı  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Pillerinin Çevrimsel Voltaj Test Sonuçlarının Karşılaştırılması.

Katkısız  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 0.025 Bor Katkılı  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 0.05 Bor Katkılı  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 0.1 Bor Katkılı  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  pillerinin 2.8-4.7 V arasında  $0.2 \text{ mV}^{-1}$  tarama hızı ile gerçekleştirilen çevrimsel voltaj (CV) testlerinin sonuçları Şekil 6.3’de görülmektedir. Hem birinci hem de ikinci çevrimler sonucu elde edilen anodik ve katodik pikler Çizelge 6.3’de gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlar,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  yapısından önce  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-2x}\text{O}_4$ ’e, ardından da  $\lambda\text{-MnO}_2$ ’ya geçişi ve dolayısıyla iki aşamalı  $\text{Li}^+$  iyonu giriş çıkışını açıkça göstermektedir. Bu sonuçlar literatür ile uygunluk göstermiştir (Miura *et al.* 1996, Zhou *et al.* 2013, Ebin *et al.* 2015).

Çevrimsel voltaj testlerinin sonuçları incelendiğinde, artan bor katkısıyla beraber, hem anodik hem de katodik pik noktalarının belirginliğinin azaldığı, tersinir iki aşamalı  $\text{Li}^+$  iyonu giriş çıkışının bozulduğu görülmektedir, bu tersinmez reaksiyon olduğunu gösterir (Zhou *et al.* 2014). Bunun yanında artan bor katkısı ile beraber yapıda camısı faz ( $0.5 \text{ LiMn}_2\text{O}_4 - 0.5 \text{ B}_2\text{O}_3$ ) artışı olduğu söylenebilir. Çünkü elektrokimyasal olarak pasif olan bu faz,  $\text{Li}^+$  iyonlarının giriş çıkışını engellemekte ve hücre içi direnci artırmaktadır. Bu sebeplerle de pik değerlerini düşürmektedir (Wang *et al.* 2000). Bunun yanında  $\text{B}^{3+}$  iyonları lityum giriş çıkışında yer almamakta, bu da aynı şekilde pik değerleri üzerinde olumsuz etki etmektedir (Julien *et al.* 2011).

**Çizelge 6.3** Katkısız  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 0.025 Bor Katkılı  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 0.05 Bor Katkılı  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 0.1 Bor Katkılı  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Pillerinin Anodik ve Katodik Pik Noktaları.

| Pil                                                          | Anodik Pik |      | Katodik Pik |      |
|--------------------------------------------------------------|------------|------|-------------|------|
| $\text{LiMn}_2\text{O}_4$                                    | 4.16       | 4.29 | 4.00        | 3.87 |
|                                                              | 4.10       | 4.25 | 4.01        | 3.87 |
| $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9875}\text{B}_{0.0125})_2\text{O}_4$ | 4.29       | 4.42 | 3.96        | 3.82 |
|                                                              | 4.15       | 4.31 | 3.98        | 3.84 |
| $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9750}\text{B}_{0.0250})_2\text{O}_4$ | 4.19       | 4.34 | 3.90        | 3.82 |
|                                                              | 4.13       | 4.31 | 3.92        | 3.87 |
| $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9500}\text{B}_{0.0500})_2\text{O}_4$ | 4.25       | 4.41 | 3.95        | 3.84 |
|                                                              | 4.20       | 4.37 | 3.93        | 3.80 |

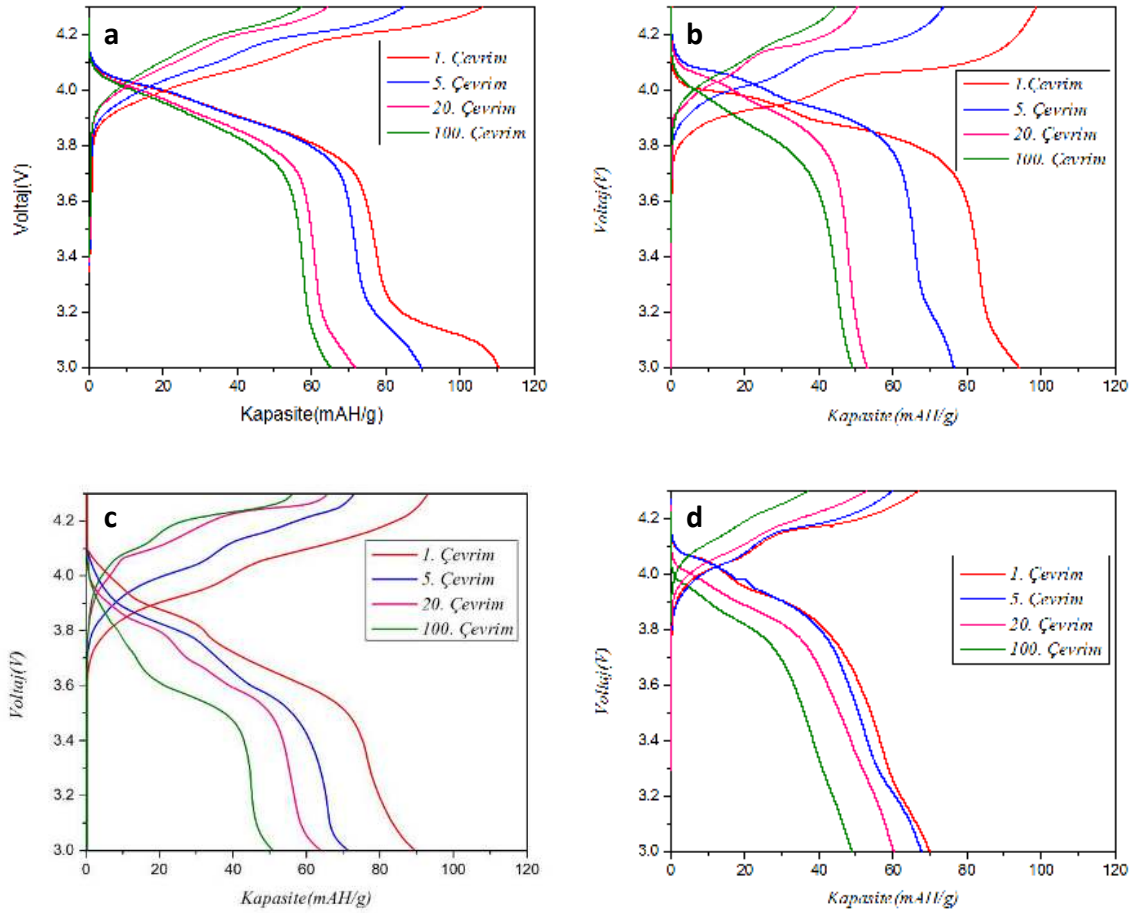
Anodik ve katodik pikler arasındaki simetri yani iki tür pik arasındaki voltaj değerlerinin birbirine yakınlığı reaksiyonların tersinirliği hakkında bilgi verir (Wan *et al.* 2013). Bu durumda, pikler arasındaki voltaj değeri düştükçe tersinmezlik arttığından, bor katkısının reaksiyonun tersinirliği üzerinde ilk çevrim için olumsuz etkisi olsa da ikinci



çevrim için olumlu etkisi olduğunu söyleyebiliriz.

İlk çevrimde en iyi performansı gösteren pil, katkısız  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  katodu kullanılan pildir. En yüksek anodik ve katodik pikleri vermektedir, dolayısıyla bu en düşük iç dirence sahip ve en iyi elektrokimyasal performansa sahip olduğunu gösterir (Zhou *et al.* 2013).

Bu noktada da borun etkisi şu şekilde açıklanabilir. Bor katkısıyla beraber ilk çevrim için kapasite ve  $\text{Li}^+$  iyonlarının giriş çıkışının tersinebilirliği üzerinde olumsuz etkisi olsa da, daha sonraki çevrimler için yapıyı güçlendirerek, toplam kapasite kaybı, yani verimlilik üzerinde olumlu etkisi vardır. Artan bor katkısı ile beraber yapının bozunması yavaşlamaktadır. Şekil 6.4'deki birinci ve ikinci çevrimlerdeki pik noktalarında akım yoğunluğu arasındaki farkın azalması bunu ispatlar.



**Şekil 6.4** (a) Katkısız  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (b) 0.025 Bor Katkılı  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (c) 0.05 Bor Katkılı  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (d) 0.1 Bor Katkılı  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Pillerinin Şarj Deşarj Eğrilerinin Karşılaştırılması.

Pillere 3.0 - 4.3V arasında uygulanan çevrimsel şarj/deşarj testlerinin sonuçları Şekil 6.4'de görülmektedir. Elde edilen sonuçlar diğer datalarla uyumludur ve bor katkısının kapasiteyi düşürdüğü rahatça görülmektedir. Artan bor katkısı ile kapasite düşüşü Borun +3 değerlilikte inert olarak kalması ve lityum giriş çıkış prosesinde yer almamasıdır (Julien *et al.* 2011).

Artan bor katkısının yapının kristal kafesini küçülttüğünü XRD datalarından görmüştük, dolayısıyla bunun Li<sup>+</sup> iyonu giriş/çıkış prosesinde, iyonların hareket ettiği tünel yapılarını da küçültmüş olabileceğinden özellikle başlangıç kapasite değerlerinin düşüşüne neden olmuş olabilir (Feng *et al.* 2009).

Pillerin çevrimsel kapasite düşüşleri incelendiğinde bor katkısının özellikle Li(Mn<sub>0.9500</sub>B<sub>0.0500</sub>)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> için verimliliği artırdığı gözlemlenmiştir. Bunun sebebi iki farklı etkiden dolayı olmuş olabilir.

- 1- Bor katkılı spinel yapının, katkısız spinel yapıya göre daha iyi kararlılık göstermesinin sebebi, 298°K'de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün ( -1192 kJ mol<sup>-1</sup>), Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'e ( -881 kJ mol<sup>-1</sup>) göre daha yüksek kısmi molar Gibbs enerjisine( $\Delta G_f^\circ$ ) sahip olması olabilir (Veluchamy *et al.* 2001).
- 2- Daha iyi çevrim özelliği sağlamanın birincil yolu olan kristal yapıdaki metal-oksijen bağlarını güçlendirmektir ve bor, mangana göre oksijen atomları ile daha güçlü bağ yapar. (Veluchamy *et al.* 2001).

Dört farklı pilin de birinci, beşinci, onuncu ve yüzüncü çevrimler sonucunda şarj vedeşarj kapasiteleri çizelge 6.4'de detaylı olarak verilmiştir.

**Çizelge 6.4** Katkısız  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 0.025 Bor Katkılı  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 0.05 Bor Katkılı  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 0.1 Bor Katkılı  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  pillerinin 1, 5, 20 ve 100. Çevrimler Sonucu Kapasitesi.

|                                                              | 1. Çevrim |        | 5. Çevrim |        | 20. Çevrim |        | 100. Çevrim |        |
|--------------------------------------------------------------|-----------|--------|-----------|--------|------------|--------|-------------|--------|
|                                                              | Şarj      | Deşarj | Şarj      | Deşarj | Şarj       | Deşarj | Şarj        | Deşarj |
| $\text{LiMn}_2\text{O}_4$                                    | 110.4     | 106.0  | 89.6      | 84.8   | 71.7       | 64.4   | 65.2        | 57.3   |
| $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9875}\text{B}_{0.0125})_2\text{O}_4$ | 96.5      | 99.2   | 76.5      | 77.8   | 53.1       | 54.1   | 49.0        | 49.2   |
| $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9750}\text{B}_{0.0250})_2\text{O}_4$ | 93.4      | 89.4   | 73.3      | 71.3   | 65.7       | 63.5   | 56.1        | 45.2   |
| $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9500}\text{B}_{0.0500})_2\text{O}_4$ | 69.9      | 69.9   | 67.7      | 59.8   | 60.2       | 52.7   | 48.9        | 37.0   |

Yine Çizelge 6.5 ve Çizelge 6.6’da birinci, beşinci, onuncu ve yüzüncü çevrimler sonucunda şarj ve deşarj kapasite kayıp yüzdeleri verilmiştir.

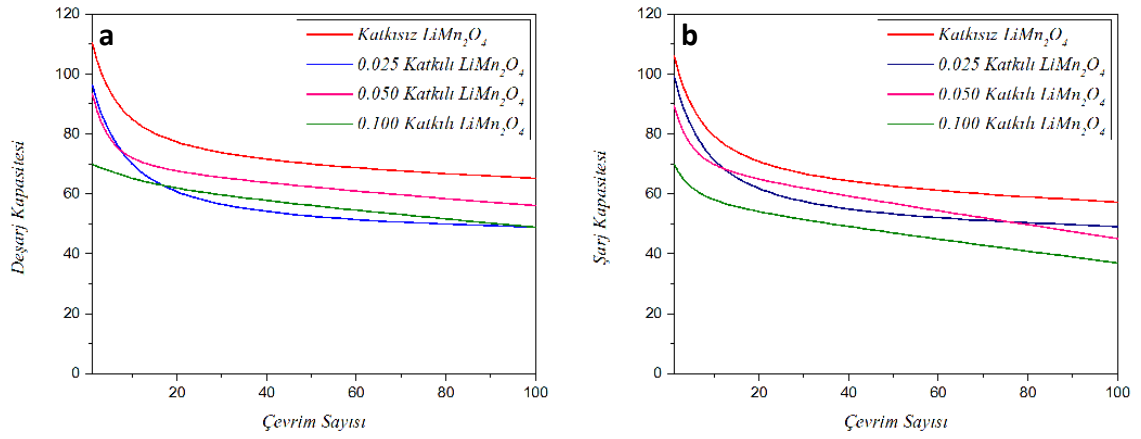
**Çizelge 6.5** Katkısız  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 0.025 Bor Katkılı  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 0.05 Bor Katkılı  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 0.1 Bor Katkılı  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  pillerinin 1, 5, 20 ve 100. Çevrimler Sonucu Deşarj Kapasite Kayıpları.

|                                                              | 1. Çevrim |        | 5. Çevrim |        | 20. Çevrim |        | 100. Çevrim |        |
|--------------------------------------------------------------|-----------|--------|-----------|--------|------------|--------|-------------|--------|
|                                                              | Şarj      | Deşarj | Şarj      | Deşarj | Şarj       | Deşarj | Şarj        | Deşarj |
| $\text{LiMn}_2\text{O}_4$                                    | 110.4     | 106.0  | 89.6      | %18.8  | 71.7       | %35.1  | 65.2        | %40.9  |
| $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9875}\text{B}_{0.0125})_2\text{O}_4$ | 96.5      | 99.2   | 76.5      | %20.7  | 53.1       | %44.9  | 49.0        | %49.2  |
| $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9750}\text{B}_{0.0250})_2\text{O}_4$ | 93.4      | 89.4   | 71.3      | %20.2  | 63.5       | %29.0  | 45.2        | %49.5  |
| $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9500}\text{B}_{0.0500})_2\text{O}_4$ | 69.9      | 69.9   | 67.7      | %3.1   | 60.2       | %13.8  | 48.9        | %30.0  |

**Çizelge 6.6** Katkısız  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 0.025 Bor Katkılı  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 0.05 Bor Katkılı  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 0.1 Bor Katkılı  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  pillerinin 1, 5, 20 ve 100. Çevrimler Sonucu Şarj Kapasite Kayıpları.

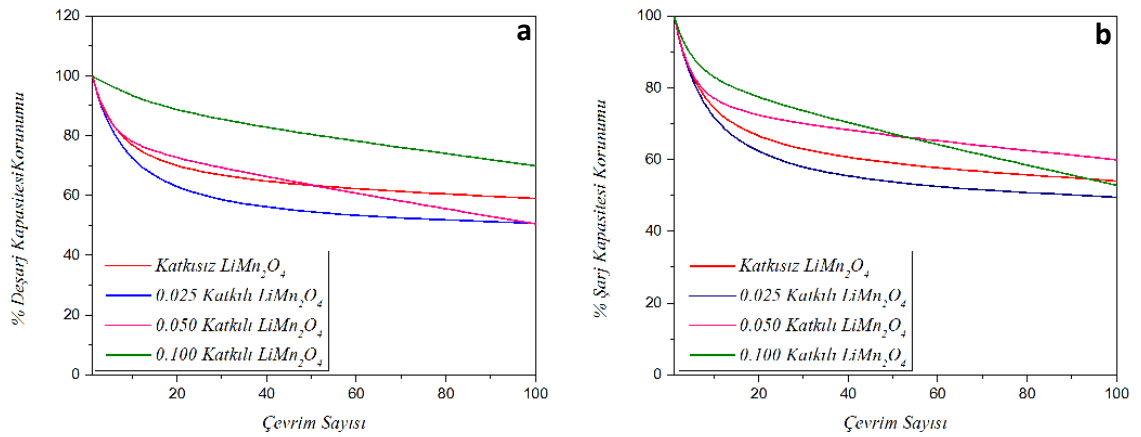
|                                                              | 1. Çevrim |        | 5. Çevrim |        | 20. Çevrim |        | 100. Çevrim |        |
|--------------------------------------------------------------|-----------|--------|-----------|--------|------------|--------|-------------|--------|
|                                                              | Şarj      | Deşarj | Şarj      | Deşarj | Şarj       | Deşarj | Şarj        | Deşarj |
| $\text{LiMn}_2\text{O}_4$                                    | 110.4     | 106.0  | 84.8      | %20.7  | 64.4       | %39.2  | 57.3        | %45.9  |
| $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9875}\text{B}_{0.0125})_2\text{O}_4$ | 96.5      | 99.2   | 77.8      | %21.6  | 54.1       | %45.4  | 49.2        | %50.4  |
| $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9750}\text{B}_{0.0250})_2\text{O}_4$ | 93.4      | 89.4   | 73.3      | %21.5  | 65.7       | %29.7  | 56.1        | %40.0  |
| $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9500}\text{B}_{0.0500})_2\text{O}_4$ | 69.9      | 69.9   | 59.8      | %14.4  | 52.7       | %24.6  | 37.0        | %47.1  |

Bu kapasite korunumlarını grafiksel olarak incelemek istersek, Şekil 6.5’e bakabiliriz. Burada  $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9500}\text{B}_{0.0500})_2\text{O}_4$  için özellikle ilk 20 çevrim için kapasite kayıplarının minimum seviyede olduğunu görebiliriz. Ancak  $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9875}\text{B}_{0.0125})_2\text{O}_4$  için 20-100 arasındaki çevrimlerde kapasite kaybının minimuma indiğini görebiliriz.



**Şekil 6.5** Katkısız  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 0.025 Bor Katkılı  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 0.05 Bor Katkılı  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 0.1 Bor Katkılı  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Pillerinin 1, 5, 20 ve 100. Çevrimler Sonucu (a) Deşarj; (b) Şarj Kapasitelerindeki Düşüşler.

Kapasite korunumlarını yüzde cinsinden karşılaştırmak istersek Şekil 6.6'ya bakabiliriz. Yüzdesel korunum olarak  $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9500}\text{B}_{0.0500})_2\text{O}_4$ 'nin deşarj kapasite korunumu diğer katkılı pillere göre daha iyi olmakla beraber, şarj kapasitesinde saf pille aynı performansı göstermektedir. Uzun çevrimlerde yine  $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9750}\text{B}_{0.0250})_2\text{O}_4$ 'nin iyi performans gösterdiği söylenebilir.



**Şekil 6.6** Katkısız  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 0.025 Bor Katkılı  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 0.05 Bor Katkılı  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 0.1 Bor Katkılı  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Pillerinin 1, 5, 20 ve 100. Çevrimler sonucu (a) Deşarj; (b) Şarj Kapasitelerindeki Yüzdesel Düşüşler.

## 6.4 Bulgular, Tartışma ve Öneriler

- 1-  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9875}\text{B}_{0.0125})_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9750}\text{B}_{0.0250})_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9500}\text{B}_{0.0500})_2\text{O}_4$ , katot malzemeleri katı hal reaksiyon yöntemiyle başarıyla üretilmiştir. Bor katkılması başarıyla gerçekleştirilmiş ve  $\text{B}^{3+}$  iyonları kristal yapıda doğru noktalara yerleşmiş ve kristal yapının bozulmasına neden olmamıştır. Yapılarda çok düşük miktarda  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  empüritesi mevcuttur. XRD dataları bunu göstermektedir.
- 2- Bor iyonlarının mangan iyonlarına göre görece daha düşük iyon çapına sahip olmasından ötürü kristal yapının kafes parametresi artan bor miktarına bağlı olarak genel anlamda düşmektedir. XRD dataları bunu göstermektedir.
- 3- Pil performansı ile tane boyutu arasında göz ardı edilemez bir ilişki vardır. Tane boyutu arttıkça, pilin performansı düşmektedir. Artan bor katkısının tane boyutunu artırdığı aynı zamanda büyük oranda aglomerasyona neden olduğu SEM görüntülerinden anlaşılmaktadır. Pil performansının artırılması adına bu aglomerasyona engel olacak ısıtma işlem şartlarının değiştirilmesi, mümkünse tane boyutunun nano seviyelere düşürülmesi düşünülmelidir. Bunun için katı hal reaksiyonu yöntemi yerine, sol jel veya hidrotermal yöntem iyi birer alternatiftir. Nano tel şeklinde  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  üretimi denemeleri literatürde mevcuttur ve başarılı olmuştur. Bazı durumlarda katı hal reaksiyonu yöntemi ile de başarıyla nano parçacıklar üretilbildiği literatürde geçse de tam reaksiyon şartlarının nasıl olması gerektiği henüz bilinmemektedir ve reaksiyonlar tekrarlanabilir değildir.
- 4- Çevrimsel voltaj testleri sonuçları göstermektedir ki, artan bor katkısı başlangıç kapasitesini düşürmekte, iki aşamalı lityum iyonu giriş/çıkış sistemini bozmaktadır. Aynı şekilde şarj ve deşarj için pik noktalarının simetrisini bozmakta ve şarj/deşarj verimliliğini düşürmektedir. Ancak IV-Eğrileri aynı zamanda, bir ve ikinci döngüler arasındaki farkın azalmasından ötürü, yapıda kararlılığın arttığını göstermektedir. Bu yapı kararlılığı yapıların Gibbs enerjisine ve borun bağ kuvvetinin yüksekliğine

bağlı olabilir.

- 5- Şarj/Deşarj çevrimleri incelendiğinde şarj/deşarj voltaj test sonuçları ile uyumlu olduğu gözlemlenmiştir. Başlangıç kapasitesi ile artan bor miktarı arasında ters orantı olduğu açıkça görülmektedir. Bunun sebepleri borun lityum iyon giriş/çıkış reaksiyonun yer almaması ile yapıda camsı faz ( $0.5 \text{ LiMn}_2\text{O}_4 - 0.5 \text{ B}_2\text{O}_3$ ) oluşması olabilir. Yapılan testler sonucunda kapasite korunumlarına bakıldığında,  $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9500}\text{B}_{0.0500})_2\text{O}_4$  kısa çevrimlerde,  $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9750}\text{B}_{0.0250})_2\text{O}_4$  ve  $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9875}\text{B}_{0.0125})_2\text{O}_4$  ise uzun çevrimlerde başarılı sonuçlar vermiştir. Özellikle  $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9500}\text{B}_{0.0500})_2\text{O}_4$  spinel yapısının tane boyutunun düşürülmesi, yapıdaki empüritelerin giderilmesi ile kayda değer bir katot malzemesi olabileceği beklentisi oluşmuştur.
- 6- Yapılan tüm çalışmalar göstermektedir ki pil üretimi çok hassas bir çalışmadır. Dolayısıyla da insan faktörünün minimuma düşürülmesi hem pillerin performansı hem de deneylerin tekrarlanabilirliği açısından önemlidir. Yapılan çalışmalarda kullanılan malzemelerin en ufak bir hataya sahip olmaması gerekmiştir. Bu da çalışmaların zorlaşmasına neden olmaktadır.
- 7- Bu çalışmada elde edilen sonuçlar, daha sonra yapılabilecek çalışmalar için önemli bir basamak oluşturmıştır. İnsan faktörünün azaltılabileceği teçhizatların elde edilmesi ve üretimdeki parametrelerin değiştirilmesi ile çok daha başarılı ve alternatif katot malzemelerini üretmek olasıdır.

## 7. KAYNAKLAR

- Adams, S. (2012). Ultrafast lithium migration in surface modified  $\text{LiFePO}_4$  by heterogeneous doping. *Applied Energy*, **90**: 323-328.
- Aifantis, K.E., Hackney, S.A., Kumar, R.V. (2010). High Energy Density Lithium Batteries: Materials, Engineering, Applications. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Almanya.
- Akbulut, A. (2012). Lityum İyon Piller İçin Çevreye Duyarlı  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Katot Üretimi. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Akimoto, J., Takahashi, Y., Kijima, N., Gotoh, Y. (2004). Single-crystal X ray structure analysis of the low temperature form of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . *Solid State Ionics*, **172**: 491-494.
- Amatucci, G.G., Tarascon, J.M., Klein, L.C. (1996).  $\text{CoO}_2$ , The End Member of the  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  Solid Solution. *Journal of Electrochemical Society*, **143**: 1114–1123.
- Andersson, A.S., Kalska, B., Häggström, L., Thomas, J.O. (2000). A Lithium extraction/insertion in  $\text{LiFePO}_4$ : an X-ray diffraction and Mossbauer spectroscopy study. *Solid State Ionics*, **130**: 41–52.
- Annamalai, A.K.T. (2007). Chemical, Structural and Electrochemical Characterization of 5V Spinel and Complex Layered Oxide Cathodes of Lithium Ion Batteries, Teksas Üniversitesi, Austin, ABD.
- Arora, P., Doyle, M., Gozdz, A.S. and Newman, R.E.W.J. (2000). Comparison Between Computer Simulations And Experimental Data For High-Rate Discharges of Plastic Lithium-Ion Batteries. *Journal of Power Sources*, **88(2)**: 219–231.

- Arora, P., Zhang, Z.M. (2004). Battery Separators. *Chemical Reviews*, **104**: 4419-4462.
- Aurbach, D., Markovsky, B., Rodkin, A., Levi, E., Cohen, Y. S., Kim, H.J., Schmidt, M. (2002). On The Capacity Fading Of LiCoO<sub>2</sub> Intercalation Electrodes: The Effect Of Cycling, Storage, Temperature, And Surface Film Forming Additives. *Electrochimica Acta*, **47**: 4291–4306.
- Aurbach, D., Talyosef, Y., Markovsky, B., Markevich, E., Zinigrad, E., Asraf, L., Joseph, S. G., Hyeong, J.K. (2004). Design of electrolyte solutions for Li and Li-ion batteries: a review. *Electrochimica Acta*, **50(2,3)**: 247-254.
- Awana, H. (2009). Development of LiCoO<sub>2</sub> Used for Rechargeable Lithium-Ion Battery. In: Yoshio, M., Brodd, R. J., Kozawa, A. (2009). Lithium-Ion Batteries, Science and Technology. Springer-Verlag, 299-313.
- Aydinol, M.K. and Ceder, G.J. (1997). First-Principles Prediction of Insertion Potentials in Li-Mn Oxides for Secondary Li Batteries. *Journal of Electrochemical Society*, **144(11)**: 3832-3835.
- Barsukov, V. and Beck, F. (1996) New Promising Electrochemical Systems for Rechargeable Batteries. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Hollanda.
- Bergveld, H.J., Danilov, D.L., Pop, V., Regtien, P.P.L. & Notten, P.H.L. (2009). Adaptive State-of-Charge Determination In: C.K. Dyer, P.T. Moseley, Z. Ogumi, D.A.J. Rand, B. Scrosati & J. Garche (Eds.), Encyclopedia of Electrochemical Power Sources Elsevier, A.B.D., 459-477.
- Boden, T. A., Marland, G. and Andres, R.J. (2010). Global, Regional, And National Fossil-Fuel CO<sub>2</sub> Emissions. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department Of Energy, Oak Ridge, Tenn., U.S.A.



- Boudin, F., Andrieu, X., Jehoulet, C. And Olsen, I.I. (1999). Microporous PVdF Gel For Lithium-Ion Batteries. *Journal Of Power Sources*, **81–82**: 804–807.
- Brodd, R. J. (2009). Secondary Batteries In: Dyer, C.K., Moseley, P.T., Ogumi, Z., Rand, D.A.J., Scrosati, B. & Garche, J. (Eds.), *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* Elsevier, A.B.D., 254-261.
- Cai, Y., Huang, Y., Wang, X., Jian, D., Tang, X. (2014). Long cycle life, high rate capability of truncated octahedral  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode materials synthesized by a solid-state combustion reaction for lithium ion batteries. *Ceramics International*, **40**: 14039-14043.
- Chebiam, R.V., Prado, F., and Manthiram, A. (2001). Soft Chemistry Synthesis and Characterization of Layered  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{2-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 1$  and  $0 \leq y \leq 1$ ). *Chemical Materials*, **13**: 2951-2957.
- Chen, Z., Lu Z., Dahn, J.R. (2002). Staging Phase Transitions in  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ . *Journal of Electrochemical Society*, **149**: A1604–A1609.
- Chu, S., Majumdar, A. (2012). Opportunities and challenges for a sustainable energy future. *Nature*, **488**: 294–303.
- Chung, S.Y., Bloking, J.T., Chiang, Y.M. (2002). Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes. *Nature Materials*, **1**: 123-128.
- Daniel, C. and Besenhard, J.O. (2011). *Handbook of Battery Materials*. Second Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. U.S.A.

- Delmas, C., Menetrier, M., Croguennec, L., Saadoun, I., Rougier, A., Poullier, C., Pradao, G., Grüne, M., Fournes, L. (1999). An Overview Of The  $\text{Li}(\text{Ni},\text{M})\text{O}_2$  Systems: Syntheses, Structures And Properties. *Electrochimica Acta*, **45**: 243-253
- Delmas, C., Maccario, M., Croguennec, L., Cras, F.L., Weill, F. (2008). Lithium Deintercalation in  $\text{LiFePO}_4$  Nanoparticles via a Domino-Cascade Model. *Nature Materials*, **7**: 665–671.
- Dou, J., Kang X., Wumaier, T., Yu, H., Hua, N., Han, Y., Xu, G. (2012). Effect of lithium boron oxide glass coating on the electrochemical performance of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ . *Journal of Solid State Electrochemicals*, **16**: 1481–1486.
- Ebin, B., Lindbergh, G., Gürmen, S. (2015). Preparation and electrochemical properties of nanocrystalline  $\text{LiB}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  cathode particles for Li-ion batteries by ultrasonic spray pyrolysis method. *Journal of Alloys and Compounds*, **620**: 399-406.
- Eddahech, A., Briat, O., Vinassa, J. (2013). Lithium-ion battery performance improvement based on capacity recovery exploitation. *Electrochimica Acta*, **114**: 750-757.
- Edström, K., Gustafsson, T., Thomas, J. O. (2004). The cathode–electrolyte interface in the Li-ion battery. *Electrochimica Acta*, **50**: 397-403.
- Etacheri, V., Marom, R., Elazari, R., Salitra, G., Aurbach, D. (2011). Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review. *Energy & Environmental Science*, **4**: 3243–3262.
- Fang, L.F., Shi, J.L., Zhu, B.K., Zhu, L.P. (2013). Facile introduction of polyether chains onto polypropylene separators and its application in lithium ion batteries. *Journal of Membrane Science*, **448**: 143-150.

- Feng, Y, Li, Y., Hou, F. (2009). Boron doped lithium trivanadate as a cathode material for an enhanced rechargeable lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, **187**: 224-228.
- Fergus, J.W. (2010). Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, **195**: 939-954.
- Fisher, H.M., Wensley, C.G. (2002). U.S. Patent 6,368,742.
- Fu, L.J., Liu, H., Li, C., Wu, Y.P., Rahm, E., Holze, R., Wu, H.Q. (2006). Surface modifications of electrode materials for lithium ion batteries. *Solid State Sciences*, **8**: 113-128.
- Garche, J., Dyer, C.K. (2009). Encyclopedia of Electrochemical Power Sources In: Owens, B.B., Reale, P. and Scrosati, B. Primary Batteries Overview, Elsevier B.V., 22-27.
- Geder, J., Hoster, H.E., Jossen, A., Garche, J., Yu, D.Y.W. (2014). Impact of active material surface area on thermal stability of LiCoO<sub>2</sub> cathode. *Journal of Power Sources*, **257**: 286-292.
- Goodenough, J.B., Park, K.S. (2013). The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective. *Journal of American Chemical Society*, **135**: 1167–1176.
- Göktepe, H. (2003). Demir Katkılanmış Lityum İçerme Bileşiklerinin Sentezi Karakterizasyonu ve Doldurulabilir Lityum Piller. Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.

- Gu, Y., Tang Z., Deng Y., Wang L. (2013). Hierarchical  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  microspheres for high rate lithium ion batteries, and direct electrochemistry and electrocatalysis. *Electrochimica Acta*, **94**: 165-171.
- Higuchi, H., Matsushita, K., Ezoe, M., Shinomura, T. (1995). U.S. Patent 5,385,777.
- Hirayama, M., Ido, H., Kim, K.S., Cho, W., Tamura, K., Mizuki, J., Kanno, R. (2010). Dynamic Structural Changes at  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ /Electrolyte Interface during Lithium Battery Reaction. *Journal of American Chemical Society*, **132**: 15268-15276.
- Hong, H. (2011). Trends in cathode material for Li-ion secondary batteries, SNE Search, Japonya.
- Huang, H., Yin, S.C., and Nazar, L.F. (2001). Approaching Theoretical Capacity of  $\text{LiFePO}_4$  at Room Temperature at High Rates. *Electrochemical and Solid State Letters*, **4(10)**: A170-A172.
- Huggins, R.A. (2002). Alternative materials for negative electrodes in lithium systems. *Solid state ionics*, **61**: 152-153.
- Hung, M., Yang, Y.C., Hsiang, J.S., Zhang, J. (2015). Influences of the surfactant on the performance of nano- $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode material for lithium-ion battery. *Ceramics International*, **41**: S779–S786.
- Ihm, D.W., Noh, J.G., Kim, J.Y. (2002). Effect of polymer blending and drawing conditions on properties of polyethylene separator prepared for Li-ion secondary battery. *Journal of Power Sources*, **109**: 388-393.
- Jacoby, P., Bauer, C.W. (1990). U.S. Patent 4,975,469.

Jacoby, P., Bauer, C.W., Clingman, S.R., Tapp, W.T. (1993). U.S. Patent 5,176,953.

Jacoby, P., Bauer, C.W., Clingman, S.R., Tapp, W.T. (1994). U.S. Patent 5,317,035.

Jang, D., Shin, Y., Oh, S.M. (1996). Dissolution of Spinel Oxides and Capacity Losses in 4 V Li /  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  Cells. *Journal of Electrochemical Society*, **143**: 2204-2211.

Jiang, C.H., Doub, S.X., Liu, H.K., Ichihara, M., Zhoua, H.S. (2007). Synthesis of Spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Nanoparticles Through One-Step Hydrothermal Reaction. *Journal of Power Sources*, **172**: 410–415.

Jin, S.W. (2008). Directed vapor deposition of lithium manganese oxide films. Doktora Tezi, Virginia Univeristy, ABD.

Julien, C.M., Mauger, A., Zaghib, K., Groult, H. (2014). Comparative Issues of Cathode Materials for Li-Ion Batteries. *Inorganics*, **2(1)**: 132-154.

Julien, C.M., Mauger, A., Groult, H., Zhang, X., Gendron, F. (2011).  $\text{LiCo}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_2$  As Cathode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *Chemistry of Materials*, **23**: 208-218.

Kaimai, N., Takita, K., Kono, K., Funaoka, H. (2000). U.S. Patent 6,153,133.

Kalyani, P., Kalaiselvi, N. (2005). Various aspects of  $\text{LiNiO}_2$  chemistry: A review. *Science and Technology of Advanced Materials*, **6**: 689-703.

Kanno, R., Kubo H., Kawamoto, Y., Kamiyama, T., Izumi, F., Takeda, Y., Takano, M. (1994). Phase Relationship and Lithium Deintercalation in Lithium Nickel Oxides. *Journal of Solid State Chemicals*, **110**: 216-225.

- Kim, T.H., Park, J.S., Chang, S.K., Choi, S., Ryu, J.H., Song, H.K. (2012). The Current Move of Lithium Ion Batteries Towards the Next Phase. *Advanced Energy Materials*, **2**: 860-872.
- Kim, W.S. (2004). Enhanced electrochemical characteristics of lithium manganese oxide thin film cathodes for li-ion rechargeable microbatteries. Doktora Tezi, University of Hong Kong, Hong Kong.
- Koksbang, R., Barker, J., Shi, H., Saidi, M.Y. (1996). Cathode materials for lithium rocking chair batteries. *Solid State Ionics*, **84**: 1-21.
- Kordesch, K., Taucher-Mautner, W. (2009). Primary Batteries In: Dyer, C.K., Moseley, P.T., Ogumi, Z., Rand, D.A.J., Scrosati, B. & Garche, J. (Eds.), *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* Elsevier, A.B.D., 557-563.
- Kurzweil, P. (2009). Secondary Batteries In: Dyer, C.K., Moseley, P.T., Ogumi, Z., Rand, D.A.J., Scrosati, B. & Garche, J. (Eds.), *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* Elsevier, A.B.D., 565-578.
- Kurzweil, P. (2010). Gaston Planté and his invention of the lead–acid battery—The genesis of the first practical rechargeable battery. *Journal of Power Sources*, **195**: 4424–4434.
- Lalia, B.S., Shah, T., Hashaikeh, R. (2015). Microbundles of Carbon Nanostructures as Binder Free Highly Conductive Matrix for LiFePO<sub>4</sub> Battery Cathode. *Journal of Power Sources*, **278**: 314-319.
- Lee, H., Yanılmaz, M., Toprakçı, O., Fu, K., Zhang, X.W. (2014). A review of recent developments in membrane separators for rechargeable lithium-ion batteries. *Energy & Environmental Science*, **7**: 3857-3886.

- Lee, J.H., Kim, K.J. (2013). Superior electrochemical properties of porous  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ -coated  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin-film cathodes for Li-ion microbatteries. *Electrochimica Acta*, **102**: 196-201.
- Lee, M.J., Lee S., Oh P., Kim Y., Cho J. (2014). High performance  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode materials grown with epitaxial layered nanostructure for Li-ion batteries. *Nano Letters*, **14**: 993-999.
- Lee, S.Y., Ahn, B.I., Im, S.G., Park, S.Y., Song, H.S., Kyung, Y.J. (2004). U.S. Patent 6,830,849.
- Li, X., He, J., Wu, D., Zhang, M., Meng, J., Ni, P. (2015). Development of plasma-treated polypropylene nonwoven-based composites for high-performance lithium-ion battery separators. *Electrochimica Acta*, **167**: 396-403.
- Li, Y.Z., Zhou, Z., Ren, M.M., Gao, X.P., Yan, J. (2006). Electrochemical performance of nanocrystalline  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ /carbon composite material synthesized by a novel sol-gel method. *Electrochimica Acta*, **51**: 6498-6502.
- Linden, D., Reddy, T.B. (2002). Handbook of Batteries. McGraw-Hill, Inc., 3. Edition, New York, A.B.D.
- Maleki, H., Deng, G., Anani, A., and Howard, J. (1999). Thermal Stability Studies of Li-Ion Cells and Components. *Journal of Electrochemical Society*, **146**: 3224-3229.
- Marcinek, M., Syzdek J., Marczewski, M., Piszcz, M., Niedzicki, L., Kalita, M., Marczewska, A., Bitner, A., Wieczorek, P., Trzeciak, T., Kasprzyk, M., Łęzak, P., Zukowska, Z., Zalewska, A., Wieczorek, W. (2015). Electrolytes for Li-ion transport – Review. *Solid State Ionics*, **276**: 107–126.

- Masquelier, C., Croguennec, L. (2013). Polyanionic (phosphates, silicates, sulphates,...) Frameworks as Electrode Materials for Rechargeable Li (or Na) Batteries. *Chemical Reviews*, **113**: 6552–6591.
- McEwen, A.B., McDevitt, S.F., and Koch, V.R. (1997). Nonaqueous Electrolytes for Electrochemical Capacitors: Imidazolium Cations and Inorganic Fluorides with Organic Carbonates. *Journal of Electrochemical Society*, **144(4)**: L81-L84.
- McEwen, A.B., Ngo, H.L., LeCompte, K., and Goldman, J.L. (1999). Electrochemical Properties of Imidazolium Salt Electrolytes for Electrochemical Capacitor Applications. *Journal of Electrochemical Society*, **146(5)**: 1687–1695.
- Meyers, R.A. (2012). Encyclopedia of Sustainability Science and Technology, Springer, A.B.D.
- Miura, K., Yamada, A., Tanaka, M. (1996). Electric states of spinel  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  as a cathode of the rechargeable battery. *Electrochimica Acta*, **41**: 249-256.
- Mizushima, K., Jones, P.C., Wiseman, P.J., Goodenough, J.B. (1980).  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $0 < x < 1$ ): A new cathode material for batteries of high energy density. *Materials Research Bulletin*, **15**: 783-789.
- Mukhopadhyay, A., Sheldon, B.W. (2014). Deformation and stress in electrode materials for Li-ion batteries. *Progress in Materials Science*, **63**: 58-116.
- Mulder, G., Omar, N., Pauwels, S., Meeus, M., Leemans, F., Verbrugge, B., Nijs, W.D., Bossche, P.V., Six, D., Mierlo, J.V. (2013). Comparison of commercial battery cells in relation to material properties. *Electrochimica Acta*, **87**: 473-488.



- Nazri, G.A. and Pistoia, G. (2009). *Lithium Batteries: Science and Technology*, Springer Science and Business Media, New York, A.B.D.
- Ning, F., Li, S., Xu, B., Ouyang, C. (2014). Strain tuned Li diffusion in  $\text{LiCoO}_2$  material for Li ion batteries: A firstprinciples study. *Solid State Ionics*, **263**: 46-48.
- Nohma, T., Kurokawa, H., Uehara, M., Takahashi, M., Nishio, K., Saito, T. (1995). Electrochemical characteristics of  $\text{LiNiO}_2$  and  $\text{LiCoO}_2$  as positive material for lithium secondary batteries. *Journal of Power Sources*, **54**: 522-524.
- Ohzuku, T., Ueda, A., Nagayama, M. (1993). Electrochemistry and Structural Chemistry of  $\text{LiNiO}_2$  ( $R\bar{3}m$ ) for 4 Volt Secondary Lithium Cells. *Journal of Electrochemical Society*, **140**: 1862-1870.
- Ohzuku, T., Makimura, Y. (2001). Layered Lithium Insertion Material of  $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ : A Possible Alternative to  $\text{LiCoO}_2$  for Advanced Lithium-Ion Batteries. *Chemical Letters*, **8**: 744-745.
- Ozawa, K. (2009). *Lithium Ion Rechargeable Batteries*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Almanya.
- Padhi, A.K., Nanjundaswamy, K.S., Masquelier, C., Okada, S., Goodenough, J.B. (1997). Effect of Structure on the  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  Redox Couple in Iron Phosphates. *Journal of Electrochemical Society*, **144**: 1609-1613.
- Park, O.K., Cho, Y., Lee, S., Yoo, H.C., Song, H.K., Cho, J. (2011). Who will drive electric vehicles, olivine or spinel? *Energy & Environmental Science*, **4**: 1621-1633.
- Patterson, M.L. (2009). *Anode Materials for Lithium Ion Batteries*. Battery Workshop, Indiana Üniversitesi, 13 Kasım.

- Polat, B.D., Keleş, Ö. (2012) Lityum İyon Pil Teknolojisi. *TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası Metalurji Dergisi*, **162**: 42-48.
- Qiu, T., Wang, J., Lu, Y., Yang, W. (2014). Improved elevated temperature performance of commercial  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  coated with  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ , *Electrochimica Acta*, **147**: 626-635.
- Ragavendran, K.R., Xia H., Yang, G., Vasudevan, D., Emmanuel, B., Sherwood, D., Arof, A.K. (2014). On the theory of high rate capability of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  with some preferred orientations: insights from the crystal shape algorithm. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **16**: 2553–2560.
- Rao, R.P., Reddy, M.V., Adams, S., Chowdari, B.V.R. (2015). Preparation, temperature dependent structural, molecular Dynamics simulations studies and electrochemical properties of  $\text{LiFePO}_4$ . *Materials Research Bulletin*, **66**: 71-75.
- Reimers, J.N., Dahn, J.R. (1992). Electrochemical and In Situ X-Ray Diffraction Studies of Lithium Intercalation in  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ . *Journal of Electrochemical Society*, **139**: 2091-2097.
- Sadoway, D.,R. and Mayes, A. M. (2002). Portable Power: Advanced Rechargeable Lithium Batteries. *Materials Research Society*, 590-592.
- Tanaka, S. (2010). Future Projection Report - The Automobile Industry 2011-2025. Nikkei BP Consulting, Japonya.
- Scrosati, B. and Garche, J. (2010). Lithium batteries: Status, Prospects and Future. *Journal of Power Sources*, **195**: 2419-2430.

- Scrosati, B., Abraham, M.K., Schalkwijk, W.V., Hassoun, J. (2013). *Lithium Batteries, Advanced Technologies and Applications*. Wiley, U.S.A.
- Shi, J.L., Fang, L.F., Li, H., Zhang, H., Zhu, B.K., Zhu, L.P. (2013). Improved thermal and electrochemical performances of PMMA modified PE separator skeleton prepared via dopamine-initiated ATRP for lithium ion batteries. *Journal of Membrane Science*, **437**: 160-168.
- Shin, Y. (2003). Capacity fading mechanisms and origin of the capacity above 4.5 V of spinel lithium manganese oxides. Doktora Tezi, The University of Texas, Teksas, A.B.D.
- Sogo, H. (1997). U.S. Patent 5,641,565.
- Stura, E., Nicolini, C. (2006). New nanomaterials for light weight lithium batteries. *Analytica Chimica Acta*, **568**: 57–64.
- Tang, W., Wang, X.J., Hou, Y.Y., Li, L.L., Sun, H., Zhu, Y.S., Bai, Y., Wu, Y.P., Zhu, K., Ree, T.V. (2012). Nano  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  as cathode material of high rate capability for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, **198**: 308-311.
- Uchida, S., Yamagata, M., Ishikawa, M. (2013). Optimized condition of high-frequency induction heating for  $\text{LiFePO}_4$  with ideal crystal structure. *Journal of Power Sources*, **243**: 617-621.
- Van der Ven, A., Aydinol, M.K., Ceder, G. (1998). First-principles evidence for stage ordering in  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ . *Journal of Electrochemical Society*, **145**: 2149-2155.

- Vaughey, J.T., Fransson, L., Swinger, H.A., Edström, K., Thackeray, M.M. (2003). Alternative anode materials for lithium-ion batteries: a study of  $\text{Ag}_3\text{Sb}$ . *Journal of Power Sources*, **119-121**: 64-68.
- Veluchamy, A., Ikuta, H., Wakihara, M. (2001). Boron-substituted manganese spinel oxide cathode for lithium ion battery. *Solid State Ionics*, **143**: 161-171.
- Venkatraman, S., Manthiram, A. (2002). Synthesis and Characterization of P3-Type  $\text{CoO}_{2-\delta}$ . *Chemistry of Materials*, **14**: 3907-3912.
- Venkatraman, S., Shin, Y., Manthiram, A. (2003). Phase Relationships and Structural and Chemical Stabilities of Charged  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_{2-\delta}$  and  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$  Cathodes. *Electrochemical and Solid State Letters*, **6**: A9-A12.
- Wan, C., Nuli, Y., Zhuang, J., Jiang, Z. (2002). Synthesis of Spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Using Direct Solid State Reaction. *Materials Letters*, **56**: 357-363.
- Wang, S., Huang, X., Chen, L. (2000). Activation of  $\text{LiMnBO}$  glass as cathode material for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry*, **10**: 1465-1467.
- Ward, I.M., Hubbard, H.V.St.A., Wellings, S.C., Thompson, G.P., Kaschmitter, J., Wang, H.P. (2006). Separator-free rechargeable lithium ion cells produced by the extrusion lamination of polymer gel electrolytes. *Journal of Power Sources*, **162**: 818-822.
- Wu, X. L., Jiang, L. Y., Cao, F. F., Guo, Y. G., Wan, L. J. (2009).  $\text{LiFePO}_4$  nanoparticles embedded in a nanoporous carbon matrix: superior cathode material for electrochemical energy-storage devices. *Advanced Materials*, **21**: 2710-2714.

- Xia, H., Lu, L., Meng, Y.S., Ceder, G. (2007). Phase transitions and high voltage electrochemical behavior of  $\text{LiCoO}_2$  thin films grown by pulsed laser deposition. *Journal of Electrochemical Society*, **154**: A337–A342.
- Xia, H., Luo, Z., Xie, J. (2012). Nanostructured  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  and their composites as high-performance cathodes for lithium-ion batteries. *Progress in Natural Science: Materials International*, **22(6)**: 572–584.
- Xiong, L., Xu, Y., Tao, T., Goodenough J.B. (2012). Synthesis and electrochemical characterization of multi-cations doped spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  used for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, **199**: 214-219.
- Xua, J., Doub, S., Liu, H., Dai, L. (2013). Cathode materials for next generation lithium ion batteries. *Nano Energy*, **2**: 439-442.
- Yamada, S., Fujiwara, M., Kanda, M. (1995). Synthesis and properties of  $\text{LiNiO}_2$  as cathode material for secondary batteries. *Journal of Power Sources*, **54**: 209-213.
- Yamaguchi, H., Yamada, A., Uwe, H. (1998). Jahn-Teller transition of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  studied by x-ray-absorption spectroscopy. *Physical Review B*, **58**: 8-11.
- Yang, Z., Jiang, Y., Xu, H., Huang, Y. (2013). High-performance porous nanoscaled  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  prepared by polymer-assisted sol–gel method. *Electrochimica Acta*, **106**: 63-68.
- Yu, W., Wu, L., Zhao, J., Zhang, Y., Li G. (2014). Hydrothermal synthesis of spindle-shape and craggy-faced  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  composite materials for high power Li-ion battery. *Advanced Powder Technology*, **25**: 1688-1692.

- Zhang, Q., Mei, J., Wang, X., Fan, W., Wang, F., Lu, W., Tang, F. (2014). Effect of the  $\text{NO}_3^-/\text{CH}_3\text{COO}^-$  ratio on structure and performance of ultrafine  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  by solution combustion synthesis. *Journal of Alloys and Compounds*, **606**: 249-253.
- Zhang, S.S. (2007). A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, **164**: 351-364.
- Zhao, H., Li, F., Liu, X., Xiong, W., Chen, B., Shao, H., Que, D., Zhang, Z., Wu, Y. (2015). A simple, low-cost and eco-friendly approach to synthesize single-crystalline  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nanorods with high electrochemical performance for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, **166**: 124-133.
- Zhao, H.Y., Li, F., Liu, X.Q., Cheng, C., Zhang, Z., Wu, Y., Xiong, W.Q., Chen, B. (2015). Effects of equimolar Mg (II) and Si (IV) co-doping on the electrochemical properties of spinel  $\text{LiMn}_{2-2x}\text{Mg}_x\text{Si}_x\text{O}_4$  prepared by citric acid assisted sol-gel method. *Electrochimica Acta*, **151**: 263-269.
- Zhao, J.Q., He, J.P., Zhou, J.H., Guo, Y.X., Wang, T., Wu, S.C., Ding, X.C., Huang, R.M., Xue, H.R. (2011). Facile synthesis for  $\text{LiFePO}_4$  nanospheres in tridimensional porous carbon framework for lithium ion batteries. *The Journal of Physical Chemistry C*, **115**: 2888-2894.
- Zhou, X. Chen, M., Xiang, M., Bai, H., Guo, J. (2013). Solid-state combustion synthesis of spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  using glucose as a fuel. *Ceramics International*, **39**: 4783-4789.
- Zhou, X. Chen, M., Bai, H., Su, C., Feng, L., Guo, J. (2014). Preparation and electrochemical properties of spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  prepared by solid-state combustion synthesis. *Vacuum*, **99**: 49-55.

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Deran Turan  
Doğum Yeri ve Tarihi : 12.11.1987-Bakırköy  
Yabancı Dili : İngilizce  
İletişim (Telefon/e-posta) : 0272.228.14.23/dturan@aku.edu.tr

### Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Sakıp Sabancı Anadolu Lisesi (2002-2006)  
Lisans : Yıldız Teknik Üniversitesi (2006-2012)  
Yüksek Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi (2013-2015)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl : Afyon Kocatepe Üniversitesi (2013-...)