

T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
KOORDİNASYON BİRİMİ



PROJE BAŞLIĞI

Lityum İyon Pillerde Anot Aktif Madde Olarak Kullanılan $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Bileşiğinin
Elektrokimyasal Özelliklerinin İyileştirilmesi

Proje No: FBD-10-3314

Proje Türü
Doktora Tez Projesi

SONUÇ RAPORU

Proje Yürütücüsü:

Adı Soyadı
Birimi/Bölümü
Prof Dr Şaban Patat
Fen Fakültesi Kimya Bölümü

Araştırmacının Adı Soyadı
Birimi/Bölümü
Yrd Doç Dr Halil Şahan
Uzm Fatma Kılıç
Fen Fakültesi Kimya Bölümü

Ekim 2014

KAYSERİ

TEŞEKKÜR

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

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	3
ÖZET	6
ABSTRACT	7
1.GİRİŞ / AMAÇ VE KAPSAM	8
2.GENEL BİLGİLER	10
2.1 Enerji Depolama Sistemleri	10
2.2 piller	11
2.3 lityum İyon Pilleri	13
2.3.1 Katot Aktif Maddeler	16
2.3.2 Elektrolitler	18
2.3.3 Ayırıcı	21
2.3.4 emniyet Araçları	21
2.3.5 Anot Aktif Maddeler	21
3.GEREÇ VE YÖNTEM	24
3.1. Giriş	24
3.2. $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Bileşiğinin Sentezi	24
3.2.1 Katı Hal Yöntemi ile Sentez	24
3.2.2. Sol- Gel Yöntemi İle Sentez	24
3.2.3. Hidrotermal Yöntem ile Sentez	25
3.3. Sentezlenen Bileşiklerin Karakterizasyonu	25
3.3.1. X-Işını Toz Kırınımı Çalışmaları (XRD)	25
3.3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu Ölçümleri	25
3.3.3. Elementel Analiz	26
3.3.4. İletkenlik Ölçümü	26
3.3.5 Karbon Miktarı Tayini	26
3.4. Elektrokimyasal Çalışmalar	26
3.4.1 Elektrolitin Hazırlanması	26
3.4.1.1. Etilen Karbonatın Saflaştırılması	27
3.4.1.2. Dietil Karbonatın Saflaştırılması	27
3.4.2. Karşıt ve Çalışma Elektrodun Hazırlanması	28

3.4.2.1. Karşıt Elektrodun Hazırlanması	28
3.4.2.2. Çalışma Elektrodunun Hazırlanması	28
3.4.2.2.1 Asetilen Siyahının Saflaştırılması	28
3.4.3. Kronopotansiyometrik Ölçümler	28
4.BULGULAR	33
4.1 Yapısal Karakterizasyon	33
4.1.1 X-Işını Toz Kırınımı Çalışmaları (XRD)	33
4.1.2 Taramalı Elektron Mikroskobu Ölçümleri	42
4.1.3 N ₂ Adsorpsiyon-Desorpsiyon Ölçümleri	45
4.2 Elektriksel İletkenlik	53
4.3 Elektrokimyasal Karakterizasyon	53
4.3.1 Kronopotansiyometrik Ölçümler	53
5.TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER	61
6.KAYNAKLAR	62
EKLER	65

ÖZET

Lityum iyon piller, cep telefonları ve laptop bilgisayarlarda yaygın olarak kullanılmakta ve son zamanlarda hibrid elektrikli araçlar ve enerji depolama sistemleri gibi büyük ölçekli uygulamalar için ilgi çekmektedir. Büyük ölçekli lityum bataryaların ticari olarak kullanımı güvenlik, maliyet, kapasite kaybı ve akım yoğunluğu ile ilgili problemler nedeniyle sınırlıdır. Ticari lityum iyon bataryaların çoğunda yüksek pil voltajına ulaşmak için grafit esaslı karbon anotlar kullanılmaktadır. Grafit esaslı karbon anot, düşük voltaj değerinde (Li/Li^+ 'a karşı $<0.2\text{V}$) elektrot yüzeyinde katı/elektrolit arayüz tabakasının oluşması sırasında elektron ve Li^+ iyonlarının tersinmez olarak harcanması, lityumun dallı büyüyerek kısa devre oluşturması ve tam şarj/deşarj sırasında gerçekleşen %9-13 hacim değişiminin tanecikler arasındaki teması kesmesi ve bununla birlikte kapasite kaybının olmasından dolayı yüksek akım yoğunluğu uygulamaları için uygun değildir.

Grafit temelli karbon anotlara alternatif olan $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, şarj/deşarj sırasında sıfıra yakın hacim değişimi, yüksek lityum iyon mobilitesi, yüksek sıcaklıklarda gözlenen termal kararlılık ve katı/elektrolit arayüz tabakası oluşumu ile elektrolitin bozunmasını önleyen yüksek voltaja (Li/Li^+ 'a karşı 1.5V) sahip olması nedeniyle lityum iyon piller için en ümit verici anot maddelerinden biridir. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ enerji yoğunluğu düşük olmasına rağmen yüksek güvenliğe, uzun şarj/deşarj döngü ömrüne, yüksek akım yoğunluğuna ve düşük tersinmez kapasiteye sahiptir. Ancak $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ maddesi, geniş bir enerji band aralığı ($2-3\text{ eV}$) ve boş bir Ti 3d bandı bulundurması nedeniyle düşük elektronik iletkenliğe sahiptir. Düşük olan elektronik iletkenlik ise düşük akım yoğunluğuna neden olmaktadır. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ maddesinin elektrokimyasal performansını artırmak için en çok kullanılan yöntemler, tanecik boyutunu nanometre ölçekli bir boyuta düşürerek lityum difüzyon yolunun kısaltılması, lityum, titanyum ve oksijeni bir metal veya ametal ile yer değiştirerek ve taneciklerin yüzeyini iletken bir madde ile kaplayarak elektronik iletkenliği artırmaktır.

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

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

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

ABSTRACT

Lithium ion batteries have been widely used in mobile phones and laptops. Recently, Li-ion batteries have received great attention for large-scale applications such as hybrid electric vehicles and energy storage system. Commercial use of large scale Li-ion batteries is still limited due to major issues in safety, cost, cyclability, and rate performance. Most commercially available Li-ion batteries are formulated with graphite-based anodes for a large cell voltage. Graphitic carbon anode are however not suitable for high rate applications due to the formation of a solid electrolyte interphase layer on the electrode at low lithiation potential (<0.2 V versus Li/Li^+), which irreversibly consumes both electrons and Li^+ , development of lithium dendrites under high rate conditions causing internal shorts and a volume change of 9-13% between full charge/discharge leading to a gradual loss of interparticle electrical contact and consequently cycle stability.

As the alternative to the commonly used graphitic carbon, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ is one of the most promising anode materials for Li-ion batteries because of near-zero volume change during charging and discharging process, the high lithium-ion mobility in the charge/discharge process, a high thermal stability, especially at elevated temperatures and the higher lithium intercalation potential (1.55 V vs Li^+/Li) to avoid the electrolyte decomposition and the formation of a solid electrolyte interface on the surface of the anode leading to a safer battery operation. Therefore, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ provide a safety, a long cyclic life, high rate capability, low irreversible capacity in spite of its low energy. However, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ has a poor electronic conductivity, approximately $10^{-13} \text{ S cm}^{-1}$ because of empty Ti 3d states with a band gap energy of 2–3 eV which may give a moderate rate performance for high-power batteries. The most common methods used to improve the electronic and ionic conductivity of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ are reducing the particle-size to the nanometer scale to shorten the lithium-ion diffusion length, doping with metal or nonmetal ions in the lithium, titanium, or oxygen sites, and coating the surface of particles with electronic conductive materials to reduce the resistance.

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

The effect of the carbon coating, metal (Ca and Nb) doping and ball milling on the charge-discharge rate performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ was investigated in the range of 1.0-2.8 V at 1C (175 mA g^{-1}) rate. The electrochemical results indicate that the carbon coating, metal (Ca and Nb) doping and ball milling lead to increase the initial capacity and cycling performance of the $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. The $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, synthesized by hydrothermal method showed the highest discharge capacity of 176 mAh.g^{-1} and the capacity retention of 93 % for 30 charge/discharge cycles.

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

1.GİRİŞ / AMAÇ VE KAPSAM

Günümüzde dünya, enerji ihtiyacını büyük oranda fosil yakıtlardan karşılamaktadır. Fosil yakıtlar hızla tükenmekte ve çevre için önemli bir kirlilik unsuru oluşturmaktadır. Fosil yakıtların yanma ürünü olarak açığa çıkan SO_x , CO_x ve NO_x gibi gazların atmosferdeki miktarının artması; asit yağmurlarına, ozon tabakasının zarar görmesine, sera etkisine ve atmosferdeki uçucu organik bileşiklerin miktarının artmasına sebep olmaktadır. Yanma ürünleri kadar önemli olan diğer bir unsur da ısı kirliliğidir. Her tür yanma sonucu açığa çıkan ısı küresel ısınmayı tetiklemektedir. Fosil yakıtların yakın gelecekte tükenecek olması, artan enerji talebi, küresel ısınma ve çevre kirliliği gibi faktörler enerji depolama ve yenilenebilir enerjinin dönüşümü ile ilgili araştırmaları artırmıştır. Güneş, rüzgâr, deniz dalgası ve su gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının zaman, yer ve mevsime göre değişkenlik göstermesi bunlardan üretilen enerjinin depolanmasını zorunlu kılmaktadır. En verimli enerji depolama sistemlerinden biri elektrokimyasal enerji depolama sistemleridir. Elektrokimyasal enerji depolama sistemleri, spesifik enerji ve spesifik güç değerlerine göre şarj edilebilir piller (enerji cihazları) ve süperkapasitörler (güç cihazları) olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Bataryalar yüksek spesifik enerji (100-150 Wh/kg) ve düşük spesifik güce (100-1000 W/kg) sahip olan enerji depolama araçlarıdır. Şarj edilebilir pillerden çalışma voltajı, enerji yoğunluğu ve ömrü en fazla olan lityum iyon pillerdir. Lityum iyon piller; dijital kameralar, laptoplar, bilgisayarlar, hesap makineleri ve cep telefonları gibi taşınabilir elektronik cihazlarda yaygın olarak kullanılmakta ve şarj edilebilir pil pazarının büyük bir kısmını oluşturmaktadır.

Lityum iyon pillerde kullanılan anot ve katot aktif maddeler genelde metal oksit türü lityum içermesi bileşikleridir. Ticari lityum iyon pillerde katot aktif madde olarak $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiFePO_4$, $LiMn_2O_4$, $xLi_2MnO_3 \cdot (1-x)LiMO_2$ ($M=Ni, Co$ ve Mn) ve anot aktif madde olarak da grafit, metal alaşımları ve içermesi bileşikler kullanılmaktadır. Ticari olarak en çok kullanılan anot aktif maddelerden biri karbondur. Ancak karbonun elektrot potansiyelinin lityumun elektrot potansiyeline yakın olması nedeniyle karbon anot kullanan pillerde, dallı lityum büyümesi ile oluşan kısa devre, pilin ısınması ile birlikte gaz oluşumuna ve patlamalara neden olmaktadır. Ayrıca karbonun yüzeyinde oluşan katı-elektrolit yüzey filmi (SEI) elektrolitin harcanmasına neden olmaktadır. $Li_4Ti_5O_{12}$ bileşiği, yüksek elektrot voltajı (Li/Li^+ elektroda karşı 1.55V) ve hacim değişiminin şarj-deşarj sırasında çok küçük olması gibi çeşitli avantajları nedeniyle karbonun yerine geçebilecek durumdadır. Fakat $Li_4Ti_5O_{12}$ bileşiğinin

çok düşük iletkenliğe sahip olması, akım yoğunluğu kapasitesinin düşük olmasına neden olmaktadır. Bu durum bileşiğin ticari olarak kullanımını engellemektedir. İletkenliği artırmak için metal katkılama, karbon kaplama ve tanecik boyutunun küçültülmesi gibi çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Uygulanan bütün bu yöntemler, şu ana kadar arzu edilen sonucu vermemiştir.

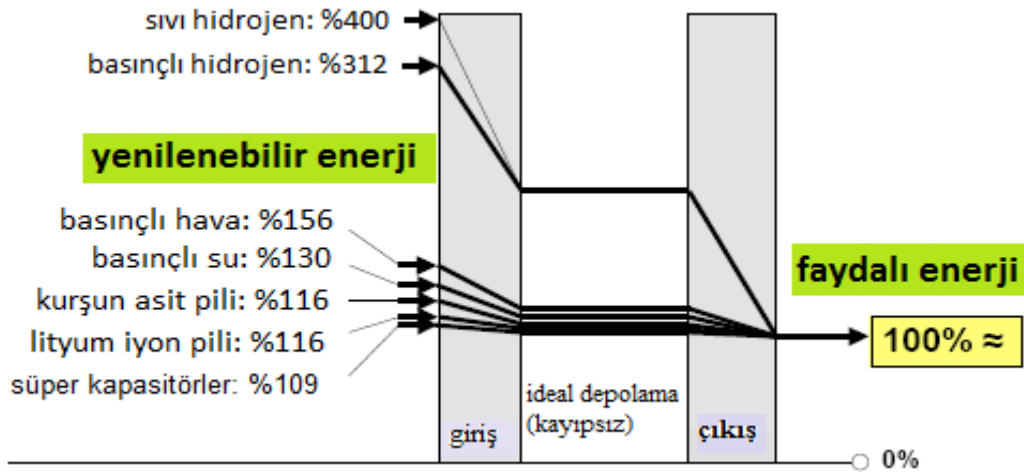
Bu çalışmada;

- i)Yeni hidro(solvo)termal, katı hal ve çözelti metotları kullanarak karbon kaplama, metal katkılama ve tanecik boyutunu küçültme ile $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bileşiğinin iletkenliğinin ve şarj-deşarj kapasitesinin artırılması
- ii)İletkenliği artırılmış olan $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinel bileşiğinin ticari olarak batarya üreticileri tarafından şarj edilebilir lityum bataryalarda anot aktif madde olarak kullanılması,
- iii)Ülkemizde şarj edilebilir bataryalar konusunda lisansüstü öğrencilerin akademik kariyer yapması temin edilmesi ve bu konuda yetersiz olan bilim insanı alt yapısının hazırlanması,
- iv)Ülkemizde üretimi yapılmayan şarj edilebilir lityum bataryaların üretimi konusunda gönüllü şirketler bilgi paylaşımı yolu ile teşvik edilmesi ve
- v)Çalışma sonuçları uluslararası bir dergide yayınlanarak ülkemizin bilimsel saygınlığına katkı sağlanması amaçlanmıştır.

2.GENEL BİLGİLER

2.1 Enerji Depolama Sistemleri

Fosil yakıtların yakın gelecekte tükenecek olması ve artan çevre problemleri, yüksek güç ve enerji yoğunluğuna sahip enerji depolama ve dönüşüm sistemlerinin geliştirilmesi ile ilgili çabaları artırmıştır. Şekil 2.1. de görüldüğü gibi en verimli enerji depolama ve dönüşüm sistemleri, elektrokimyasal sistemlerdir [1]. Elektrokimyasal enerji depolama ve dönüşüm sistemleri, Carnot çevrimi sınırlamasından kaynaklanan enerji kaybı olmaksızın elektrokimyasal bir tepkimenin serbest enerjisini doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren sistemlerdir.



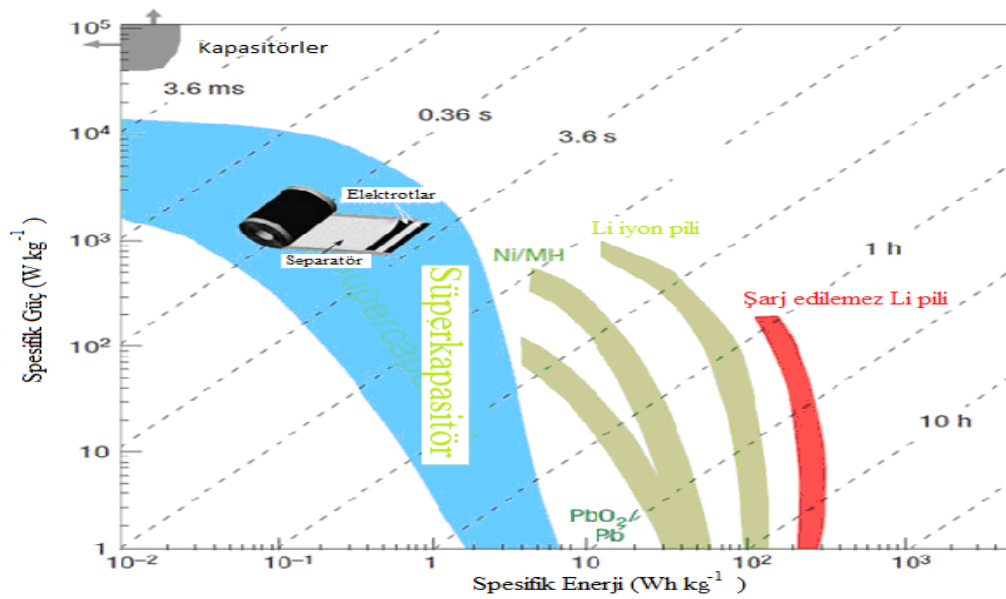
Şekil 2.1. Enerji depolama sistemlerinin verimlerinin karşılaştırılması

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

Yakıt hücreleri, pillere benzer bir mekanizmaya göre çalışır ancak, tepkenler pillerde olduğu gibi depolanmayıp dışarıdan hücreye beslenirler. Yakıt hücresinin çalışması sırasında yakıtlar anoda (negatif elektrot) ve yükseltgenler katoda (pozitif elektrot) beslenir ve elektrotlarda indirgenme-yükseltgenme tepkimesi sonucu elektrik enerjisi oluşur.

Süperkapasitörler, pillerde olduğu gibi elektro aktif maddeler içeren iki elektrot (biri negatif, diğeri pozitif) ile bunlar arasında yer alan bir elektrolitten oluşur. Süperkapasitörler, yük biriktirme araçlarıdır ve hızlı bir şekilde şarj/deşarj olurlar.

Enerji depolama sistemlerinin spesifik enerji ve spesifik güç değerleri bakımından karşılaştırılmasında Şekil 2.2.'deki Ragone diyagramı kullanılmaktadır [2]. Diyagramda görüldüğü gibi piller yüksek spesifik enerjiye (100-150Wh/kg) sahip olmasına rağmen spesifik gücü küçük (100-1000 W/kg) olan enerji depolama araçlarıdır. Süperkapasitörler; uzun raf ve döngü ömrü, düşük bakım masrafı, yüksek spesifik güç (~10kW/kg) ve düşük spesifik enerjiye (~5Wh/kg) sahip ve spesifik enerjisi klasik dielektrik kapasitörler ile bataryalar arasında yer alan sistemlerdir. Bu yüzden elektrikli araç, hibrid elektrikli araç ve güç santralleri gibi yüksek spesifik enerji ve güç gerektiren uygulamalarda yüksek güce sahip süperkapasitörler ile yüksek spesifik enerjiye sahip piller birlikte kullanılmaktadır.



Şekil 2.2. Ragone diyagramı: enerji depolama sistemlerinin karşılaştırılması

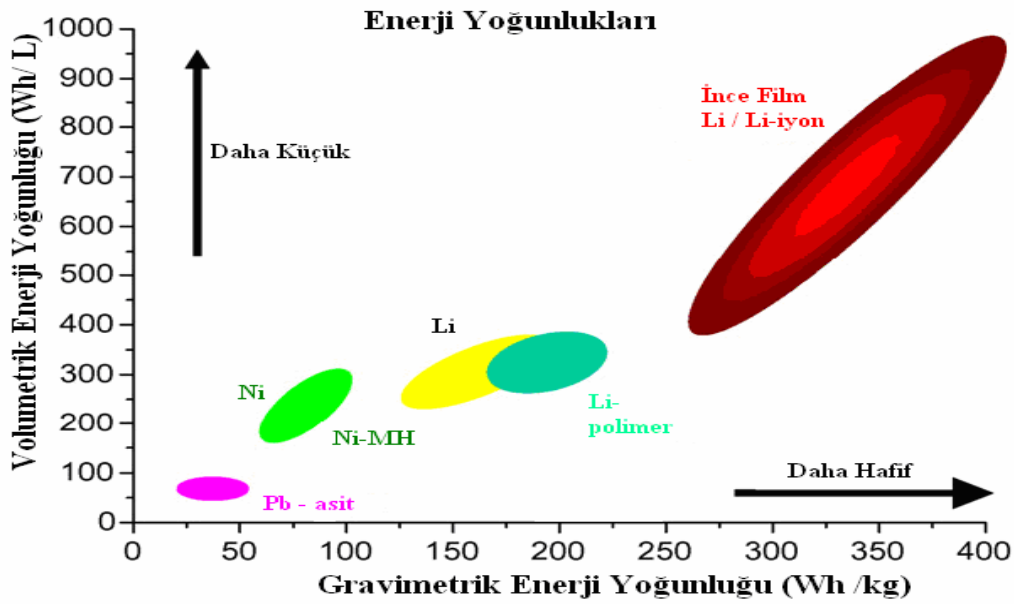
2.2 Piller

Piller, kimyasal enerjiyi depolayan ve ihtiyaç duyulduğunda elektrik enerjisine dönüştüren araçlardır. Bir pil anot, katot ve elektrolitten oluşur. Anot elektrokimyasal tepkime sırasında yükseltgenerek dış devreye elektron veren negatif bir elektrot, katot indirgenerek elektron alan pozitif elektrot ve elektrolit ise anot ve katot arasında iyon transferini sağlayan bir ortamdır. Katı veya sıvı şeklinde olabilen elektrolitin, iyonik bakımdan iletken ve elektronik bakımdan yalıtkan olması istenir.

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

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

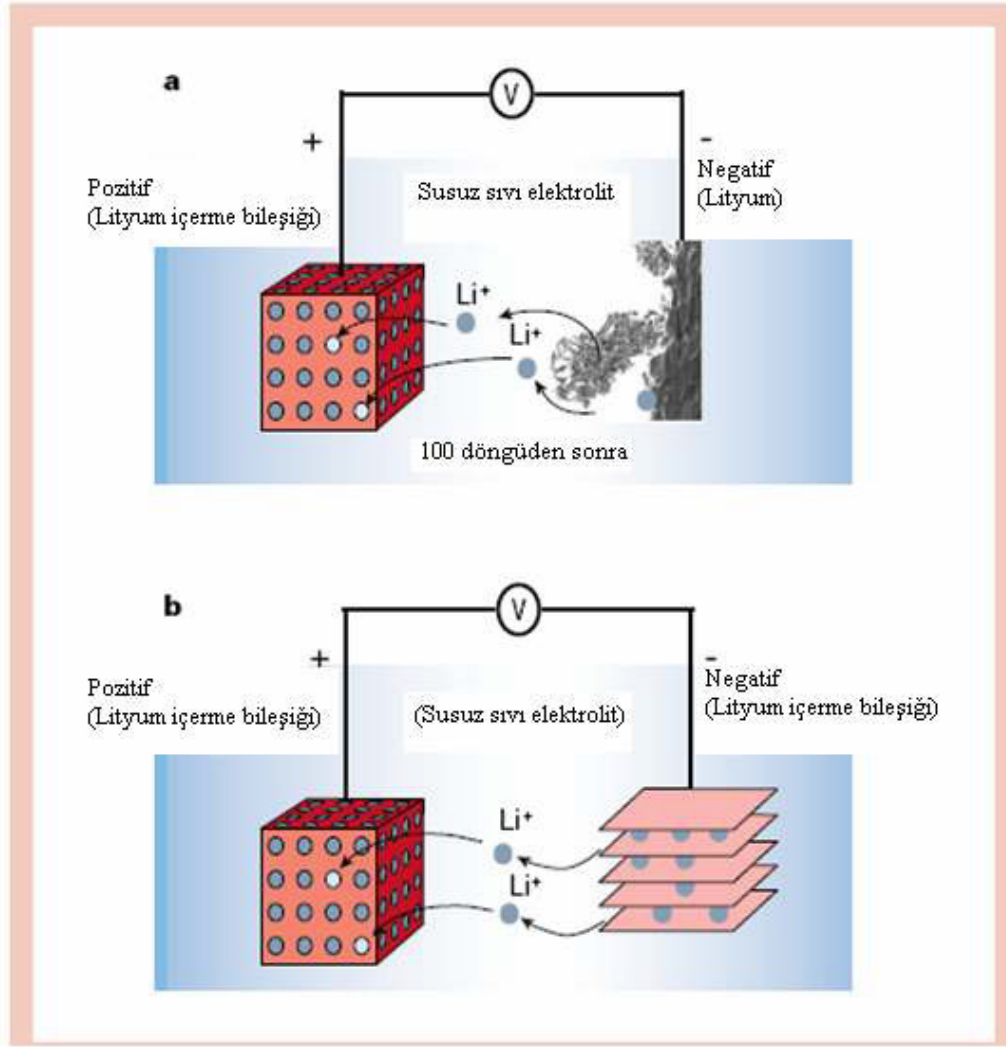
Piller elektrokimyasal tepkimenin tersinir olup olmamasına göre doldurulamaz (birincil) ve doldurulabilir (ikincil) piller olmak üzere iki gruba ayrılır. Elektrokimyasal tepkimenin tersinmez olduğu pillere doldurulamaz pil, tersinir olduğu pillere de doldurulabilir pil denir. Doldurulamaz piller düşük maliyete, uzun raf ömrüne, yüksek enerji yoğunluğuna ve kullanım kolaylığına sahiptir ve bu yüzden çeşitli elektronik ve elektrikli cihazlarda kullanılmaktadır. Doldurulabilir piller ise en az ortalama 1000 defa şarj edilerek yeniden kullanılabilir olması nedeniyle çevre açısından avantajlıdır. Yüksek enerji yoğunluğu nedeniyle lityum iyon ve lityum iyon polimer pillere olan talep giderek hızla artmaktadır. Şekil 2.3’de görüldüğü gibi kurşun-asit ve nikel-metal hidrür şarj edilebilir piller ile karşılaştırıldığında doldurulabilir piller arasında kütleli (150 Wh.kg⁻¹) ve hacimsel enerji yoğunluğu (400 Wh.L⁻¹) en yüksek olan lityum iyon pillerdir [3]. Lityum iyon pillerin elektromotor kuvveti 3,7 V olup diğer pillerin (Ni-MH ve Ni-Cd) yaklaşık 3 katıdır.



Şekil 2.3. Doldurulabilir pillerin kütle ve hacimsel enerji yoğunlukları

2.3. Lityum İyon Pilleri

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

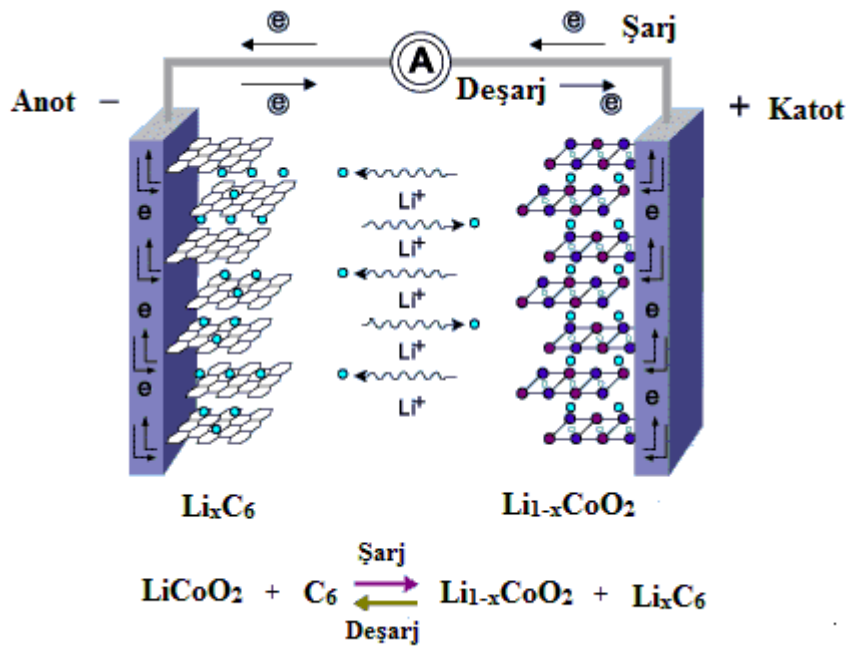


Şekil 2.4 (a) Metalik lityum ve (b) Grafit veya bir içermeye bileşiğinin anot olarak kullanıldığı doldurulabilir pillerin 100 döngüden sonra anot yapısındaki değişme

Lityum pillerindeki bu problemi aşmaya yönelik çalışmalarda metalik lityum yerine yeni anot aktif maddeler (grafit, metalik alaşımlar ve içermeye bileşikleri) geliştirilmiştir. Yeni geliştirilen anot aktif maddelerin enerji yoğunluğu metalik lityumdan düşük olmasına karşın pillerde güvenlik problemi azalmıştır. Metalik lityumun anot olarak kullanıldığı doldurulabilir lityum pillerde 100 döngüden sonra dalı büyümenin olduğu buna karşın grafit veya içermeye bileşiklerinin kullanıldığı pillerde ise böyle bir büyümenin olmadığı Şekil 2.4’de şematik olarak gösterilmiştir.

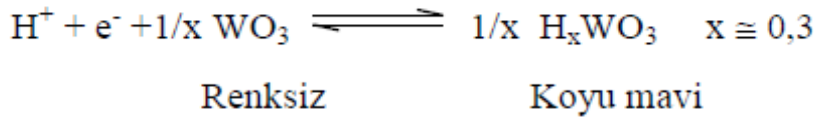
İlk ticari lityum iyon pili 1991 yılında Japon Sony firması tarafından geliştirilerek piyasaya sürülmüştür[4,5]. Sony tarafından geliştirilen lityum iyon pili yüksek enerji yoğunluğu ve

yüksek deşarj voltaj değerine (3.7V) sahip olup anot aktif madde olarak grafit ve katot aktif madde olarak da tabakalı yapıya sahip LiCoO_2 içermesi bileşiğinin kullanıldığı bir pildir. Şekil 2.5’de görüldüğü gibi bir lityum iyon pilinde lityum iyonları ve elektronlar şarj sırasında katottan anoda doğru ve deşarj sırasında ise anottan katoda doğru göç eder. Bu göç sırasında elektronlar dış devrede lityum iyonları ise elektrolit içinde hareket eder. Dolma ve boşalma sırasında lityum iyonlarının elektrolit içinde anot ve katot arasında iki yönlü hareketinden dolayı lityum iyon pillerine salıncak sandalye pili (rocking chair battery) veya salıncak pil (swing battery) de denir [6].



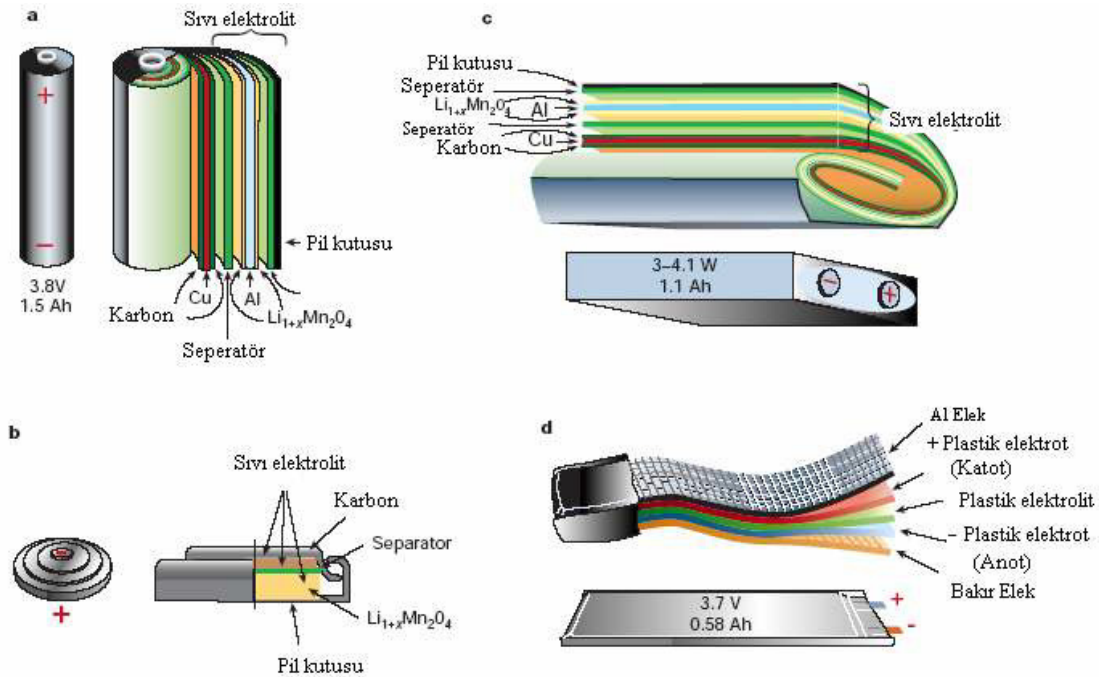
Şekil 2.5. Şarj edilebilir lityum iyon bataryalarda şarj/deşarj olayının şematik gösterimi

Bir lityum iyon pilde dolma ve boşalma sırasında gerçekleşen elektrokimyasal değişim Şekil 2.5’de görüldüğü gibi içermesi (konak-konuk) tepkimesi şeklinde yürümektedir. İçermesi bileşikler (konak-konuk), konak adı verilen bir kristalin örgü boşluğuna konuk adı verilen uygun büyüklükteki bir atom ya da atom grubunun yerleşmesiyle oluşan bileşiklerdir. Konuk atom veya atom grubunun konak türün kristal örgü boşluğuna yerleşmesi sonucunda konak türün elektronik özelliklerinde önemli değişiklik olurken kristal yapısında çok az değişiklik meydana gelir. Kristal yapının çok az değişmesi tepkimenin tersinir olmasına neden olmaktadır. Örneğin;



tepkimesi tersinir bir tepkime olup renksiz olan WO_3 'den aynı kristal yapıya sahip koyu mavi renkli H_xWO_3 içermeye bileşiği oluşmaktadır [7]. İçerme bileşikler, tersinir indirgenme/yükseltgenme tepkimesi vermeleri nedeniyle doldurulabilir pillerde anot veya katot aktif madde olarak kullanılmaktadır.

Ticari lityum iyon pilleri genel olarak anot, katot, elektrolit, ayırıcı ve emniyet cihazından oluşmaktadır ve Şekil 2.6'da görüldüğü gibi silindirik, düğme, prizmatik ve ince film olmak üzere dört farklı tipte üretilmektedir.



Şekil 2.6. a) Silindirik, b) Düğme, c) Prizmatik ve d) İnce film lityum iyon pilleri [3].

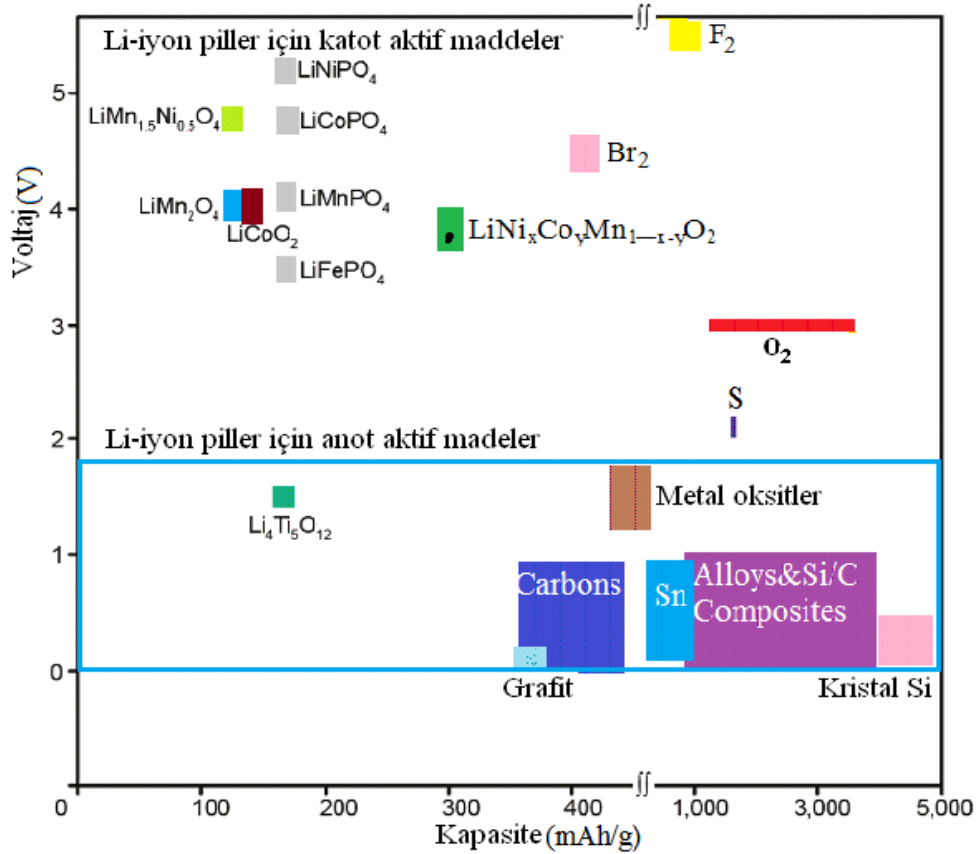
2.3.1. Katot Aktif Maddeler

Lityum iyon pillerin performansı büyük oranda kullanılan katot aktif maddenin özelliğine bağlıdır. Kimyasal potansiyel ve lityum iyon miktarı, bir pilin sırasıyla voltajını ve şarj

kapasitesini belirler. Kullanılan katot aktif maddelerin artan kimyasal ve mekanik kararlılığı, pillerin döngü sayısını artırır. İçerme bileşiklerinin katot aktif madde olarak kullanılabilmesi için bazı kriterleri karşılaması gerekmektedir [8];

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

LiCoO_2 , sentezi kolay, döngü ömrü uzun ve 274 mAh g^{-1} gibi yeterince büyük teorik kapasiteye sahip olması nedeniyle lityum iyon pillerde en çok kullanılan maddedir. Ancak LiCoO_2 toksik, maliyeti yüksek ve teorik kapasitesinin yaklaşık %50 kadarının (140 mAh g^{-1}) kullanılabilmesi gibi dezavantajlara sahiptir. Bu yüzden yeni katot aktif maddelerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar yapılmaktadır. Bunlardan tabakalı yapıda LiNiO_2 [9] ve $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ [10,11], ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}$ ve Ni gibi geçiş metali), üç boyutlu yapıda LiMn_2O_4 [12,13] ve olivin yapıda olan LiFePO_4 [14,15] gibi katot aktif maddeler Şekil 2.7 de verilmiştir.

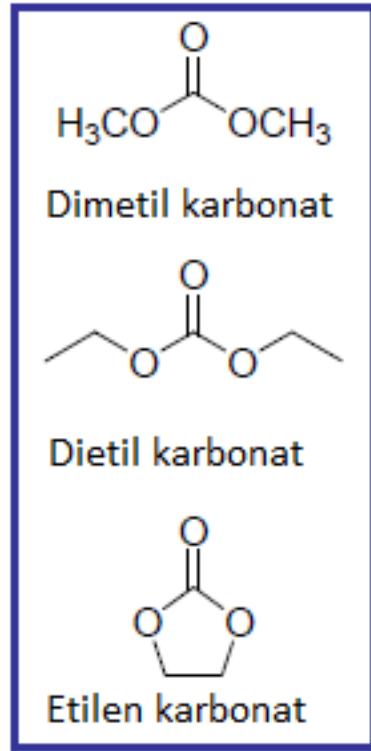


Şekil 2.7 Lityum iyon pillerde kullanılan anot ve katot aktif maddeler

2.3.2. Elektrolitler

Lityum iyon pillerin çalışma aralığı (~3.6V) suyun elektrokimyasal kararlılık penceresinden daha geniş olduğu için sulu elektrolitler kullanılamaz. Elektrolit olarak elektrokimyasal kararlılık penceresi daha geniş olan lityum tuzlarının organik çözücülerdeki çözeltileri kullanılır. İyi bir elektrolit; ucuz, güvenli, kimyasal olarak kararlı ve geniş bir sıcaklık aralığında iletken (iyonik) olmalı, 4.5 V'dan daha büyük elektrokimyasal kararlılık penceresi, düşük buhar basıncı, düşük toksik özellik ve düşük viskozite sıcaklık katsayısına sahip olmalıdır. Şekil 2.8'de bazı organik çözücülerin kimyasal formülleri verilmektedir [16].

Lityum iyon pillerinin çalışma sıcaklık aralığı genelde -20 ile +60°C arasında olduğu için düşük erime noktası, yüksek kaynama noktası ve düşük buhar basıncına sahip olan çözücüler tercih edilmektedir. İyonik iletkenlik, hareketliliğe (mobilité) ve iyonik yük taşıyıcılarının sayısına bağlıdır. İyonik yük taşıyıcıların sayısı ve hareketlilik, çözücünün viskozitesi ve dielektrik sabiti ile ilişkilidir ve çözücü seçimi, pilin elektrokimyasal performansında önemli rol oynaktadır [16].



Şekil 2.8. Bazı önemli organik
çözücülerin kimyasal formülleri

Bazı çözücülerin fiziksel özelliği Tablo 2.1’de verilmiştir. İstenen özellikte elektrolit elde edilmesi için pratikte iki veya daha fazla çözücü karıştırılarak kullanılır. Etilen karbonat (EC) oda sıcaklığında katı ve viskoz olduğu için viskozitesi daha düşük olan dimetil karbonat (DMC) veya dietil karbonat (DEC) gibi çözücülerle karıştırılarak kullanılmaktadır. Organik çözücülerin su içeriği metalik lityumla istenmeyen kimyasal tepkimeleri önlemek için 20 ppm’den düşük olmalıdır. Genellikle elektrolitler uygun özellikteki lityum tuzlarının uygun çözücülerde çözünmesi ile hazırlanırlar. Tablo 2.2’de lityum pillerde yaygın olarak kullanılan bazı lityum tuzları verilmiştir. İçinde LiPF₆ tuzu çözünmüş olan etilen karbonat (EC) esaslı elektrolitler 5V üzerinde kararlıdır ve lityum iyon pillerde yaygın olarak kullanılmaktadır [17]. Lityum tuzlarının yüksek molekül ağırlıklı polimerlerdeki çözeltileri veya polimer yapı içine lityum çözeltilerinin absorbe edildiği polipropilen (PP) veya polietilen (PE) gibi polimerik membranlar kullanılabilir. Elektrolit olarak kullanılabilen bu membranlar pilin daha ince tasarlanmasına olanak sağlar.

Tablo 2.1.Elektrolitlerde kullanılan bazı çözücülerin fiziksel özellikleri

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

Tablo 2.2. Susuz elektrolitlerde kullanılan bazı lityum tuzları

Halojenürler	LiCl, LiBr, LiI
Florür bileşikler	LiBF ₄ , LiPF ₆ , LiAsF ₆ , LiSbF ₆
Klorür bileşikler	LiAlCl ₄ , LiGaCl ₄
Oksitli bileşikler	LiClO ₄ , LiCF ₃ SO ₃ , LiN(CF ₃ SO ₂) ₂ , LiC(CF ₃ SO ₂) ₃ , LiCF ₃ CO ₂

2.3.3. Ayıraç (Separator)

Pillerde anot ve katodun doğrudan temasını engellemek ve iyon taşınmasını sağlamak için ayıraç kullanılır. Organik elektrolitten kaynaklanan düşük iyonik iletkenlik nedeniyle ayıraç elektrolite karşı kimyasal ve elektrokimyasal olarak kararlı olmalı, mikrometre düzeyinde bir kalınlığa sahip olmalı ve mekanik olarak dayanıklı olmalıdır. Ayrıca ayıraç; pilin dışarıdan kısa devre olması, fazla şarj olması ve fazla deşarj olması durumlarında, eriyerek büyük akım geçişini engelleyen bir emniyet aracı olarak rol oynamalıdır. Bu amaçla ticari lityum iyon pillerinde polietilen (PE) ve polipropilen (PP) filmler ayıraç olarak kullanılmaktadır.

2.3.4. Emniyet Araçları

Lityum iyon pilleri lityum metalinin anot olarak kullanıldığı lityum pillerden daha kararlı olmasına rağmen yükseltgenmiş olan katotlar ve uçucu organik elektrolitler nedeniyle güvenlik hala önemini koruyan bir konudur [16,17]. Fazla şarj ve fazla deşarj nedeniyle oluşan termal ısınma ve kısa devreyi önlemek için emniyet valfi, pozitif termal katsayı (PTC) elemanı ve dış devre elemanı gibi maliyeti artıran bazı emniyet araçları kullanılmaktadır. Güvenlik valfi, aşırı şarj nedeniyle pil içinde oluşan gaz basıncında, kendiliğinden yırtılarak şarj akımını keser. PTC, pil sıcaklığı normal çalışma sıcaklığını aştığında direnci artarak akım geçişini durdurur.

2.3.5 Anot Aktif Maddeler

Metalik lityum yüksek spesifik kapasiteye (3860 mAh g⁻¹) ve düşük elektrot potansiyeline (standart hidrojen elektroda karşı -3.045 V) sahip olmasına rağmen anot aktif madde olarak kullanıldığı pillerde uzun süreli doldurma/boşalma işlemi, lityum metalinin dallanmalı büyümesine ve dallı büyümeyle oluşan kısa devre, pilin yanması ve patlamasına neden olmaktadır [3]. Yoğun çalışmalar sonucu ticari lityum iyon pillerde lityum metalinden daha

güvenli olan karbonlu maddeler anot aktif maddesi olarak kullanılmaya başlanmıştır. Karbonlu maddelerin anot olarak kullanılması lityumdan kaynaklanan güvenlik probleminin kısmen çözülmesine ve lityum iyon pil teknolojisinin büyük oranda ticarileşmesine neden oldu. Lityum iyonları, karbonlu maddelerle lityuma karşı 0.05 V olan düşük potansiyel değerlerinde içirme tepkimesi vermektedir. Grafit, oda sıcaklığında lityum ile konak-konuk tepkimesi vererek spesifik kapasitesi 372 mAh g^{-1} olan LiC_6 bileşiğini oluşturur.

Çoğu elektrolit bu potansiyel değerlerinde (0.05V) kararsız olup elektrot yüzeyinde bozunmaktadır. Karbonlu anodun yüzeyinde elektrolit bozunarak katı-elektrolit ara yüzey (SEI) tabakası olarak adlandırılan pasivasyon tabakası oluşmaktadır. Oluşan bu tabaka elektrolitin daha fazla bozunmasına ve lityum iyonunun başka türlerle birlikte karbonun örgü boşluğuna girmesine engel olmaktadır. Ancak pilin fazla şarj edilmesi sonucu karbon anotta biriken metalik lityum çözücü ile tepkime vererek yanıcı gaz karışımının oluşmasına neden olabilir. Bazı durumlarda aşırı lityum birikmiş olan karbonlu anot yanıcı patlamaya neden olabilir. Bu yüzden büyük kazaların önlenmesi için şarj işleminin kontrol edilmesi gerekmektedir. Güvenlik kaygılarını azaltmak için iki yol izlenmektedir. Bunlar, i) yüksek voltajlı anot aktif maddesi ve ii) sıvı elektrolitlerden daha yüksek kararlılığa sahip olan katı elektrolitlerin kullanılmasıdır. Düşük buhar basıncına sahip ve çözücü içermeyen katı elektrolitlerin kullanılması bataryaların uzay aracı gibi özel dizayn ve dikkat gerektiren araçlarda kullanımını mümkün kılmaktadır.

Anot aktif madde olarak ticari lityum iyon bataryalarda kullanılan karbonun yerine geçebilecek daha güvenli, yüksek spesifik kapasiteye ve güç yoğunluğuna sahip alternatif maddelerin sentezlenmesi ve geliştirilmesi ilgili çalışmalar yapılmaktadır [18]. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [19], kalay oksit [20] ve metal alaşımları [21] gibi bazı alternatif anot aktif maddeler Şekil 2.7’de verilmiştir. SnO_2 bileşiğinin önemli oranda tersinmez kapasiteye sahip olması ve metal alaşımlarının döngü sırasında büyük hacim değişimine uğraması gibi nedenler bu maddelerin karbonun yerini almalarında önemli engel oluşturmaktadır.

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, ticari anot aktif madde olarak kullanılan karbona karşı şarj-deşarj sırasında hacim değişiminin çok küçük olması, elektrot potansiyelinin elektrolitin indirgenme potansiyeli ve lityumun elektrot potansiyelinden yüksek olması (1.55 V) ve şarj-deşarj eğrisinin 1.55V civarında düz bir platoya sahip olması gibi birçok üstün özelliklere sahiptir [22]. Ancak titanyumun boş 3d orbitallerinin oluşturduğu ve yasak bant aralığı 2-3 eV olan bant yapısından kaynaklanan yalıtkan özelliği nedeniyle $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, düşük şarj-deşarj akım yoğunluğuna (güç yoğunluğu) sahiptir [23,24]. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anot aktif maddesinin elektronik ve

iyonik iletkenliğini artırmak için yeni sentez yönteminin geliştirilmesi, O, Ti ve Li yerine bazı ametal ve metal iyonlarının katkılanması, karbon ve iletken bir fazla kaplama ve tanecik boyutunu küçültme gibi yöntemler kullanılmaktadır [25,26,27,28,29,30,31].

Bu çalışmada, anot aktif $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ maddesinin iletkenliğini artırmak için çeşitli metal ve ametal katkılama, metal oksit ve karbon kaplama ve tanecik boyutunun küçültecek yeni sentez yöntemlerinin geliştirilmesine çalışılacaktır.

3.GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Giriş

Pillerde kullanılan elektro aktif maddelerin tek fazlı, tanecik boyutunun küçük, tanecik boyutu dağılımının homojen ve yüzey alanının büyük olması, kısa surede ve düşük sıcaklıkta sentezlenmesi istenir. Bu çalışmada $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bileşiği katı hal, sol-jel ve hidrotermal metotlar kullanılarak sentezlendi. İletkenliği artırmak için sentez sırasında grafen gibi iletken maddeler kullanıldı. Sentezlenen maddeler, değişik metotlar ile karakterize edildikten sonra şarj/deşarj kapasitesi, akım yoğunluğuna göre kapasite değişimi ve döngü sayısı ile şarj/deşarj kapasite kaybı gibi elektrokimyasal özellikler incelendi.

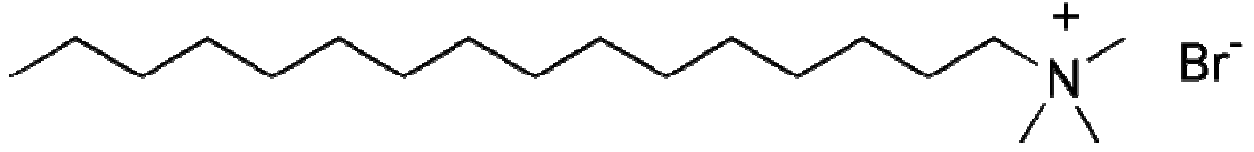
3.2. $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Bileşiğinin Sentezi

3.2.1 Katı Hal Yöntemi ile Sentez

$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{4.25-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{5-y}\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ (x ve $y=0.05$) ve $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ kompoziti katı hal yöntemi ile sentezlendi. $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ve $\text{Li}_{4.25-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{5-y}\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ maddelerini sentezlemek için stokiyometrik oranda alınan Li_2CO_3 (Merck), TiO_2 (Merck), Nb_2O_5 (Merck) ve CaCO_3 (Riedel de Han) karıştırılıp agat havanda veya bilyalı değirmende 400 rpm'de 2 saat öğütüldü. Elde edilen karışım kül fırında ve havada 800°C de 12 saat ısıtılıp öğütüldükten sonra tekrar 800°C 'de 12 saat ısıtıldı. $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ kompozitini sentezlemek için ise stokiyometrik oranda alınan Li_2CO_3 (Merck), TiO_2 (Merck) ve grafen (ürüne göre ağırlıkça %5 ve %10) karıştırılıp bilyalı değirmende 400 rpm'de 2 saat öğütüldü. Elde edilen karışım tüp fırında ve argon atmosferinde 800°C 'de 12 saat ısıtılıp öğütüldükten sonra tekrar 800°C 'de 12 saat ısıtıldı.

3.2.2. Sol- Gel Yöntemi İle Sentez

$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sol-jel yöntemiyle sentezlemek için 50 ml mutlak etanol (MERCK) içine stokiyometrik oranda $\text{Ti}[\text{O}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]$ (Sigma Aldrich) ve lityum asetat (Acros) ilave edilerek oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldıktan sonra ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda 80°C 'de çözücü (alkol) buharlaşana kadar ısıtıldı. Elde edilen jelimsi madde etüvde 12 saat 100°C 'de kurutuldu. Beyaz pudra şekeri kıvamındaki kuru madde tüp fırında ve argon atmosferinde 800°C 'de 10 saat ısıtıldı. Sentez işlemi, başlangıçta setil trimetil amonyum bromürün (CTAB, Şekil 3.1) 50 mL alkoldeki doygun çözeltisi kullanarak tekrarlandı.



Şekil 3.1. Setil trimetil amonyum bromür (CTAB)

3.2.3. Hidrotermal Yöntem ile Sentez

$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ maddesi hidrotermal metot ile sentezlendi. Sentez için 20 ml sıcak etilen glikol içine bir miktar $\text{Ti}[\text{O}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]$ ve 2 ml amonyak (pH ayarlamak için) ekledikten sonra üzerine karıştırarak stokiometrik oranda ve 5 ml suda çözünmüş $\text{LiOH.H}_2\text{O}$ eklendi. Oluşan berrak çözelti reaktöre aktarılarak 170°C 'de 36 saat ısıtıldı. Elde edilen beyaz renkli çökelek santrifüj ile ayrılıp vakumlu etüvde 100°C 'de 2 saat kurutulduktan sonra 500°C 'de 2 saat kül fırınında havada ısıtıldı.

3.3. Sentezlenen Bileşiklerin Karakterizasyonu

3.3.1. X-Işını Toz Kırınımı Çalışmaları (XRD)

Sentezlenen bileşiklerin saflığını kontrol etmek ve birim hücre parametrelerini belirlemek için X-ışınları toz kırınım (XRD) deseni ölçüldü. Ölçümlerde bakır X-ışınları tüpü, NaI tipi sintilasyon sayıcı dedektörü ve grafit monokromatör içeren Bruker marka AXS D8 model X-ışınları toz difraktometresi cihazı kullanıldı. XRD toz deseni ölçümleri $0,02^\circ$ adım açısı kullanılarak $2\theta = 10-70^\circ$ açı aralığında, 40 kV ve 40 mA değerlerinde yapıldı. DiffracPlus ve Win-Metric programları kullanılarak XRD toz deseni indislendi ve birim hücre parametreleri hesaplandı. Bileşiklerin kristal büyüklüğü, XRD toz deseni kullanılarak Scherrer formülüne göre hesaplandı.

$$d = \frac{0.94\lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (3.1)$$

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

3.3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu Ölçümleri

Bileşiklerin tanecik boyutu, tanecik boyutu dağılımı ve yüzey morfolojisini incelemek için 20 kV gerilim değerinde çalışan LEO marka 440 model taramalı elektron mikroskobu (SEM)

kullanıldı. Numuneler, ölçüm yapmadan önce karbon bant üzerine serilip yüksek vakum altında Au-Pd alaşımı ile kaplandı.

3.3.3. Elementel Analiz

Sentezlenen bileşiklerin kimyasal bileşimini bulmak için Perkin Elmer marka 3110 model atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) ve Jenway marka PFP7 model alev fotometresi (FP)) cihazları kullanıldı. Yaklaşık 40 mg sentezlenmiş katı madde kral suyunda çözüldükten sonra hacmi %2 lik HNO₃ çözeltisi ile 100 mL'e tamamlandı. Elde edilen bu çözelti her elementin olcum aralığına göre seyreltildikten sonra uygun standart çözeltiler kullanılarak demir miktarı AAS ve lityum miktarı da FP ile ölçüldü.

3.3.4. İletkenlik Ölçümü

Karbon kaplamanın iletkenliğe olan etkisini incelemek için doğrusal taramalı voltametri yöntemi ile bileşiklerin iletkenlikleri oda sıcaklığında ölçüldü. Ölçüm için toz halindeki maddeler yaklaşık 9 ton basınç altında 13 mm çapında disk haline getirildi. Hazırlanan diskler Şekil 3.5 de görülen iki elektrotlu hücreye yerleştirilerek AMETEK Princeton Applied Research marka VersaSTAT MC model çok kanallı galvanostat/potansiyostat cihazı ile 5 mV.s⁻¹ tarama hızında 0-100 mV potansiyel aralığında potansiyele karşı akım değerleri ölçüldü. Ölçülen akım değeri potansiyele karşı grafiğe geçirilerek elde edilen akım-potansiyel eğrisinin eğiminden diskin direnci, R, hesaplandı. Hesaplanan R değeri ve (3.2) eşitliği yardımı ile diskin iletkenliği, σ hesaplandı.

$$\sigma(\text{S.cm}^{-1})=l/(R.S) \quad (3.2)$$

Burada l diskin kalınlığı ve S diskin yüzey alanı

3.3.5 Karbon Miktarı Tayini

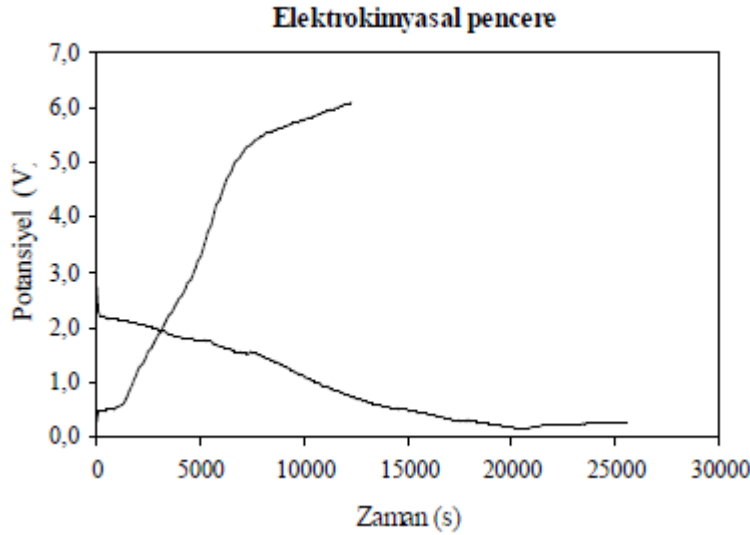
Li_{4.25}Ti₅O₁₂/C kompozitinin karbon miktarı, 0-750°C arasında havada termal gravimetrik analiz (TGA) ölçümü yapılarak tayin edildi.

3.4. Elektrokimyasal Çalışmalar

3.4.1 Elektrolitin Hazırlanması

Elektrokimyasal ölçümlerde elektrolit çözeltisi olarak LiPF₆'ın etilen karbonat (EC) ve dietil karbonatın (DEC) hacimce 1:1 karışımındaki 1 M çözeltisi kullanıldı. Hazırlanan elektrolitin

elektrokimyasal kararlılık penceresini bulmak için elektrolit kullanarak hazırlanmış olan bir pil $0,1 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluğunda doldurulup boşaltıldı.



Şekil 3.2. 1 M LiPF_6 elektrolitinin elektrokimyasal kararlılık penceresi

Pilde anot olarak metalik lityum, katot olarak elektro aktif madde dışında diğer bileşenleri içeren karışımdan (13 mm çapında çelik örgü + asetilen siyahı + polivinilidenflorür) hazırlanmış olan bir disk ve ayırıcı olarak da elektrolit emdirilmiş cam süzgeç kağıdı kullanıldı. Elde edilen elektrokimyasal pencere Şekil 3.2’de görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi elektrolitin elektrokimyasal pencere aralığı 1.5- 4.7 V olarak bulundu.

3.4.1.1. Etilen Karbonatın Saflaştırılması [33]

Etilen karbonat (EC) bir gece fosfor pentoksit (P_2O_5) üzerinde kurutulduktan sonra dinamik vakum altında fraksiyonlu destilasyona tabi tutulup hava ile temas ettirilmeden argon kabinine alındı. Destilat, eser düzeyde bulunan su miktarını minimuma indirmek için daha önceden kurutulan Linda 5A tipi moleküler elek üzerinde bir gece bekletildi.

3.4.1.2. Dietil Karbonatın Saflaştırılması [33]

Dietil karbonatın (DEC) 100 mL’si sırası ile 20 mL %10’luk Na_2CO_3 , 20 mL doymuş CaCl_2 ve son olarak 30 mL su ile yıkandı. Daha sonra 5 g susuz CaCl_2 ile 2 saat karıştırılıp süzildikten sonra tekrar aynı miktar susuz CaCl_2 ile 1 saat karıştırılıp süzüldü. Son olarak

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

3.4.2. Karşıt ve Çalışma Elektrodun Hazırlanması

3.4.2.1. Karşıt Elektrodun Hazırlanması

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

3.4.2.2. Çalışma Elektrodunun Hazırlanması

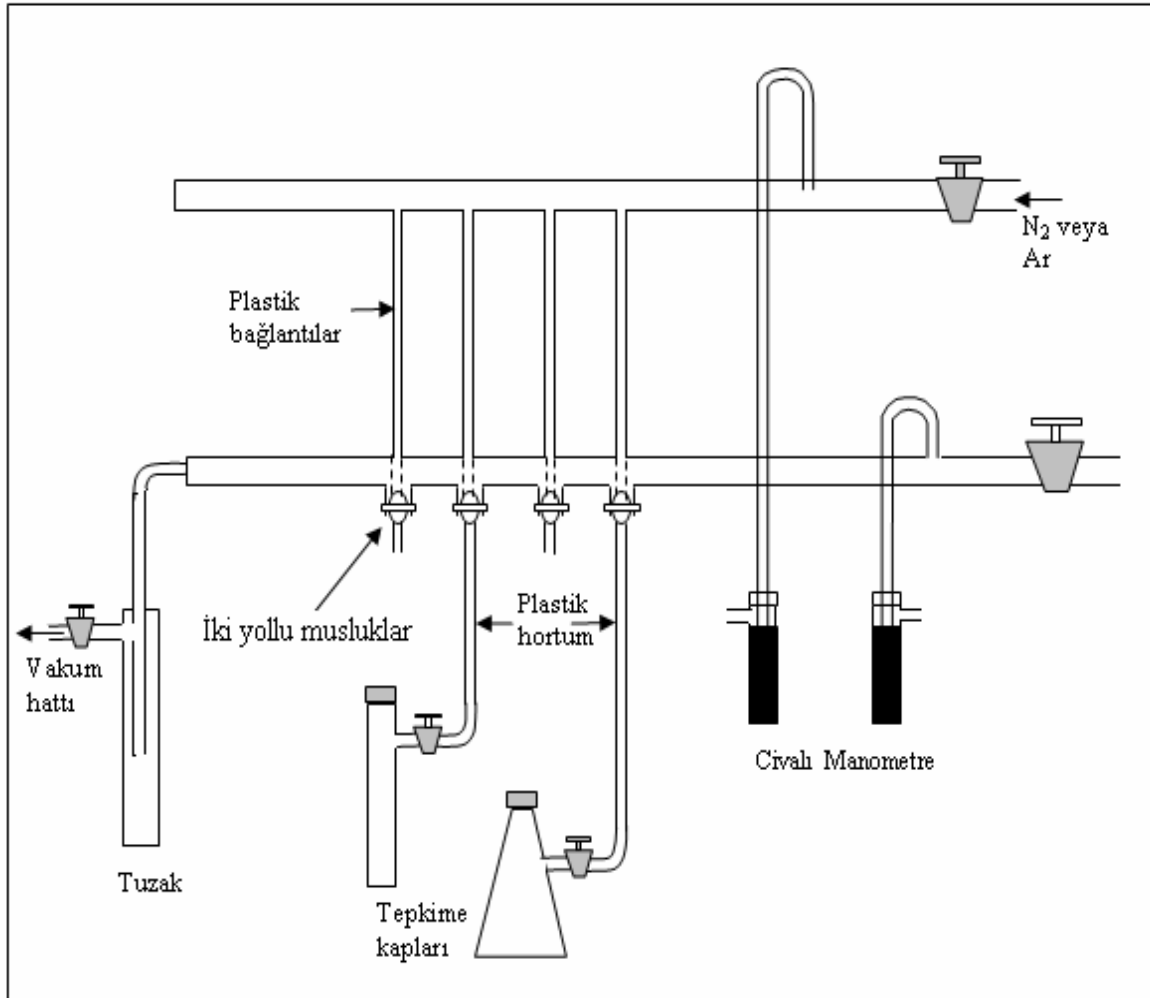
Ağırlıkça %85 elektroaktif madde ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ve $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$), %10 asetilen siyahı ve %5 polivinilidenflorür (PVDF) den oluşan 3-4 mg karışım agat havanda öğütüldükten sonra üzerine N-metil-2-pirrolidon (NMP) eklenerek süspansiyon haline getirildi. Burada asetilen siyahı elektronik iletken, PVDF bağlayıcı ve NMP ise çözücü olarak kullanıldı. Elde edilen süspansiyon 13 mm çapında alüminyum sarı paslanmaz çelik ızgara üzerine sıvanarak çözücüyü (NMP) uzaklaştırmak için vakumlu etüvde bir gece 120°C 'de bekletildi ve 2 ton basınç altında preslendi. Hazırlanan disk, içinde bulunabilecek nem ve havayı uzaklaştırmak amacıyla Şekil 3.3'de görülen Schlenk hattı kullanılarak gliserin banyosunda dinamik vakum altında 120°C 'de 4 saat bekletildikten sonra hava ile temas ettirmeden Şekil 3.4'de görülen argon kabinine (glove box) alındı. Pil yapımının bütün basamakları Şekil 3.5'de görülmektedir.

3.4.2.2.1 Asetilen Siyahının Saflaştırılması [33]

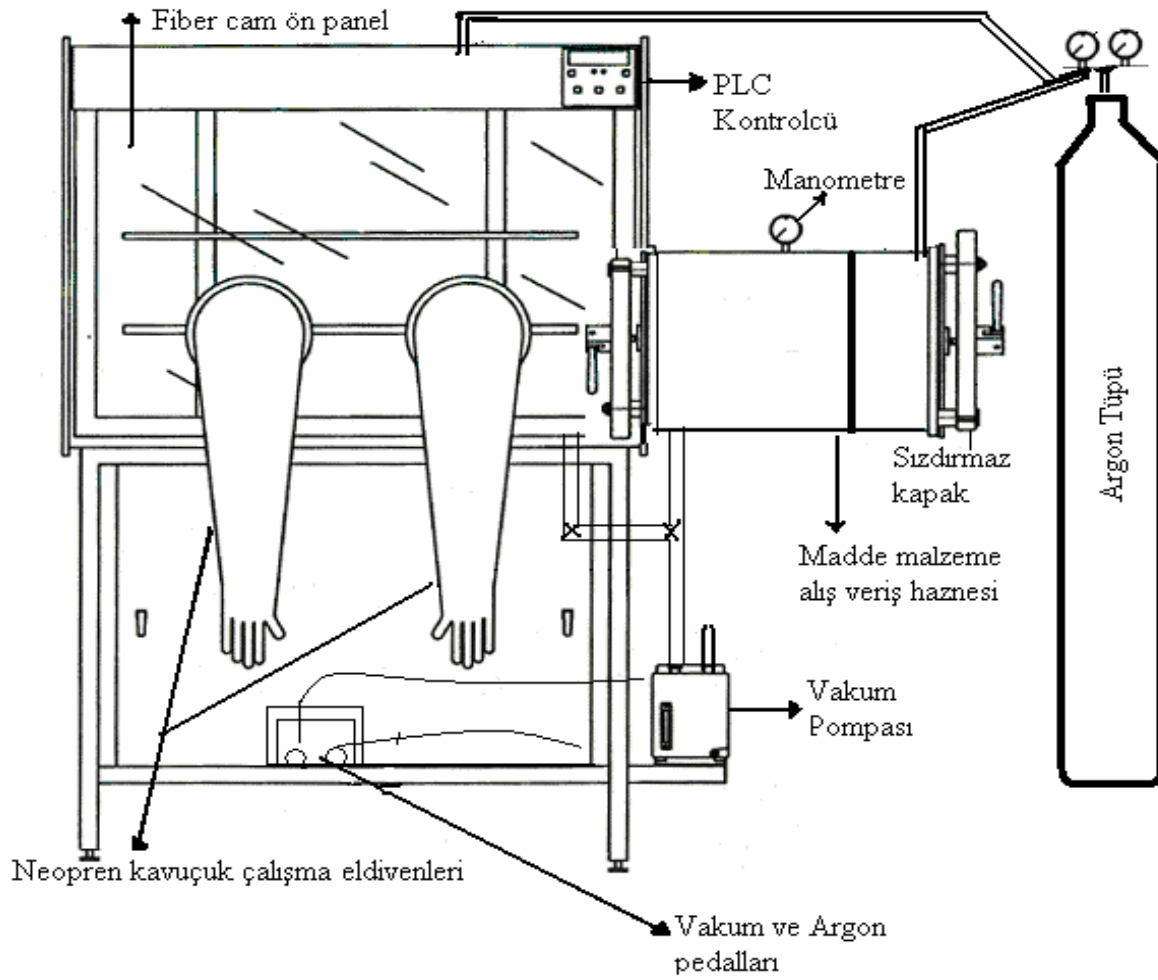
Asetilen siyahında (karbon siyahı) bulunan yağı uzaklaştırmak için üzerine ağırlıkça 1:1 oranında derişik HCl ilave edilerek 24 saat karıştırıldı. Karışım süzüldükten sonra kalan HCl'i uzaklaştırmak için bir kaç kez saf su ile yıkandı. Oda sıcaklığında havada kurutulduktan sonra bir gün sure ile benzen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

3.4.3. Kronopotansiyometrik Ölçümler

Pilin yapımı ve ölçüm işlemleri argon kabininde gerçekleştirildi. Kronopotansiyometrik ölçümler için Şekil 3.6'de görülen ve içinde akım taşıyıcı olarak 13 mm çapında paslanmaz çelikten yapılmış vidalı çubuk bulunan teflon gövdeli iki elektrotlu pil düzeneği kullanıldı

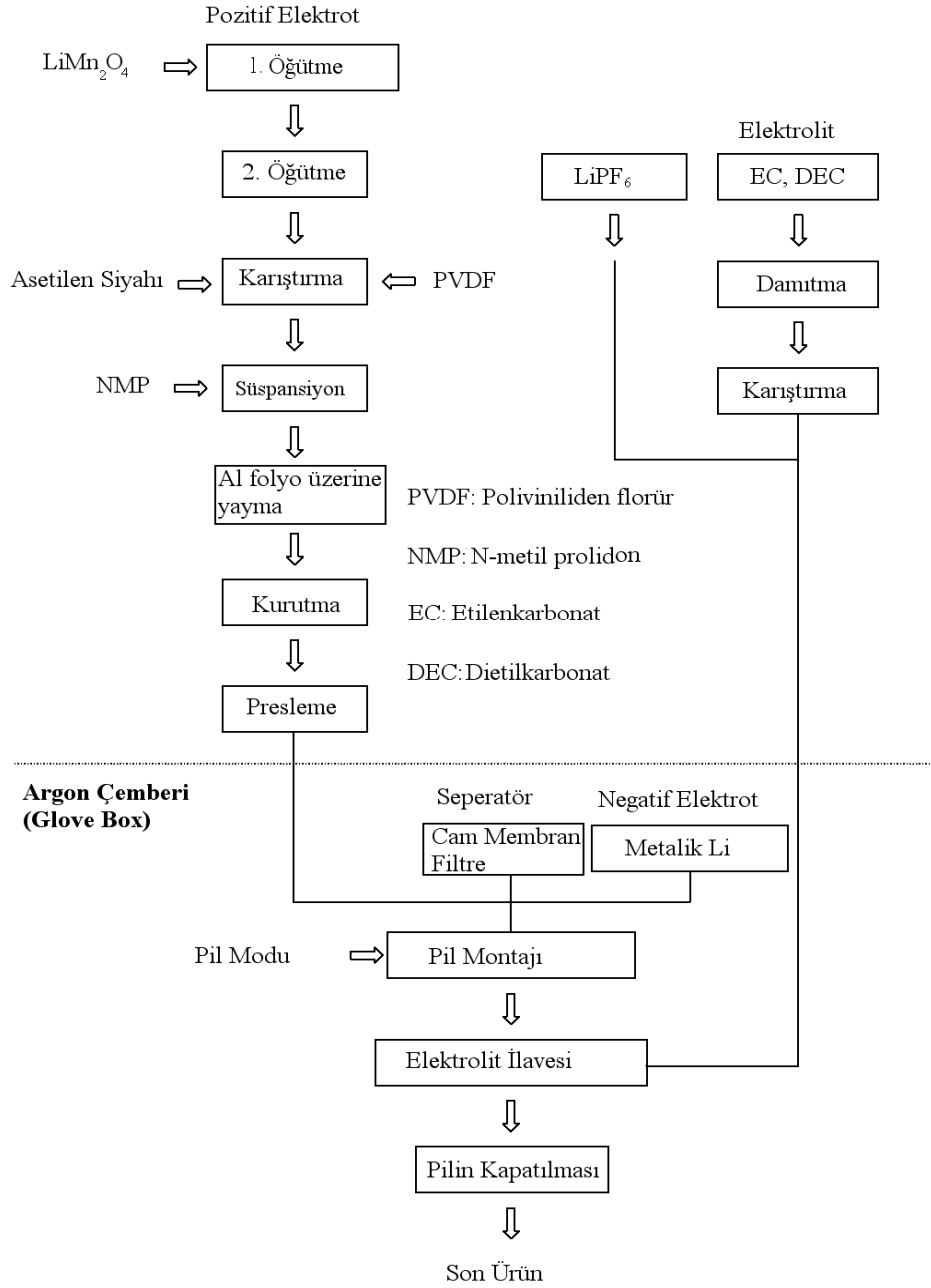


Şekil 3.3. Gaz manifold hattı (Schlenk hattı)

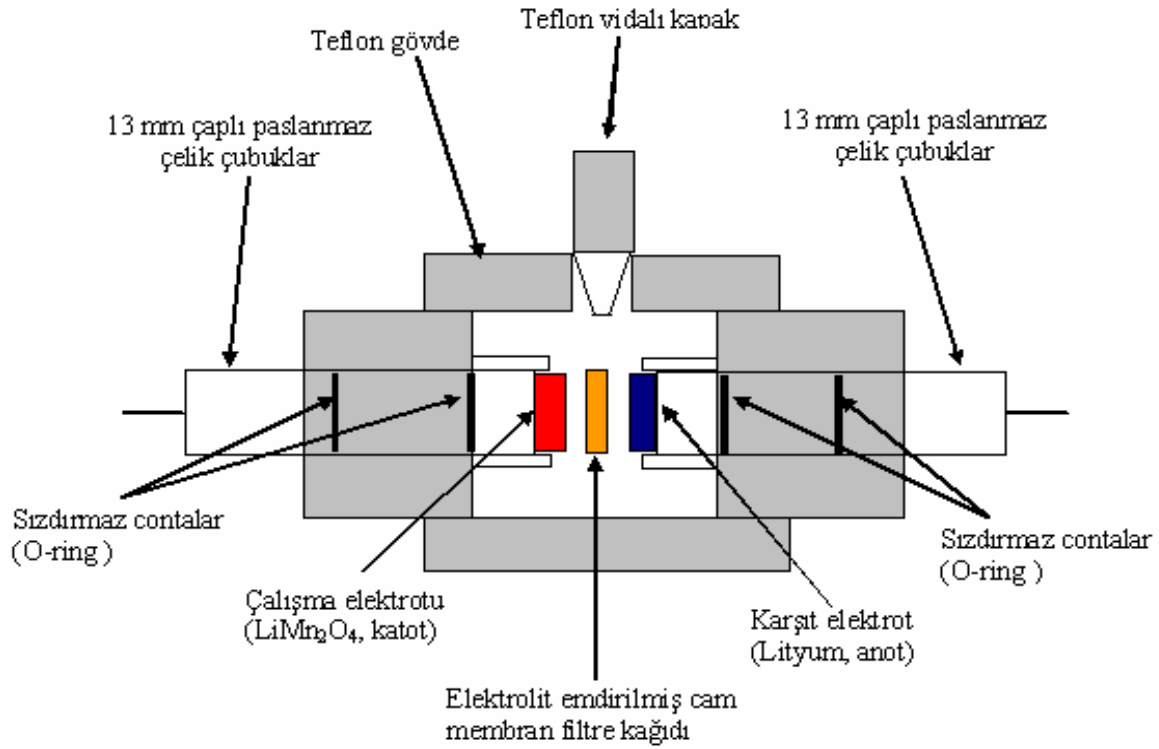


Şekil 3.4. Argon kabini (Glove box)

Oda Şartlarında



Şekil 3.5. Pil yapım basamakları



Şekil 3.6. Pil düzeneği

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

4.BULGULAR

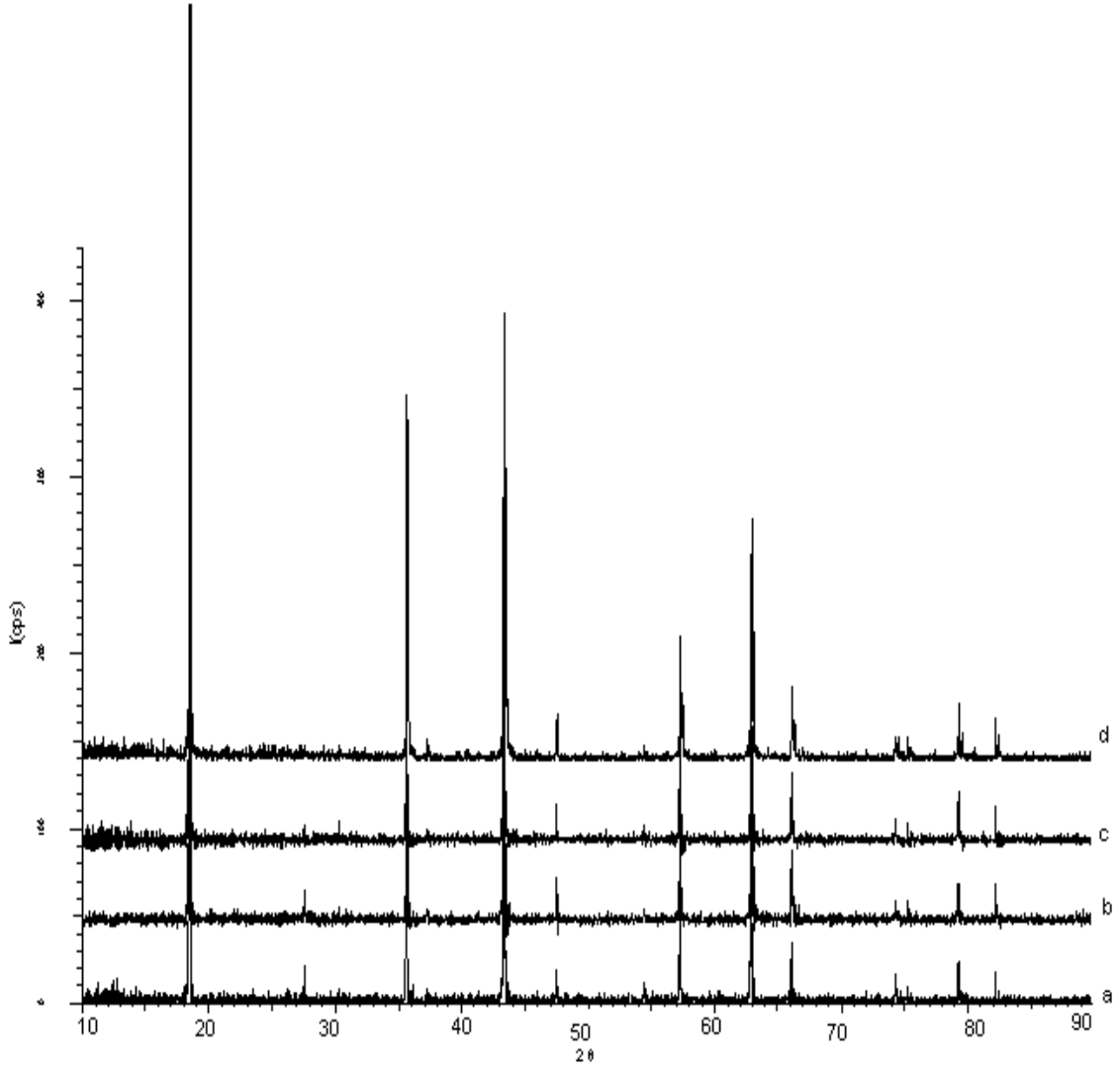
4.1 Yapısal Karakterizasyon

4.1.1 X-Işını Toz Kırınımı Çalışmaları (XRD)

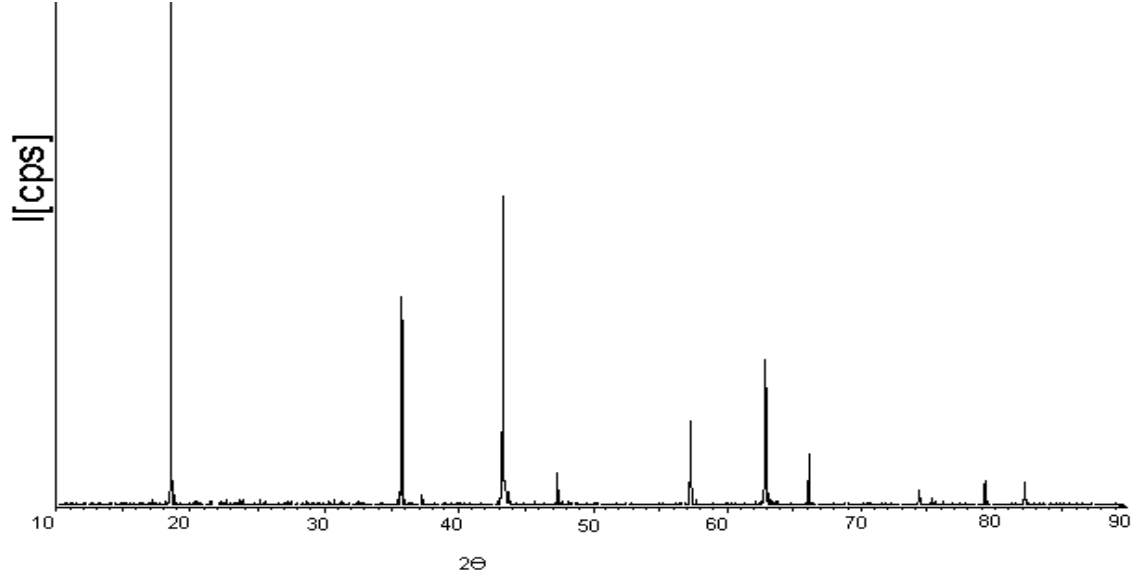
Katı hal yöntemi ile sentezlenen $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.15, 0.25$) bileşiklerin XRD toz desenleri Şekil 4.1’de verilmiştir. XRD toz desenlerine göre $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bileşiğinin $x=0.0, 0.05$ ve 0.15 değerlerinde safsızlık piki içerdiği $x=0.25$ değerinde ise safsızlık piki içermediği görülmektedir. Safsızlık piklerinin görülmesinin nedeni, sentez sırasında yüksek sıcaklıkta lityumun bir kısmının buharlaşarak stokiometrik oranının bozulmasıdır. Bundan sonraki $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sentezinde buharlaşma yolu ile azalan lityum miktarını karşılamak için x değeri 0.25 olarak seçildi.

Öğütme için bilyalı değirmen, başlangıç maddesi olarak rutil ve anataz ve karbon kaynağı olarak grafen ve şeker kullanılarak katı hal yöntemiyle sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}/\text{C}$ ve $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ kompozitinin XRD desenleri Şekiller 4.2-4.10’de görülmektedir. XRD toz desenlerine göre sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}/\text{C}$ ve $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ kompozitinin safsızlık piki içermediği görülmektedir.

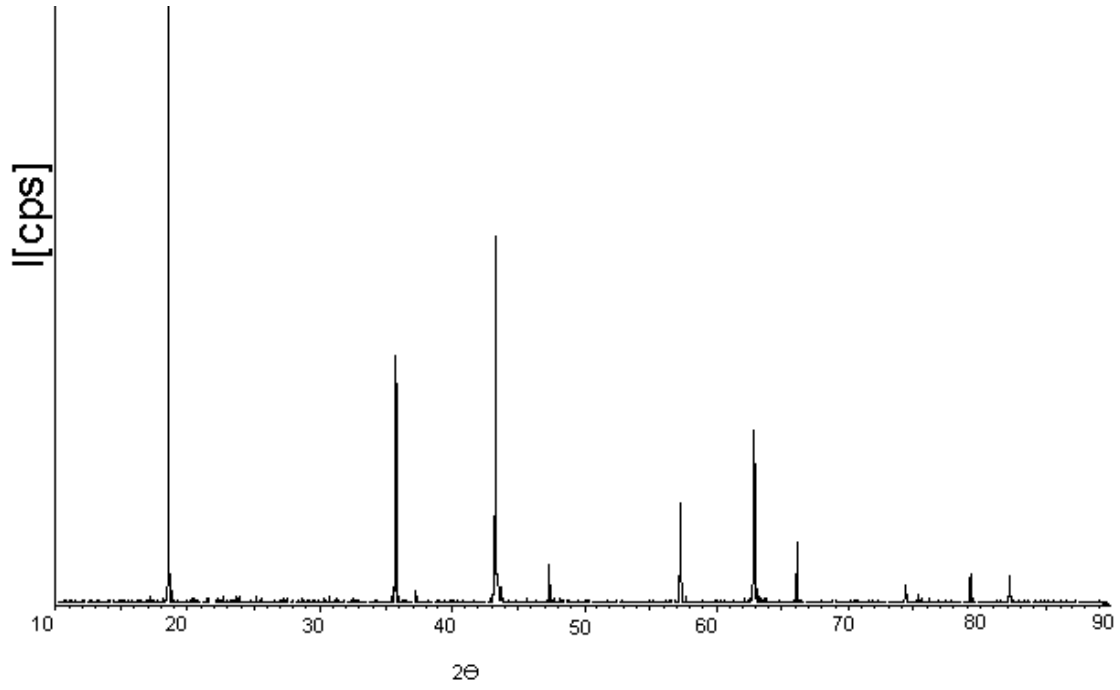
Hidrotermal, sol-jel ve CTAB destekli sol-jel yöntemiyle sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bileşiğinin XRD desenleri Şekil 4.11 ve 4.12’de görülmektedir. XRD toz desenlerine göre sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bileşiğinin safsızlık piki içermediği görülmektedir.



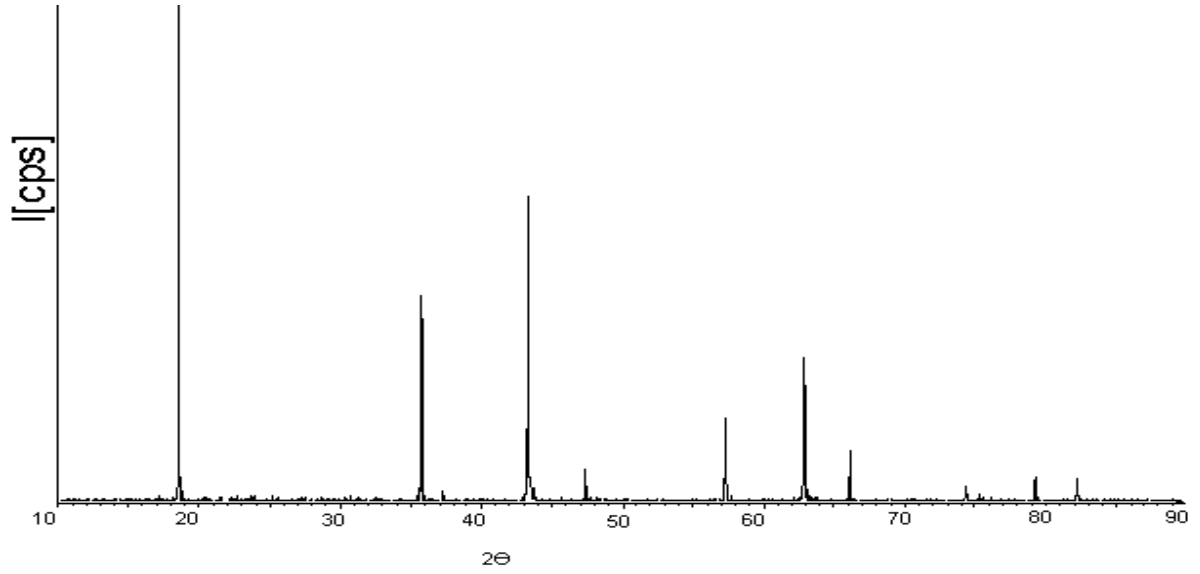
Şekil 4.1. Katı hal yöntemi ile sentezlenen $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bileşiklerinin XRD toz desenleri a) $x=0$, b) $x=0.05$, c) $x=0.15$ ve d) $x=0.25$



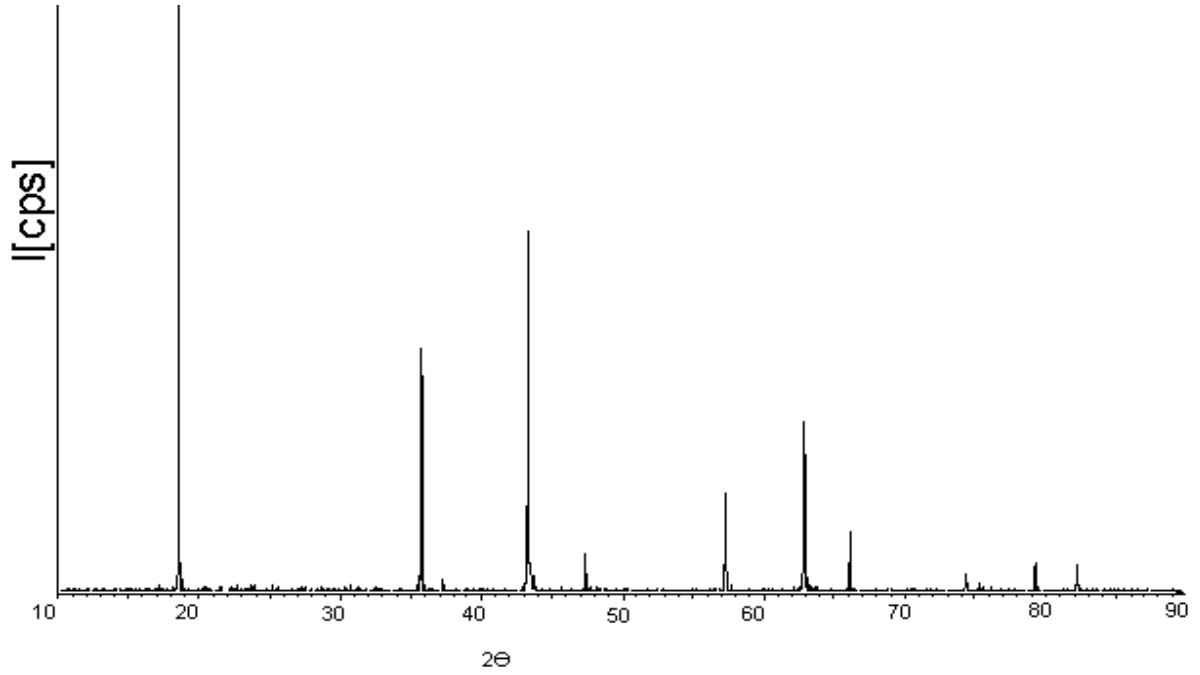
Şekil 4.2. Öğütme için bilyalı değirmen ve rutil başlangıç maddesi kullanılarak sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bileşiğinin XRD deseni



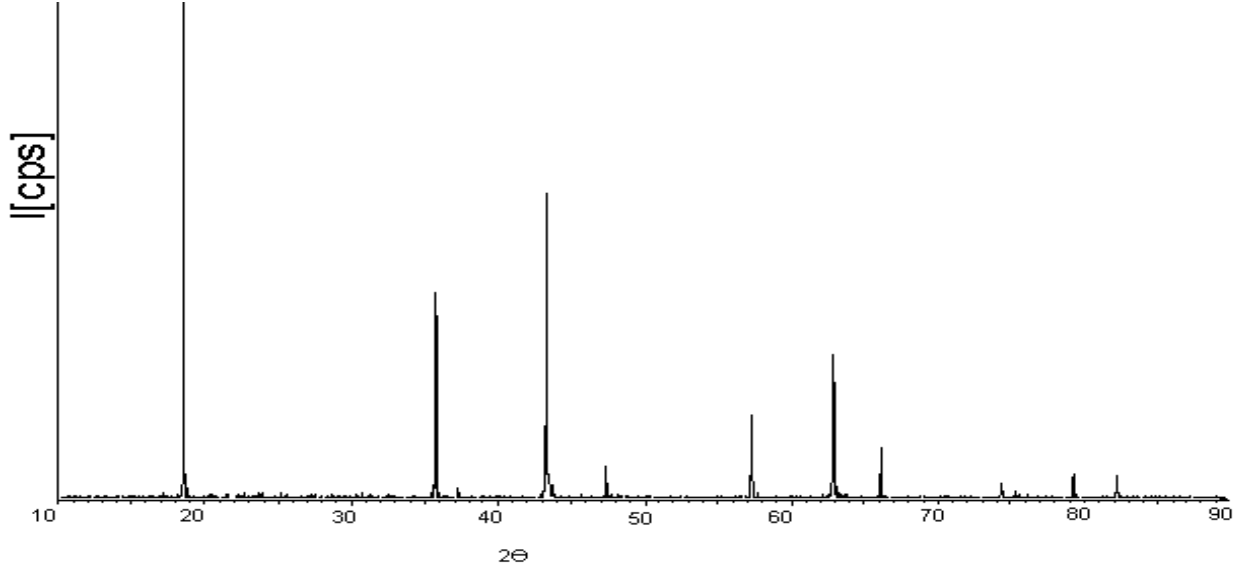
Şekil 4.3. Öğütme için bilyalı değirmen ve anataz başlangıç maddesi kullanılarak sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bileşiğinin XRD deseni



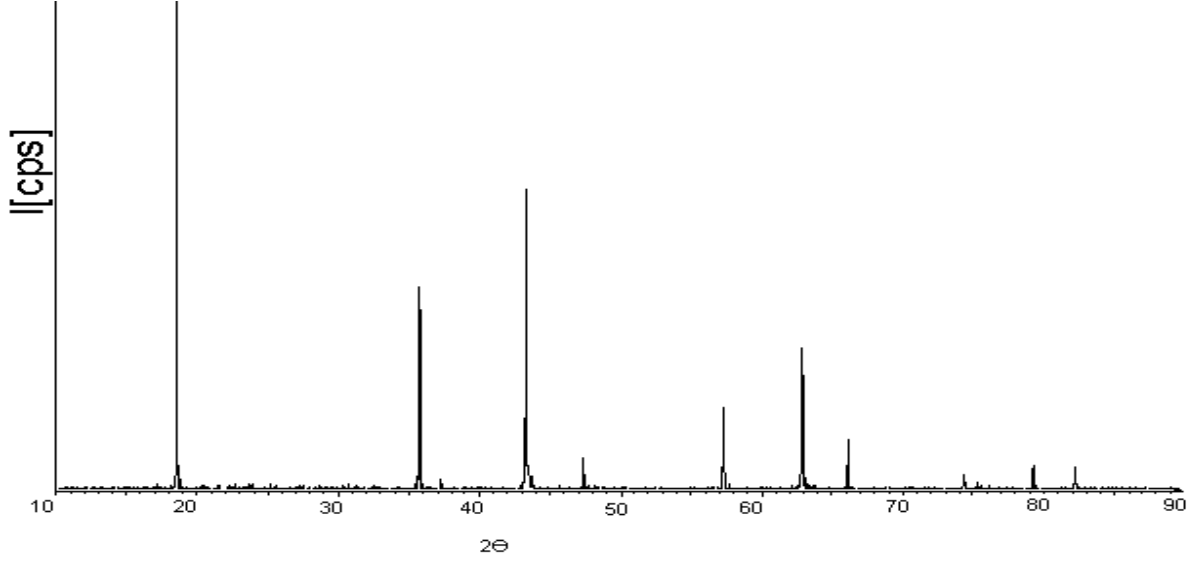
Şekil 4.4 öğütme için bilyalı değirmen kullanarak katı hal yöntemiyle sentezlenmiş olan $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$ bileşiğinin XRD toz deseni



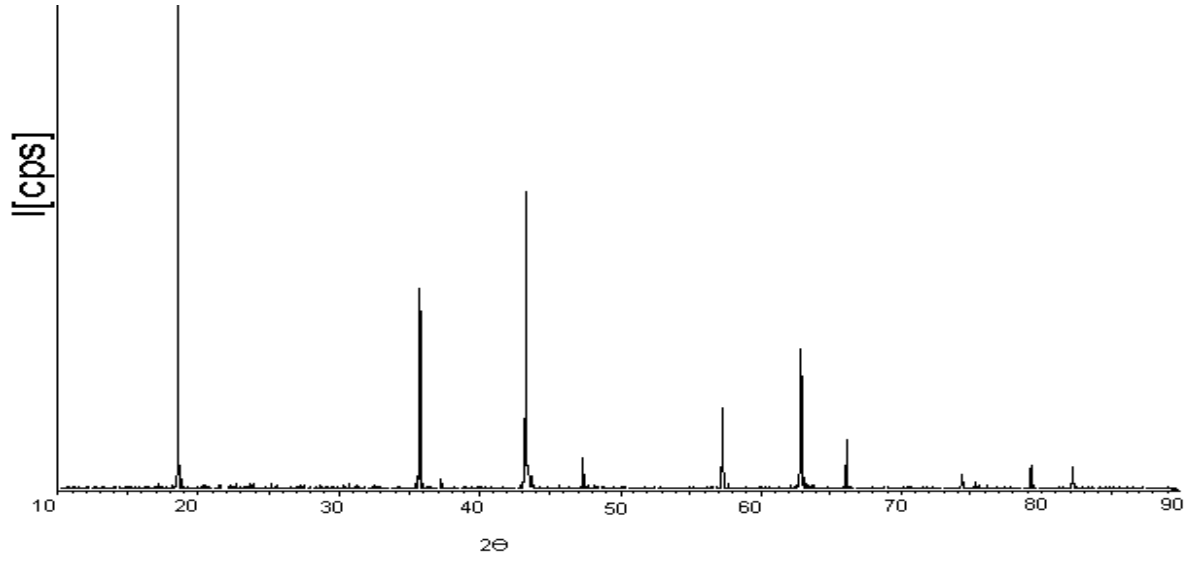
Şekil 4.5 öğütme için bilyalı değirmen ve anataz başlangıç maddesi kullanarak katı hal yöntemiyle sentezlenmiş ve %1 şeker kullanarak karbon kaplanmış $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}/\text{C}$ kompozitinin XRD toz deseni



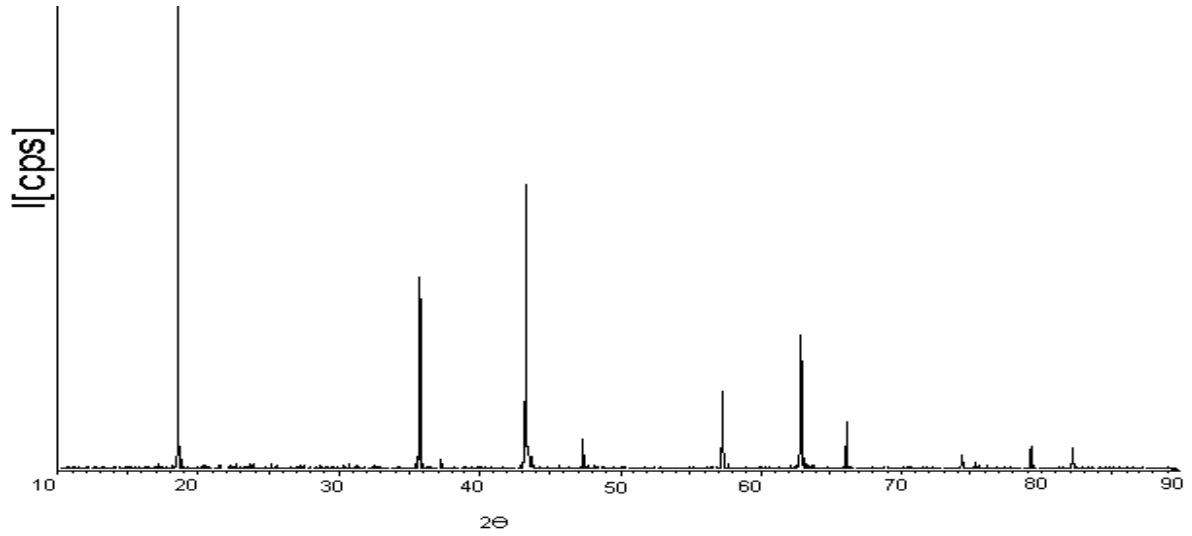
Şekil 4.6 öğütme için bilyalı değirmen ve anataz başlangıç maddesi kullanarak katı hal yöntemiyle sentezlenmiş ve %2 şeker kullanarak karbon kaplanmış $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}/\text{C}$ kompozitinin XRD toz deseni



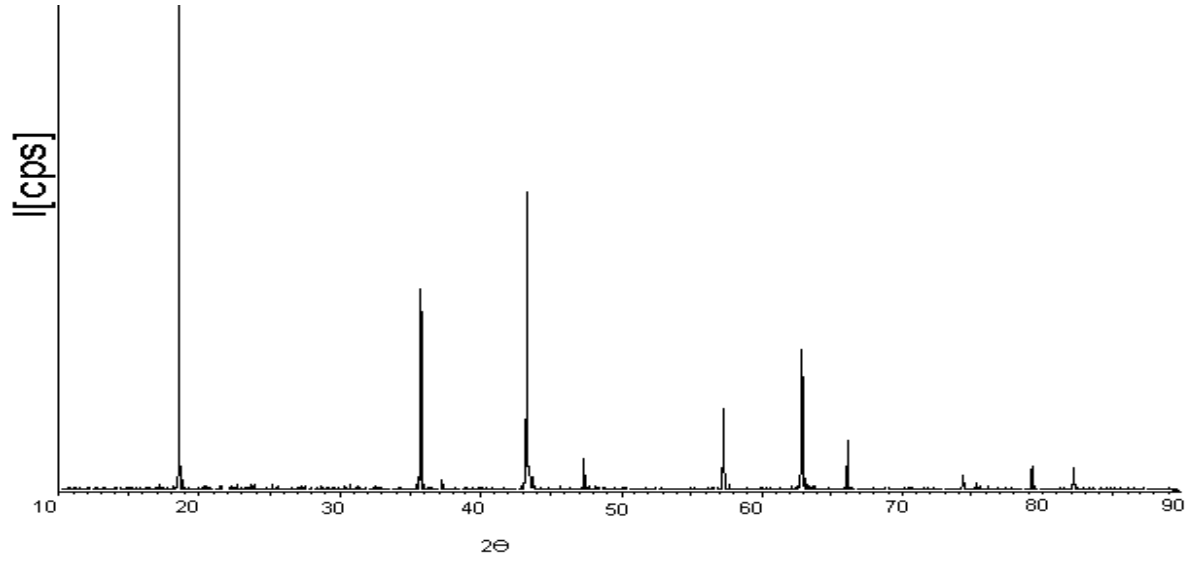
Şekil 4.7. Öğütme için bilyalı değirmen, başlangıç maddesi olarak anataz ve karbon kaynağı olarak %5 grafen kullanılarak katı hal yöntemiyle sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ kompozitinin XRD toz deseni



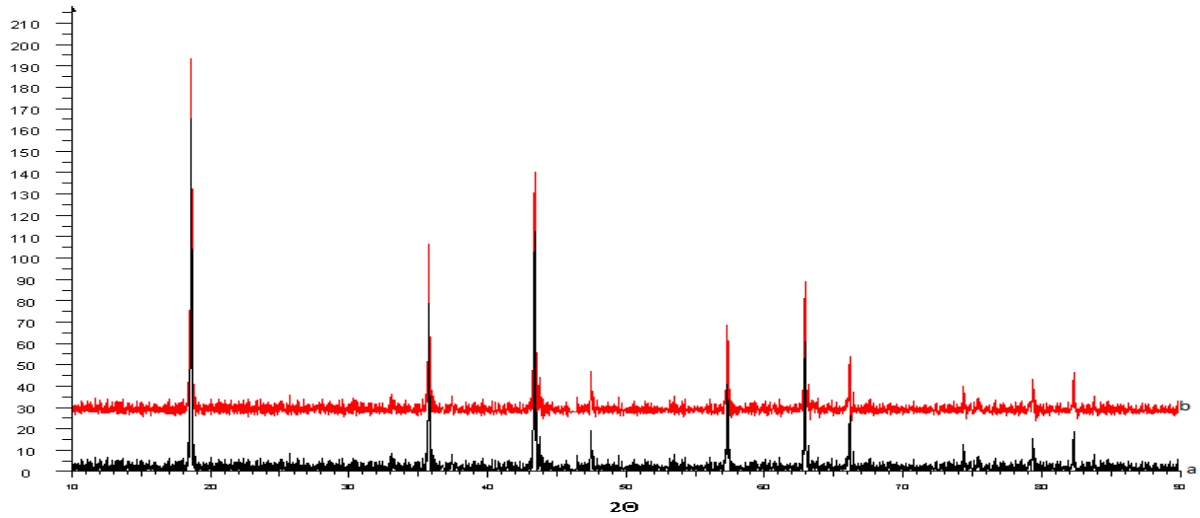
Şekil 4.8. Öğütme için bilyalı değirmen, başlangıç maddesi olarak anataz ve karbon kaynağı olarak %10 grafen kullanılarak katı hal yöntemiyle sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ kompozitinin XRD toz deseni



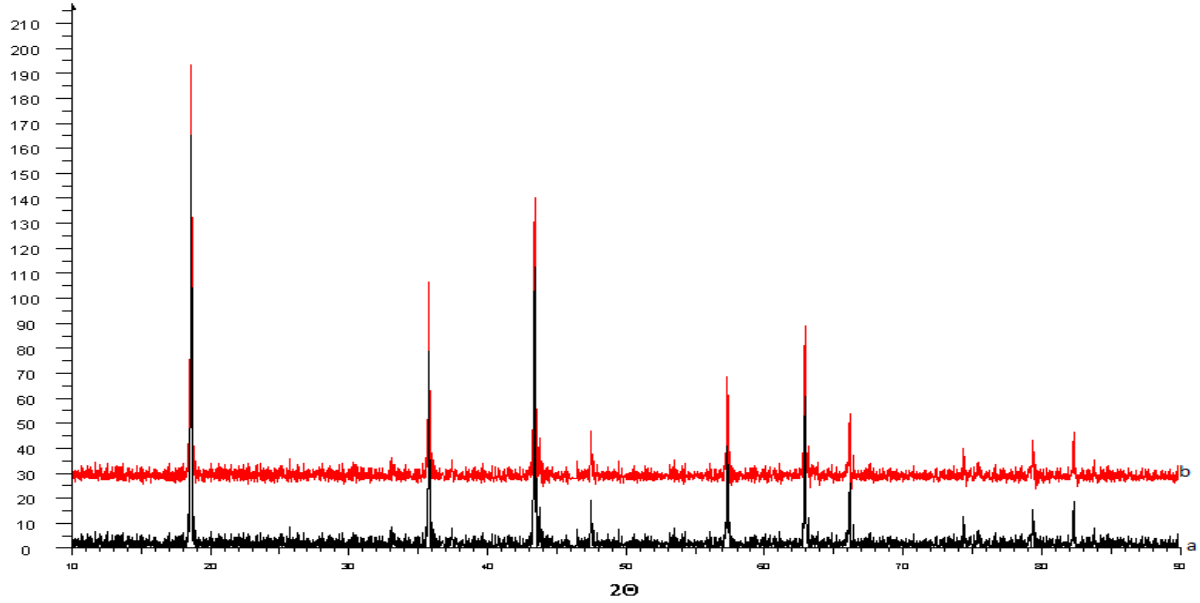
Şekil 4.9. Öğütme için bilyalı değirmen, başlangıç maddesi olarak rutil ve karbon kaynağı olarak %5 grafen kullanılarak katı hal yöntemiyle sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ kompozitinin XRD toz deseni



Şekil 4.10. Öğütme için bilyalı değirmen, başlangıç maddesi olarak rutil ve karbon kaynağı olarak %10 grafen kullanılarak katı hal yöntemiyle sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ kompozitinin XRD toz deseni



Şekil 4.11 a) sol-jel yöntemi ve b) CTAB destekli sol-jel yöntemi ile sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bileşiğinin XRD deseni



Şekil 4.12 Hidrotermal metot ile sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bileşiğinin XRD toz deseni a) 500°C 'de 3 saat ve b) 500°C 'de 5 saat

$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$ ve $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ kompozitinin XRD toz deseninden hesaplanan birim hücre boyutu değerleri Tablo 4.1'de ve Debye-Sherrer formülü kullanarak hesaplanan kristal boyutu değerleri Tablo 4.2'de verilmiştir. Tablo 4.1'e göre sentezlenen bileşiklerin birim hücre boyutu değerlerinin literatür değerlerine yakın olduğu bulunmuştur. Tablo 4.2'de katı hal sentez yönteminde başlangıç maddesi olarak rutil yerine anatazın kullanılması, grafen ve metal (Ca ve Nb) katkılama, şeker kullanarak karbon ile kaplama ve bilyalı değirmen ile öğütme işlemlerinin kristal boyutunu küçültme yönünde etki ettiği görülmektedir. Ayrıca en küçük kristal boyutunun hidrotermal metot ile en büyük kristal boyutunun ise katı hal metodu ile elde edildiği görülmektedir.

Tablo 4.1 Katı hal metodu ile sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$ ve $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ kompozitinin birim hücre parametreleri ve iletkenlik değerleri (R rutil ve A anatazı göstermektedir)

	Birim hücre parametresi (Å)	İletkenlik (S.cm^{-1})
$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ R	8.351	3.31×10^{-8}
$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ R (bilyalı değirmen)	8.349	3.84×10^{-8}
$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ R (bilyalı değirmen +%5 grafen)	8.342	2.28×10^{-3}
$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ R (bilyalı değirmen +%10 grafen)	8.338	3.26×10^{-3}
$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ A	8.342	4.22×10^{-8}
$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ A (bilyalı değirmen)	8.336	4.72×10^{-8}
$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ A (bilyalı değirmen +%5 grafen)	8.332	4.92×10^{-3}
$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ A (bilyalı değirmen +%10 grafen)	8.330	6.72×10^{-3}
$\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$ A (bilyalı değirmen)	8.345	3.36×10^{-4}
$\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}/\text{C}$ A (bilyalı değirmen +%1 şeker)	8.348	4.32×10^{-4}
$\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}/\text{C}$ A (bilyalı değirmen +%2 şeker)	8.352	4.56×10^{-4}
$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (hidrotermal)	8.331	4.18×10^{-5}
$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (sol-jel)	8.334	6.82×10^{-7}
$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (CTAB ile sol-jel)	8.338	5.22×10^{-7}

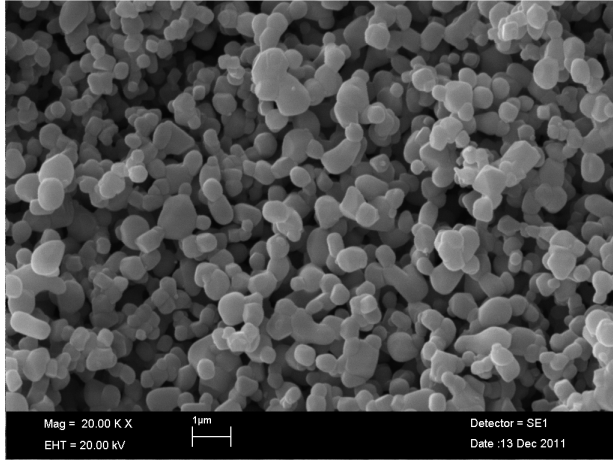
Tablo 4.2 Katı hal metodu ile sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$ ve $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ kompozitinin kristal boyutu, tanecik boyutu ve BET yüzey alanı (R rutil ve A anatazı göstermektedir)

	Kristal boyutu (nm)	Tanecik boyutu (nm)	Yüzey alanı (m ² /g)
$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ R	195	270-300	0.93
$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ R (bilyalı değirmen)	156	220-240	1.27
$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ R (bilyalı değirmen +%5 grafen)	142	200-220	2.38
$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ R (bilyalı değirmen +%10 grafen)	124	180-200	2.92
$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ A	145	200-250	1.87
$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ A (bilyalı değirmen)	122	150-170	2.92
$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ A (bilyalı değirmen +%5 grafen)	104	120-150	4.42
$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ A (bilyalı değirmen +%10 grafen)	98	80-120	2.95
$\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$ A (bilyalı değirmen)	90	120-130	4.06
$\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}/\text{C}$ A (bilyalı değirmen +%1 şeker)	86	100-110	7.09
$\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}/\text{C}$ A (bilyalı değirmen +%2 şeker)	80	100-105	8.41
$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (hidrotermal)	76	120-140	27.0
$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (sol-jel)	124	--	8.06
$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (CTAB ile sol-jel)	110	90-100	30.29

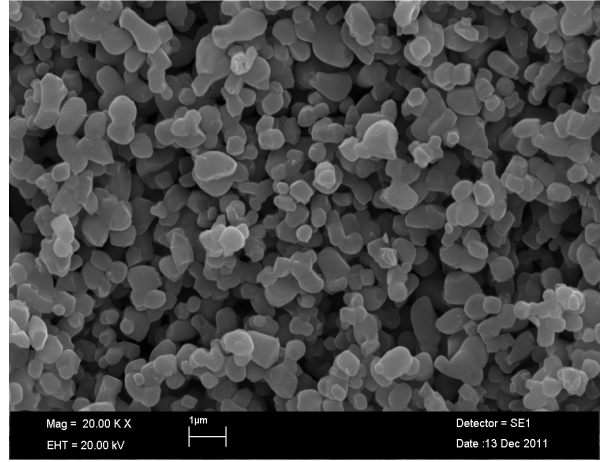
4.1.2 Taramalı Elektron Mikroskobu Ölçümleri

Değişik metotlar kullanılarak sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}/\text{C}$ ve $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ maddelerinin SEM görüntüleri Şekil 4.13 ve SEM görüntülerinden hesaplanan tanecik boyutları Tablo 4.2’de’de verilmiştir. SEM görüntüleri ve Tablo 4.2’e göre katı hal sentez yönteminde başlangıç maddesi olarak rutil yerine anatazın kullanılması, grafen ve metal (Ca ve Nb) katkılama, şeker kullanarak karbon ile kaplama ve bilyalı değirmen ile öğütme işlemlerinin tanecik boyutunu küçültme yönünde

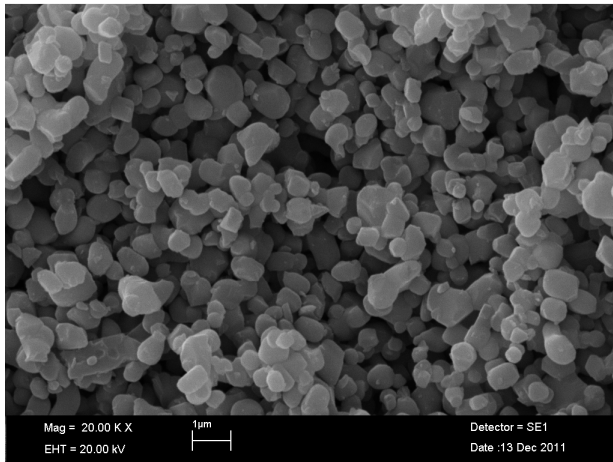
etki ettiği gör÷lmektedir. Şekil 4.13 (k)'de gör÷len SEM fotoğrafına göre sol-jel metot ile sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bileşiminin tanecikli yapıda olmadığı anlaşılmaktadır.



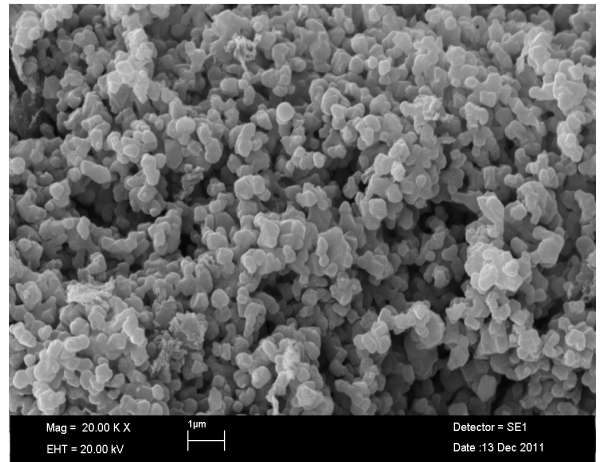
a) $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (rutil)



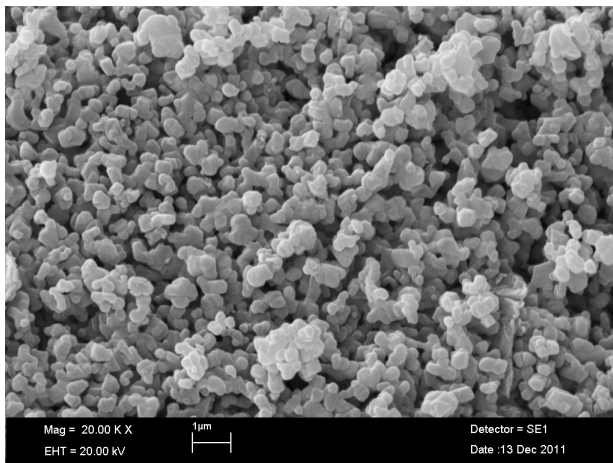
a) $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (anataz)



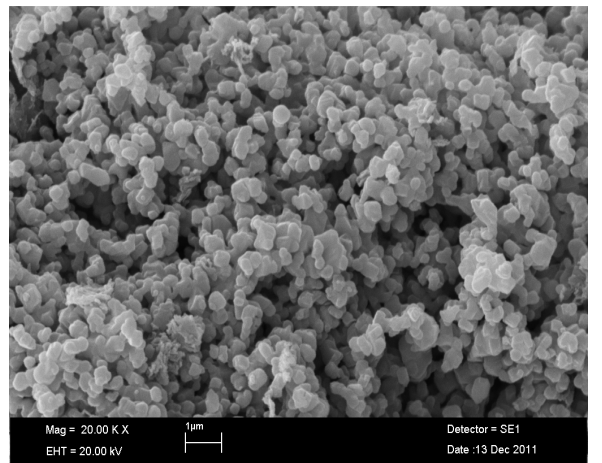
c) $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (rutil, bilyalı değirmen)



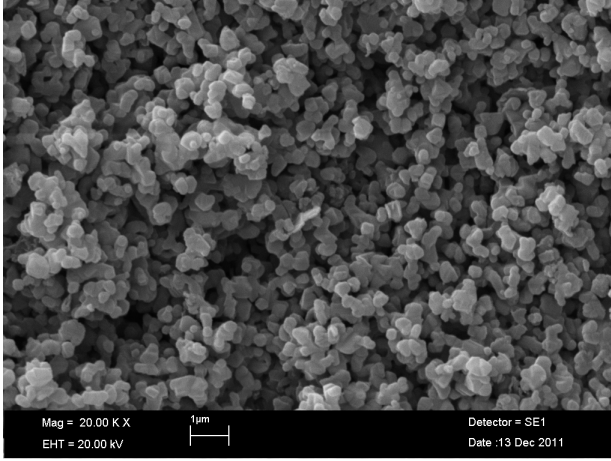
d) $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (anataz, bilyalı değirmen)



e) $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (rutil, bilyalı değirmen+%5 grafen)

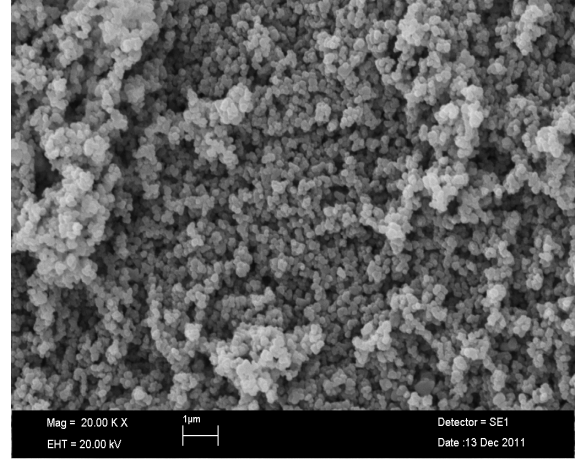


f) $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (anataz, bilyalı değirmen+%5 grafen)



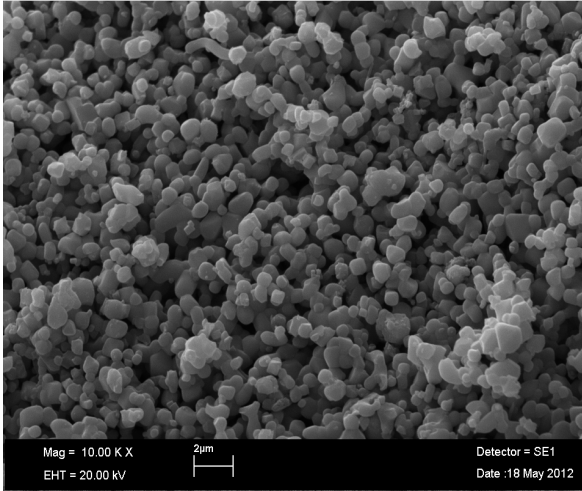
g) $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

(rutil, bilyalı değirmen+%10 grafen)

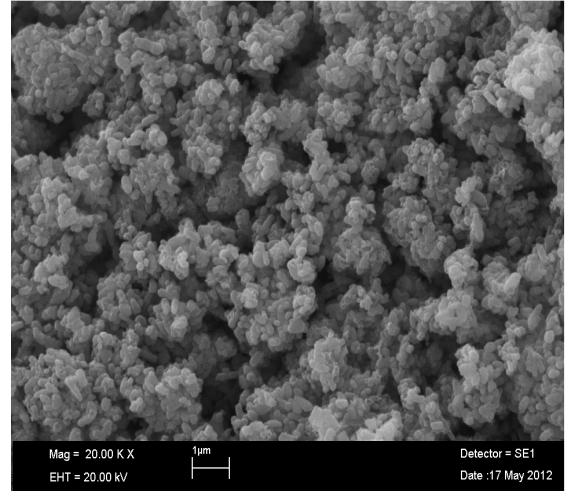


h) $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

(anatase, bilyalı değirmen+%10 grafen)

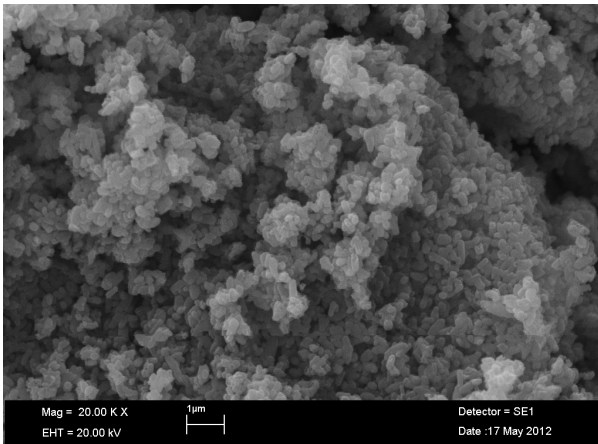


i) $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$ (anatase, bilyalı değirmen)



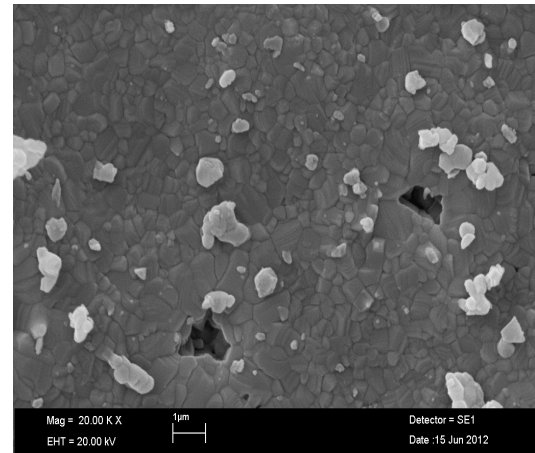
i) $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}/\text{C}$

(anatase, bilyalı değirmen+%1 şeker)

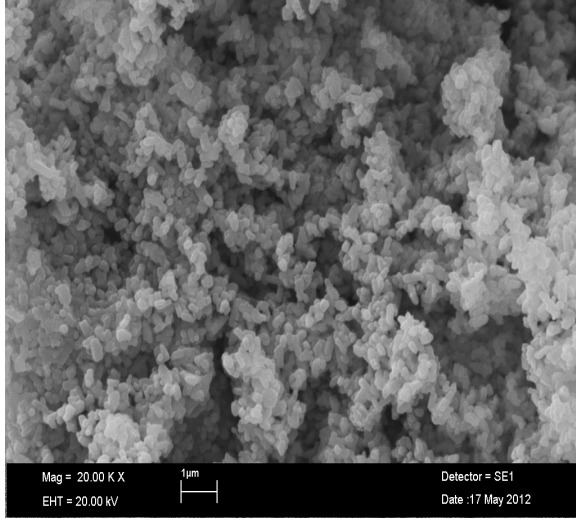


j) $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}/\text{C}$

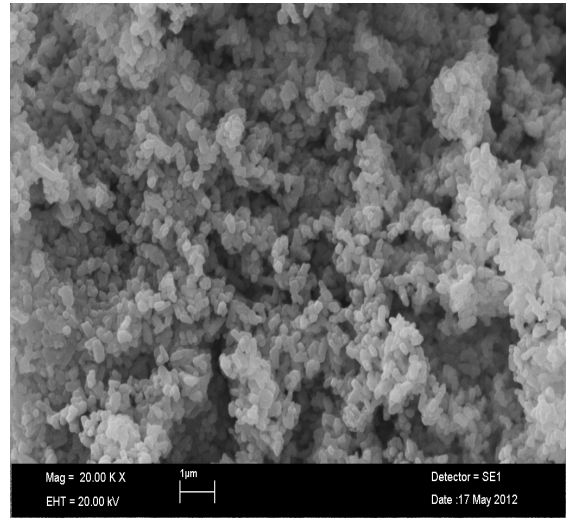
(anatase, bilyalı değirmen+%2 şeker)



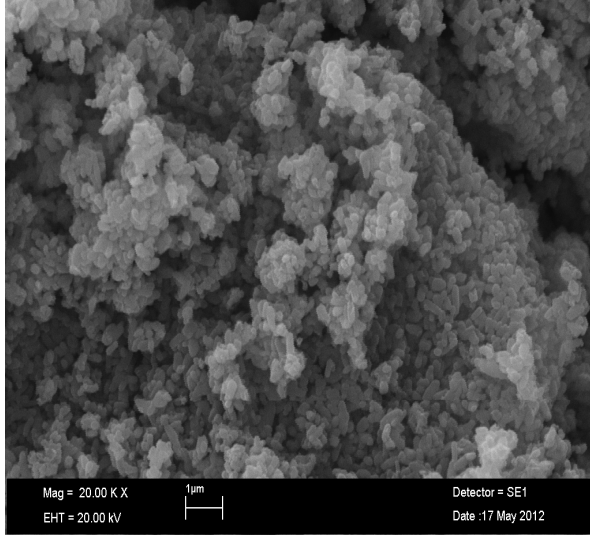
k) $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (sol-jel)



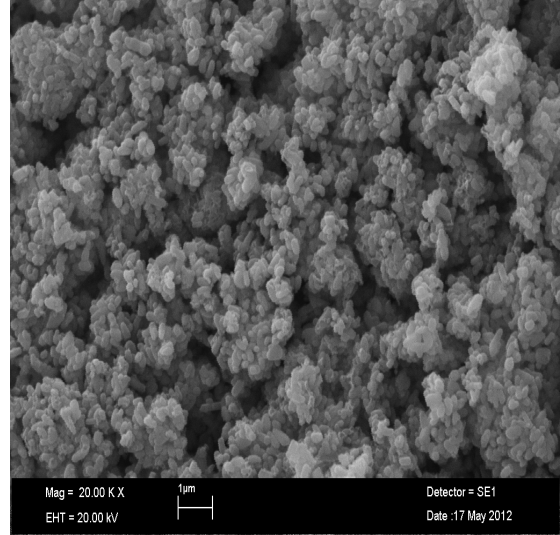
l) $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (TAB yardımcı sol-jel)



m) $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (hidrotermal, 500°C'de 2 saat)



n) $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (hidrotermal, 500°C'de 4 saat)



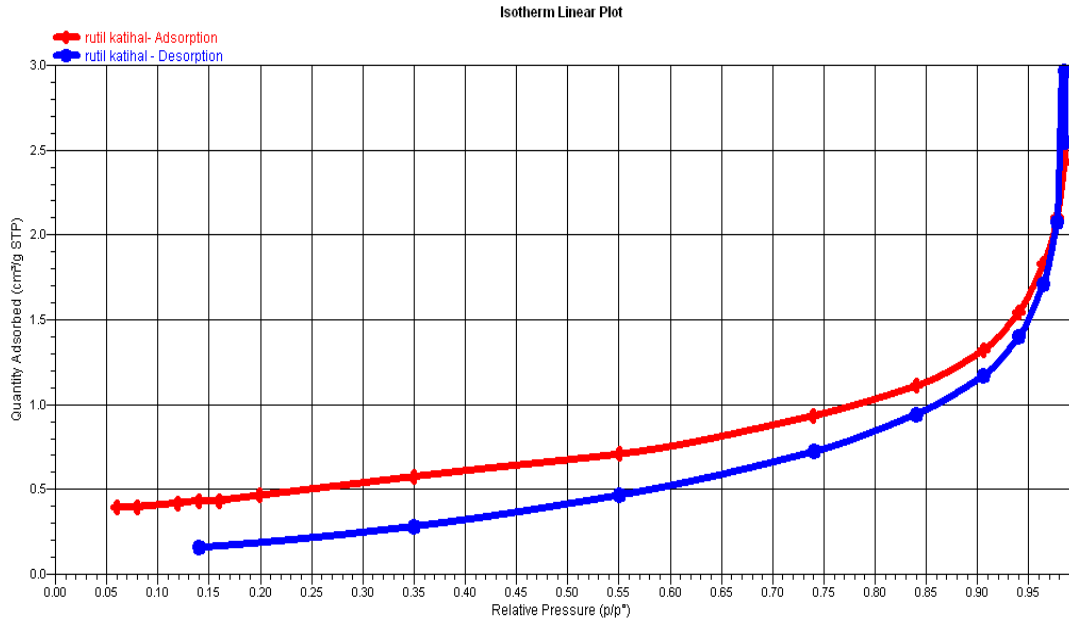
o) $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (hidrotermal, 500°C'de 5 saat)

Şekil 4.13. $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}/\text{C}$ ve $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ maddelerinin SEM görüntüleri

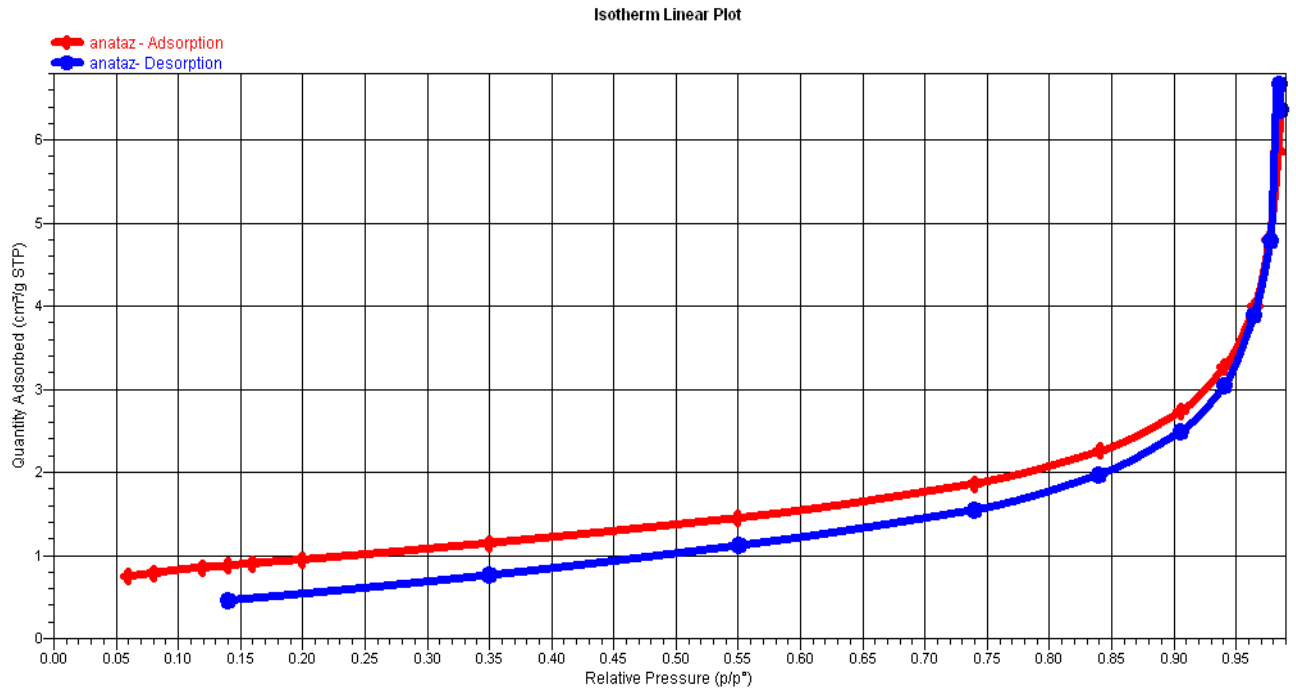
4.1.3 N_2 Adsorpsiyon-Desorpsiyon Ölçümleri

Bu çalışmada sentezlenen bileşiklerin N_2 absorpsiyon/desorpsiyon eğrileri Şekiller 4.14-4.27 ve bu eğrilerden BET yöntemiyle hesaplanan yüzey alan değerleri Tablo 4.2'de verilmiştir. Tablo 4.2'de katı hal sentez yönteminde başlangıç maddesi olarak rutil yerine anatazın kullanılması, grafen ve metal (Ca ve Nb) katkılama, şeker kullanarak karbon ile kaplama ve bilyalı değirmen ile öğütme işlemlerinin yüzey alanı büyütme yönünde etki ettiği

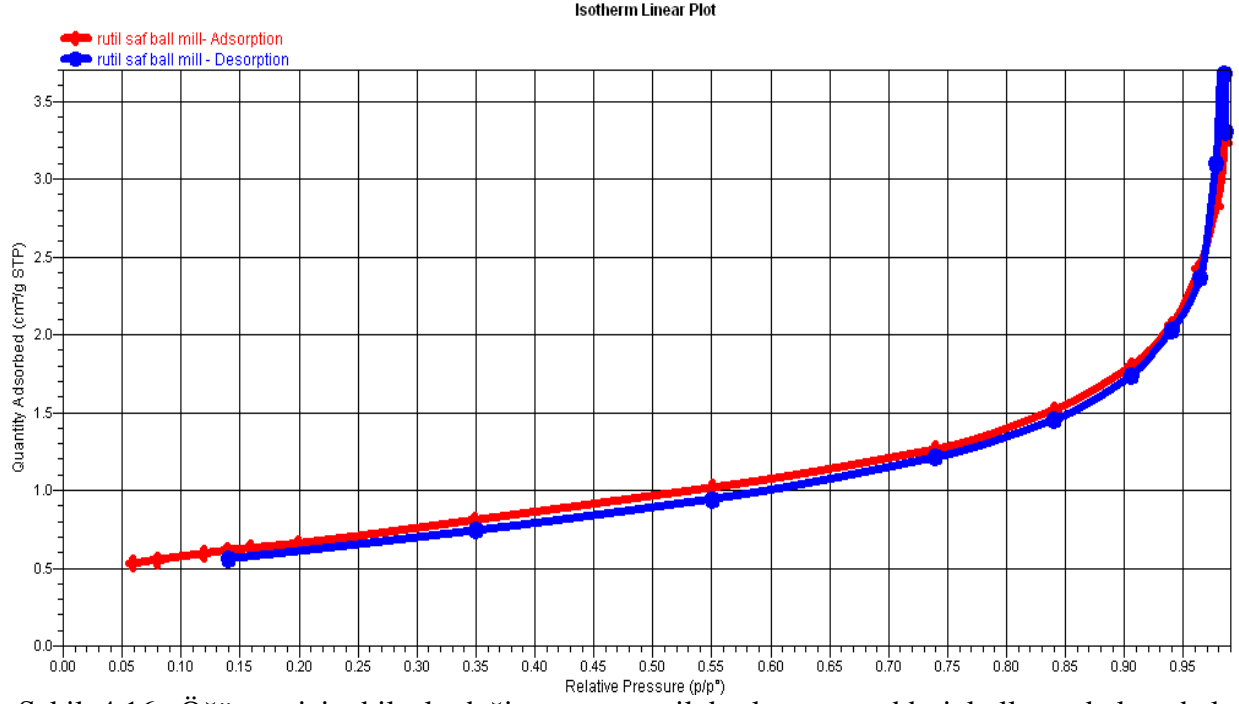
görülmektedir. Ayrıca en büyük yüzey alan değerinin hidrotermal ve CTAB'ın kullanıldığı sol-jel metodu ile elde edildiği anlaşılmaktadır.



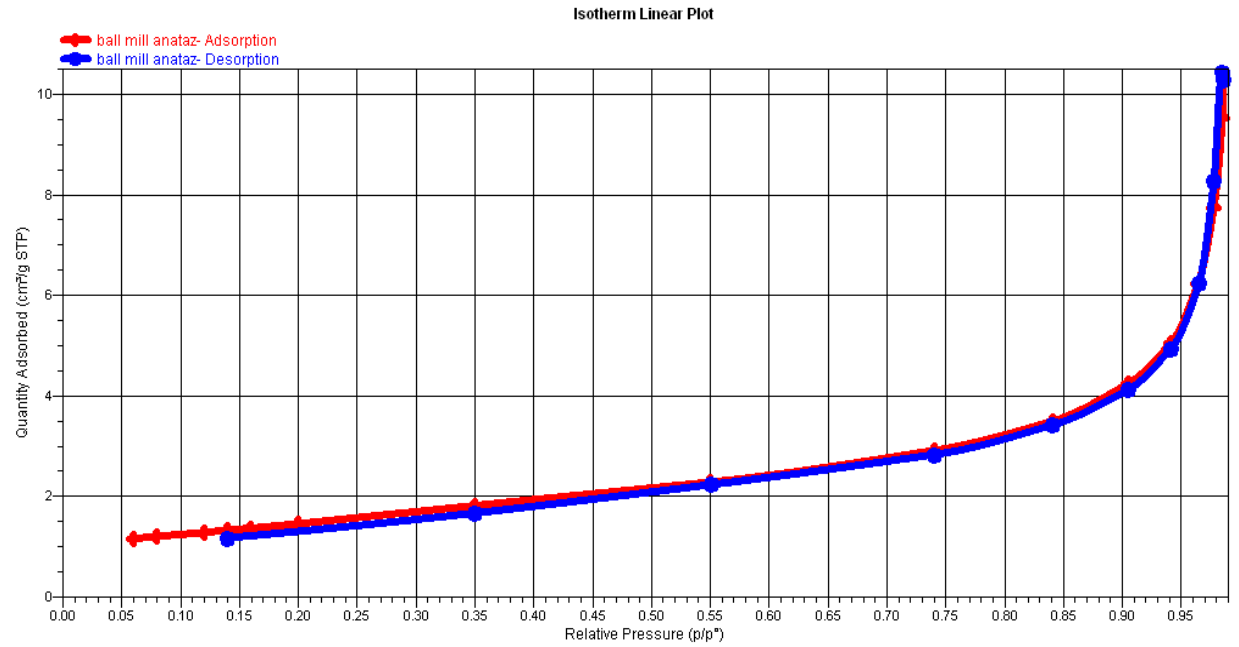
Şekil 4.14. Rutil başlangıç maddesi kullanarak katı hal yöntemiyle sentezlenen Li_{4.25}Ti₅O₁₂ bileşiğinin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon eğrileri



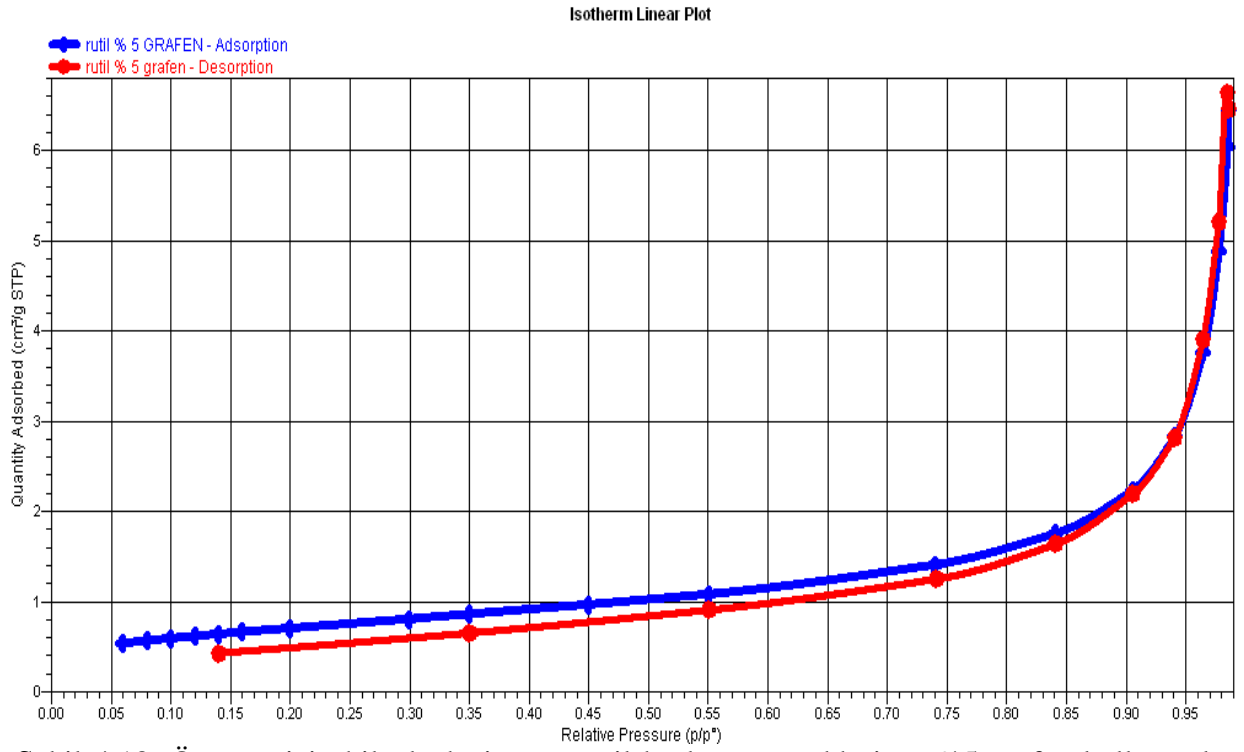
Şekil 4.15. Anataz başlangıç maddesi kullanarak katı hal yöntemiyle sentezlenen Li_{4.25}Ti₅O₁₂ bileşiğinin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon eğrileri



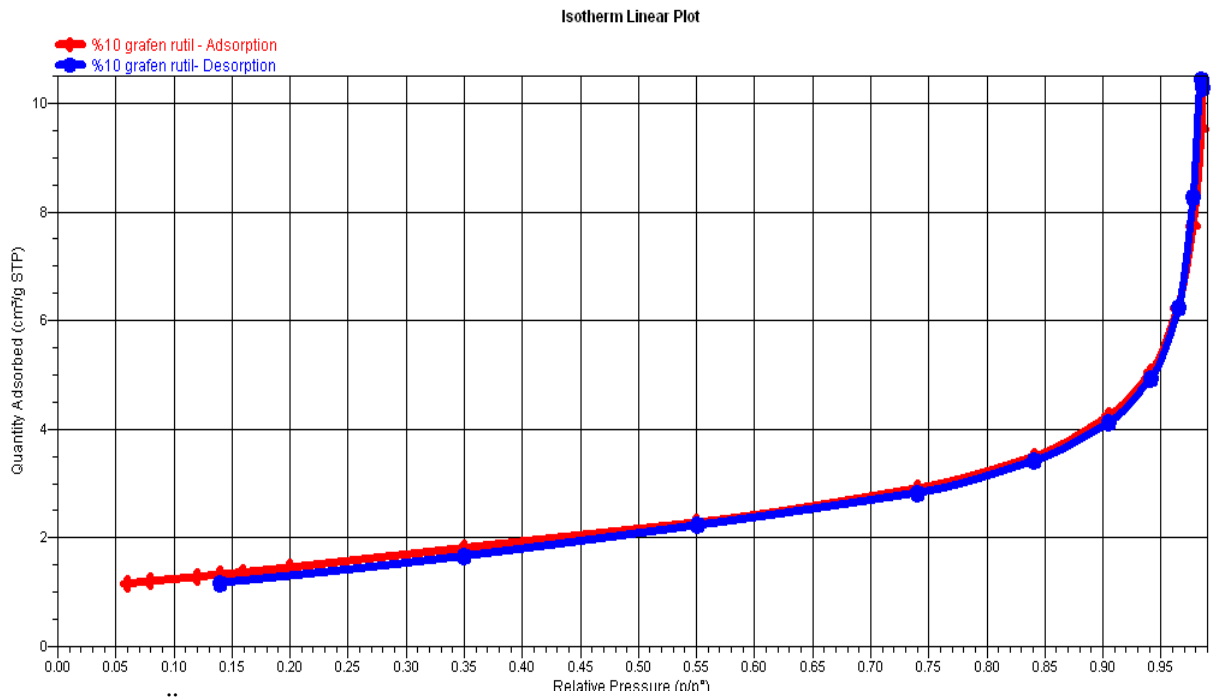
Şekil 4.16. Öğütme için bilyalı değirmen ve rutil başlangıç maddesi kullanarak katı hal yöntemiyle sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bileşiğinin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon eğrileri



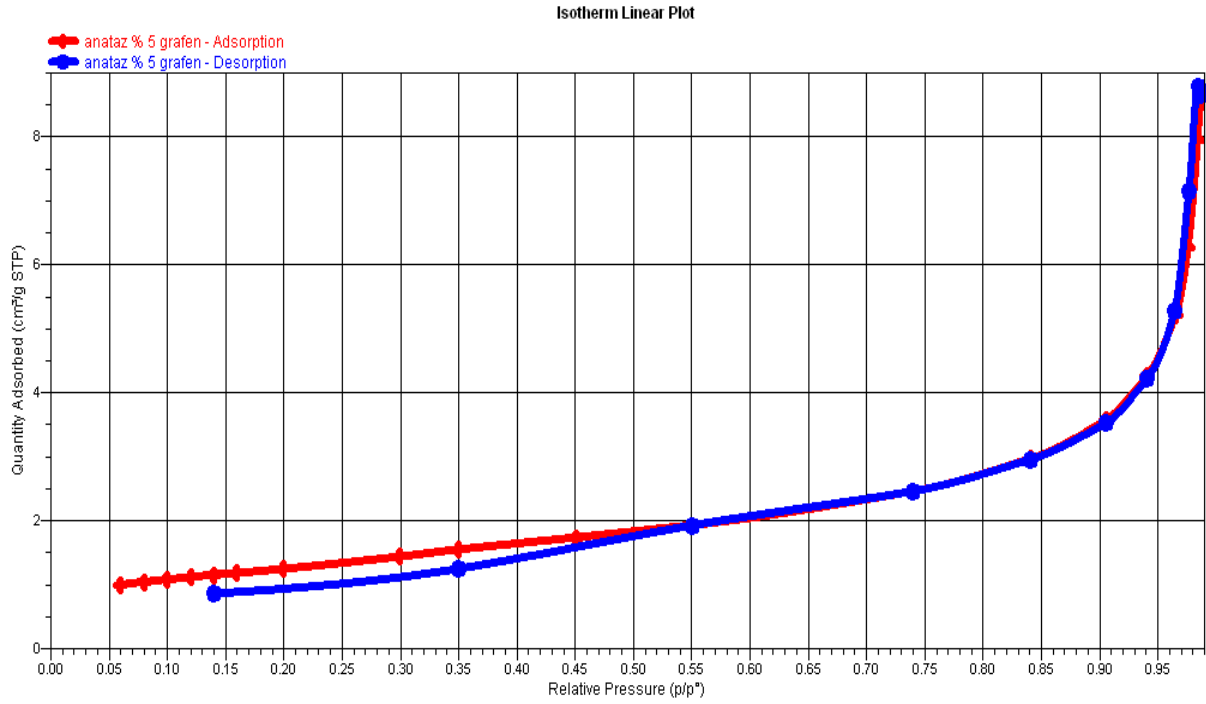
Şekil 4.17. Öğütme için bilyalı değirmen ve anataz başlangıç maddesi kullanarak katı hal yöntemiyle sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bileşiğinin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon eğrileri



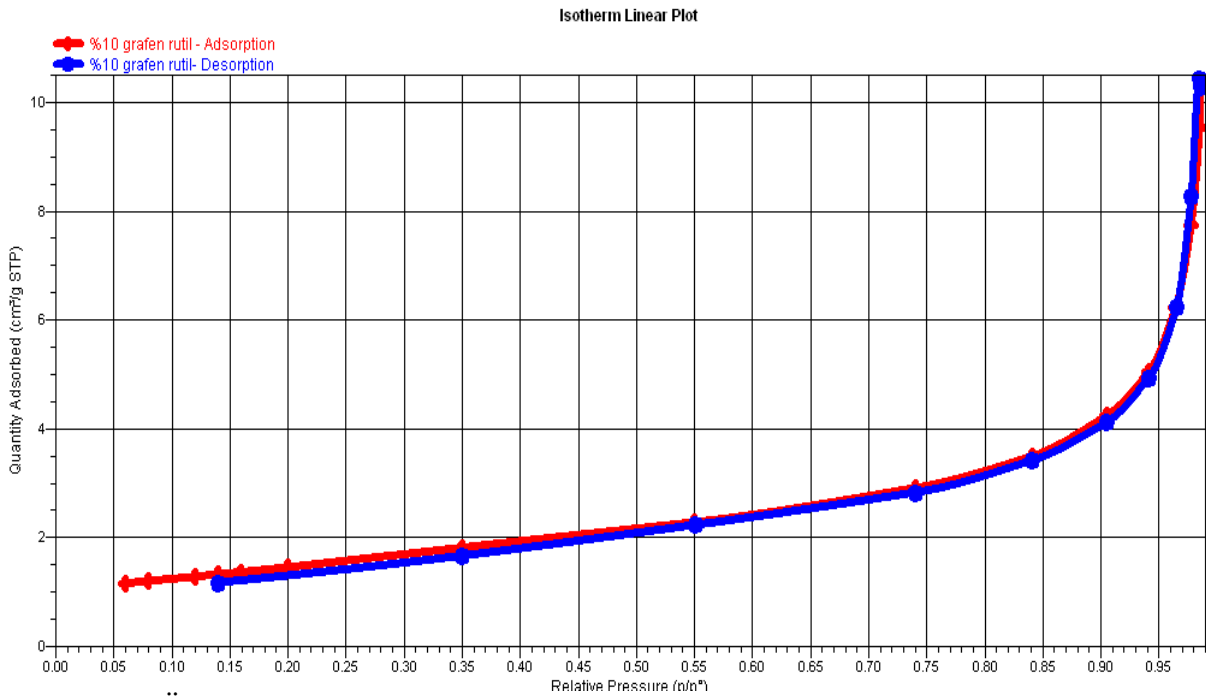
Şekil 4.18. Öğütme için bilyalı değirmen, rutil başlangıç maddesi ve %5 grafen kullanarak katı hal yöntemiyle sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ bileşiğinin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon eğrileri



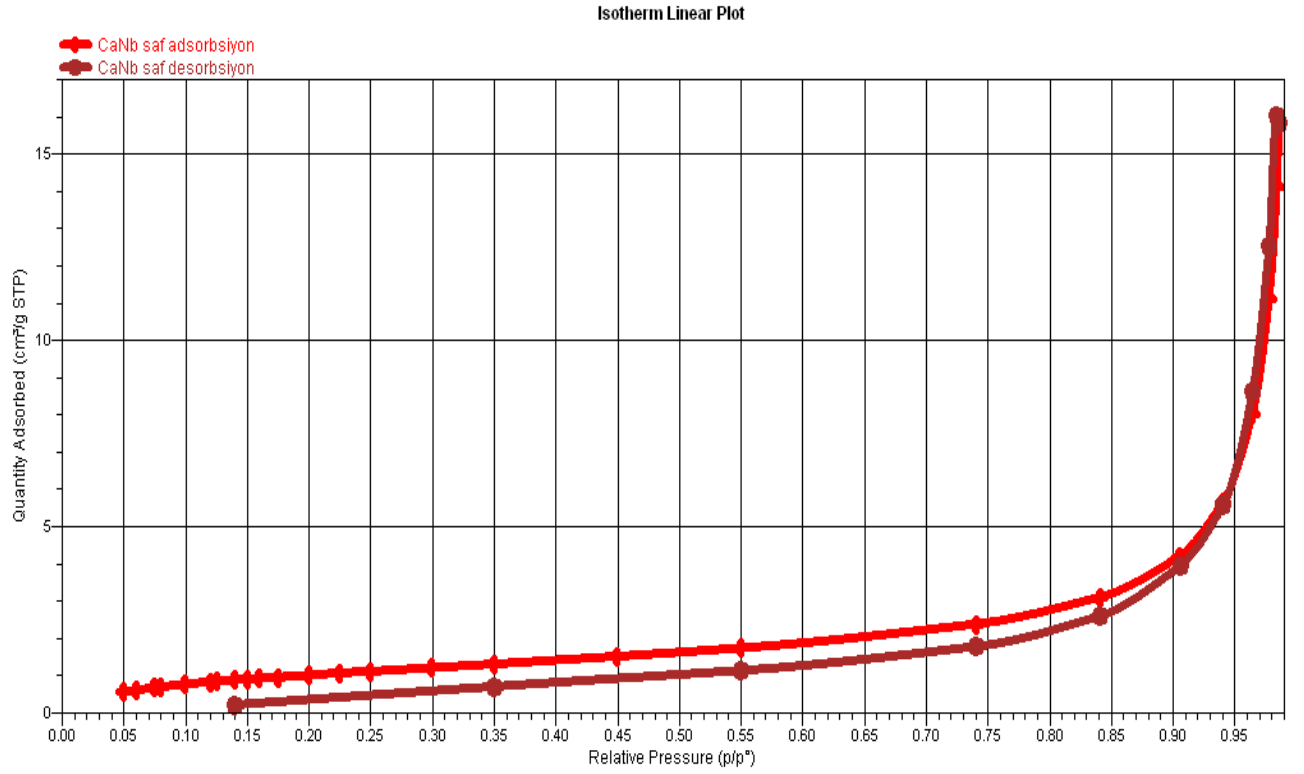
Şekil 4.19. Öğütme için bilyalı değirmen, rutil başlangıç maddesi ve %10 grafen kullanarak katı hal yöntemiyle sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ bileşiğinin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon eğrileri



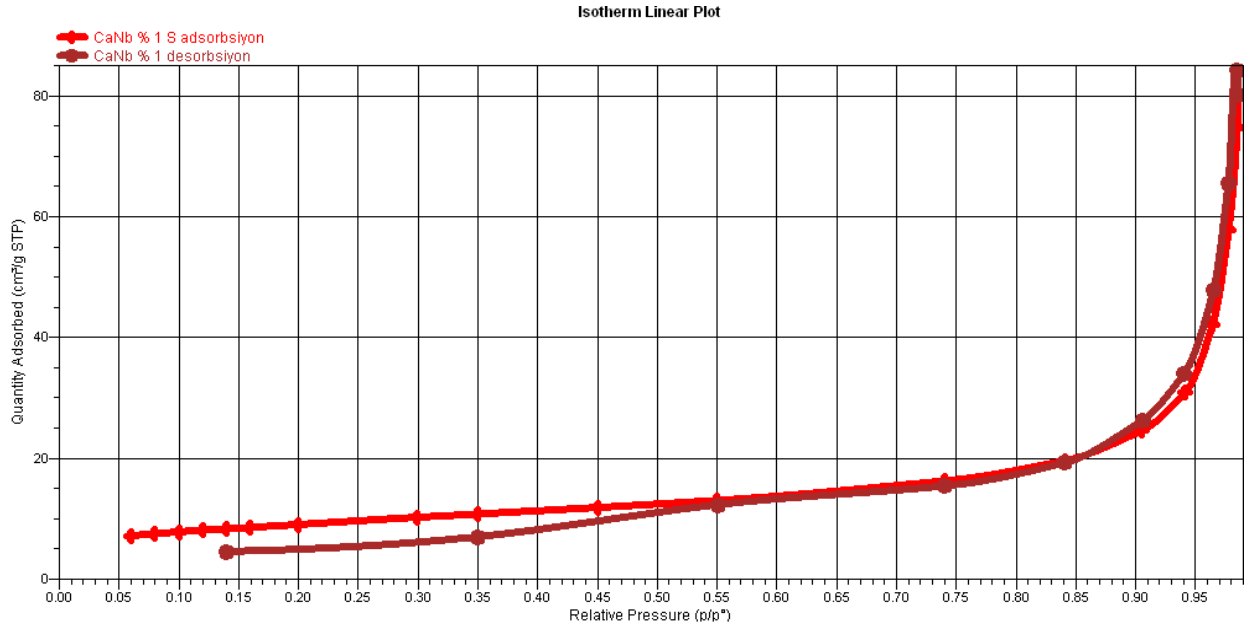
Şekil 4.20. Öğütme için bilyalı değirmen, anataz başlangıç maddesi ve %5 grafen kullanarak katı hal yöntemiyle sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ bileşiğinin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon eğrileri



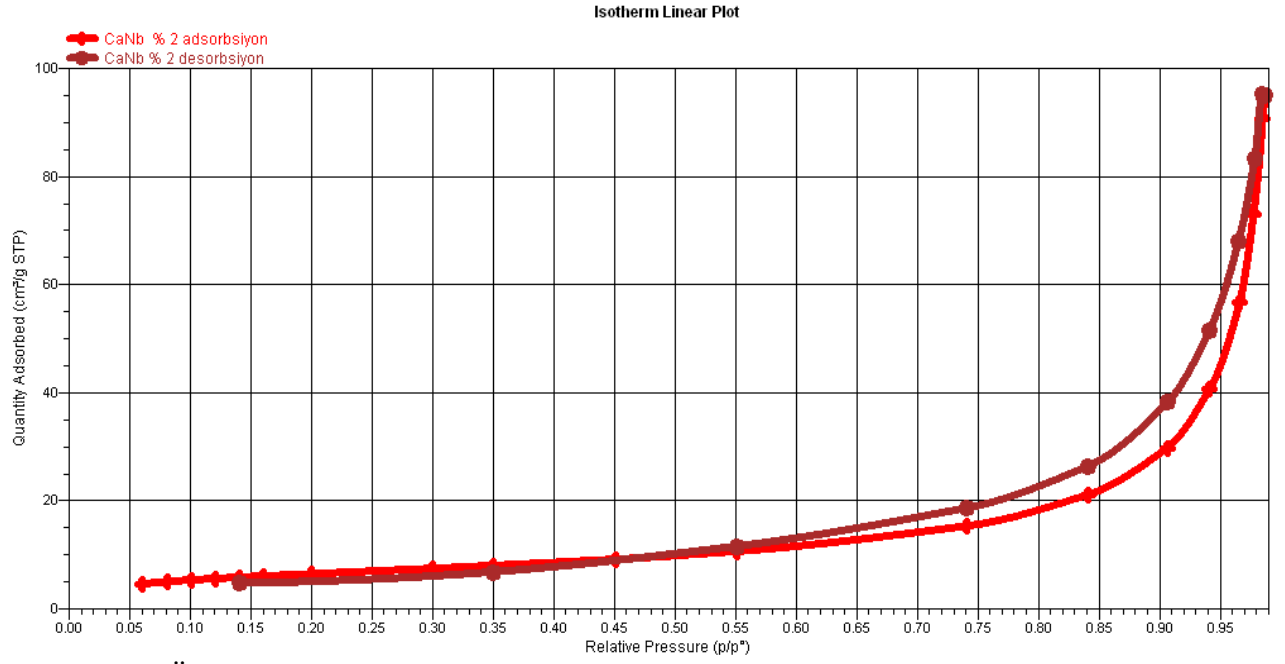
Şekil 4.21. Öğütme için bilyalı değirmen, anataz başlangıç maddesi ve %10 grafen kullanarak katı hal yöntemiyle sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ bileşiğinin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon eğrileri



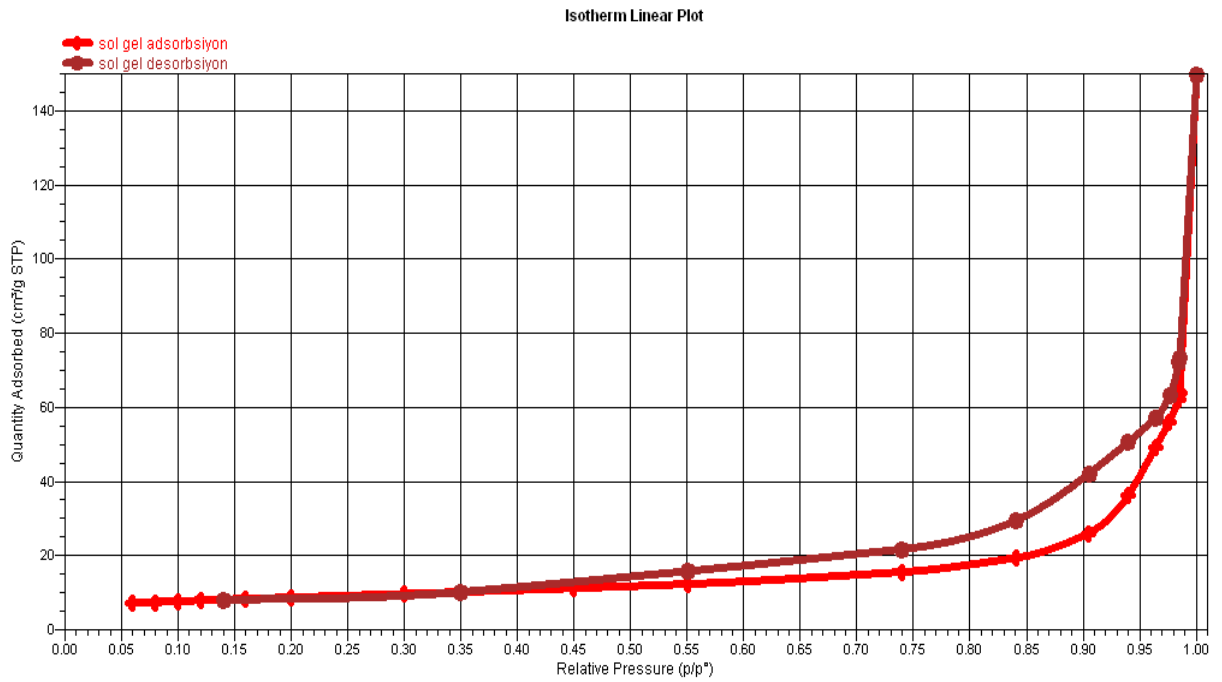
Şekil 4.22. Öğütme için bilyalı değirmen ve anataz başlangıç maddesi kullanarak katı hal yöntemiyle sentezlenen $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$ bileşiğinin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon eğrileri



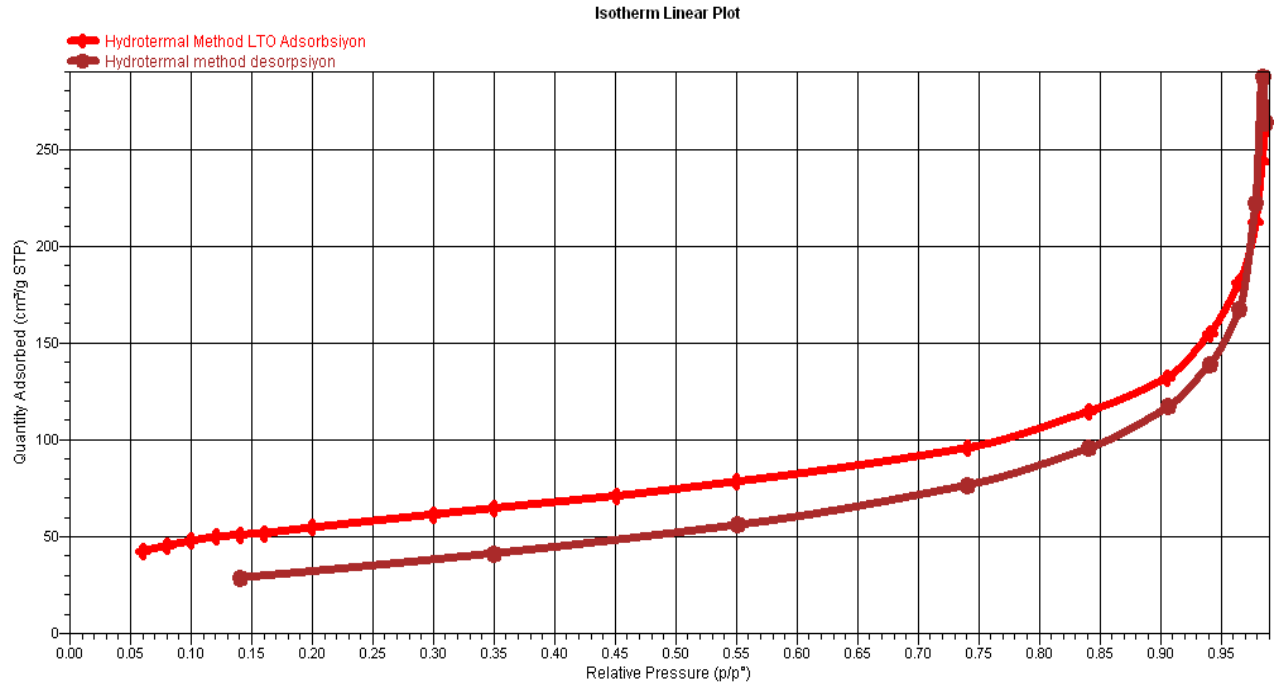
Şekil 4.23. Öğütme için bilyalı değirmen, anataz başlangıç maddesi ve karbon kaplama için %1 şeker kullanarak katı hal yöntemiyle sentezlenen $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}/\text{C}$ bileşiğinin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon eğrileri



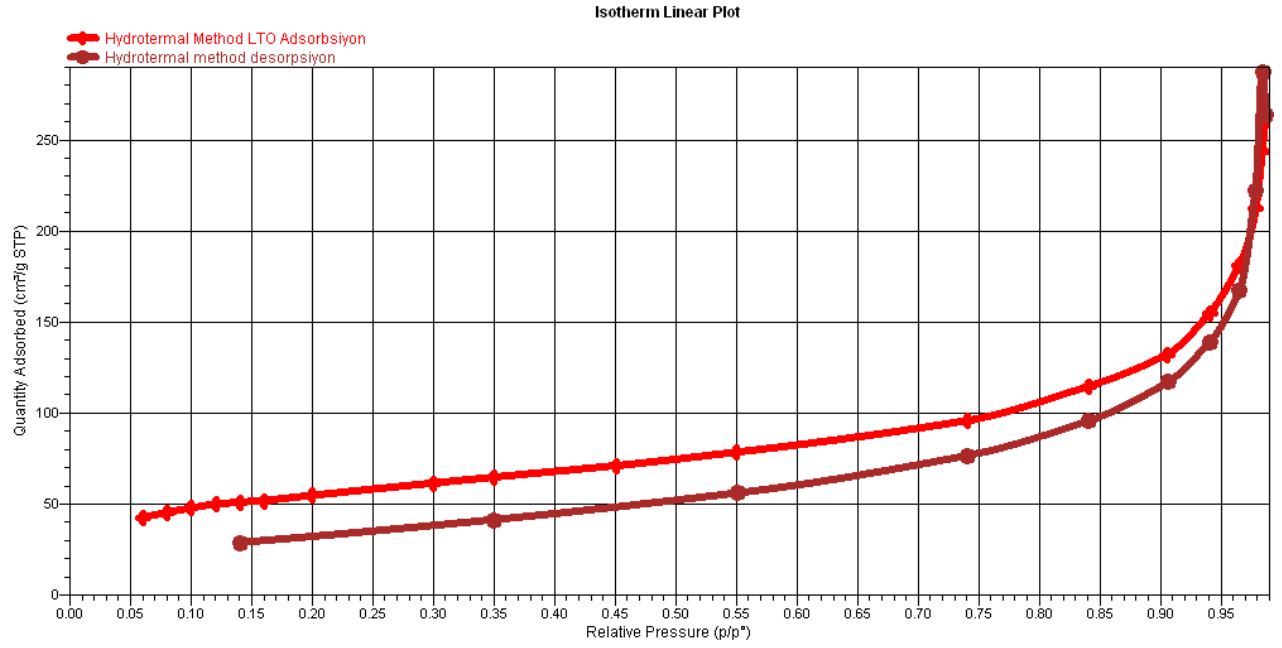
Şekil 4.24. Öğütme için bilyalı değirmen, anataz başlangıç maddesi ve karbon kaplama için %2 şeker kullanarak katı hal yöntemiyle sentezlenen $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}/\text{C}$ bileşiğinin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon eğrileri



Şekil 4.25. Sol-jel yöntemiyle sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bileşiğinin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon eğrileri



Şekil 4.26. Hidrotermal yöntemle sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bileşiğinin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon eğrileri (500°Cde 4 saat ısıtma)



Şekil 4.27. Hidrotermal yöntemle sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bileşiğinin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon eğrileri (500°Cde 5 saat ısıtma)

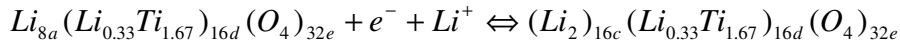
4.2 Elektriksel İletkenlik

Sentezlenen bileşiklerin ölçülen elektriksel iletkenlik değerleri Tablo 4.1’de verilmiştir. Tablo 4.1’de karbon ve metal (Nb ve Ca) katkılama ve karbon kaplamanın iletkenliği artırdığı görülmektedir. Ayrıca Tablo 4.1’deki değerler karşılaştırıldığında hidrotermal metot ile sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bileşiğinin iletkenliğinin diğer metotlara göre daha büyük olduğu görülmektedir.

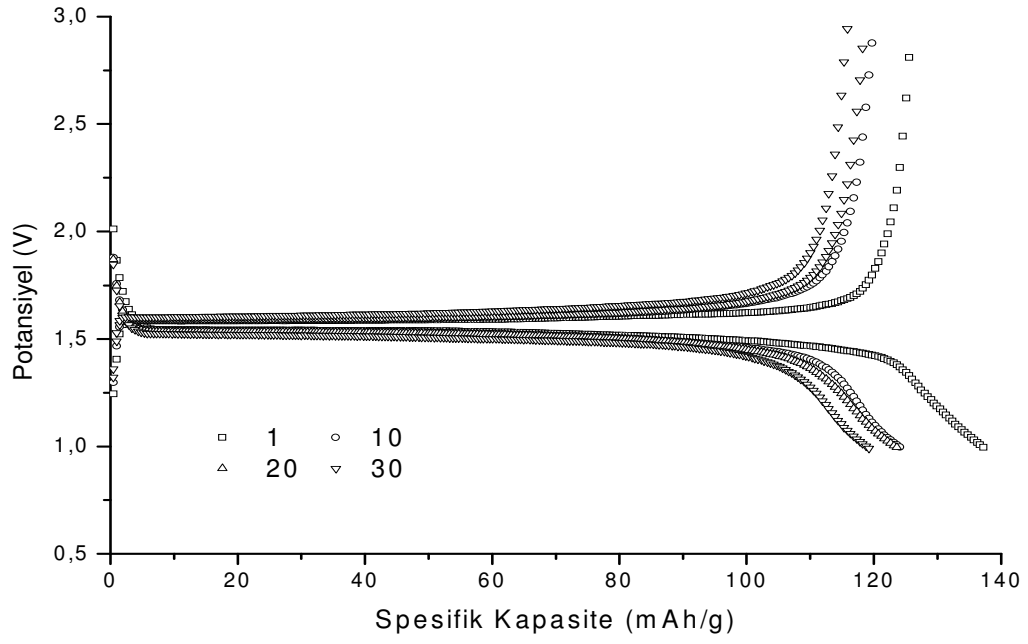
4.3 Elektrokimyasal Karakterizasyon

4.3.1 Kronopotansiyometrik Ölçümler

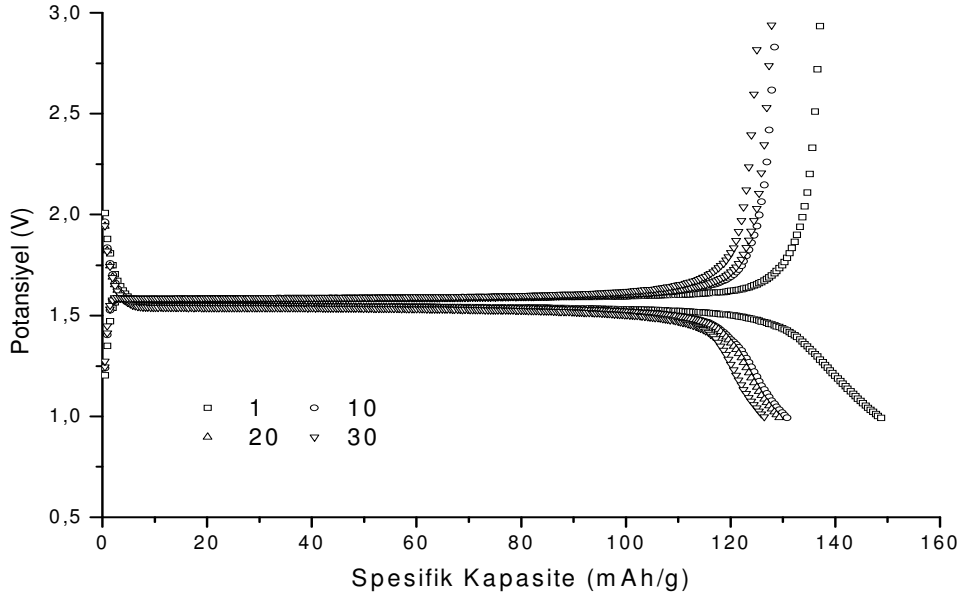
Lil1 M LiPF_6 (EC-DEC) $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (veya $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$, $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}/\text{C}$) pilinin 175 mA g^{-1} ($= 1 \text{ C}$) akım yoğunluğu ve $1.0 - 2.8 \text{ V}$ potansiyel aralığında şarj/deşarj eğrileri Şekiller 4.28-4.34 ve kapasite kaybı ile döngü sayısı arasındaki ilişki Şekiller 4.35-4.37 ve Tablo 4.3’de verilmiştir. Şekiller 4.28-4.34’de 1.5V civarında gözlenen voltaj platosu, aşağıdaki eşitliğe göre içerme tepkimesinin iki fazlı yürüdüğünü göstermektedir.



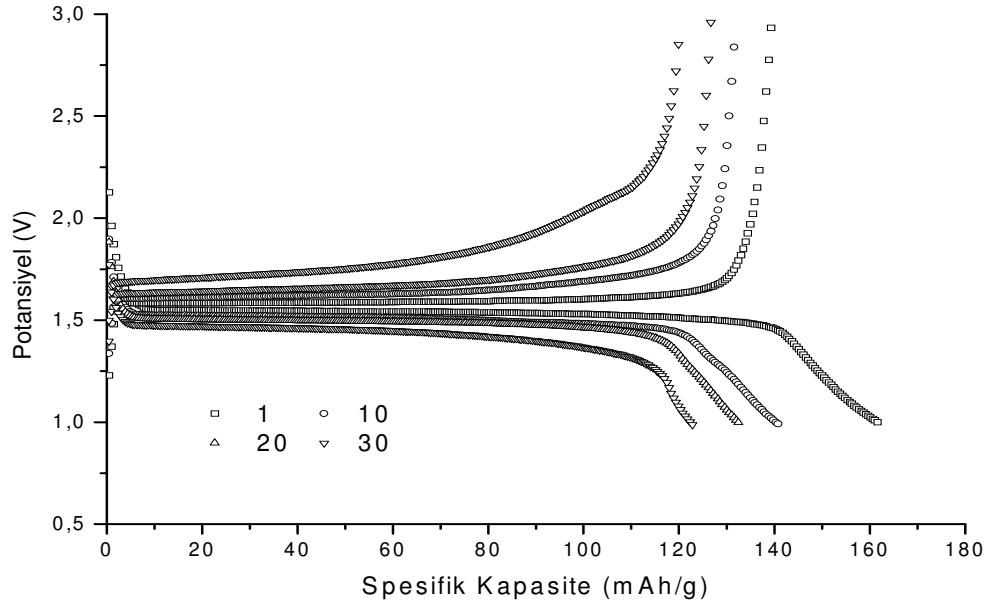
Tablo 4.3’de görüldüğü gibi karbon katkılama ve kaplama, öğütme ve başlangıç maddesi olarak rutil yerine anataz kullanılması başlangıç deşarj kapasitesini artırmakta ve hidrotermal metot ile sentezlenen bileşiklerin en yüksek deşarj kapasitesi ve en düşük kapasite kaybını verdiği anlaşılmaktadır. Hidrotermal metot ile sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bileşiğinin deşarj kapasitesinin yüksek ve kapasite kaybının düşük olması, tanecik ve kristal boyutunun küçük, yüzey alanının büyük ve tanecik boyutu dağılımının homojen olması ile açıklanabilir.



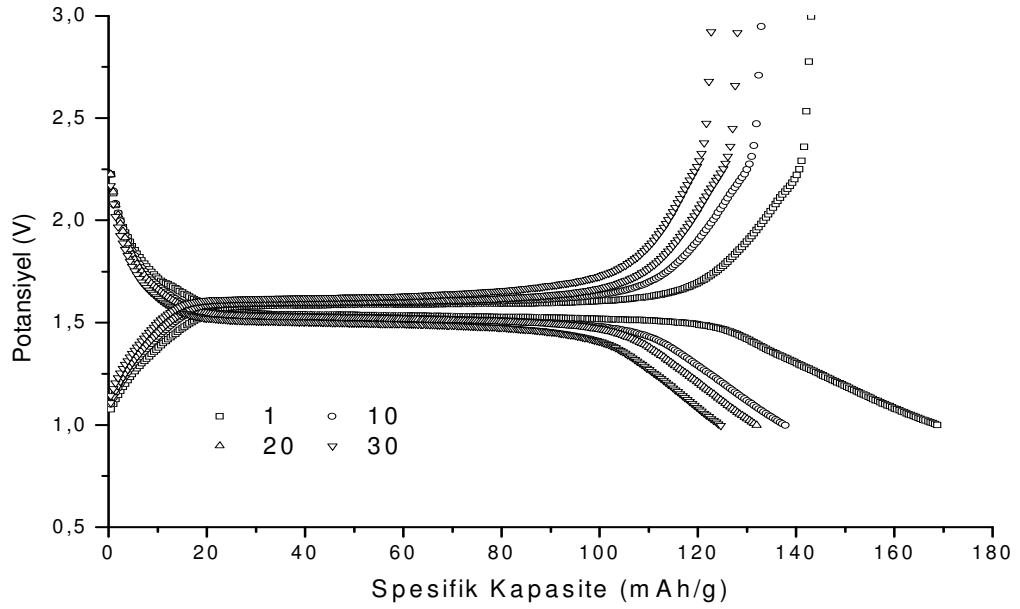
Şekil 4.28 $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$ bileşiğinin 1C akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrileri



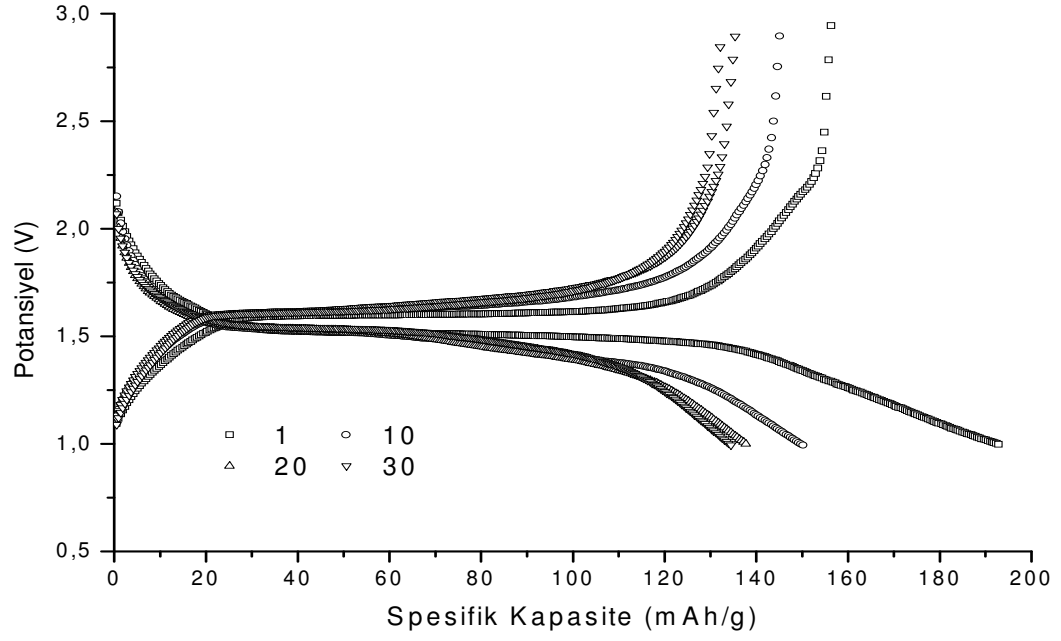
Şekil 4.29 $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}/\text{C}$ (karbon kaplamada %1 şeker kullanıldı) bileşiğinin 1C akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrileri



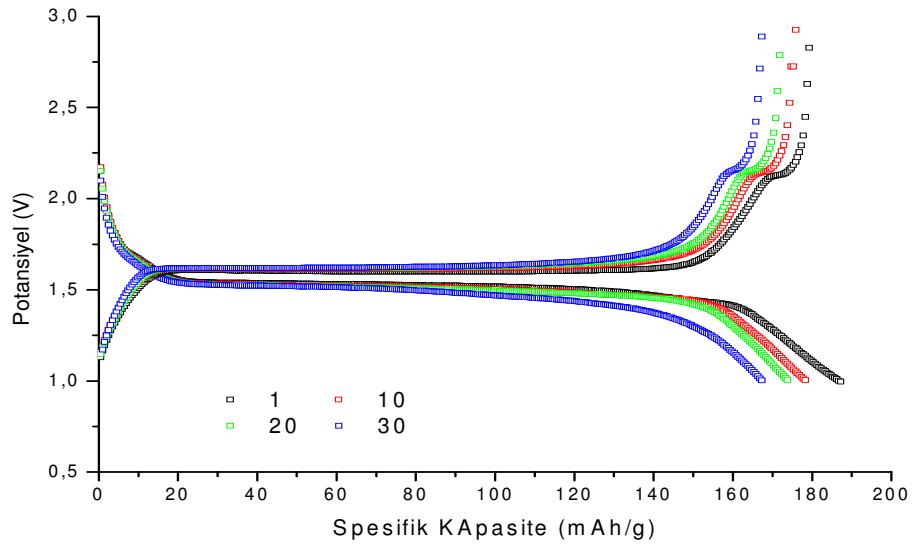
Şekil 4.30 $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}/\text{C}$ (karbon kaplamada %2 şeker kullanıldı) 1C akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrileri



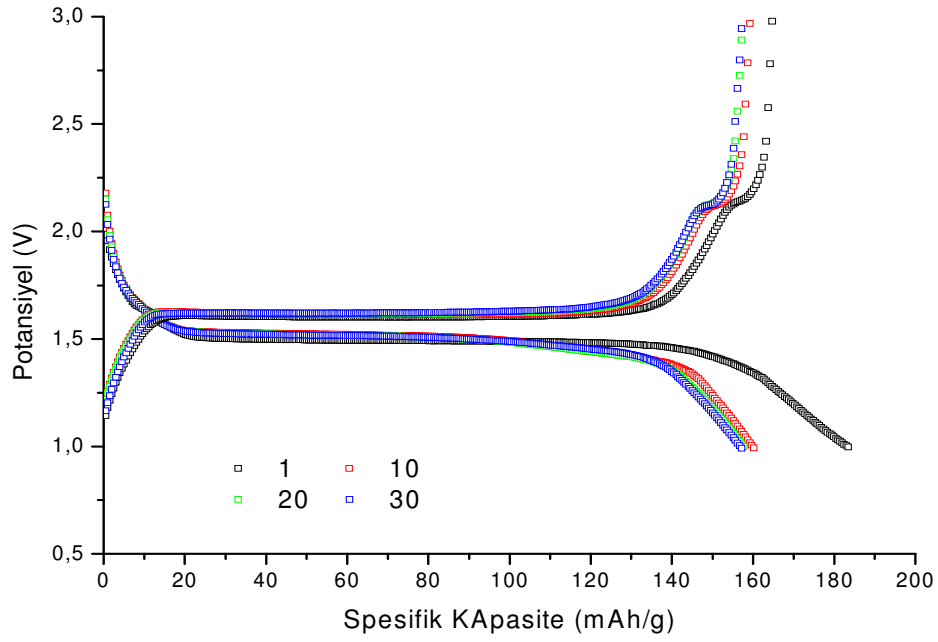
Şekil 4.31 CTAB kullanarak sol-gel yöntemi ile sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bileşiğinin 1C akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrileri



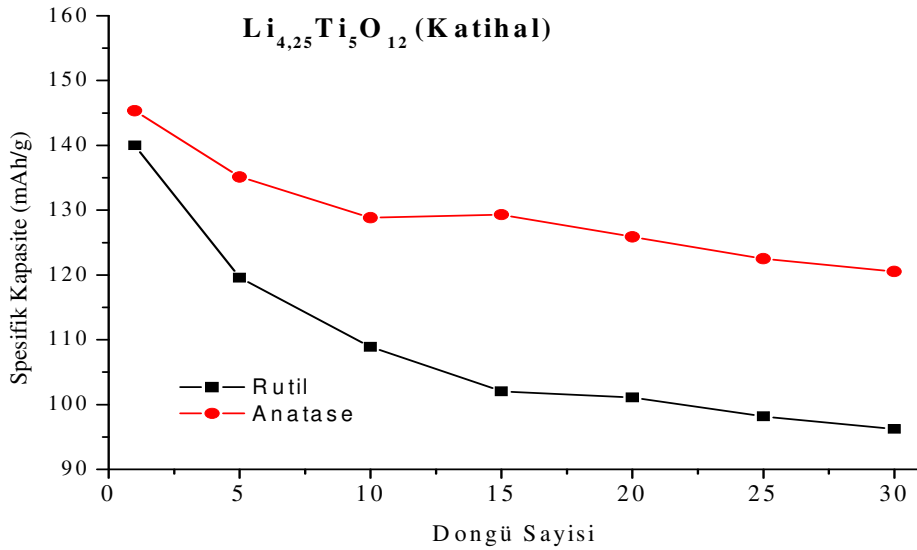
Şekil 4.32 Hidrotermal yöntem ile 500°C’de 2 saat ısıtarak sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bileşiğinin 1C akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrileri



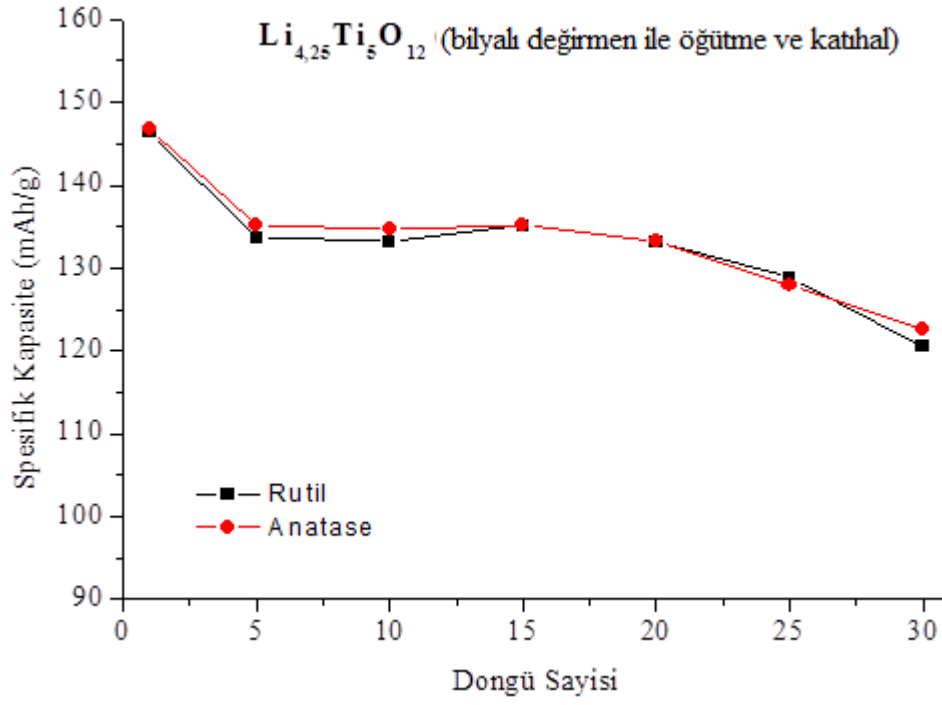
Şekil 4.33 Hidrotermal yöntem ile 500°C’de 4 saat ısıtarak sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bileşiğinin 1C akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrileri



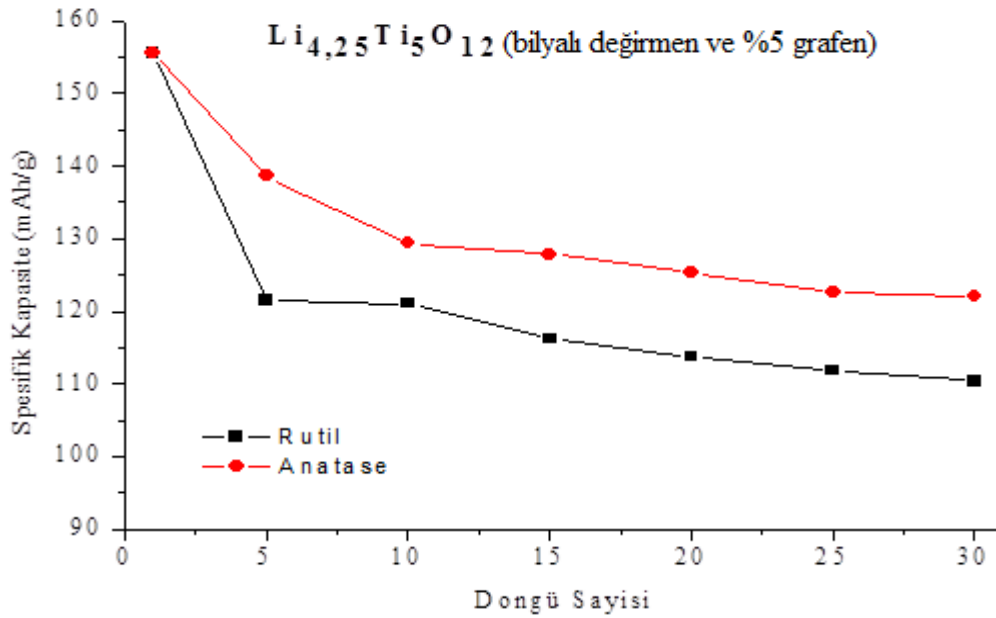
Şekil 4.34 Hidrotermal yöntem ile 500°C'de 5 saat ısıtarak sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bileşiğinin 1C akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrileri



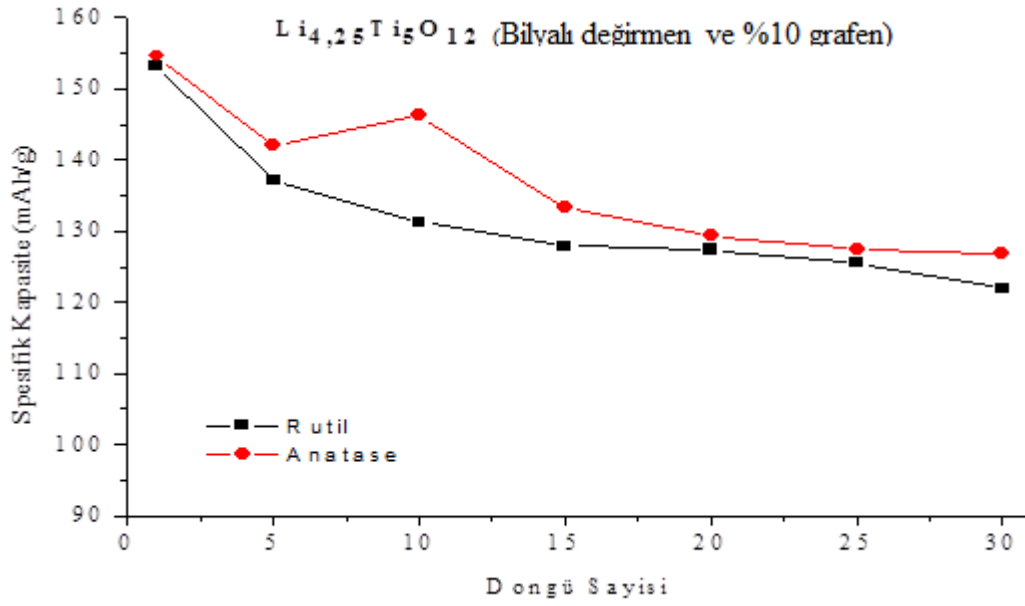
Şekil 4.35 Rutil ve anataz başlangıç maddesi kullanarak katı hal yöntemiyle sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bileşiğinin kapasitesinin şarj/deşarj döngü sayısı ile değişimi



Şekil 4.36 Öğütme için bilyalı değirmen, rutil ve anataz başlangıç maddesi kullanarak katı hal yöntemiyle sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bileşiğinin kapasitesinin şarj/deşarj döngü sayısı ile değişimi



Şekil 4.36 Öğütme için bilyalı değirmen, başlangıç maddesi olarak rutil ve anataz ve karbon kaynağı olarak %5 grafen kullanarak katı hal yöntemiyle sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bileşiğinin kapasitesinin şarj/deşarj döngü sayısı ile değişimi



Şekil 4.37 Öğütme için bilyalı değirmen, başlangıç maddesi olarak rutil ve anataz ve karbon kaynağı olarak %10 grafen kullanarak katı hal yöntemiyle sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bileşiğinin kapasitesinin şarj/deşarj döngü sayısı ile değişimi

Tablo 4.3 Lil1 M LiPF_6 (EC-DEC) $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (veya $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$, $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}/\text{C}$) pilinin 175 mA g^{-1} ($= 1 \text{ C}$) akım yoğunluğu ve $1.0 - 2.8 \text{ V}$ potansiyel aralığında birinci ve ikinci döngüdeşarj kapasitesi ve 30 döngü sonunda % kapasite kaybı değerleri

Bileşik	1. ve 2. döngüdeşarj kapasitesi (mAh.g^{-1})	30.Şarj/deşarj döngü sonrası kapasite kaybı (%)
$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ R	140.0(1)	31.6
	128.3(2)	25.0
$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ R (bilyalı değirmen)	146.3(1)	18.9
	137.6(2)	12.4
$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ R (bilyalı değirmen +%5 grafen)	155.6(1)	29.1
	145.8(2)	24.3
$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ R (bilyalı değirmen+%10 grafen)	153.1(1)	20.3
	141.4(2)	13.7
$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ A	145.4(1)	17.1
	142.4(2)	15.4
$\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ A (bilyalı değirmen)	146.8(1)	16.6

	138.5(2)	11.6
Li _{4.25} Ti ₅ O ₁₂ A(bilyalı değirmen +%5 grafen)	155.6(1)	21.6
	138.6(2)	11.9
Li _{4.25} Ti ₅ O ₁₂ A(bilyalı değirmen+%10 grafen)	154.6(1)	17.9
	143.9(2)	11.8
Li _{4.20} Ca _{0.05} Ti _{4.95} Nb _{0.05} O ₁₂ A(bilyalı değirmen)	137.6	6.8
Li _{4.20} Ca _{0.05} Ti _{4.95} Nb _{0.05} O ₁₂ /C A (bilyalı değirmen+%1 şeker)	149.2	8.4
Li _{4.20} Ca _{0.05} Ti _{4.95} Nb _{0.05} O ₁₂ /C A (bilyalı değirmen+%2 şeker)	161.9	15.9
Li _{4.25} Ti ₅ O ₁₂ (hidrotermal)	176.2	7.1
Li _{4.25} Ti ₅ O ₁₂ (sol-jel)	148.8	17.6
Li _{4.25} Ti ₅ O ₁₂ (CTAB ile sol-jel)	161.9	15.2

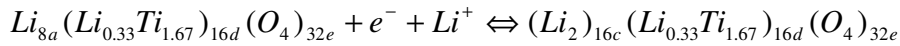
5.TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$, $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$ ve $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}/\text{C}$ bileşikleri katı hal, sol-jel ve hidrotermal metotları ile başarılı bir şekilde sentezlenmiştir.

Başlangıç maddesi olarak rutil yerine anatazın kullanılması, karbon ve metal (Ca ve Nb) katkılama, şeker kullanarak karbon ile kaplama ve bilyalı değirmen ile öğütme işlemlerinin kristal ve tanecik boyutunu küçültme yönünde etki ettiği bulunmuştur. Ayrıca en küçük kristal boyutu hidrotermal metot ile en büyük kristal boyutunun ise katı hal metodu ile elde edilmiştir. SEM fotoğrafına göre sol-jel metodu ile sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bileşiğinin tanecikli yapıda olmadığı bulunmuştur.

Oda sıcaklığında yapılan iletkenlik ölçümlerine göre öğütülmüş, metal (Ca ve Nb) ve karbon katkılanmış ve karbon kaplanmış bileşiklerin iletkenliklerinin anaç bileşiğe göre daha büyük olduğu bulunmuştur. Karbon katkılama ve kaplama ile iletkenliğin artması karbonun iletken olması, metal (Ca ve Nb) katkılama ile iletkenlikteki artış ise Ti^{3+} derişiminin artmasının bir sonucudur.

Lil1 M LiPF_6 (EC-DEC)| $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (veya $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$, $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{4.20}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}/\text{C}$) pilinin 175 mA g^{-1} ($= 1 \text{ C}$) akım yoğunluğu ve $1.0 - 2.8 \text{ V}$ potansiyel aralığında elde edilen şarj/deşarj eğrilerinde 1.5V civarında gözlenen voltaj platosu, aşağıdaki eşitliğe göre içerme tepkimesinin iki fazlı yürüdüğünü göstermektedir.



Karbon katkılama ve kaplama, öğütme ve başlangıç maddesi olarak rutil yerine anatazın kullanılması, $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bileşiğinin başlangıçdeşarj kapasitesini artırdığı bulunmuştur. $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bileşiğinindeşarj kapasitesinin büyük olması, lityum difüzyon yolunun kısa olması, yüksek iletkenlik ve yüksek yüzey alandan kaynaklanmaktadır. Hidrotermal metot ile sentezlenen $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bileşiğinin en yüksekdeşarj kapasitesi (176.2 mAh.g^{-1}) ve 30 şarj/deşarj döngü sonunda en düşük kapasite kaybına ($\%7.1$) sahip olduğu bulunmuştur.

Sonuç olarak öğütme, metal (Ca ve Nb) ve karbon katkılama ve karbon kaplama; $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bileşiğinindeşarj kapasitesini artırmaktadır.

6.KAYNAKLAR

- 1.Ulf, B., http://www.bren.ucsb.edu/events/documents/ulf_bossel.pdf, (Eriřim tarihi: Haziran 2014)
2. Simon, P., Gogotsi, Y., 2008. Materials for electrochemical capacitors, *Nature Materials*, **7**: 845-854.
- 3.Tarascon, J.M. and Armand, M., Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries, *Nature*, 414, 359-367, 2001.
4. http://en.wikipedia.org/wiki/Lithium_ion_battery, (Eriřim tarihi: Haziran 2014).
- 5.Ozawa, K., Lithium-ion rechargeable batteries with LiCoO_2 and carbon electrodes: the LiCoO_2/C system , *Solid State Ionics*, 69, 212-221, 1994.
- 6.Wakihara, M., Recent Developments in Lithium Battery, *Mat. Sci. Eng. A.*, R33, 109 - 134, 2001.
7. Whittingham, M.S., Jacobson, A. J., *Intercalation Chemistry*, Academic Press, p. 540, New York, 1982
- 8.Eriksson, T., LiMn_2O_4 as a Li-Ion Battery Cathode, Ph.D. Thesis, Uppsala Univesity, Uppsala, 2001.
9. Dahn J. R., von Sacken U., Michal C. A., Structure and electrochemistry of $\text{Li}_{1\pm y}\text{NiO}_2$ and a new Li_2NiO_2 phase with the $\text{Ni}(\text{OH})_2$ structure, ***Solid State Ionics***, **44**, 87-97, 1990.
- 10.Thackeray, M. M., Gummow R. J., Lithium-Cobalt-Nickel-Oxide Cathode Materials Prepared at 400°C for Rechargeable Lithium Batteries, ***Solid State Ionics***, **53-56**, 681-687, 1992.
11. Ohzuku, T., Makimura, Y., Layered Lithium Insertion Material of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for Lithium-Ion Batteries, ***Chem. Lett.***, **7**, 642-643, 2001.
- 12.Thackeray, M. M., et al, Lithium Insertion into Manganese Spinels, ***Mater. Res. Bull.***, **18**, 461-472, 1983.
13. Jang, D. H., Shin, Y. J., Oh, S. M., Dissolution of Spinel Oxides and Capacity Losses in 4V $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ Cells, ***J. Electrochem. Soc.***, **143**, 2204- 2211, 1996.
- 14.Padhi, A. K., Nanjundaswamy, K. S., Goodenough, J. B., Phospho-Olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries, ***J. Electrochem. Soc.***, **144**, 1188-1194, 1997.
- 15.Yamada A., Chung, S. C., Hinokuma K., Optimized LiFePO_4 for Lithium Battery Cathodes, *J. Electrochem. Soc.*, 148, A224-229, 2001.

16. Wakihara, M. and Yamamoto O., *Lithium Ion Batteries Fundamentals and Performance*, p.158, Wiley-WCH, Tokyo, 1998.
17. Tarascon, J. M. and Guyomard, D., New Electrolyte Compositions Stable Over the 0 to 5V Voltage Range and Compatible with the $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ /Carbon Li-Ion Cells, *Solid State Ionics*, 69, 293-305, 1994.
18. Fu, L.J., et al., Surface Modifications of Electrode Materials for Lithium Ion Batteries, *Solid State Sci.*, 8, 113-128, 2006.
19. Prosini, P. P., et al., $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as Anode in All-Solid-State Plastic Lithium- Ion Batteries for Low-Power Applications, *Solid State Ionics*, 144, 185-192, 2001.
20. Morimoto, H., et al., Mechanochemical Synthesis and Anode Properties of SnO - Based Amorphous Materials, *J. Electrochem. Soc.*, 146, 3970-3973, 1999.
21. Zhang, J. J. and Xia, Y. Y., Co-Sn Alloys as Negative Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 153, A1466-1471, 2006.
22. T. Ohzuku, A. Ueda, N. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.* 142(1995)1431–1435.
23. C.Y. Ouyang, Z.Y. Zhong, M.S. Lei, *Electrochem. Commun.* 9(2007)1107– 1112.
24. K.-S. Park, A. Benayad, D.-J. Kang, S.-G. Doo, *J. Am. Chem. Soc.* 130(2008) 14930–14931.
25. K.-C. Hsiao, S.-C. Liao, J.-M. Chen, *Electrochim. Acta* 53(2008)7242–7247.
26. C.H. Chen, J.T. Vaughey, A.N. Jansen, D.W. Dees, A.J. Kahaian, T. Goacher, M.M. Thackeray, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A102–A104.
27. A.D. Robertson, L. Trevino, H. Tukamoto, J.T.S. Irvine, *J. Power Sources* 81–82 (1999) 352–357
28. S. Huang, Z. Wen, X. Zhu, Z. Gu, *Electrochem. Commun.* 6 (2004) 1093–1097.
29. V.M. DubiW, Y.S. Diamand, B. Zhao, P.K. Vasudev, C.H. Ting, *J. Electrochem. Soc.* 144 (3) (1997) 898–908.
30. G.J. Wang, J. Gao, L.J. Fu, N.H. Zhao, Y.P. Wu, T. Takamura, *J. Power Sources* 174 (2007) 1109–1112.
31. S.A. Al-Muhtaseb, J.A. Ritter, *Adv. Mater.* 15 (2003) 101–114.
32. Y.-Y. Wang, Y.-J. Hao, Q.-Y. Lai, J.-Z. Lu, Y.-D. Chen, X.-Y. Ji, *Ionics* 14 (2008) 85–88
33. Armarego, W. L. F. and Perin, D. D., *Purification of Laboratory Chemicals*, Fourth Ed., Butterworth Heinemann, Oxford, 2002.
34. Linden, D. and Reddy, T.B., *Handbook of Batteries*, 3rd ed. 2001, New York: McGraw Hill. S 2.2 86

- 35. Riess, I., Mixed Ionic–Electronic Conductors-Material Properties and Applications, Solid State Ionics, 157, 1-17, 2003.
- 36. Bard, A.J., Faulkner, L.R., Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2001, 2nd ed. John Wiley and Sons Inc.
- 37. Ross E. Dueber, Study of Insertion Compounds, Ph.D., Thesis, University of Oxford, Oxford, 1993.
- 38. Goodenough, J.B., General Concepts, Chapter 1 in Wakihara, M., and Yamamoto, O.(eds.), Lithium Ion Batteries, Kodansha, Tokyo, pp. 1-25, (1998)

1-F. Kiliç Dokan, H. Şahan, B. Özdemir, N. Özdemir and Ş.Patat, Synthesis and Characterization of Spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Anode Material by CTAB Assisted Sol Gel Method, Acta Physica Polonica A, 125, 648-649, 2014

2-F. Kiliç Dokan, H. Şahan, N. Özdemir, B. Özdemir and Ş. Patat, Effects of TiO_2 Source on the Electrochemical Performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, Acta Physica Polonica A, 125, 650-651, 2014

EKLER

BAZI PİL TANIMLARI

1. Bir Pilin Elektromotor Kuvveti, Kapasitesi ve Enerjisi

Bir pilin açık devre elektromotor kuvveti, teorik kapasitesi ve enerjisi anot ve katot aktif maddelere göre değişir.

1.1. Serbest Enerji Değişimi ve Elektromotor Kuvvet

Bir reaksiyon meydana geldiğinde sistemin serbest enerjisinde bir azalma olur. Pilde gerçekleşen tepkimenin standart serbest enerji değişimi, ΔG° , pilin elektromotor kuvveti, E_{pil}° , ile ilişkilidir:

$$\Delta G^\circ = -nF E_{pil}^\circ$$

Burada, F = Faraday sabiti olarak bilinir (96500 C)

n = tepkimede alınan/verilen elektron sayısı

1.2. Elektromotor Kuvvet

Bir pilin elektromotor kuvveti, pilde bulunan aktif maddelerin türüne bağlıdır. Bir pilin açık devre elektromotor kuvveti (denge elektromotor kuvveti) dış devreden akım geçmeksizin ölçülen elektromotor kuvvettir. Standart açık devre elektromotor kuvveti, yukarıdaki formül kullanılarak serbest enerji değişiminden hesaplanabilir veya standart hidrojen elektrotuna göre düzenlenmiş olan standart indirgenme potansiyellerinden hesaplanabilir.

$$E_{pil}^\circ = E_K^\circ - E_A^\circ$$

Burada, E_K° ve E_A° sırasıyla katot ve anodun standart indirgenme potansiyelleri

Örneğin $Zn(k) + Cl_2(g) \rightarrow ZnCl_2(su)$ tepkimesinin standart elektromotor kuvveti;



$$E_{pil}^\circ = 2.12 V \text{ bulunur.}$$

Standart halde olmayan bir pilin elektromotor kuvveti, E_{pil} , Nernst eşitliğinde belirtilen derişim ve sıcaklık gibi faktörlere de bağlıdır.

$$E_{pil} = E_{pil}^\circ - \frac{2.303RT}{nF} \log Q$$

Burada R gaz sabiti, T Kelvin cinsinden sıcaklık ve Q pilde gerçekleşen $aA + bB \rightarrow cC + dD$

tepkimesi için $Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$ dır.

1.3. Teorik Kapasite

Bir pilin kulon (C) veya amper-saat (Ah) cinsinden teorik kapasitesi pilde bulunan aktif madde miktarı ve türüne bağlıdır. Faraday, 1833 ve 1834 yıllarında bir çözeltiden geçen yük miktarı ile elektrotlarda ayrılan madde miktarı arasında bir ilişkinin olduğunu açıkladı;

a) Belli miktardaki akım uygulanarak elektrotlarda toplanan madde miktarı, elektrolit içinden geçen yük miktarı ile orantılıdır.

b) Bir Faraday'lık yük miktarı (96500C), bir eşdeğer gram madde ayrıştırır.

$$Q = \frac{nFm}{MA} = F \cdot \frac{nm}{MA} = F \cdot \text{eşdeğer gram sayısı(egs)} = \int_0^t i \cdot dt$$

Burada Q yük miktarı, i amper cinsinden akım, t saniye cinsinden zaman, F kulon/mol cinsinden Faraday sabiti, m madde miktarı, n alınan/verilen elektron sayısı ve MA formül ağırlığıdır.

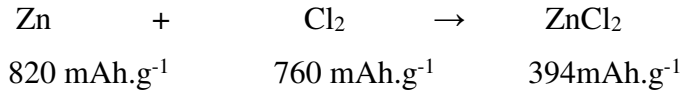
Akım sabitse yukarıdaki eşitlik şu şekilde yazılabilir:

$$Q = i \cdot t = F \cdot \text{egs}$$

Bir elektrokimyasal pilin teorik spesifik kapasitesi, tepkimeye girenlerin formül ağırlığından hesaplanabilir. Spesifik kapasite genelde mAh.g⁻¹ cinsinden verilir. 1Ah=3600C veya 1mAh=3600mC olarak alınır;

$$\text{Spesifik kapasite (mAh.g}^{-1}\text{), } SK = \frac{nF \cdot 1000}{MA \cdot 3600} = \frac{nF}{MA \cdot 3,6}$$

Örneğin Zn/Cl₂ pilinin teorik spesifik kapasitesi şu şekilde hesaplanabilir;



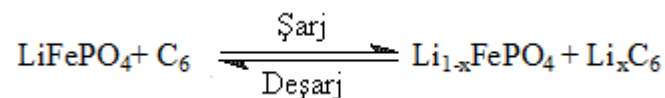
$$SK(\text{ZnCl}_2) = \frac{nF}{MA(\text{ZnCl}_2) \cdot 3,6} = \frac{nF}{[MA(\text{Cl}_2) + MA(\text{Zn})] \cdot 3,6}$$

$$\frac{1}{SK(\text{ZnCl}_2)} = \frac{[MA(\text{Cl}_2) + MA(\text{Zn})] \cdot 3,6}{nF} = \frac{MA(\text{ZnCl}_2) \cdot 3,6}{nF} = \frac{1}{SK(\text{Cl}_2)} + \frac{1}{SK(\text{Zn})}$$

$$\frac{1}{SK(\text{ZnCl}_2)} = \frac{1}{760} + \frac{1}{820} = 1,315 \cdot 10^{-3} + 1,219 \cdot 10^{-3} = 2,534 \cdot 10^{-3} \text{ g.mAh}^{-1}$$

$$SK(\text{ZnCl}_2) = 1 / (2,534 \cdot 10^{-3} \text{ g.mAh}^{-1}) = 394 \text{ mAh.g}^{-1}$$

Grafitin anot aktif madde ve LiFePO₄'ın katot aktif madde olarak kullanıldığı bir lityum iyon pilde gerçekleşen toplam tepkime şu şekilde yazılabilir.



LiFePO₄'ın teorik spesifik kapasitesi hesaplanırken n=x=1 alınır;

$$SK(LiFePO_4) = \frac{1.96500}{157,8.3,6} \approx 170 \text{ mAh.g}^{-1}$$

Pratikte x değeri genelde 1'den küçüktür ve değeri şarj/deşarj sırasında uygulanan akım yoğunluğu ile ters orantılıdır.

1.4. Teorik Enerji

Bir pilin enerjisi, W (Wh), pilin elektromotor kuvveti ve elektrik yükünden hesaplanabilir;

$$W \text{ (Wh)} = E_{\text{pil}} \text{ (V)} * Q \text{ (Ah)}$$

Pilin teorik enerjisi, pilin sahip olduğu maksimum enerjidir ve açık devre elektromotor kuvveti değerinden hesaplanır. Örneğin C/LiFePO₄ pilinin açık devre elektromotor kuvveti 3.6V ve teorik kapasitesi 170 mAh.g⁻¹ olarak alınırsa, teorik spesifik enerjisi (kütlece teorik enerji yoğunluğu);

$$W = 170.3,6 = 612 \text{ Wh.kg}^{-1} \text{ bulunur.}$$

Pilden akım geçmesi durumunda, spesifik kapasite ve elektromotor kuvvetinin teorik değerden daha küçük olması nedeniyle pratik spesifik enerji, teorik değerden daha düşüktür.

1.5. Şarj/Deşarj Hızı-(C oranı)

Bir pilin saat olarak şarj/deşarj süresi n olmak üzere şarj/deşarj hızı C/n olarak tanımlanabilir.

Toplam kapasiteye; 1 saatlikdeşarj ile ulaşılması için uygulanması gereken akıma C, yarım saatlikdeşarj ile gereken akıma 2 C vb denir.

$$SK(\text{mAh.g}^{-1}).3600.m(\text{g}) = 3600.SK.m(\text{mC}) = I(\text{mA}).3600s$$

Bu eşitlikten,

$$C/n = I(\text{mA}) = \frac{SK(\text{mAh.g}^{-1}).3600.m(\text{g})}{n.3600(s)} = \frac{SK.3600.m(\text{mC})}{n.3600(s)} = \frac{SK.m}{n}$$

Madde miktarı, m, gram olarak alınırsa uygulanması gereken şarj/deşarj akımı mA ve kg olarak alınırsa A olur.

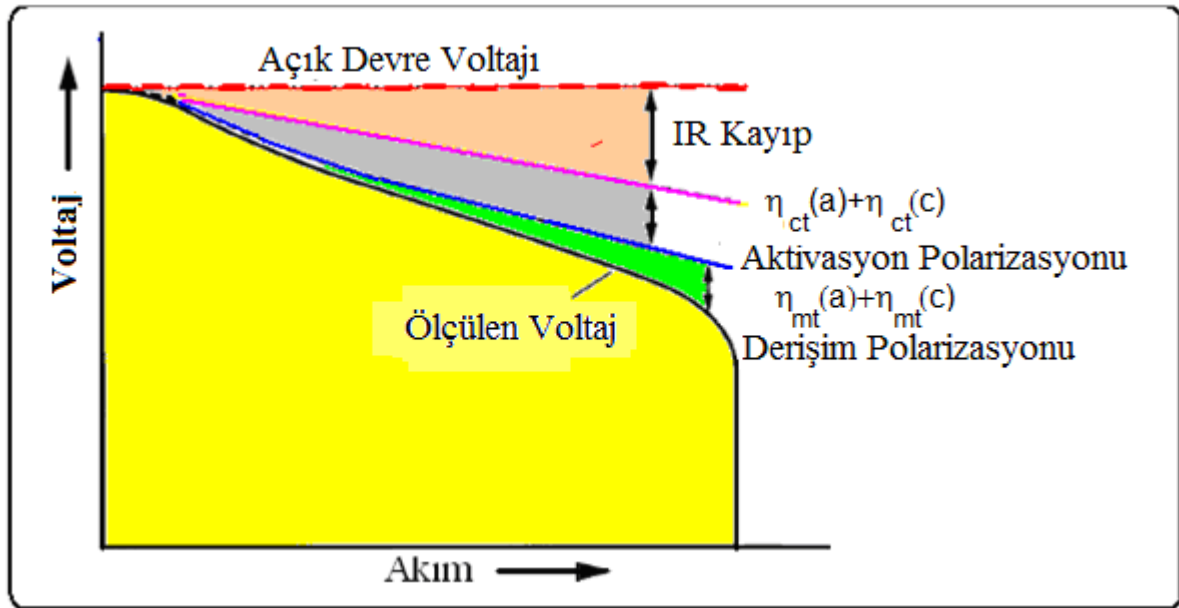
1.6 Elektrot Kinetiği

Bir pilden elde edilen elektrik enerjisi pilin elektromotor kuvvetine bağlıdır. Elektromotor kuvveti, açık devre elektromotor kuvveti (denge elektromotor kuvveti) değerine eşit olduğunda pilin maksimum (teorik) elektrik enerjisi değerine ulaşılır. Deşarj olan bir pilde, akım geçişi ile oluşan polarizasyon (aşırı gerilim) nedeniyle pilin ölçülen elektromotor kuvveti, açık devre elektromotor kuvvetinden ve elde edilen elektrik enerjisi teorik enerji değerinden daha düşük olur. Şarj olan bir pilde ise polarizasyon nedeniyle uygulanan

elektromotor kuvveti, açık devre elektromotor kuvvetinden ve harcanan elektrik enerjisi pilin teorik enerji değerinden daha büyüktür. Pilin teorik enerjisi ve şarj sırasında pile verilen veya deşarj sırasında pilden elde edilen enerji değeri arasındaki fark ısı olarak yayımlanır. Polarizasyon miktarı ve elektrik enerjisi kaybı (yayımlanan ısı) Şekil 1 de görüldüğü gibi pilden geçen akım yoğunluğunun bir fonksiyonudur [34]. Akım yoğunluğu arttıkça aşırı gerilim artmaktadır. Polarizasyon; yük aktarımının yavaş olmasından kaynaklanan yük aktarım (aktivasyon) aşırı gerilimi, kütle aktarımının yavaş olmasından kaynaklanan kütle aktarım (derişim) aşırı gerilimi ve pilin iç direncinden kaynaklanan ohmik aşırı gerilim olmak üzere üç terimden oluşur. Deşarj olan bir pilin ölçülen elektromotor kuvveti, denge elektromotor kuvveti ve aşırı gerilim arasında bir ilişki vardır;

$$E_{pil} = E_{pil}^{oc} - [\eta_{ct}(a) + \eta_{mt}(a)] - [\eta_{ct}(c) + \eta_{mt}(c)] - \eta_{IR}$$

Burada $\eta_{ct}(a)$ ve $\eta_{mt}(a)$ anodun yük aktarım ve kütle aktarım aşırı gerilimi, $\eta_{ct}(c)$ ve $\eta_{mt}(c)$ katodun yük aktarım ve kütle aktarım aşırı gerilimi, η_{IR} iç direnç aşırı gerilimi (ohmik aşırı gerilim) ve E_{pil}^{oc} açık devre elektromotor kuvvetini göstermektedir.



Şekil 1 Polarizasyonun akımla değişimi [34]

Aktivasyon aşırı gerilimi, elektrot/elektrolit ara yüzeyinde gerçekleşen yük aktarımının yavaş olmasından kaynaklanır. Aktivasyon aşırı gerilimini düşürmek için yüzey alanı büyük olan

elektrotlar kullanılmalıdır. Elektrotların yüzey alanının büyük olması, gözenekli ve küçük tanecik boyutlu katot ve anot aktif maddelerin kullanılması ile mümkündür.

İçerme bileşiği elektrotlarında, elektrot yüzeyine ulaşan lityum iyonları kademeli olarak elektro aktif maddenin iç kısmına doğru hareket ederler. Örgünün yük dengesinin sağlanması için aynı anda dış devreden elektroda doğru elektron göçü gerçekleşir. Başka bir ifade ile lityum iyonu difüzyonu, elektron aktarımı ile birlikte gerçekleşmektedir. Lityum iyonu difüzyonu ve elektron göçünü birlikte içeren böyle bir süreç kimyasal difüzyon süreci denir. Lityum iyon difüzyonu ve elektron göçünün birlikte gerçekleşmesi, içerme elektrotunun yüksek iyonik ve elektronik iletkenliğe sahip olan karışık bir iletken olması ile mümkündür. Kimyasal difüzyon katsayısı ile iyonik ve elektronik iletkenlik arasındaki ilişki bir eşitlikle ifade edilebilir [35],

$$\bar{D} = k(\sigma_i, \sigma_e) / (\sigma_i + \sigma_e)$$

Burada, σ_i ve σ_e sırasıyla elektrotun iyonik ve elektronik iletkenliği ve $\bar{D}$ kimyasal difüzyon katsayısıdır. Bu eşitliğe göre lityum iyonlarının kimyasal difüzyon katsayısı, iyonik ve elektronik iletkenlik değerleri kullanılarak hesaplanabilir. Derişim aşırı gerilimi, kütle aktarımının yavaş olmasından kaynaklanan bir aşırı gerilim türüdür. Derişim aşırı gerilimini düşürmek için gözenekli ve tanecik boyutu küçük olan katot ve anot aktif maddeler kullanılmalıdır. Kütle aktarımı, elektrik alan farkıyla oluşan göç, derişim farkıyla oluşan difüzyon ve yerçekimi farkının neden olduğu konveksiyon olmak üzere üç yolla gerçekleşmektedir [36]. Konveksiyonun çok düşük olması durumunda; kütle aktarımı, iyon göçü ve difüzyon yolu ile gerçekleşir. Pillerde elektrolitin genelde iyon derişiminin yüksek olması nedeniyle derişim gradienti ve buna bağlı olarak difüzyon hızı düşüktür. Elektrolitlerde iyon taşınması sadece göç yolu ile gerçekleşir. İçerme bileşiği elektrotlarında ise durum bunun tam tersidir. Bu tür elektrotlarda elektrot içi elektrik alanının küçük ve iyon derişim gradientinin büyük olması nedeniyle iyon taşınması genel olarak difüzyon yolu ile gerçekleşmektedir [37].

Ohmik aşırı gerilimi, pilin iç direncinden kaynaklanmaktadır. İç direnç elektrolitin iyonik direnci, aktif madde, akım taşıyıcı ve kutup ucunun elektronik direnci ve akım taşıyıcı ile elektro aktif madde arasındaki dirençten oluşmaktadır [38]. Bu dirençler akım ile voltaj arasındaki doğrusal ilişkiyi gösteren Ohm kanununa uyarlar.

$$\eta_o = iR_t = i(R_{int} + R_{elt} + R_{el/c})$$

Burada R_t toplam iç direnci, R_{int} elektrolit/elektrot ara yüzey direncini, R_{elt} elektrolitin direncini ve $R_{el/c}$ elektrot ile akım taşıyıcı arasındaki direnci göstermektedir.

Elektrolitin direnci, R_{elt} ; elektrolitin iyonik iletkenliği, σ_i , elektrotun yüzey alanı, A , ve elektrotlar arası uzaklık, L , ile ilişkilidir;

$$R_{elt} = L / (\sigma_i \cdot A)$$

İç direncin ana kaynağı elektrolit/elektrot ara yüzey direncidir, R_{int} . Elektrotun ara yüzey alanı ve geometrisi ara yüzey direncine etki etmektedir. Ara yüzey direncinin düşmesi için elektrot yüzey alanının büyük olması gerekmektedir. Büyük yüzey alanı, gözenekli ve tanecik boyutu küçük olan katot ve anot aktif maddelerin kullanılması ile mümkündür. Elektrotun teorik kapasitesine ulaşmak ve kapasite kaybını önlemek için şarj/deşarj sırasında elektrotun yüzey alanının büyük kısmının kullanılması, elektrot tanecikleri arasında elektronik temasın kurulması ve bu temasın korunması gerekmektedir. Taneciklerin çatlaması veya tanecikler arası elektronik temasın ortadan kalkması, akım taşıyıcıyla aktif madde arasındaki elektronik bağın kopmasına ve tersinmez kapasite kaybına neden olmaktadır. Akım taşıyıcı/elektrot arasındaki direnç, $R_{el/c}$; akım taşıyıcının elektronik iletkenliği, σ_M , elektrotun yüzey alanı, A , elektrotun iletkenliği, σ_e , elektronun elektrot/akım taşıyıcısı arasında aldığı yolun ortalama uzunluğu, l , ve geometrik parametre, d , ile ilişkilidir;