

**NADİR TOPRAK METALİ KATKILI LİTYUM İYON ENERJİ
DEPOLAMA ÖZELLİĞİNE SAHİP YENİ NANO-MALZEMELERİN
GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ABDULCELİL YÜZER

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

NANOTEKNOLOJİ ve İLERİ MALZEMELER

ANABİLİM DALI

MERSİN

ARALIK-2016

**NADİR TOPRAK METALİ KATKILI LİTYUM İYON ENERJİ
DEPOLAMA ÖZELLİĞİNE SAHİP YENİ NANO-MALZEMELERİN
GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ABDULCELİL YÜZER

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NANOTEKNOLOJİ ve İLERİ MALZEMELER
ANABİLİM DALI**

Danışman

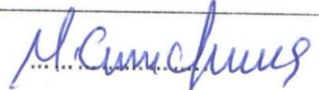


Doç. Dr. Osman Murat Özkendir

MERSİN

ARALIK-2016

ONAY

Abdulcelil YÜZER tarafından Doç. Dr. Osman Murat ÖZKENDİR danışmanlığında hazırlanan " NADİR TOPRAK METALİ KATKILI LİTYUM İYON ENERJİ DEPOLAMA ÖZELLİĞİNE SAHIP YENİ NANO-MALZEMELERİN GELİŞTİRİLMESİ" başlıklı bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Görevi	Ünvanı, Adı ve Soyadı	İmza
Başkan	Yrd. Doç. Dr. Hakan GÜNDOĞMUŞ	
Üye	Yrd. Doç. Dr. İlker SUGÖZÜ	
Üye	Doç. Dr. Osman Murat ÖZKENDİR	

Yukarıdaki jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 06/..0/...../2017 tarih ve 2017.03. sayılı kararıyla onaylanmıştır.


Prof. Dr. Ayta ÇELİK
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, tablo ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.

ETİK BEYAN

Mersin Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğinde belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlâk kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak kullandığımı,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Bu tezin herhangi bir bölümünü Mersin Üniversitesi veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı,
- Tezin tüm telif haklarını Mersin Üniversitesi'ne devrettiğimi beyan ederim.

ETHICAL DECLARATION

This thesis is prepared in accordance with the rules specified in Mersin University Graduate Education Regulation and I declare to comply with the following conditions:

- I have obtained all the information and the documents of the thesis in accordance with the academic rules.
- I presented all the visual, auditory and written informations and results in accordance with scientific ethics.
- I refer in accordance with the norms of scientific works about the case of exploitation of others' works.
- I used all of the referred works as the references.
- I did not do any tampering in the used data.
- I did not present any part of this thesis as an another thesis at Mersin University or another university.
- I transfer all copyrights of this thesis to the Mersin University.

22 Aralık 2016 / 22 December 2016



Abdulcelil YÜZER

ÖZET

Bu çalışmada genel formülü, $\text{Li}_2\text{Mn}_x(\text{RE})_{1-x}\text{O}_3$ olacak şekilde Li_2MnO_3 yapısına, Neodyum (Nd), Seryum (Ce) ve Ytterbiyum (Yb) nadir toprak metalleri katkılanarak yeni katot materyaller sentezlendi. Numunelerin kristal yapı geçişleri, elektronik etkileşimleri ve elektronik yapı özellikleri, XRD analizi ile beraber XANES tekniği kullanılarak incelendi. Birçok çalışmada rapor edilen materyallerdeki oldukça ilginç özelliklerinden dolayı, çalışmamızda $4f$ seviyelerinin etkileşimleri ilgi merkezini oluşturdu. Katkılanan numunelerin $3d$ geçiş metalleriyle yoğun moleküler etkileşmeye girdiği, katkılanan numuneler arasında ise, $4f$ seviyesinde tek elektronu bulunan seryum (Ce) katkılanmış numunenin, ilginç bir şekilde, diğer malzemelere göre, geniş moleküler bağlar oluşturan güçlü elektronik seviyelerin üst üste binmesi ile daha da geniş bağlar oluşturduğu görüldü. Çalışma, hem ilk kez Li_2MnO_3 yapısına nadir toprak metali katkılanması nedeniyle, hemde ortaya koyduğu ilginç sonuçlar bakımından literatürde önemli bir yer edinmiştir.

Anahtar kelimeler: Lityum-iyon piller, katot malzemeler, oksitler, XAFS (EXAFS ve XANES), elektronik yapı.

Danışman: Doç. Dr. Osman Murat ÖZKENDİR, Mersin Üniversitesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı, Mersin.

ABSTRACT

In this thesis, new cathode materials were synthesized by adding rare earth metals such as Neodium (Nd), Cerium (Ce), and Yterbium (Yb) in Li_2MnO_3 with the general formula $\text{Li}_2\text{Mn}_x(\text{RE})_{1-x}\text{O}_3$. Crystal structure transitions and electronic structure properties of samples were studied in coordination with XRD analyses and XANES technique. Due to the interesting relations with physical phenomena that increase productivity in the materials that were reported in so many studies $4f$ level were chosen as the focal point in our study. Substituted samples were determined to interact strongly with the 3d transition metals during bonding. Besides, among the rare-earth (Nd, Ce, Yb) substituted samples, the samples with Ce substitution were designated to be the most interesting specimen exhibiting band broadening with the strongest overlapped electronic level that built larger molecular bands. The study has an important place because both it is the first time rare earth substitution applied on the Li_2MnO_3 structure and also the results of the study will make it own a powerful place in the literature.

Keywords: Li-ion batteries, cathode materials, oxides, XAFS (EXAFS and XANES), electronic structure.

Academic Advisor: Assoc. Prof. Osman Murat Ozkendir, Mersin University, Department of Energy Systems Engineering, Mersin.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışma, Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Birimi (Proje no: BAP-FBE ESMB (AY) 2014-1 YL) tarafından desteklenen araştırma projesi olup Doç. Dr. Osman Murat ÖZKENDİR yöneticiliğinde gerçekleştirilmiştir. Finansal katkılarından dolayı Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Birimi' ne ve 312284 kodlu hibe ile Avrupa Topluluğu Yedinci Çerçeve Programı (FP7/2007-2013) CALIPSO'ya teşekkürlerimi sunarım.

Tüm eğitim hayatım boyunca sabrı, sevgisi ve desteği ile başarıya ulaşmamda büyük pay sahibi olan annem Müşerref ve babam Ahmet YÜZER' e ve kardeşlerim Esranur ve Muhammed Safa YÜZER' e maddi ve manevi destekleri için çok teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim süresince bana bilgisini ve deneyimlerini sunan, her konuda beni destekleyen danışman hocam, yol gösterenim Doç. Dr. Osman Murat ÖZKENDİR' e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Akademik hayata başlangıç olan yüksek lisans eğitimim boyunca maddi ve manevi desteklerinden dolayı hocalarım Doç.Dr. Kasım OCAKOĞLU' na ve Doç. Dr. Mine İNCE OCAKOĞLU' na ayrıca teşekkür ederim.

Analizlerin yapılmasında yardımcı olan Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Eğitim, Araştırma ve Uygulama Merkezi (MEİTAM) çalışanlarına ve İsveç/Lund, MAX II laboratuvarı I1011 ışın hattında çalışan Dr.Gunnar Ohrwall, Dr.Wantana Klyusubun ve Sinkrotron Işık Araştırma Merkezi (SLRI; Saim Photon Laboratory) çalışanlarına, teknik destek ve misafirpeliklerinden dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar arkadaşlarım Ersan HARPUTLU' ya, Süleyman Gökhan ÇOLAK' a ve Saadet YILDIRIMCAN' a her türlü yardımlarından dolayı çok teşekkür ederim.

Dostluğu ve yardımlarıyla hep yanımda olan, CAN dostum F. Aslıhan SARI' ya ve eşi Fatih SARI' ya göstermiş oldukları her türlü anlayış ve yardım için gönülden teşekkür ederim.

Ayrıca varlığıyla manevi desteğini ve neşesini benden esirgemeyen Çiğdem ÇELEN' e tüm desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimime başlamamdaki büyük katkılarından dolayı Saime ve Yusuf ŞENZEYBEK' e, her türlü desteklerinden dolayı tüm kalbimle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇ KAPAK	ii
ONAY	iii
ETİK BEYAN	iv
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
TABLOLAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
KISALTMALAR ve SİMGELER	xi
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK	2
2.1. Lityum Temelli Piller	2
2.2. Katot Aktif Maddeler	4
2.2.1. α -NaFeO ₂ Yapısındaki Katot Maddeler	4
2.2.2. LiMn ₂ O ₄ Spinel Sistemi	5
2.3. Anot Aktif Maddeler	8
2.3.1. LiNiVO ₄ Spinel Sistemi	8
2.3.2. Karbonlu Anot Aktif Maddeler	9
2.4. Elektrolitler	11
2.4.1. Sıvı Organik Elektrolitler	11
3. MATERYAL ve YÖNTEM	15
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	15
3.2. Kullanılan Cihazlar	15
3.3. Yöntem	15
3.3.1. Sentez Yöntemi	15
3.3.2. Karakterizasyon Yöntemleri	16
3.3.2.1. Toz X-Işını Kırınım Tekniği	17
3.3.2.2. X-Işını Soğurma Spektroskopisi (XAFS)	18
3.3.2.2.1. Sinkrotron Nedir?	18
3.3.2.2.2. X-Işını Soğurma Spektroskopisi (XAFS)	20
3.3.2.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntüleme Tekniği	22
4. BULGULAR	23
4.1. Li ₂ MnO ₃	25
4.2. Li ₂ Mn _x Nd _{1-x} O ₃	29
4.3. Li ₂ Mn _x Ce _{1-x} O ₃	34
4.4. Li ₂ Mn _x Yb _{1-x} O ₃	38
5. SONUÇLAR	42
KAYNAKLAR	45
EKLER	48
ÖZGEÇMİŞ	68

TABLULAR DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 2.2.2.1. $MO_{1,5}$, MO_2 ve $MO_{1,75}$ bileşiklerinde sekiz yüzlü konum için hesaplanmış bağ enerjisi değerleri	7
Tablo 2.4.1.1. EC ile diğer organik çözücülerin 1:1 oranında karıştırılması ile elde edilen elektrolit çözeltilerinin iletkenlik değerleri	13
Tablo 2.4.1.2. Lityum pillerde kullanılan bazı anot, katot ve elektrolit türleri	14
Tablo 4.1. Numunelerin kristal yapı analizleri	25



ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1.1. LiCoO ₂ pozitif elektrodlu bir Lityum pilin çalışma prensibi	3
Şekil 2.2.1.1. α-NaFeO ₂ 'nin kristal yapısı	5
Şekil 2.2.2.1. LiMn ₂ O ₄ Spinel bileşiğinin yapısı (a) Birim hücre (b) Lityumun difüzyon yolu	6
Şekil 2.2.2.2. Li _x Mn ₂ O ₄ (0 < x < 2) bileşiğinin açık devre geriliminin x ile değişimi	6
Şekil 2.3.1.1. LiNiVO ₄ bileşiğinin kristal yapısı	9
Şekil 2.3.2.1. Genel karbon yapıları (a) Yumuşak karbon, (b) Sert karbon, (c) Grafit.	10
Şekil 2.4.1.1. Bazı organik çözücüler ve kimyasal yapıları.	12
Şekil 2.4.1.2. PC+DME Karışımı içerisinde LiClO ₄ veya LiPF ₆ ile hazırlanmış çözeltilerin molar iletkenliğinin DME oranına göre değişimi	12
Şekil 3.3.2.1. Atomun şematik gösterimi.	16
Şekil 3.3.2.1.1. X-ışını kırınımı. P ₁ ve P ₂ kafes düzlemi 1 ve 2'i gösterir. O ve C gelen ışık ve kafes düzleminin etkileşim noktalarıdır	17
Şekil 3.3.2.1.2. Kullanılan XRD cihazının görüntüsü (a) Dış, (b) İç	18
Şekil 3.3.2.2.1.1. İsveç'te bulunan sinkrotron laboratuvarı	20
Şekil 3.3.2.2.1.2. Genel sinkrotron halkasının şematik gösterimi	20
Şekil 3.3.2.2.2.1. Genel XAS spektrumu.	21
Şekil 3.3.2.3.1. Kullanılan SEM ve Şematik gösterimi.	23
Şekil 4.1. Numunelerin hesaplanan tane boyutları.	24
Şekil 4.1.1. Li ₂ MnO ₃ 'ün XRD görüntüsü	26
Şekil 4.1.2. Li ₂ MnO ₃ 'ün SEM görüntüsü.	27
Şekil 4.1.3. Li ₂ MnO ₃ yapısındaki mangan (Mn) 'ın "L _{3,2} " kenarına ait XANES (X-ray absorption near edge structure) spektrumu	27
Şekil 4.1.4. Li ₂ MnO ₃ yapısındaki oksijen (O) 'in "K" kenarına ait XANES (X-ray absorption near edge structure) spektrumu.	29
Şekil 4.2.1. Neodyum (Nd) katkılanmış numunelerin SEM görüntüleri. (a) LiMn _{0.8} Nd _{0.2} O ₃ , (b) LiMn _{0.5} Nd _{0.5} O ₃ , (c) LiMn _{0.2} Nd _{0.8} O ₃	30
Şekil 4.2.2. Neodyum katkılanmış tüm numunelerin XRD örgü karşılaştırması.	31
Şekil 4.2.3. Neodyum katkılı numunelerdeki Mn atomunun "L _{3,2} " kenarına ait XANES spektrumu	32
Şekil 4.2.4. Neodyum katkılı Li ₂ MnO ₃ numunesindeki oksijene ait "K"-kenar XANES spektrumu.	33
Şekil 4.3.1. Seryum (Ce) katkılı numunelerin SEM görüntüsü, a) LiMn _{0.8} Ce _{0.2} O ₃ , (b) LiMn _{0.5} Ce _{0.5} O ₃ , (c) LiMn _{0.2} Ce _{0.8} O ₃ .	34
Şekil 4.3.2. Seryum (Ce) katkılı numunelerin XRD örgü karşılaştırması.	35
Şekil 4.3.3. Seryum (Ce) katkılı numunelerdeki Mn'in "L _{3,2} " kenarına ait XANES spektrumu.	36
Şekil 4.3.4. Seryum (Ce) katkılanmış Li ₂ MnO ₃ yapısındaki oksijenin "K" kenarına ait XANES spektrumu.	37
Şekil 4.4.1. Yiterbiyum katkılı numunelerin SEM görüntüsü a) LiMn _{0.8} Yb _{0.2} O ₃ , b) LiMn _{0.5} Yb _{0.5} O ₃ , (c) LiMn _{0.2} Yb _{0.8} O ₃ .	38
Şekil 4.4.2. Yiterbiyum (Yb) katkılı numunelerdeki XRD örgü karşılaştırması.	39
Şekil 4.4.3. Yiterbiyum (Yb) katkılı numunelerdeki Mn'in "L _{3,2} " kenarına ait XANES spektrumu	40
Şekil 4.4.4. Yiterbiyum (Yb) katkılı numunelerdeki Oksijenin "K" kenarına ait XANES spektrumu	41

KISALTMALAR VE SİMGELER

Kısaltma/Simge	Tanım
XRD	X-Ray Diffraction
SEM	Scattering Electron Microscope
XANES	X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy
XAS	X-ray Absorption Spectroscopy
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
XAFS	X-ray Absorption Fine Spectroscopy
PXRD	Powder X-Ray Diffraction
FWHM	Full Width Half Maximum
EC	Etilen Karbonat
PC	Propilen Karbonat
DME	1,2 Dimetoksi Etan
DMC	Dimetil Karbonat
DEC	Dietil Karbonat
TEY	Total Electron Yield
RE	Rare-Earth
Li	Lityum
Co	Kobalt
Mn	Mangan
O	Oksijen
Ni	Nikel
C	Karbon
V	Vanadyum
Nd	Neodyum
Ce	Seryum
Yb	Yterbiyum
Zn	Çinko
Sn	Kalay
Ag	Gümüş
Cu	Bakır
Xe	Ksenon
LiPF ₆	Lityum Hegzafluro Fosfat
Li ₂ O ₃	Lityum Oksit
MnO ₂	Mangan Oksit

KISALTMALAR VE SİMGELER (Devamı)

Kısaltmalar/Simgeler	Tanımı
Nd_2O_3	Neodyum Oksit
CeO_2	Seryum Oksit
Yb_2O_3	Yterbiyum Oksit
A	Ortalama Kristal Boyutu
β	Kırınımına ait FWHM değeri
I_0	Işının Numuneye Giriş Yoğunluğu
I_1	Işının Numuneden Çıkış Yoğunluğu
λ	Işının Dalga Boyu
θ	Işının Geliş Açısı
d	Atom Düzlemleri Arası Uzaklık
n	Kabuk (Shell) Sayısı
a, b, c	Kristal Örgü Parametreleri
μ	Numunenin Soğurma Katsayısı
mAh	Mili Amper Saat
kWh	Kilo Watt Saat
kg	Kilogram
nm	Nano Metre
mA	Mili Amper
g	Gram
V	Volt
eV	ElektronVolt
cm	Santimetre
Å	Angstrom
1s, 2p, 2p _{3/2} , 4p, 4f, d, 3d, 3d ⁴	Atomik Enerji Seviyeleri
C2/m:b1, P21/C:b2, Pm-3n	Kristal Geometrideki Bazı Uzay Grupları

1. GİRİŞ

Bilindiği üzere dünya enerji ihtiyacının büyük bir kısmını fosil yakıtlardan karşılamaktadır. Fosil yakıtların hızla tükenmesi ve çevre için en önemli kirlilik sebebi olması bilim insanlarını fosil yakıtların yerini alacak yenilenebilir alternatif enerji kaynakları üzerinde çalışmaya itmiştir. Yenilenebilir alternatif enerji kaynakları içerisinde en revaçta olanlardan birisi de Lityum temelli pillerdir. Lityum temelli pillerin enerji yoğunluğu en yüksek olanı ise Lityum-iyon pillerdir. Bununla beraber günümüz teknolojilerinin daha küçük ve taşınabilir özellikli cihazlara yönelmesi, enerji ihtiyacının karşılanmasında taşınabilir enerji depolama birimlerinin daha uzun ömürlü ve daha verimli hale getirilme çabalarının ön plana çıkmasını sağlamıştır. Özellikle yeniden depolama özelliği bulundurması, Lityum-iyon pillerin yenilenebilir enerji kaynaklarının başında geldiğini doğrulamıştır.

Son yüzyıllarda uzay araçlarında, savunma sanayinde, elektrik cihazlarında, bilgisayarlarda, kameralarda, cep telefonlarında, güç kaynaklarında ve ev gereçlerinde lityum esaslı şarj edilebilir piller kullanılmaktadır. Özellikle hibrit araçların yerini alan elektrikli araçlar için şarj edilebilir, yüksek enerji kapasitesi ve çevre dostu olan pil ihtiyacı araştırmacıları lityum temelli yeniden şarj edilebilir pillere yöneltmiştir. Devamlı artan bu talep nedeniyle, son zamanlarda yeni tip lityum temelli şarj edilebilir piller araştırılmaktadır. Volta'nın keşfiyle başlayan pil teknolojisi lityum temelli pillere kadar gelmiş ve bu piller üzerine yapılan performans geliştirici değişikliklerle gelişmeye devam etmektedir.

Günümüzde enerji depolama birimlerinde en çok kullanılan iyon grupları üstün özellikleri nedeniyle, negatif elektrod olarak karbon temelli yapılar (LiC_x), pozitif elektrod olarak ise geçiş metal oksitlerinin oluşturduğu nano parçacıklı iyon gruplarıdır. Nano parçacıklı geçiş metal oksitler, gösterdikleri ayrıcalıklı optik, elektronik ve manyetik özellikler sayesinde teknolojide ayrıcalıklı kullanım alanına sahiptirler.

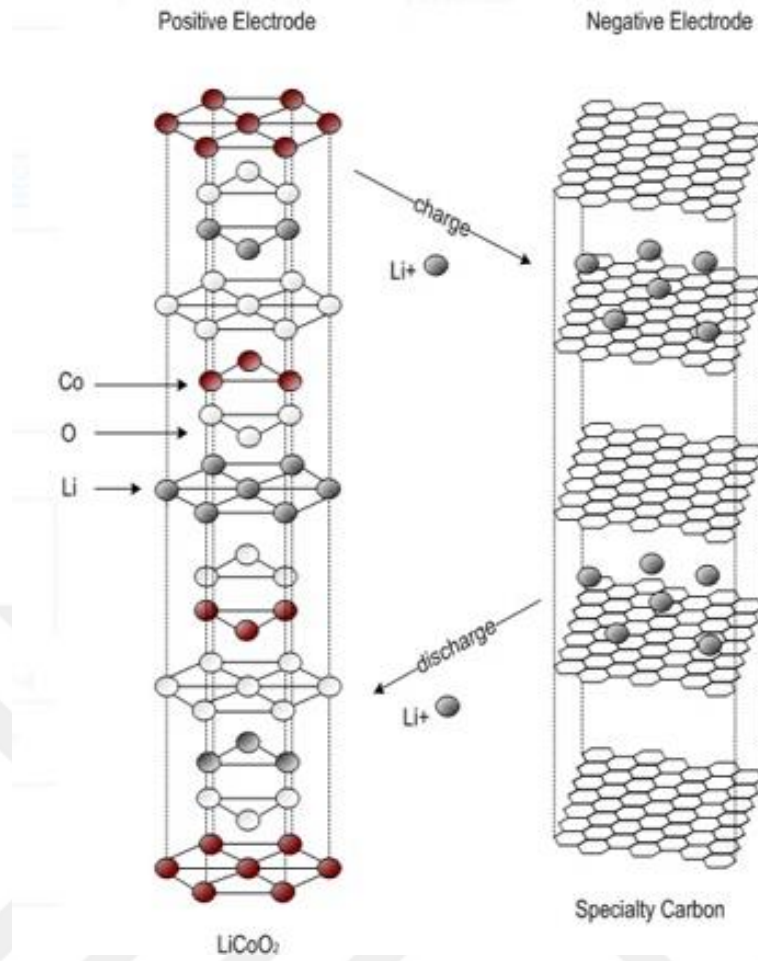
Bu çalışmamızda lityum temelli pillerin geliştirilmesine yardımcı olmak amacı ile nadir toprak metali katkılı lityum-iyon pillerin sahip oldukları, $4f$ değerlik elektronlarının sergilediği ilginç elektronik ve manyetik özellikleri göz önünde bulundurulmuştur. Birçok araştırmada da kilit rol üstleneceğini düşünülmüş ve yapısal olarak nadir toprak metallerinin geçiş metallerine katılanmasının pil performansına etkilerini konu alıp, geliştirilen yeni tür elektrotların literatüre kazandırılması planlanmıştır.

2. KAYNAK ARAŐTIRMALARI

2.1. Lityum Temelli Piller

Volta tarafından tanımlanan ve yapılan pilden günümüze kadar çeşitli safhalardan geçerek gelişen pil teknolojisi lityum pillere kadar ulaşmıştır. Lityum piller hakkındaki ilk çalışma G.N. Lewis tarafından 1912 yılında yapılmasına karşın ilk ticari lityum piller 1970'li yıllarda piyasaya girebilmiştir ancak, çok fazla dikkat çekememiştir. Bu pilin yapısı, iki farklı lityum bileşiminin tersinir olarak lityum (Li) alışverişi esasına dayanıyordu [1]. 1980'li yıllarda lityum temelli pillerle ilgili çalışmalar hız kazanmış ancak, ortaya çıkan güvenlik sorunları bu çalışmaları aksatmıştır.

En hafif metal olan lityum (Li), en yüksek yükseltgenme potansiyeli ve en yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir. Bundan dolayı, doldurulabilir pillerde negatif elektrod olarak kullanılma fikri cazip hale gelmiştir [2]. 1980'lerde yapılan çoğu çalışmalar ve araştırmalar sonucunda, lityum elektrodun şarj-deşarj (çevrim) sayısı artıkça termal kararlılığının azalarak termal bozunmaya sebep olduğu tespit edilmiştir. Lityum pillerde oluşan bu değişim sonucu, pil sıcaklığının hızla 180 °C (lityumun erime sıcaklığına)'ye ulaştığı ve pilde şiddetli tepkilere sebep olduğu görülmüştür. Nitekim üretilen lityum pillerde meydana gelen gaz sıkışmaları sonucu kullanıcıya zarar veren ani patlamalar gerçekleşmiş ve 1991 yılında piyasadan toplatılmıştır. Bu problemi aşmaya yönelik çalışmalar, metalik lityum yerine anotta yeni farklı maddeler (grafit, metalik alaşımlar) kullanılarak başarıya ulaşmıştır. Yeni anot aktif maddeleri lityum kadar yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmasa bile bu güvenlik sorununu minimum seviyeye çekmiştir. Bu şartlar altında en yüksek enerji yoğunluğuna ve en yüksek boşalma voltajına (3,7 Volt) sahip lityum piller ticari olarak ilk kez SONY firması tarafından piyasaya sürülmüştür. SONY, ses getiren bu pilde kobalt (Co) temelli LiCoO₂ bileşimini pozitif elektrod olarak kullanmıştır [3-4]. Yapısal olarak pilin mekanizması şekil 2.1.1.'de verilmiştir.



Şekil 2.1.1. LiCoO₂ pozitif elektrodlu bir Lityum pilin çalışma prensibi.

Daha sonraları kobaltlı bu elektroda alternatif olarak kobalt (Co) yerine Mangan (Mn) ve Nikel (Ni) metalleri ile yeni elektrodlar geliştirilmiştir. Fakat kobalt bileşiğinin performansına yetişilememiştir. (4V, ~500-1000 yeniden doldurulabilme, 500 mAh/AApil) [3-5].

Lityum-iyon pillerde negatif elektrod olarak en iyi performansın Li-C bileşiği ile elde edildiğine dair çeşitli raporlar sunulmuştur [6-7]. Çeşitli karbon bileşikleri, kristal veya amorf yapılarda test edilmiş ve farklı sıcaklıklarda olumlu sonuçlar alınmıştır. Yüksek sıcaklıkta çalışabilme özelliği ve oksijenin sebep olduğu farklı karbon ve grafin yapılar nedeniyle negatif elektrod olarak günümüze kadar en çok kullanılan bileşik ünvanını taşımıştır. Günümüzde ise artan araştırma sayısı, yeni ve karbon içermeyen yapıların da (LiPF₆ gibi) performanslarından dolayı negatif elektrod olarak kullanılabileceğini göstermiştir [8].

2.2. Katot Aktif Maddeleri

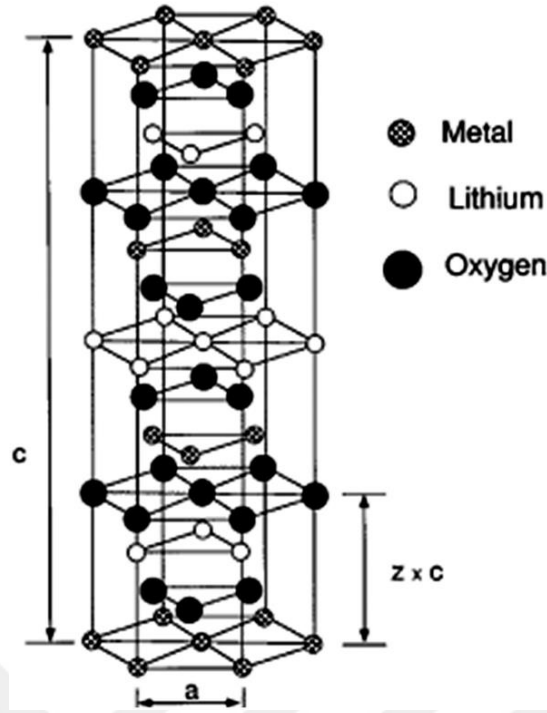
1970'li yıllarda Wittingham, enerji yoğunluğu yüksek, spesifik kapasitesi olan, kuru, doldurulabilir piller için katot aktif madde olarak TiS_2 'i önermiştir. Metalik karakteri oldukça iyi olan bu bileşik, lityum (Li) atomuyla konak-konuk bileşiği oluşturmak için tersinir bir tepkime vermektedir. Akım yoğunluğunun $1-10 \text{ mA/cm}^2$ ve sabit boşalma geriliminin 2 Volt üzerinde olmasına rağmen bu kuru pilin yapımındaki zorluk, lityum elektrod üzerinde birikme olması ve Li_xTiS_2/Li kuru pilinin boyut olarak küçültülememesi gelişmesini engellemiştir [9]. 1980'li yılların ortalarında ise tabakalı yapıya sahip $LiCoO_2$ bileşiğini katot aktif madde olarak kullanma fikri öne sürülmüştür [10]. Li_xCoO_2/Li piline ait ölçülen açık devre gerilimi Li_xTiS_2 'in iki katına yaklaşıktır. Bu değerle teorik olarak hesaplanan enerji yoğunluğuysa $1,1 \text{ kWh/kg}$ 'dır. Buna rağmen $LiCoO_2$ bileşiğinin ticari alanda kullanılması on yıl sürmüştür. $LiCoO_2$ bileşiğinin kristal yapısı TiS_2 'nin kristal yapısından daha kararlıdır [10].

Yeniden şarj edilebilir lityum pillerde kullanılan aktif katot maddesinin sahip olması gereken belli başlı özellikler şunlardır [11];

- * Yüksek boşalma potansiyeli (Gibbs serbest enerjisi, negatif büyük değere sahip olmalı)
- * Yüksek enerji kapasitesi (Moleküler ağırlığı düşük ve Lityum (Li) miktarı yüksek olmalı)
- * Yüksek enerji yoğunluğu (Lityumun kimyasal difüzyon kat sayısı yüksek olmalı)
- * Yüksek çevrim (dolum-boşalım) sayısı (oluşan tepkime sırasında kristal yapı ya hiç değişmemeli ya da çok az miktarda değişmeli)
- * Kimyasal açıdan kararlı, çevre dostu ve ucuz olmalı
- * Elektrolit içerisinde çözünmemeli
- * Kolay işlenebilmeli

2.2.1. α - $NaFeO_2$ Yapısındaki Katot Maddeler

Lityum-iyon pillerde günümüzde katot madde olarak kullanılan $LiCoO_2$ bileşiği α - $NaFeO_2$ tipi yapıya sahiptir. Bu bileşiğin sentezlenmesi oldukça kolaydır. α - $NaFeO_2$ 'nin kristal yapısı şekil 2.2.1.1.'de gösterilmiştir. $LiCrO_2$, $LiVO_2$, $LiNiO_2$ gibi bileşikler de aynı yapıya sahiptir. Bu bileşikler Ni, Cr, V gibi +3 yüklü geçiş metalleri içerir. Geçiş metalleri Mn^{+3} 'den daha küçük iyon çapına sahiptir. Bahsedilen bileşikler, oksijen (O) tarafından oluşturulan bir örgüde (1 1 1) düzlemine Mn^{+3} ve Li^+ iyonlarının değişmeli olarak yer aldığı tuz yapısına sahip bileşiklerdir.

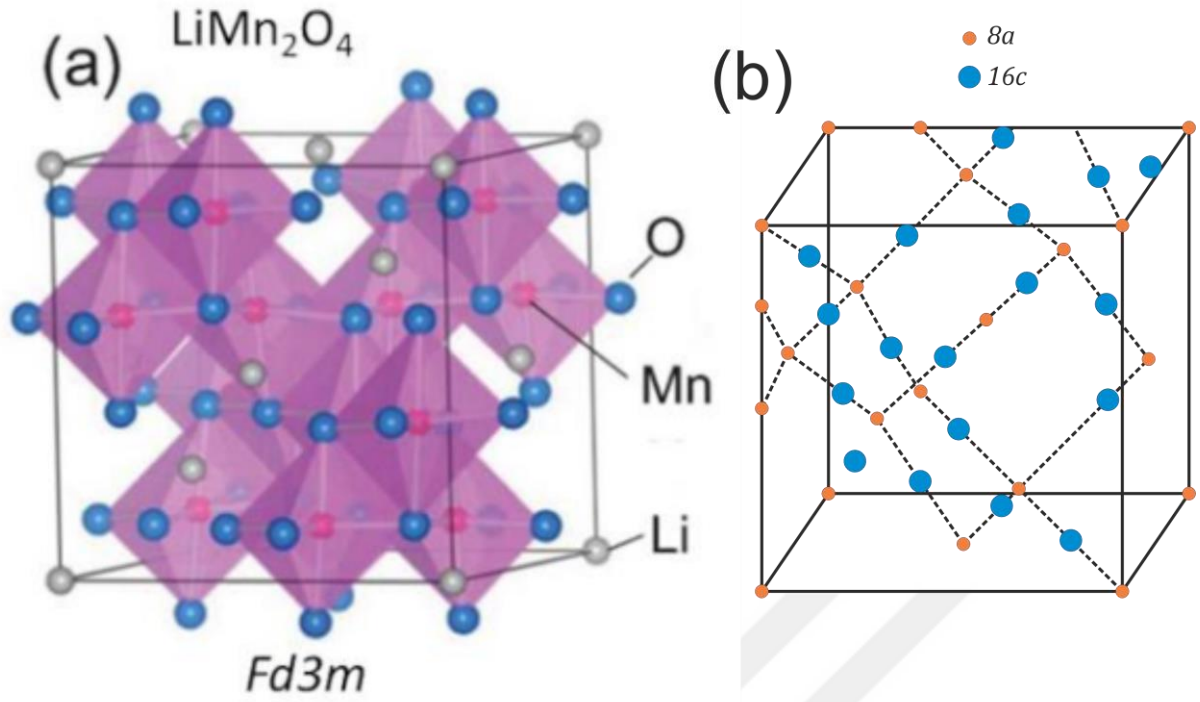


Şekil 2.2.1.1. α -NaFeO₂'nin kristal yapısı [10].

Bu iyonların (Mn^{+3} ve Li^+) düzlemdeki değişmeli diziliş örgünün altı yüzlü (hegzagonal) simetriye kaymasına sebep olmaktadır. Bu yüzden LiCoO₂, birim hücre sabitlerinin $a = 2,815 \text{ \AA}$ ve $c = 14,083 \text{ \AA}$ olduğu $R\bar{3}m$ uzay grubunda kristallenir. Lityum iyonları ile tepkimesi gerçekleşirken CoO₂ tabakaları arasındaki Van der Waals bağlarına ($3a$ konumu) tersinir olarak girer ve tersinir olarak ayrılır [10].

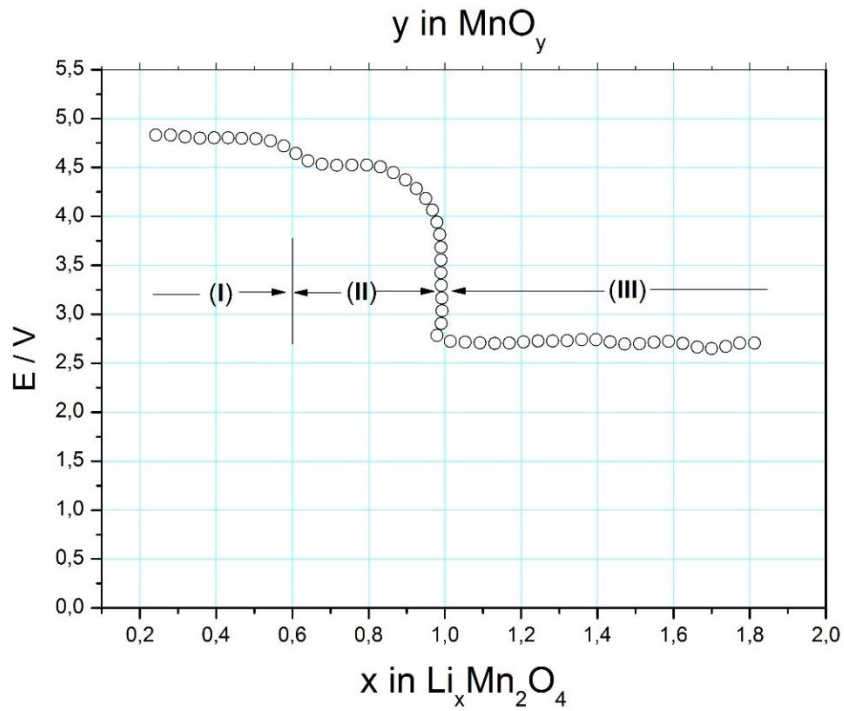
2.2.2. LiMn₂O₄ Spinel Yapı Sistemi

Spinel yapıya sahip LiMn₂O₄ ve türevleri, Li, Mn ve metal tuzlarının stokiyometrik orandaki karışımlarının yaklaşık 750 °C 'ye ısıtılması ile elde edilir [12]. LiMn₂O₄ spinel kübik yapıya sahiptir ($Fd\bar{3}m$). $8a$ konumlarında dört yüzde Li, $16d$ konumlarında sekiz yüzde Mn atomları bulunurken, sekiz yüzde $16c$ konumları boştur. Oksijenler ise fcc (yüzey merkezli kübik) düzenine sahiptir [13]. İdeal bir kübik birim hücre şekil 2.2.2.1.a.'da gösterilmiştir. Lityum iyonunun difüzyon yolu ($8a-16c-8a$) $8a$ konumundan komşusu olan boş $16c$ konumuna oradan da tekrar $8a$ konumlarından birine doğrudur. Şekil 2.2.2.1.b.' de verilen birim hücre türünde difüzyon açısı 108°'dir.



Şekil 2.2.2.1. Spinel LiMn_2O_4 bileşiğinin yapısı (a) Birim hücre (b) Lityumun difüzyon yolu.

Katot aktif maddesi olan LiMn_2O_4 'ün çevrim (dolum-boşalım) özelliği ile ilgili çok fazla araştırma yapılmıştır. $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 < x < 2$) katot maddesinin açık devre gerilim eğrisi şekil 2.2.2.2.'de görülmektedir.



Şekil 2.2.2.2. $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 < x < 2$) bileşiğinin açık devre geriliminin x ile değişimi.

Şekil 2.2.2.2.'de I. ve II. bölgede aynı kristal yapıda şarj-deşarj (çevrim) döngüsü gerçekleşirken III. bölgede spinel kübik yapıdan düzenli tetragonal (NaCl tipi) yapıya geçişin gerçekleştiği bir faz dönüşümü ortaya çıkmaktadır [10].



Faz dönüşümü sırasında hacimde yaklaşık olarak %6,5 oranında bir genişleme gerçekleşir. Bu genişlemeden dolayı 3 Volt civarında, $1 < x < 2$ iken kayda değer bir çevrim (dolum-boşalım) performansı gözlenir. Dönüşümün sebebi, lityum iyonlarının yapıya katılması ile Jahn Teller bozunmasına sebep olan Mn^{+3} (d^4) iyon değişiminin artmasıdır [16].

Wakihara ve çalışma arkadaşları, ideal iyonik kristal modeli ve Born-Haber çevrimini kullanarak sekiz yüzlü konum için metal-oksijen bağ enerjilerini hesaplamışlar ve kapasitedeki kaybın $16d$ konumundaki mangan (Mn) ile oksijen (O) arasındaki Mn-O bağının zayıf olmasından kaynaklandığını düşünmüşlerdir [14]. Wakihara ve arkadaşlarının yaptıkları hesaplama verileri tablo 2.2.2.1.'de görülmektedir.

Tablo 2.2.2.1. $\text{MO}_{1.5}$, MO_2 ve $\text{MO}_{1.75}$ Bileşiklerinde Sekiz yüzlü Konum için hesaplanmış Bağ Enerjisi Değerleri [15].

Metal	E_{BE} (kJ/mol)		
	$\text{MO}_{1.5}$	MO_2	$\text{MO}_{1.75}(0.5\text{Mn}_2\text{O}_{3.5})$
Ti	1602	1912	1757
V	1497	1727	1612
Cr	1340	1492	1416
Mn	1133	1296	1215

Tablo 2.2.2.1.'deki veriler incelendiğinde gerçekten Mn-O bağlarının zayıf olduğu ve bundan kaynaklı olarak kapasitedeki kaybın çevrim döngü sayısı arttıkça arttığı anlaşılmıştır. Bu kaybı engellemek için $16d$ konumlarının daha karalı hale getirilmesi gerekmektedir. Bu konudaki bazı çalışmalarda Mn atomlarının bir kısmını, geçiş metalleri ya da ametallerle

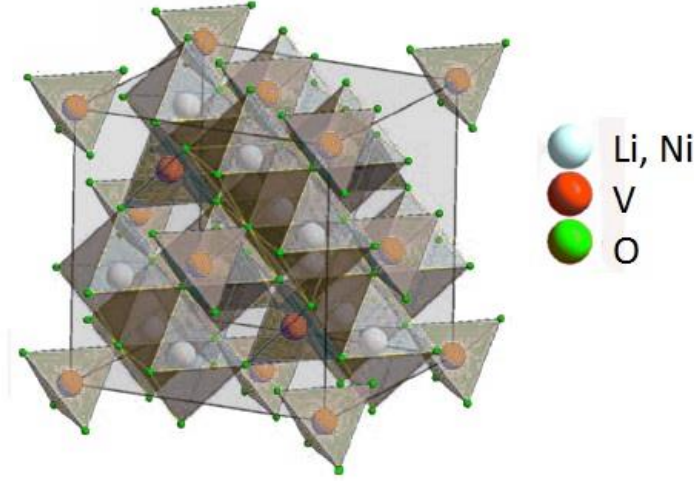
değiştirerek kararlılığı arttırmışlardır [16]. Yapılan çalışmalar çevrim performansının artması için $16d$ konumundaki Mn^{+3} atomlarının sadece %10 mol oranında diğer metal ya da ametallerle değiştirilmesinin oldukça yeterli olduğunu göstermiştir [16]. Mn^{+3} ($3d^4$) iyonunun bir Jahn-Teller iyonu olduğunu ve $LiMn_2O_4$ bileşiğinin $0\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kübik fazdan tetragonal faza geçmesine sebep olduğunu keşfetmiştir [17]. Ancak katkılanmış bileşiklerde faz geçiş entalpi değerinin katkılanma miktarı ile azaldığı ve Mn atomunun yaklaşık %10-20 mol oranında diğer metallerle yer değiştirmesi sonucunda faz değişimin söz konusu olmadığı bulunmuştur [10].

Dolum-boşalım (çevrim) performansının yüksek olması için tepkime sırasında faz geçişi olmaması istenir. Daha önce değindiğimiz gibi $LiMn_2O_4$ ve $LiM_xMn_{2-x}O_4$ maddeleri yüksek sıcaklık değerlerinde sinterlenerek rahatlıkla sentezlenebilir [18]. Bu oksit türleri minyatür pillerden, enerji depolama ve elektrikli araçlarda kullanılan büyük ölçekli bataryalara kadar kullanılabilen, ucuz ve çevre dostu katot maddelerdir [19]. Bunun yanısıra $50-70\text{ }^\circ\text{C}$ gibi sıcaklıklarda dolum-boşalım sayısı arttıkça kapasite kaybı daha büyük oranda olmaktadır [10]. Çevrim döngüsü sırasında Mn iyonlarının organik elektrolit içinde çözünmesinin kapasite kayıplarının nedenleri arasında olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca metalik manganın (Mn) anot yüzeyinde birikmesi de kapasite kaybının muhtemel nedenlerinden olduğu düşünülmektedir. Yakın zamanda yapılan bir çalışmada katkılanmış $LiMn_2O_4$ bileşiğinin $50\text{ }^\circ\text{C}$ 'de bile az miktarda çözüldüğü görülmüştür [10]. Katkılanan elementler arasında en etkin olanın kobalt (Co) olduğu ve Co katkılanmış bileşiklerin çevrim performanslarının en iyi olduğu bulunmuştur. Ayrıca elektrolit içindeki bazı Li^+ iyonları $16d$ konumuna yerleşerek sekiz yüzlü konumdaki Mn^{+3} iyonlarının bir kısmının Mn^{+4} iyonuna yükseltgenmesine sebep olduğu kabul edilmiştir [10].

2.3. Anot Aktif Maddeler

2.3.1. $LiNiVO_4$ Spinel Sistem

Lityum-iyon pillerde anot aktif madde olarak odaklanılan madde sınıflarından biri de vadanatlardır [20]. Vadanatlardan biri olan $LiNiVO_4$, hem anot hem de katot aktif maddesi olarak kullanımıyla tüm dikkatleri üzerine toplamıştır [21]. Şekil 2.3.1.1.'de gösterilen $LiNiVO_4$ bileşiği uzay grubu " $Fd\bar{3}m$ " olan ters spinel kübik yapıya sahiptir [22]. Yine şekil 2.3.1.1.'de görüldüğü gibi oksijen (O) atomlarının oluşturduğu sık paketlenmiş kübik yapıda vanadyum (V) atomları dört yüzlü konumlara ($8a, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$), oksijen (O) atomları $32a$ konumlarına, lityum (Li) ve nikel (Ni) atomları da sekiz yüzlü konumlara ($16d, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) yerleşmiştir.



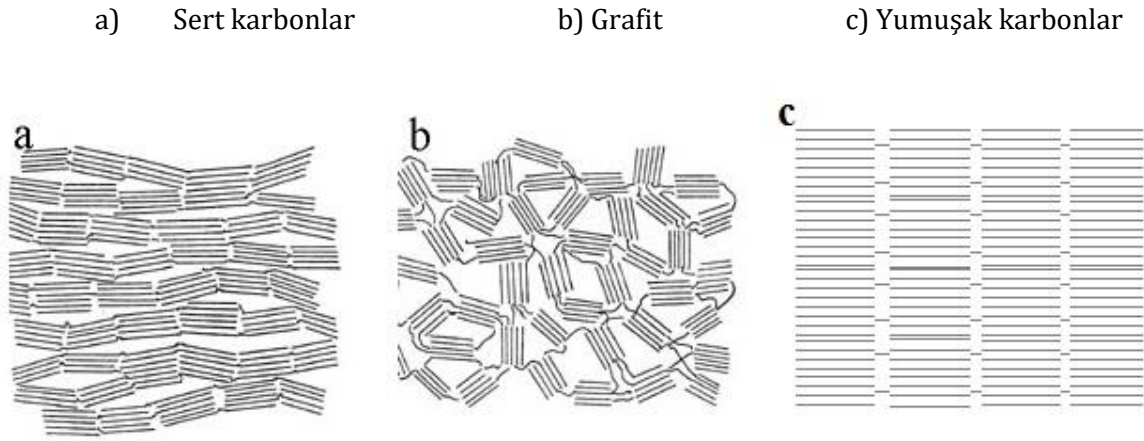
Şekil 2.3.1.1. LiNiVO₄ bileşiğinin kristal yapısı.

Yüksek sıcaklıkta sentezlenen LiNiVO₄ bileşiğinin anot olduğu pillerde çevrim (dolum-boşalım) sırasında performans kayıpları olmaktadır. Bu kapasite kaybını azaltmak ya da ortadan kaldırmak için araştırmacılar yeni sentez yöntemleri üzerine çalışmakta ya da katyon katkılması yapmaktadır [23]. LiNiVO₄ elektrotunun elektrokimyasal özellikleri diğer tüm elektrotlarda olduğu gibi homojenlik, tanecik boyutu ve dağılımı gibi kimyasal ve fiziksel faktörlere bağlıdır [24]. Ancak elektrot performanslarının iyileştirilmesindeki en önemli etken sentez yöntemidir [25]. Elektrotların sentezinde geleneksel olarak katı-hal (solid-state) reaksiyonları kullanılır. Ancak sentez yöntemi yüksek sıcaklık değerlerinde ve uzun süreli gerçekleştiğinden tanecik boyutunun kontrol edilememesi ve kimyasal oranların yanlış seçilmesi gibi dezavantajlara sahiptir. Katı-hal reaksiyon yönteminin bu dezavantajlı yönünden kurtulabilmek için hidrotermal, sol-jel ya da yavaş yanma gibi reaksiyon yöntemleri kullanılabilir [25].

2.3.2. Karbonlu Anot Aktif Maddeler

Yeniden şarj edilebilir Lityum-iyon pillerde yaygın olarak anot madde konumunda karbon ve türevleri kullanılmaktadır. Karbonlu anot aktif maddelerden birisi de grafitlerdir. Van der Waals bağları ile bir arada tutulan grafitler XYXY tabakalarından oluşur ve konjuge olmuş sp^2 bağları her tabakada bulunur. XYXY şeklinde bulunan tabakalar arasına eğer lityum (Li) iyonları yerleşirse/yerleştirilirse, mevcut tabaka düzeni XXX^2 olarak değişir. Düzendeki değişim grafitin esnekliğinden kaynaklıdır. Bu esneklik, lityum iyonlarının tabakalar arasına kolaylıkla girip çıkmasına imkan veren bir tersinirliğe sebep olur. Grafit, kristal ve amorf olarak çok farklı

formlarda bulunabilir. Anot aktif madde üretiminde kömür katranı, doğal grafit, benzen, hidrokarbon gazlar, petrol gibi birçok farklı madde kullanılabilir [2]. Karbon, anot aktif maddelerde kullanılan farklı yapıya sahip üç genel başlıkta toplanabilir. Bu karbon yapılarının şematik gösterimi şekil 2.3.2.1.'de verilmiştir.



Şekil 2.3.2.1. Genel karbon yapıları (a) Yumuşak Karbon, (b) Sert Karbon, (c) Grafit [15].

Yumuşak karbonları ısıtarak grafit formuna dönüştürmek mümkünken sert karbonlara yüksek ısılar uygulansa dahi o forma dönüşmezler.

Anot aktif madde olarak pillerde grafit ve sert karbonlar kullanılır. Lityum ile grafit, oda koşullarında konuk-konak reaksiyonu gerçekleştirerek LiC_6 bileşiğini meydana getirir. Bu bileşiğin kapasitesi 372 mAh/g'dır. Spesifik kapasite değeri birçok araştırmacıyı grafitin elektrokimyasal özelliklerini incelemeye teşvik etmiştir. Sert karbon ile lityumun reaksiyonu sonucunda lityum sadece sert karbonun tabakaları arasına değil, kristal yapıdaki bozukluklara (çatlaklara) da yerleşir. Bunun sonucunda sert karbon, LiC_6 yapısından daha fazla lityum iyonu barındıracağından grafitten daha yüksek bir kapasiteye sahip olacaktır. Sert karbonun lityum ile konak-konuk reaksiyonundaki potansiyel değişikliği grafitte göre kabul edilebilir olsa da anot aktif madde olarak kullanıldığı pillerde boşalım gerilimi düzenli şekilde derece derece azalır [2]. Bu düzenli değişim pilin kapasite değişimini takip etmeyi sağlar.

Aktif madde olarak karbon kullanılan anotların enerji kapasitesi yüksek değildir ve tabakalar arasındaki lityum iyonunun difüzyon hızı düşüktür. Pilin güç yoğunluğu lityum iyonlarının tabakalar arasındaki difüzyon kat-sayısı \bar{D} ile doğrudan bağlantılıdır. Takamura ve çalışma arkadaşları, lif yapısındaki grafitin yüzeyini Zn, Sn yada Ag gibi elementleri

buharlaştırarak kaplama yapmışlar ve çevrim (dolum-boşalım) sırasındaki reaksiyon hızını olumlu olarak etkileyen bir yöntem geliştirmişlerdir [26].

Performansı daha yüksek olan yeni anot madde arayışları, Sn ve Si katkılı anot maddelerin ortaya çıkmasına sebep olmuştur. Lityum (Li) katkılanmış metal ($Li_4M-Li_{4.4}M$ gibi) yapıların kapasitesi 800-3000 mAh/g gibi bir değere erişmesine rağmen lityum iyonlarının yapıya girişi sırasında görülen hacimdeki dört kattan fazla artış, dolum-boşalım (çevrim) performansını olumsuz etkilemiştir [27].

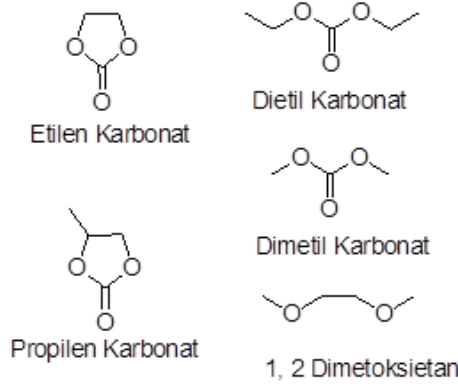
Anotta kullanımı için öngörülen diğer bir bileşik grubu da oksitlerdir. Oksitli bileşikler içerisinden $FeVO_4$, $InVO_4$ ve MnV_2O_4 (*Barannerite*) gibi kalay oksitler çeşitli çalışmalarda incelenmiştir [28]. Yapılarına lityum eklenmesi sırasında bu oksitlerin neredeyse tamamının kristal yapıdan amorf yapıya geçtikleri gözlenmiştir [28]. *Barannerite* yapıdaki MnV_2O_4 , birinci dolum-boşalım (çevrim)'da oldukça yüksek bir kapasite değeri (~ 1000 mAh/g) sergilerken, daha sonraki çevrimlerde çok yüksek tersinme hali gösterdiğinden dolayı kapasite değeri düşer. *Barannerite* yapıdaki MnV_2O_4 bileşiğinin anot olarak rol oynayabilmesi için kapasite kaybının önlenmesi gereklidir. Bu da ancak yapıdaki elementlerin geçiş metalleriyle kısmen yer değiştirmesiyle olabilir [10].

2.4. Elektrolitler

2.4.1. Sıvı Organik Elektrolitler

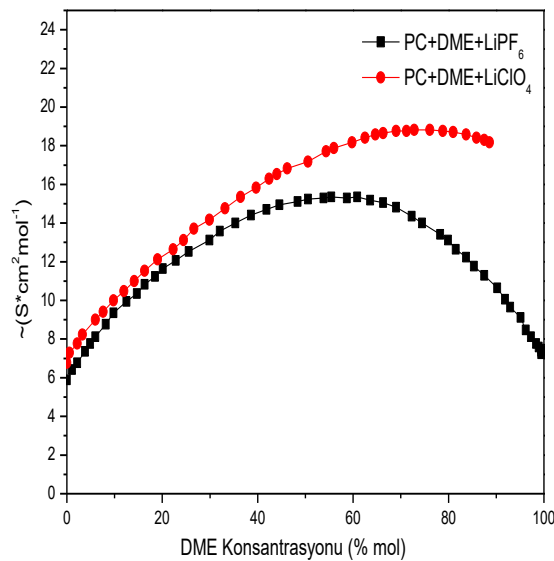
Yeniden şarj edilebilir Lityum-iyon pillerde çevrim (dolum-boşalım) gerilimi ortalama 3 Volt olduğundan sulu elektrolitler bu aralıkta bozunurlar. Sulu elektrolitler yerine, geniş bir elektrokimyasal aralığa sahip olan inorganik bir tuzun organik sıvı ile hazırlanan çözeltisi elektrolit olarak kullanılır. Elektrolit iyi bir iyonik iletkenlik, kimyasal kararlılık, düşük maliyet ve yüksek güvenlik gibi temel özelliklere sahip olmalıdır [27]. İyonik tuzlarla elektrolit çözeltisi hazırlamak için kullanılan belli başlı organik çözücü isimleri ve yapıları şekil 2.4.1.1.'de verilmiştir.

Şarj edilebilir Lityum-iyon pillerde elektrolit çözücüsü olarak kullanılan organik çözenler düşük erime noktası, düşük buhar basıncı ve yüksek kaynama noktasına sahip olmalıdırlar. Çünkü Lityum-iyon pillerin çalışma sıcaklık aralığı -20 ile +60°C arasındadır.



Şekil 2.4.1.1. Bazı organik çözücüler ve kimyasal yapıları.

Bu çözücülerin tercihinde sahip oldukları viskozite değerleri önemli bir faktördür. Etilen karbonat (EC) ve propilen karbonat (PC) gibi karbonik asitlerin dielektrik sabitleri yüksek olmasına rağmen, moleküller arası etkileşimden kaynaklı viskoziteleri de yüksektir. Moleküller arası etkileşim, elektriksel yük dağılımının sapmasına sebep olur. Elektrolit içerisinde lityum iyonları rahat hareket edebilsin diye düşük viskoziteye sahip çözücüler tercih edilir [10]. Dielektrik sabiti arttıkça molekül üzerindeki negatif ve pozitif merkezler arası kolombik kuvvet artar ve komşu moleküllerde iyonik ayrışmaya sebep olur [10]. Lityum pillerde yüksek performans ve istenilen diğer özelliklerin elde edilebilmesi için iki ya da daha fazla organik çözücü karıştırılır. En yaygın kullanılan propilen karbonat ve 1,2-dimetoksietan (PC+DME) karışımı içerisinde, LiClO_4 veya LiPF_6 ile hazırlanmış çözeltilerin molar iletkenliğinin 1,2-dimetoksietan (DME) oranına göre değişim grafiği şekil 2.4.1.2.'de gösterilmiştir.



Şekil 2.4.1.2. PC+DME karışımı içerisinde LiClO_4 veya LiPF_6 ile hazırlanmış çözeltilerin molar iletkenliğinin DME oranına göre değişimi.

Kullanılan propilen karbonat (PC) elektrolit, grafit anot ile etkileşiminde bozunduğu için etilen karbonat (EC) ve dietil karbonat (DEC) karışımı (EC+DEC) kullanılmıştır [29]. Bozunmayı EC' in grafit yüzeyinde koruyucu bir katman oluşturarak engellediği görülmüştür.

Etilen karbonat (EC)' in diğer organik çözücüler ile karışımı sonucunda elde edilen iletkenlik değişimi tablo 2.4.1.1. 'de verilmiştir. Çözücü karışımlarının grafitin çevrim (dolum-boşalım) performansına etkisi oldukça popüler bir araştırma konusudur [10].

Tablo 2.4.1.1. EC ile diğer organik çözücülerin 1:1 oranında karıştırılması ile elde edilen elektrolit çözeltilerinin iletkenlik değerleri [20].

Elektrolit Tuzu (1 mol/dm ³)	EC + Çözücü (Hacimce 1:1)	Spesifik İletkenlik (mS/cm)
Li(CF ₃ SO ₂) ₂ N	DME	13.3
	DMC	9.2
	DEC	6.5
	MP	10.8
LiCF ₃ SO ₃	DME	8.3
	DMC	3.1
	DEC	2.1
	MP	3.7
LiPF ₆	DME	16.6
	DMC	11.2
	DEC	7.8
	MP	13.3

Lityum, pillerde suya karşı oldukça reaktiftir. Bu nedenle susuz elektrolit (organik çözücü) kullanılmalıdır. Kullanılan organik çözücülerin içerdiği su miktarı, metalik lityum ile meydana gelen istenmeyen tepkimelere engel olmak için maksimum 20 ppm seviyesinde olmalıdır [30]. Pil performansının yüksek olması için seçilen elektrolit, anot ve katot aktif maddeleriyle uyumlu, yanmaz ve gerilim sınırının 5 Volttan büyük olması gibi temel özelliklere sahip olmalıdır [31].

Şimdiye kadar lityum pillerde kullanım için araştırılmış olan, anot, katot ve elektrolit türleri aşağıdaki tablo 2.4.1.2.' de verilmiştir.

Tablo 2.4.1.2. Lityum pillerde kullanılan bazı anot, katot ve elektrolit türleri [32].

KATOT	ELEKTROLİT	ANOT
M_xO_v ($M=V, Mn$)	Organik Sıvı	Lityum Metal/Alaşımalar
MS_2 ($M=V, Ti$)		
	İyonik Sıvı	Lityumlu Karbon
$Li_{1-x}Co_{1-y}M_yO_2$ ($M=Ni, Mg$ vb.)	İnorganik Sıvı	Sn/Si Temelli alaşımlar
$Li_{1-x}Mn_{1-y}M_yO_2$ ($M=Co, Cr$ vb.)		
$Li_{1-x}Mn_{2-x}M_yO_4$	İnorganik Katı	3d Metal Oksitler
<i>Polianyon Bileşikler</i> Li_xMPO_4 ($M=Fe, Co, Mn$) $Li_xVOPO_4, LiVPO_4F$	Katı Polimer	
		Metal Hidrürler
	Polimer Jel	
<i>Organik Moleküller</i> <i>Kinon</i> LiC_6O_6	Hibrid Sistem	Organik Moleküller Tereftalatik $Li_2C_8H_4O_4$

Anot olarak grafit ve katot olarak $LiMO_2$ kullanılan bir Lityum-iyon pilinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyon denklemleri aşağıda verilmiştir [33].

Katotta;



Anotta;



Gerçekleşen toplam reaksiyon;



3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

- * Neodyum(III)oxide (Alfa Aesar)
- * Ceryum(II)oxide (Alfa Aesar)
- * Yiterbiyum(III)oxide (Alfa Aesar)
- * Mangan(II)oxide (Sigma Aldrich)
- * Lityum(II)oxide (Sigma Aldrich)
- * LiPF₆ (Sigma Aldrich)

3.2. Kullanılan Cihazlar

X-ışını kaynağı (Sinkrotron), Max II ışın hattı, Beamline I1011: Lund Üniversitesi MAX-Lab laboratuvarı, İsveç.

Rigaku Smartlab (*Cu-α*) marka XRD ve Zeiss Supra55 marka SEM: Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Eğitim, Araştırma ve Uygulama Merkezi (MEİTAM), Mersin.

Retsch rm200 markalı agat havan: Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Eğitim, Araştırma ve Uygulama Merkezi (MEİTAM), Mersin.

Protherm marka PLF9 160/9 model kül fırını, Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Eğitim, Araştırma ve Uygulama Merkezi (MEİTAM), Mersin.

Fusion marka Frequency model manuel pres makinası: Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Eğitim, Araştırma ve Uygulama Merkezi (MEİTAM), Mersin.

3.3. Yöntem

3.3.1. Sentez Yöntemi

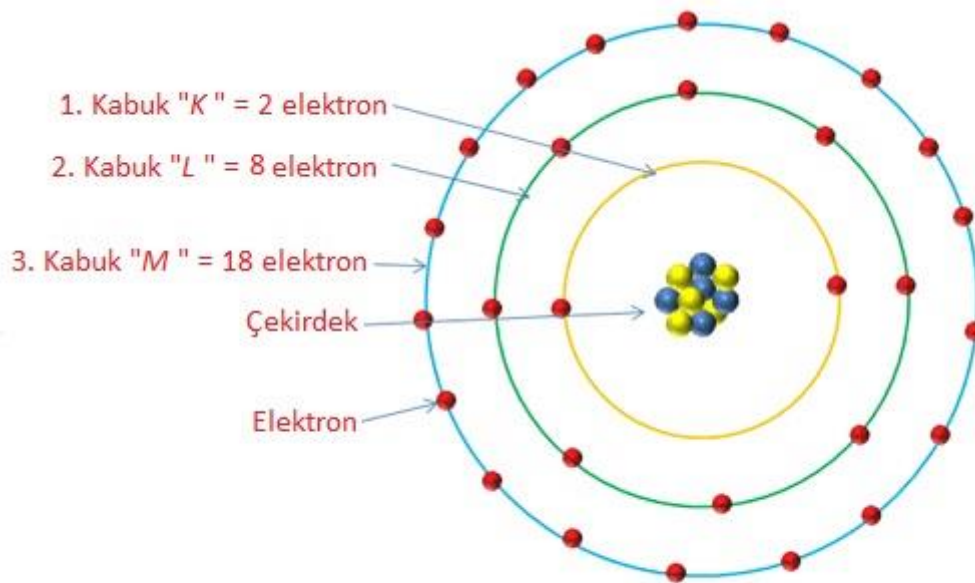
Nadir toprak metali katkılı numuneler Li₂Mn_x(RE)_{1-x}O₃ genel formülüne uygun olarak Li₂O₃, MnO₂, Nd₂O₃, CeO₂ ve Yb₂O₃ yüksek saflıktaki (>99.99%) toz bileşiklerin stokiyometrik oranlarda karıştırılmış ve katı-hal reaksiyon yöntemi ile sentezlenmiştir. Toz karışımları Retsch rm200 markalı agat havan ile 30 dk 100 rpm hız ile öğütülmüş ve 4 saat 550 °C'de sinterlenmiştir. Sinterleme sonrası 30 dk'lık ikinci bir öğütme işlemi ve tekrar 950 °C'de 48 saatlik bir sinterleme işlemi uygulanmıştır [34].

3.3.2. Karakterizasyon yöntemleri

Bir atomun yapısını basitçe açıklamak istersek, temel iki bölümden bahsedebiliriz; çekirdek ve yörüngeler. Farklı enerjilere sahip elektronlar farklı enerji seviyelerine sahip eksenlerde çekirdek etrafında dolanırlar. Bu enerji seviyelerine aynı zamanda kabuk ismi de verilir. Farklı enerji seviyelerine sahip kabukları tanımlamak için "K", "L", "M", "N", vb. harfler kullanılmıştır. Kabuklar arasında en düşük enerji seviyesine sahip kabuğa "K", giderek artan enerji seviyelerine sahip kabukları tanımlamak için de sırasıyla "L", "M", "N", vb. harfler kullanılmıştır.

Herhangi bir sistemde en az enerji seviyesine sahip kabuğun en kararlı halde olduğunu biliyoruz. Buna göre birinci enerji seviyesi "K" kabuğu, ikinci "L" kabuğu, üçüncü "M" kabuğu şeklinde devam eder.

Bohr ve Bury tarafından kabuklara (enerji seviyelerine) yerleşebilecek maksimum elektron sayısı $2n^2$ (n = kabuk sayısı) olarak tanımlanan oldukça basit bir denklemlerle hesaplanabileceği gösterilmiştir. Denkleme göre enerji seviyelerine (kabuklara) yerleşebilecek maksimum elektron sayıları, "K" için ($2 \cdot 1^2 = 2$) 2, "L" için 8 ve "M" için 18 olarak hesaplanır [35]. Şekil 3.3.2.1.'de herhangi bir atomun şematik gösterimi verilmiştir.

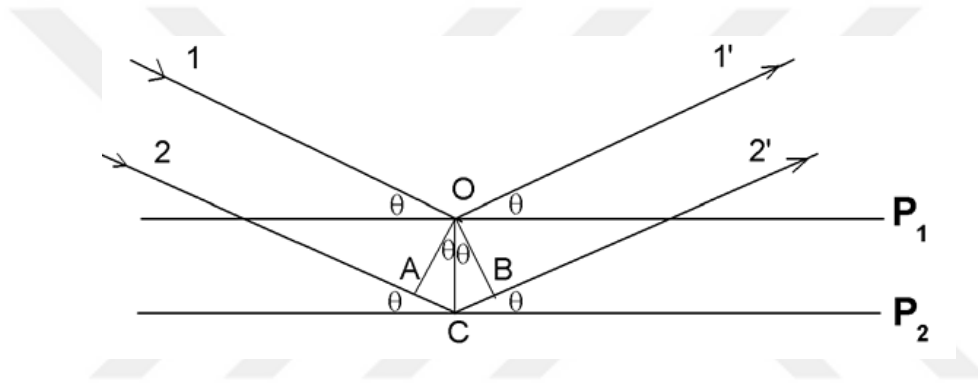


Şekil 3.3.2.1. Bir atomun şematik gösterimi.

Bir atomun son kabuğunun maksimum kapasitesi 8 elektrondan fazla olmasına rağmen 8 elektron bulunuyorsa atom kararlı bir haldedir. Bu önemli kurala "Octet kuralı" denir [35].

3.3.2.1. Toz X-Işını Kırınım Tekniği

1912'deki X-ışını gözleme deneylerinden bu yana W.L. Bragg, kırınımın genel yansıma benzerliğini fark etmiş ve kristal kafesteki düzlemlerden gelen yansımalar gibi kırınımı tanımlayan oldukça basit bir denklem çıkarmıştır. Bu basit denklem $2d\sin\theta = n\lambda$ (burada "d" atom düzlemleri arasındaki uzaklık, " θ " yollanan X-ışının açısı, " λ " yollanan X-ışınının dalga boyu) şeklinde yazılmış ve Bragg yasası olarak adlandırılmıştır (Şekil 3.3.2.1.1). Denklem kullanılarak, eğer yollanan X-ışınının dalga boyu biliniyorsa, farklı açılarda yansıma yoğunlukları ölçülerek atom düzlemleri arasındaki mesafe hesaplanabilir [36]. X-ışını kırım desenleri eşsiz olduğu için hedef materyalin tanımlanmasını sağlayabilir.



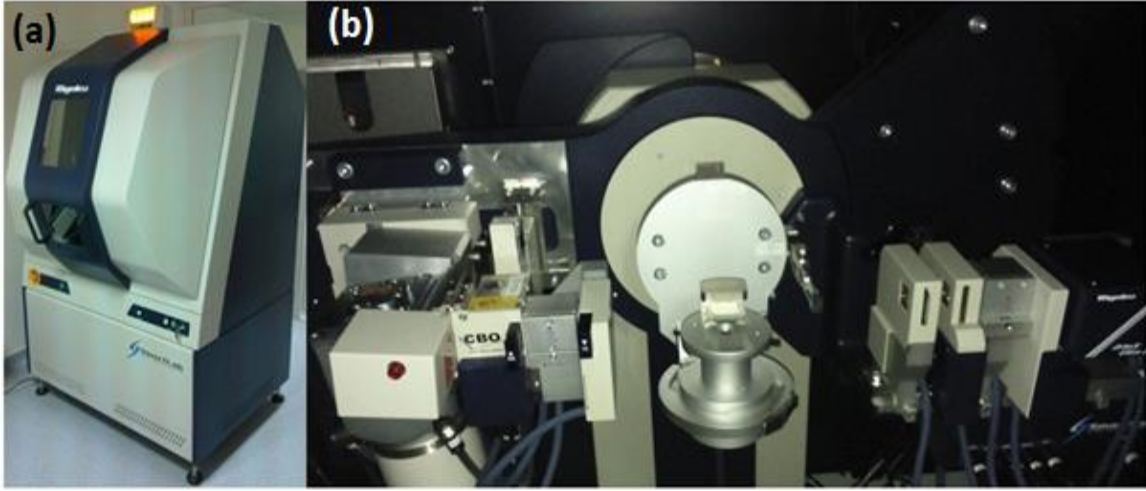
Şekil 3.3.2.1.1. X-ışını kırınımı. P_1 ve P_2 kafes düzlemi 1 ve 2'i gösterir. O ve C gelen ışık ve kafes düzleminin etkileşim noktalarıdır.

Toz X-ışını kırınımı (PXRD), malzeme bilimi, jeoloji, kimya, fizik ve çevre bilimleri gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. PXRD'de incelenen numune genelde tek kristal kırınımına ve farklı yönelimlere sahip birçok kristalden oluşan toz formdadır. Bir PXRD örgüsü elde edildikten sonra, kristalografi veri tabanı ve kırınım pikleri karşılaştırılarak fazı tanımlanır.

Bu tezdeki çalışmada, üretilen numunelerin kristal yapılarının ve örgü parametrelerinin tespit edilmesi için Rigaku marka, Smartlab model X-ışını kırınım cihazı (XRD) kullanıldı. (Şekil 3.3.2.1.2.). Ölçümlerde 40 kV ve 30 mA kullanılarak elde edilen $Cu-K\alpha$ ışınları kullanıldı. Numuneler 0.02 derece adım aralığında, 3 derece/dk. tarama hızında ve $10 \leq 2\theta \leq 180$ açı aralığında tarandı. Ölçümler oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Kırınım ışınları 1-boyutlu silikon detektör (The D/teX Ultra 250) ile sayıldı.

Ölçülen XRD desenleri PDXL2 yazılımı kullanılarak *DICVOL06* metodu ile indislenip örgü parametreleri hesaplandı [37]. XRD desenlerinde gözlenen $Cu-K\beta$ ve $Cu-K\alpha_2$ pikleri ihmal edildi.

İndislemelerde yalnızca $Cu-K\alpha_1$ ($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$) ışınlarından meydana gelen kırınım ışınlarının oluşturmuş olduğu pikler kullanıldı.



Şekil 3.3.2.1.2. Kullanılan XRD cihazının görüntüsü (a)Dış, (b) İç.

3.3.2.2. X- Işınımı Soğurma Spektroskopi (XAFS)

3.3.2.2.1. Sinkrotron Nedir?

1905 yılında Einstein'ın "fotoelektrik olay" 'ı açıklayan çalışması, ışık ve madde etkileşimini açıklamak için öncü olmuştur. Einstein'ın yapmış olduğu çalışma araştırmacılara ve bilim insanlarına atom seviyesi gibi daha derinden bilgi alma imkanı vermiştir. Bu sayede atomların ve moleküllerin karakteristik özellikleriyle ilgili daha net bilgiler toplanmıştır. Bu tür verilerin toplanabilmesi için kullanılacak en iyi sistem senkrotronlardır. Numunelerin fiziksel ve kimyasal yapılarını aydınlatabilmek için senkrotron laboratuvarları kızılötesi ve X-ışınını da kapsayan geniş bir enerji aralığına sahip ışınlar sunar. Senkrotron laboratuvarlarında yüksek enerjiye sahip elektronlar dairesel bir yörüngede hızlandırılır, bunun sonucunda yüksek foton akışına ve oldukça parlak bir elektromanyetik ışınım meydana getirir. Senkrotron halkasının yarıçapı birkaç metre hatta daha büyük olabilir. Elektronların senkrotron halkasında dairesel bir yörünge izlemeleri için belli noktalara manyetik alanlar yerleştirilmiştir. Manyetik alanlar vektörel olarak elektronları frenler ve yönünde bir sapmaya sebep olur, sapma sonucunda o noktada sapma miktarıyla eşdeğer bir elektromanyetik spektrum yayar [38].

Bu ışının boyutları mikro metrelerden X-ışınlarına, hatta gama ışınlarını kapsayan geniş bir aralığa sahiptir. Ölçümlerde kullanılacak uygun ışın boyutu bu aralıktan seçilir.

Sinkrotron halkasından elde edilen ışının dalga boyu 10^{-1} ile 10^3 Å aralığındadır. Kristallerin atomik düzlemleri, kimyasal bağlar, atomlar, moleküller ve proteinlerde aynı aralıktadır. Işın katı, sıvı ve biyolojik numunelerin analizi için uygun özelliklere sahiptir [39]. Halka üzerindeki çalışma istasyonlarındaki ışık enerjisi birkaç eV 'tan 10^5 eV 'a kadar değişiklik gösterir. Bu enerji aralığı, moleküller, atomlar ve biyolojik örnekler için elektronun bağlanma enerjisiyle aynı değerdedir. Bu özelliğinden dolayı sinkrotron laboratuvarları bu tür araştırmalarda kilit konumundadır.

Günümüzde çoğu deneysel çalışmalar yüksek vakum altında yapılmaktadır. Geniş dalga boyu aralığında ışınlar üretilen sinkrotron halkalarındaki basınç $\sim 10^{-10}$ - 10^{-11} Torr düzeyindedir. Sinkrotron laboratuvarlarında yapılan deneysel çalışma alanlarını şu şekilde yazabiliriz;

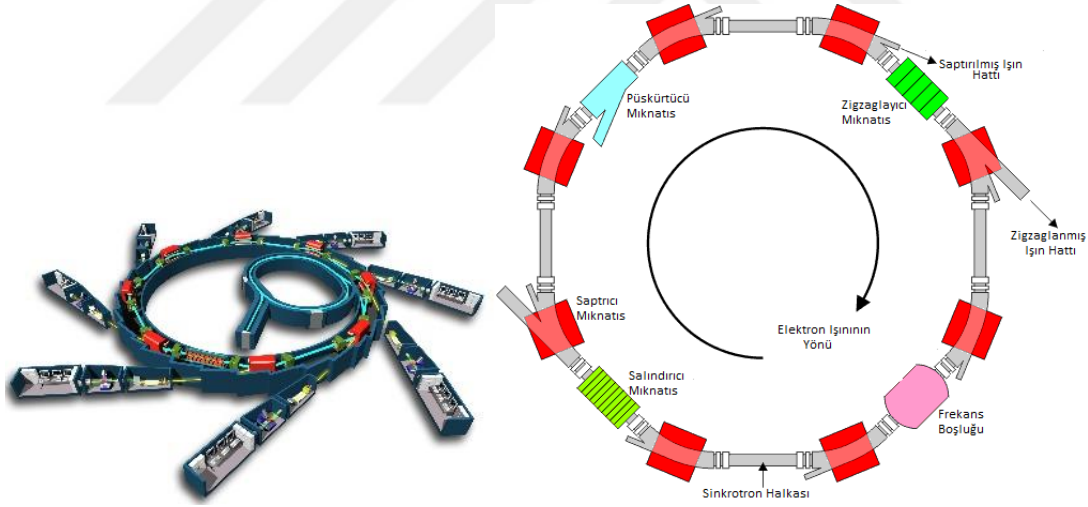
- * Atom ve moleküler fizik
- * Mikro elektromanyetik aygıtlar
- * X-ışını görüntülemesi
- * Malzeme karakterizasyonları
- * Tıbbi uygulamalar
- * Yarı iletkenler
- * Manyetizma
- * Optik
- * Kimyasal dinamik
- * Kompleks malzemeler
- * Moleküler biyoloji
- * Arkeolojik analizler
- * Çevre bilimi

Tüm bu çalışma alanları sinkrotron laboratuvarlarının yapılan araştırmalardaki yerinin önemini bir kez daha göstermektedir. İsveç'te bulunan sinkrotron laboratuvarı Şekil 3.3.2.2.1.1. 'de görülmektedir.



Şekil 3.3.2.2.1.1. İsveç'te bulunan sinkrotron laboratuvarı.

Sinkrotron halkalarından elde edilen ışın, optik sistemler kullanılarak vakumlu bir kanal aracılığıyla deney bölmelerine aktarılır. Deney odalarına gönderilen ışın, güçlü manyetik özelliklere sahip üç farklı mıknatis kullanılarak elde edilir. Mıknatisler saptırıcı (Bending), zigzaglayıcı (Wiggler) ve salındırıcı (Undulator) mıknatislerdir [40]. Genel sinkrotron halkasının şematik gösterimi şekil 3.3.2.2.1.2. 'de verilmiştir.



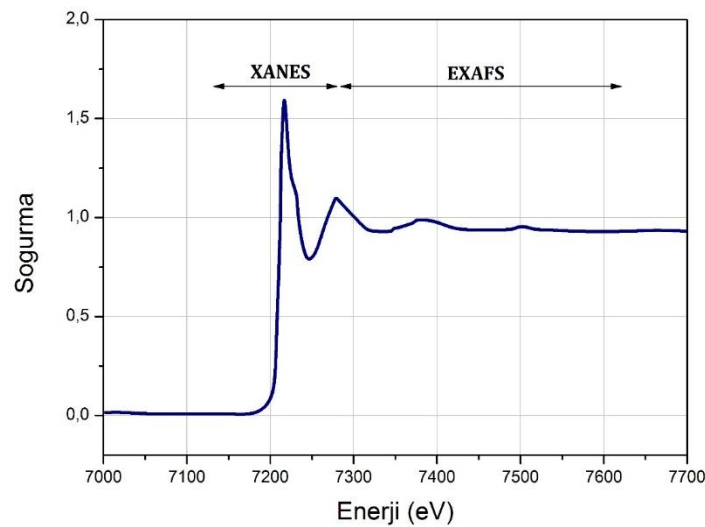
Şekil 3.3.2.2.1.2. Genel sinkrotron halkasının şematik gösterimi [40].

3.3.2.2.2. X- Işınımı Soğurma Spektroskopisi (XAS)

X-ışınları madde ile üç temel şekilde etkileşime girer; elastik çarpışma, elastik olmayan çarpışma ve iyonlaşma için soğurum. Soğurum şu denklemle karakterize edilebilir: " $I_1 = I_0 \exp(-\mu x)$ ", burada " I_1 " ışının materyalden çıkış yoğunluğu, " I_0 " ışının materyale giriş yoğunluğu, " x "

materyale kadar olan mesafe, “ μ ” materyalin X-ışını emme kat sayısı. “ μ ” sabiti genelde düzgün bir şekilde azalan enerjiye bağlıdır, ancak değerinde kesiklikler vardır [41]. Bu değerler emilim kenarları olarak bilinir. Ayrıca yoğunlaştırılmış X-ışını materyale girdiğinde çekirdek elektronlarından birini sökebilecek enerjiye sahipse, komşu atomlardan saçılarak foto-elektron koparabilir. XAS, X-ışınının kenarı geçmek için 1000 eV'un üzerine çıkabildiği ve soğurum spektrumunda salınımların görülmesine sebep olan, koparılan ve geri yansıyan elektronlar arasındaki girişimdir. Bu salınım EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) olarak adlandırılır.

Tanımlamalara dayanarak, X-ışını soğurum spektrumu (XAS) yükseltgenmeyi, kimyasal koordinasyonu, mesafeyi, koordinasyon numarasını ve seçilen elementin çevresindeki atomları tespit etmek için geliştirilmiştir. Bu teknikler seçilen atomun genel atom yapısını ve kimyasal durumunu belirlemek için pratik ve oldukça basit bir yol sağlar. XAS teknikleri biyoloji, çevre bilimi, kristal araştırmalar ve malzeme bilimini de kapsayan oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptir. Teknik, atomik boyutta olduğundan neredeyse tüm elementlere uygulanabilir. Dahası aynı yöntem geleneksel X-ışını kırınım tekniğiyle (XRD) analiz edilemeyen amorf, kristal olmayan ve aşırı düzensiz kristalleri analiz için kullanılabilir. XAS, genel olarak XANES (X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy) ve EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine-Structure Spectroscopy) olarak ikiye ayrılır [57]. Genel XAS spektrumu Şekil 3.3.2.2.1.'de gösterilmiştir. Spektrumun iki bölgesi de fiziksel olarak aynı olmalarına rağmen, yorumlamalar için elverişli ayrımlar sağlar. XANES bilinen yükseltgenme durumunu, soğuran atomun koordinasyon kimyasını (dört yüzlü, altı yüzlü, vb.), koordinasyon numarasını, mesafeyi ve atomun komşu atomlarını belirlemede kullanılırken oldukça hassastır.



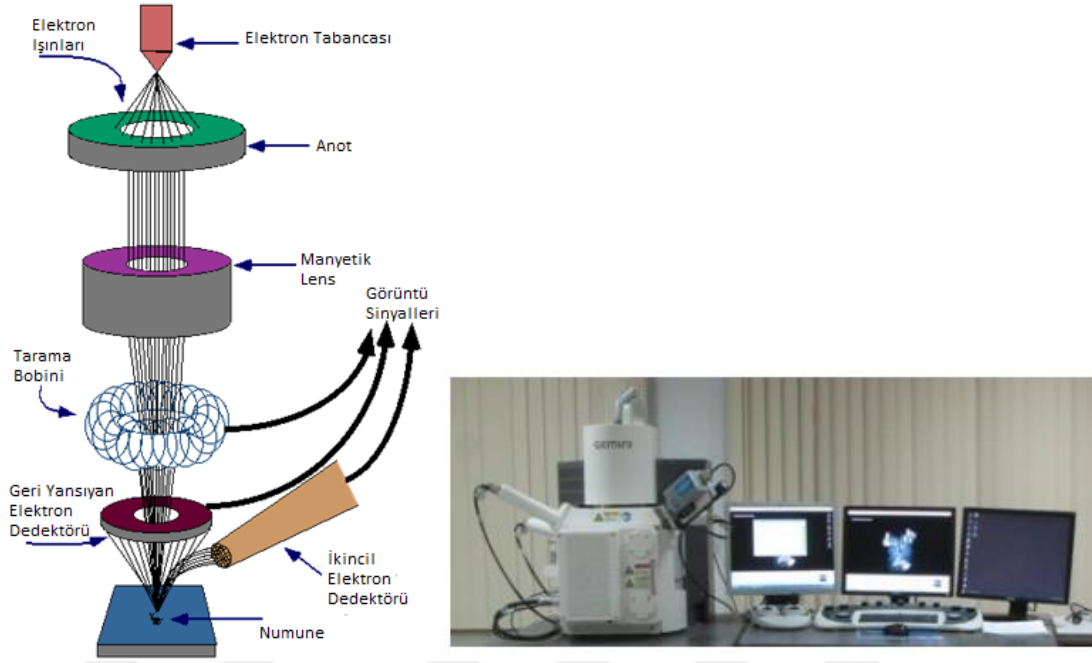
Şekil 3.3.2.2.1. Genel XAS spektrumu.

Çoğu deneysel teknik ve numune XAS ölçümü için uygundur. Örneğin, lityum iyon pillerde lityum iyonunun tabakalar arasına giriş ve çıkışı boyunca XANES ve EXAFS ölçümleri hızlı bir şekilde yapılabilir. Lityum etkileşimine bağlı olarak yapı değişimi ve uyarılma durumlarını gözlemlemeyi mümkün kılan bir tekniktir. XAS ölçümü için genellikle preslenerek tabaka haline getirilmiş ve numune tutucuya yerleştirilmiş yaklaşık 10mg numune yeterlidir.

Bizim çalışmamızda XANES verileri, İsveç'teki Lund Üniversitesi bünyesindeki MAX-Lab sinkrotron laboratuvarlarında MAX-II halkasına ait I1011 numaralı ışın hattında alınmıştır. MAX II' deki ölçüm koşullarımız da yaklaşık 1.5 GeV'lik elektron enerjisi ve kullanılabilen enerji aralığı 50-1500 eV civarında olan undülatör kullanılmıştır.

3.3.2.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntüleme Tekniği

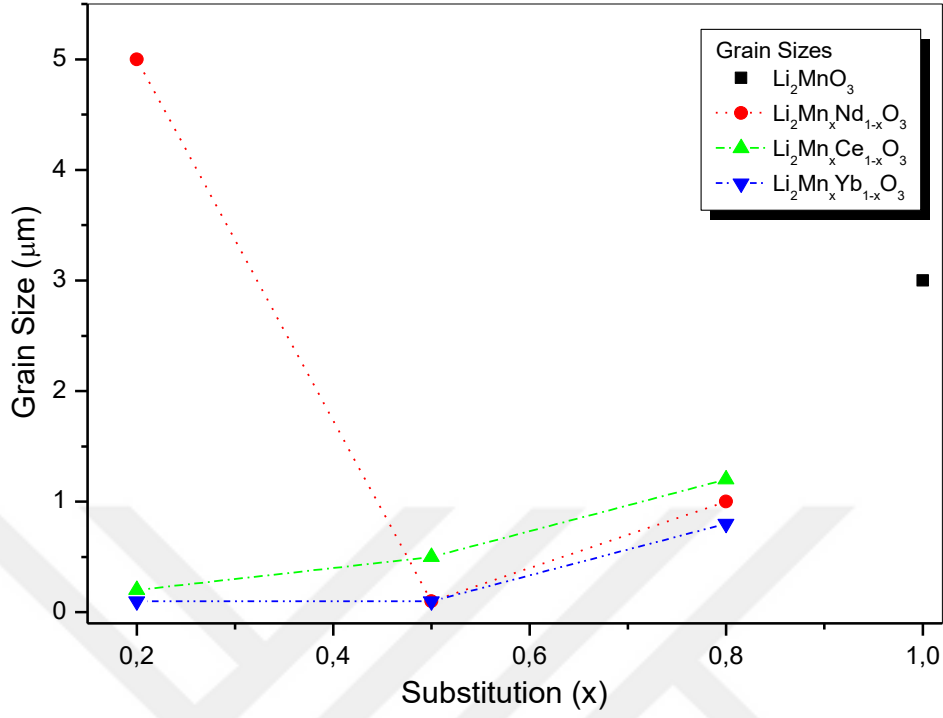
SEM' de hızlandırılan elektronlar önemli bir kinetik enerjiye sahip olur ve bu enerjiyi, elektron numuneye giriş yaptıktan sonra numune ile etkileşimi sırasında sinyal üretmek için harcar. Sinyaller ikincil elektronlar, geri saçılan elektronlar, fotonlar ve ısının oluşturduğu sinyallerdir. İkincil elektronlar SEM görüntüsünün oluşması için, geri saçılan elektronlar kristal yapı ve oryantasyonu belirlemek için, fotonlar karakteristik X-ışını yani elemental analiz için kullanılır. İkincil elektronlar ve geri yansıyan elektronlar görüntüleme için çok önemli rollerde sahiptir; ikincil elektronlar numunenin morfolojisini ve topoğrafyasını görüntülemek için kullanılır, geri yansıyan elektronlar ise çok fazlı numunelerde kontrastların görülmesini sağlayarak hızlı bir şekilde faz ayrımının belirlenmesine yardımcı olur [42]. X-ışını, gönderilen elektronlar ile numunedeki atomların kabuklarında yer alan elektronların elastik olmayan çarpışmaları sonucunda oluşur. Uyarılan elektronlar düşük enerji seviyesine dönerken sabit bir dalga boyunda X-ışını yayarlar. Bu elementin farklı kabuklarında yer alan farklı enerji seviyelerine sahip elektronlarla bağlantılıdır. Yani, elektron bombardımanı ile uyarılmış numune içerisindeki her elementin elektronları karakteristik bir X-ışını yayar. SEM analizi, tahribatsız bir analiz olarak bilinir, elektron etkileşimleriyle üretilen X-ışınları numunede hacimsel bir kayba yol açmaz, bu yüzden aynı numune defalarca analiz edilebilir [43]. Şekil 3.3.2.3.1.' te SEM' e ait şematik gösterim ve kullanılan SEM' in görüntüsü verilmiştir.



Şekil 3.3.2.3.1. Kullanılan SEM ve Şematik gösterimi.

4. BULGULAR

Numunelerin özellikleri, çoğunlukla kristal özelliklerine ve morfolojisine bağlıdır. Çalışmadaki numunelerin kristal yapı analizleri için XRD ve SEM görüntülemeleri yapılmıştır. Görüntülerde katkılanan atomların ve katkılanma oranlarının numunelerin morfolojisi ve elektronik özellikleri üzerindeki etkisi net bir şekilde görülmüştür. Numunelerin hesaplanan ortalama tanecik boyutları şekil 4.1.'de verilmiştir. Numunelerin tanecikleri içerisindeki elektronik iletim, elektronların sıçrama ortamıyla ilişkilidir. Numunelerin sahip olduğu kristal yapı özellikleri ve numunenin gözenekli yapısı, elektronik iletkenliği üzerinde büyük bir etkiye sahiptir.



Şekil 4.1. Numunelerin hesaplanan tane boyutları.

Çeşitli çalışmalar, tane boyutu ve gözenekli yapının numunelerin elektriksel iletkenliğiyle doğrudan ilişkili olduğunu göstermiştir [44]. Numunenin morfolojisini tanımlamada tanecik ve kristalit boyutunun hesabı büyük önem taşır. Katkılanmış numunelerin ortalama kristalit boyutu, XRD'den alınan örgü verilerinin aşağıda verilen Scherrer formülasyonunda [45] kullanılmasıyla hesaplanmıştır.

$$A = K\lambda/(\beta\cos\theta) \quad (2)$$

Burada "A" ortalama kristalit boyutu, "λ" kullanılan X-ışınının dalga boyu (0,154056 nm), "K" Scherrer sabiti (0,94), "θ" Bragg açısı ve "β" kırınıma ait FWHM değeri. Formüle göre hesaplanan kristalit boyutu Nd-, Ce-, ve Yb- için sırasıyla 50 nm, 38 nm ve 27 nm'dir. Hesapladığımız en küçük kristalin boyutu Yb- katkılı numuneye aittir. Kristal yapı analizleri, malzeme analizi için kullanılan MAUD isimli bir yazılımla yapılmıştır. Program, temelde kırılma/yansıma analiz kodlarıyla Rietveld metodunu kullanır [46]. Tüm numunelere ait XRD örgü analiz sonuçları tablo 4.1.'de verilmiştir.

Kristal yapı analizinin yanı sıra numunelerin elektronik yapı özellikleri incelenmiştir. Ayrıca numunelerin elektronik özellikleri, İsveç'teki Lund Üniversitesi bünyesindeki MAX-Lab laboratuvarında MAX-II halkasına ait I1011 numaralı ışın hattında alınan XANES (elektronik yapı ölçümü) ile desteklenmiştir. Mangan (Mn)' in " $L_{3,2}$ " kenarı ve oksijen (O)' in " K " kenarına ait XANES verileri oda sıcaklığında ultra yüksek vakum (UHV; $\sim 10^{-10}$ Torr) altında TEY (Total Elektron Yield) modu kullanılarak alınmıştır [47]. Bu ilginç teknik, çalışılan numunelerin elektronik özellikleri hakkında oldukça zengin veri elde edilmesini sağlamıştır. Soğrulmanın XANES bölgesi, elementlerin ana soğurum kenarının yaklaşık 30 eV aşağısı ve 50 eV üstü arasındaki enerji aralığındadır. Toplanan XANES verileri, malzemelerin atomik yerleşimleri, elektronik ve bağlanma özellikleri hakkında bilgi sağlamıştır [48-49]. Bunun yanısıra nadir toprak metallerinin etkisi XAFS tekniği kullanılarak ölçülmüştür.

Tablo 4.1. Numunelerin kristal yapı analizleri.

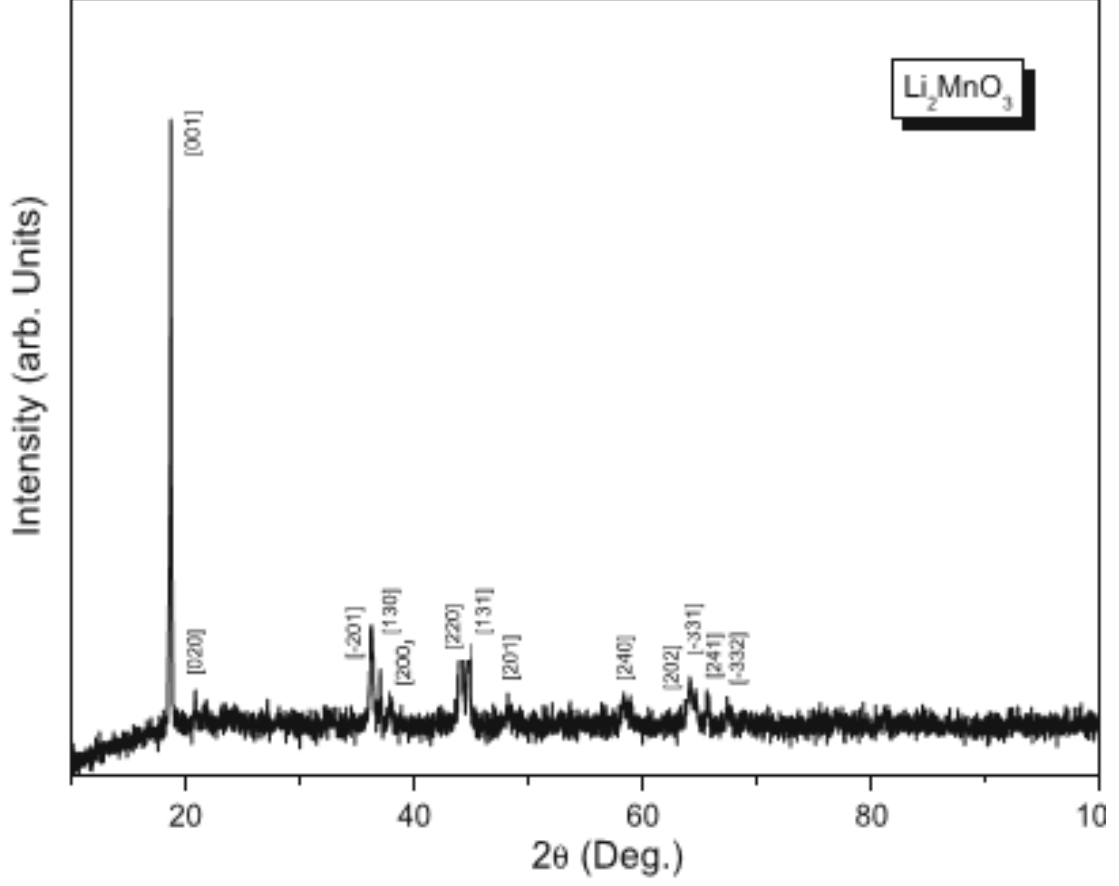
Katkı Oranı	Kristal	α	β	γ	a	b	c	Geometri	Uzay Grubu	%
Li₂Mn_xNd_{1-x}O₃										
X = 1	Li ₂ MnO ₃	90	109.65	90	5.026	8.515	5.054	Monoclinic	C2/m:b1	100
X = 0.8	Li ₃ Mn ₃ Nd ₂ O ₉	90	101.09	90	9.318	12.226	3.072	Monoclinic	P21/c:b2	100
X = 0.5	Li ₃ Mn ₃ Nd ₂ O ₉	90	101.15	90	8.432	15.396	5.325	Monoclinic	P21/c:b2	100
X = 0.2	Li ₈ Mn ₅ Nd ₁₈ O ₃₉	90	90	90	12.144	12.144	12.144	Cubic	Pm-3n	100
Li₂Mn_xYb_{1-x}O₃										
X = 0.8	Li ₃ Mn ₃ Yb ₂ O ₉	90	103.36	90	8.814	14.486	5.745	Monoclinic	P21/c:b2	100
X = 0.5	Li ₈ Mn ₅ Yb ₁₈ O ₃₉	90	90	90	11.936	11.936	11.936	Cubic	Pm-3n	48
	Li ₂ Mn ₃ YbO ₈	90	90	90	8.202	8.202	8.202	Cubic	P213	52
X = 0.2	Li ₈ Mn ₅ Yb ₁₈ O ₃₉	90	90	90	10.440	10.440	10.440	Cubic	Pm-3n	100
Li₂Mn_xCe_{1-x}O₃										
X = 0.8	Li ₂ Mn ₂ CeO ₅	90	90	90	5.526	5.526	12.301	Tetragonal	P-4b2	100
X = 0.5	Li ₂ Mn ₂ CeO ₅	90	90	90	5.080	5.080	10.383	Tetragonal	P-4b2	100
X = 0.2	Li ₂ Mn ₃ CeO ₈	90	90	90	9.296	9.296	9.296	Cubic	P4332	65
	Li ₃ Mn ₃ Ce ₂ O ₉	90	98.748	90	9.594	11.999	5.721	Monoclinic	P21/c:b2	35

* α , β ve γ derece; a, b ve c Angstrom birimindedir.

4.1. Li₂MnO₃

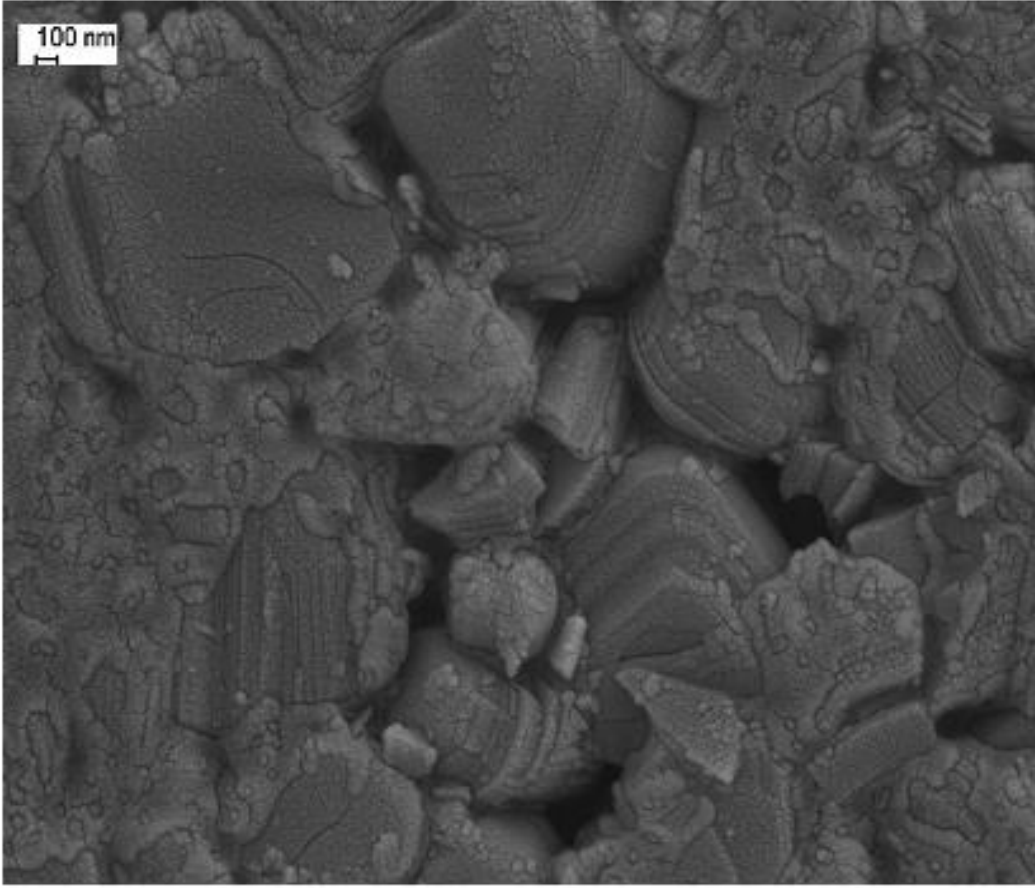
Li₂MnO₃ numunelerin temel formülüdür ve katkılanılan en yaygın madde de budur. Li₂MnO₃'ün XRD görüntüsü şekil 4.1.1.'de ve XRD analiz sonucu da tablo 4.'te verilmiştir. Analiz sonucunda " $C2/m:b1$ " uzay grubuna ait monoklinik geometriye sahip olduğu bulunmuştur. Örgü parametreleri a: 5.02 Å, b: 8.49 Å, c: 5.01 Å, α ve β : 109.61° şeklinde hesaplanmıştır. Maddenin tek bir kristal geometriye sahip olması XRD analiz görüntüsünde çok az gürültü olduğunu

gösteriyor. Bununla beraber XRD desenindeki pik şiddetlerinin düşüklüğü de maddenin kuantum simetrisinin düşük olduğunu gösterir.

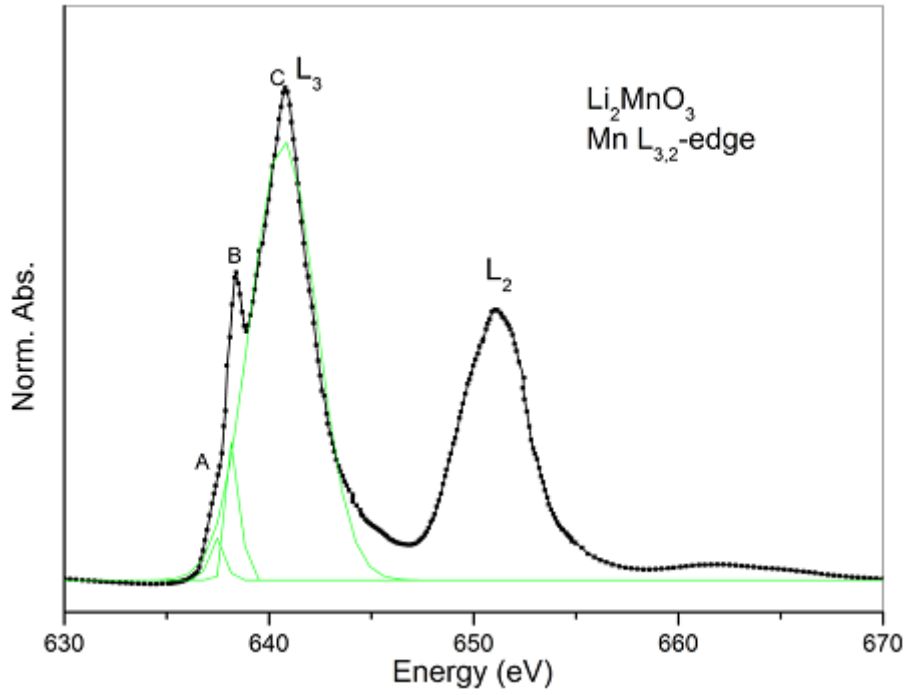


Şekil 4.1.1. Li_2MnO_3 'ün XRD görüntüsü

Maddenin SEM görüntüsü şekil 4.1.2.'de gösterilmektedir. Li_2MnO_3 büyük tanecik boyutuna, dolayısıyla düşük gözenek sayısına sahiptir. Numunedeki en büyük kristal tanecik boyutu yaklaşık 65 nm olarak hesaplanmıştır. Li_2MnO_3 'ün kristal yapısı ve elektronik özelliklerini incelemek için XAS (X-ray absorption spectroscopy) analizi yapılmıştır. Ayrıca Li_2MnO_3 'ün içindeki mangan (Mn)'ın " $L_{3,2}$ " kenarına ait XAS (XANES) spektrumu şekil 4.1.3.'te verilmiştir.



Şekil 4.1.2. Li_2MnO_3 'ün SEM görüntüsü.



Şekil 4.1.3. Li_2MnO_3 yapısındaki mangan (Mn) 'ın " $L_{3,2}$ " kenarına ait XANES (X-ray absorption near edge structure) spektrumu.

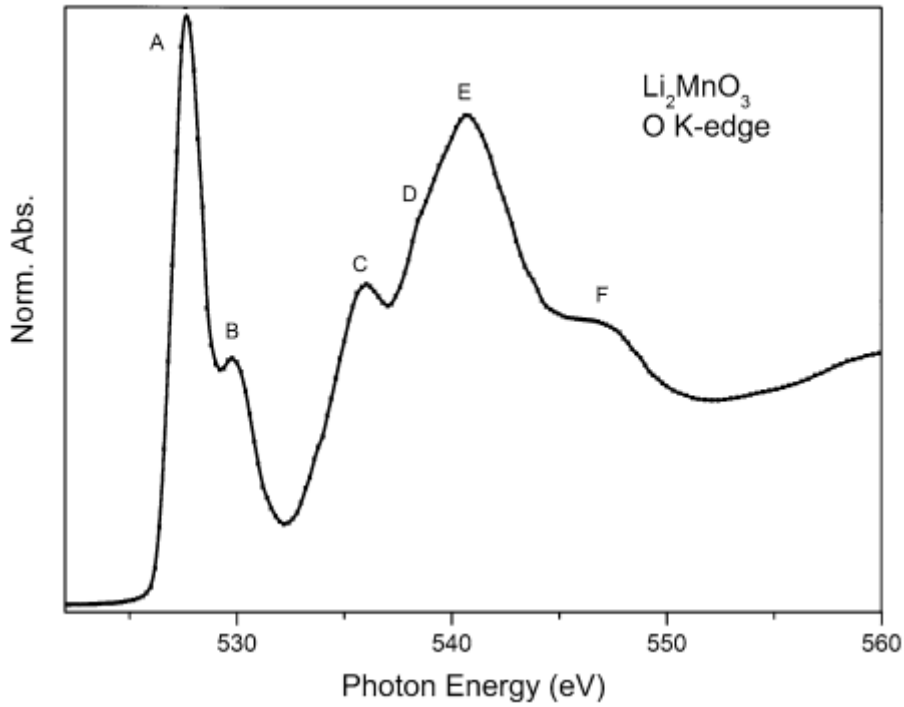
Şekil 4.1.3.'de görüldüğü üzere Li_2MnO_3 'deki mangan (Mn) 'ın " L_3 " kenarına ait spektrum 635.9 eV 'ta yükselmeye başlamıştır. Uyarılan mangan (Mn) atomunun " L_3 " kenarına ait soğurum spektrumu değerlik elektronların $2p_{3/2}$ konumundaki boşluklara geçişinden kaynaklanırken " L_2 " kenarına ait soğurum spektrumu $2p_{1/2}$ konumuna geçen elektronlardan kaynaklıdır. Bir spektrumun XANES (X-ray absorption near edge structure) bölgesi, ön soğurum kenarı ve ana soğurum kenarı olmak üzere iki aşamada incelenir. Yapının soğurum spektrumuna ait ön soğurum kenar piki, ana soğurum kenar pikinin hemen önünde yer alır ve yasaklı geçişler, kristal bozukluklar ile asimetriklik hakkında bilgi verir.

Ön soğurum kenar pikleri, spektrumun en yüksek pikinin hemen öncesinde 637 eV 'ta görünen omuz benzeri zayıf bir pik (A) ve 638.5 eV 'ta görünen daha keskin bir pik (B)'ten oluşur.

Geçişler belli kuantum seçim kurallarına uygun olarak ($\Delta l = \pm 1$) diğer bir deyişle, yasaklı olmayan şekilde $2p$ çekirdek seviyesinden $3d$ değerlik seviyesine doğru olur. Peki, ön soğurum kenar piki bu özellikleri nasıl gösterir? Soruya cevap kristal geometrideki asimetriklik ve komşu atomlar ile moleküler bağ oluşumları arasındaki olası kusur farklılıklarıdır. Literatürdeki monoklinik geometriye sahip Mangan (Mn)'ın " L_3 " kenarına ait soğurma enerjisi 638 eV 'tur. Ancak bizim numunemizde negatif yönde yaklaşık 2 eV 'luk bir kayma gözlenmiştir. Enerjideki kayma, elektron alınarak bağ etkileşiminin iyonik haldeki mangan (Mn) atomunun oksitlendiğini gösterir. Mangan (Mn) atomları sadece geometri çevresindeki komşu lityum ve oksijen atomları tarafından çevrenir/sarılr. Atomların iyonik özellikleri onları kısa mesafelerde birbirine yakınlaştırır ve eğer atomların potansiyel enerjileri yeterince yakınsa dış kabuklarındaki elektronların üst üste binmesine sebep olur. Geçiş metallerinin (Mn) beş katlı dejenerasyonu daha güçlü moleküler bağların oluşumunu sağlar. Aynı özelliklerinden dolayı geçiş metalleri araştırılan maddelerin en popüler elementleridir. Soğurma kenarlarının yoğunluğu değerlik seviyesindeki uyarılmış elektronların eşleşmemiş son halleriyle bağlantılıdır. 640.8 eV 'taki keskin ana soğurum kenar piki (C), mangan (Mn) atomuna ait $4p$ enerji seviyesinin Fermi seviyesinden daha yükseğe geçiş yapabilme imkanı olduğuna işaret eder. Bu soğurma piki $2p_{3/2}$ seviyesindeki elektronun $4p$ seviyesindeki bir boşluğa geçişinin sonucudur.

Tüm numunelerdeki elementler arasında oksijen (O), ortak elementtir. Numunedeki oksijen (O) atomunun " K " kenar spektrumu bağ mekanizmasını daha iyi analiz etmek için güzel bir bakış açısı sağlar. Numunedeki oksijenin " K " kenar spektrumu şekil 4.1.4. 'te verilmiştir. Oksijenin " K " kenar spektrumu, $1s$ seviyedeki çekirdek elektronlarının $2p$ değerlik seviyesindeki

eşleşmemiş konuma geçmesine karşılık gelir. Spektrumdaki çoklu pik yapısı, mangan (Mn) atomlarının beş katlı (five-folded) $3d$ seviyesinde farklı açılarda bağ oluşturduğunu gösterir. Buna göre spektrum 525 eV 'ta yükselmeye başlar ve 527.5 eV 'ta maksimuma ulaşır keskin bir ön soğurum kenar pikine sahip olur. Keskin ön soğurum kenar piki (A) eşleşmemiş konumların varlığını, zengin simetriyi ve t_{2g} düşük enerji seviyesinde $3d-2p$ hibridizasyonunun bağ kuvvetini işaret eder. Keskin ön soğurum kenar pikinin ardından 539.7 eV 'ta başka bir pik (B) görülür. Bu pik, yüksek enerji seviyelerindeki (ϵ_g) moleküler bağların hibridleştiğini ve bunun sonucunda mangan (Mn) atomlarının farklı oryantasyonda geometriye katıldığını gösterir. Ön kenar soğurma pikinden sonra ana "K" kenar soğurma spektrumu da aynı karakteristik özellik ile yükselir, yapıdaki asimetrikliği gösterir ve dört farklı pik verir. Pikler sırasıyla (C) 536 eV, (D) 538.4 eV, (E) 540.65 eV ve (F) 547.18 eV enerji değerlerine denk gelir. Bu ana soğurma kenar piki $1s$ çekirdek seviyesindeki elektronun $2p$ değerlik seviyesine geçtiğini gösterir.

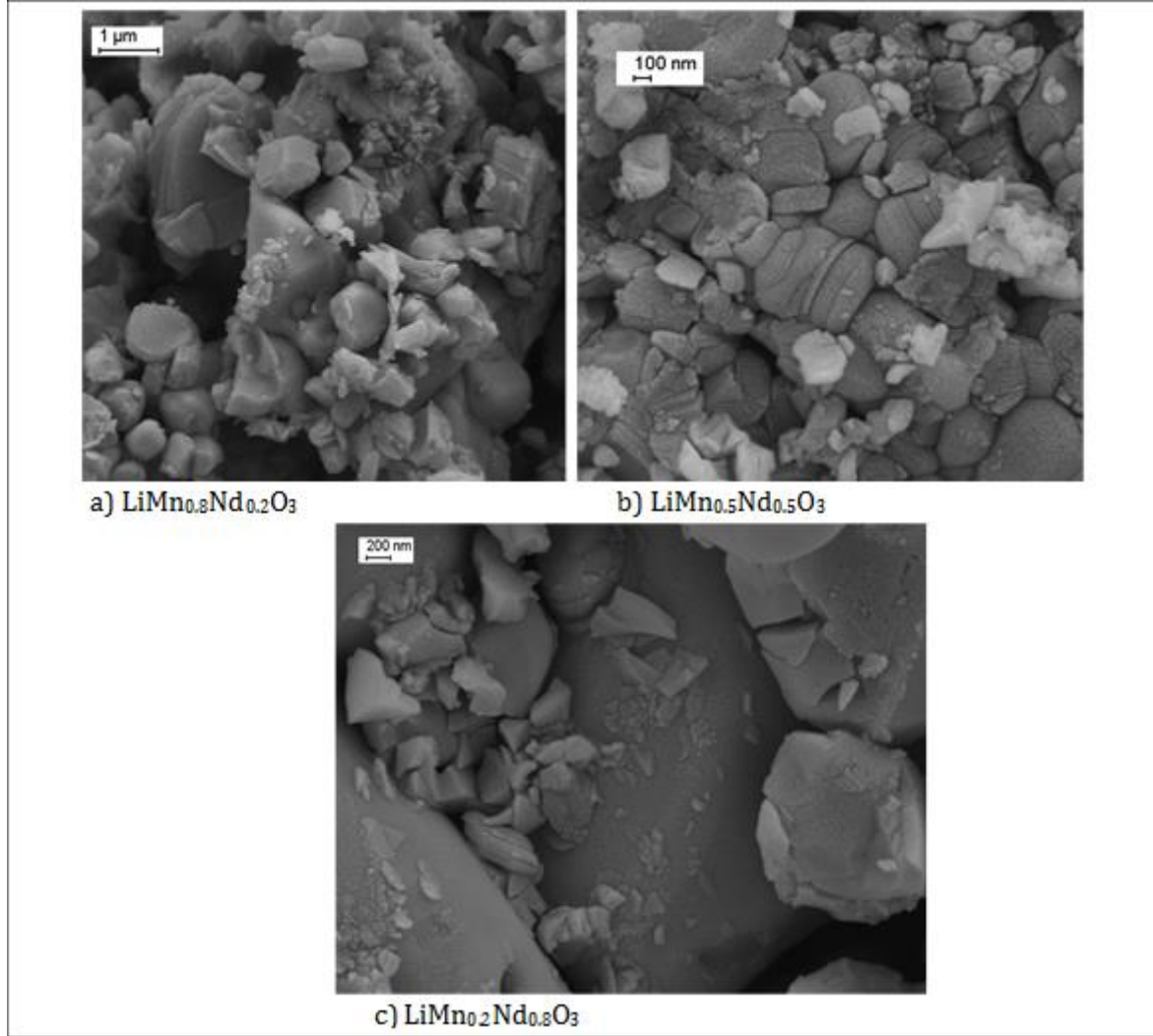


Şekil 4.1.4. Li_2MnO_3 yapısındaki oksijen (O) 'in "K" kenarına ait XANES (X-ray absorption near edge structure) spektrumu.

4.2. $\text{Li}_2\text{Mn}_x\text{Nd}_{1-x}\text{O}_3$

Numuneler, Li_2MnO_3 yapısına sırasıyla 0.2, 0.5 ve 0.8 olarak değişen "x" değerlerinde Neodyum (Nd) katkılanarak hazırlandı. Neodyum, Xenon (Xe) 'un elektronik konfigürasyonuna

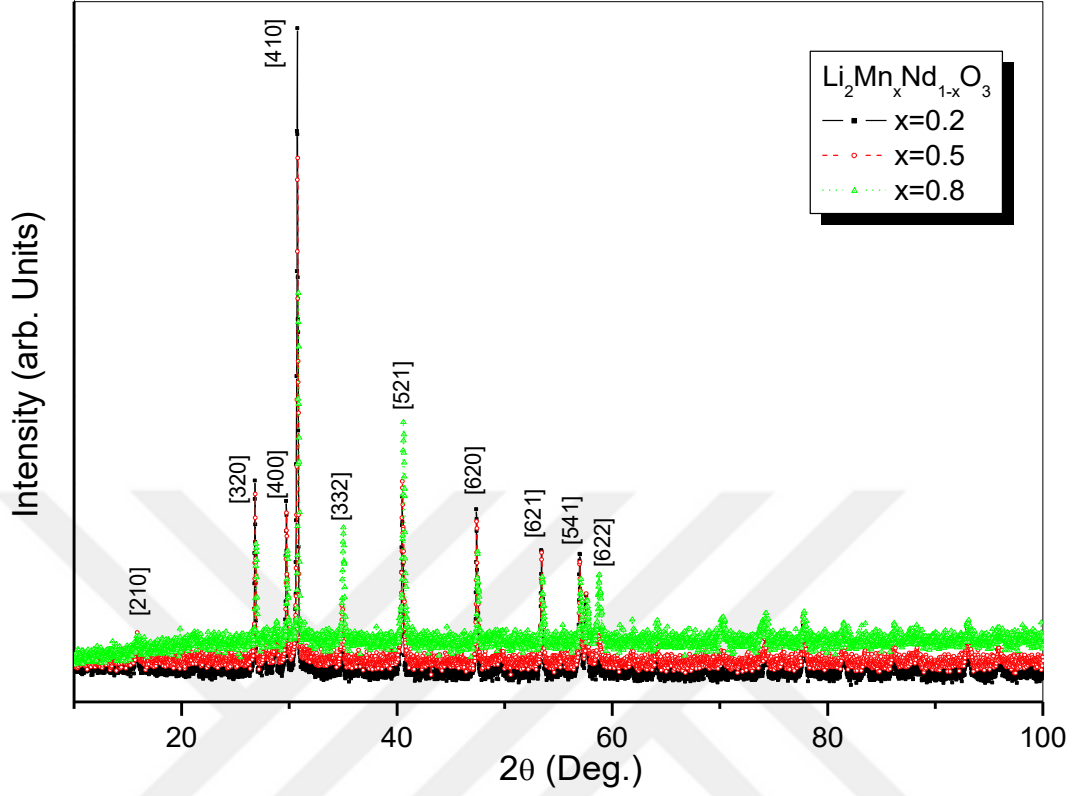
($6s^24f^2$) sahiptir ve f elektronları sahip oldukları yüksek kuantum simetrisinden dolayı moleküler bağların oluşumuna katkıda bulunabilir. Li_2MnO_3 yapısına katkılanan neodyum (Nd) 'un yapı üzerindeki etkisi şekil 4.2.1.a-c'deki SEM görüntülerinde görülebilir.



Şekil 4.2.1. Neodyum (Nd) katkılanmış numunelerin SEM görüntüleri. (a) $\text{LiMn}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{O}_3$, (b) $\text{LiMn}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{O}_3$, (c) $\text{LiMn}_{0.2}\text{Nd}_{0.8}\text{O}_3$.

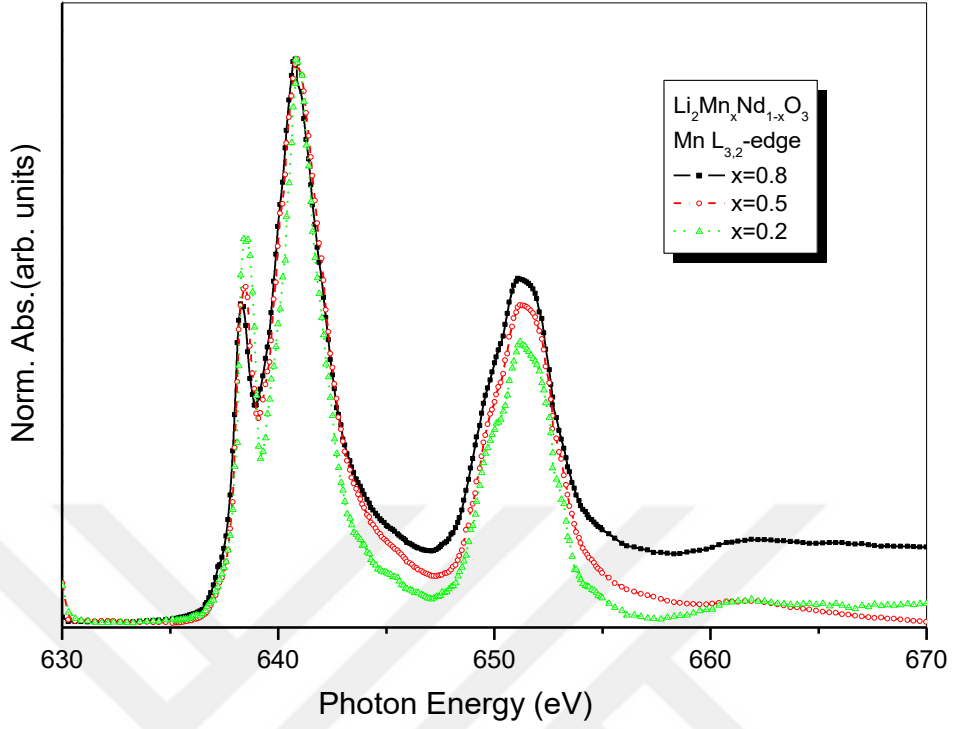
SEM görüntüleri, “x” 'in 0.5 ve 0.8 değerlerini aldığı numuneler için küçük tanecik boyutlarında yüzey morfolojilerinin aynı olduğu dikkat çekmektedir (Şekil 4.2.1.a ve b). Görüntülerdeki küçük tanecikler kristal geometrideki düşük simetrisini vurgulamaktadır. Ancak şekil 4.2.c, büyük taneciklerin kristal geometride daha kararlı olduğunu göstermiştir.

Tüm katkılanmış numunelerin XRD örgü desenleri şekil 4.2.2.'de karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.2.2. Neodyum katkılanmış tüm numunelerin XRD örgü karşılaştırması.

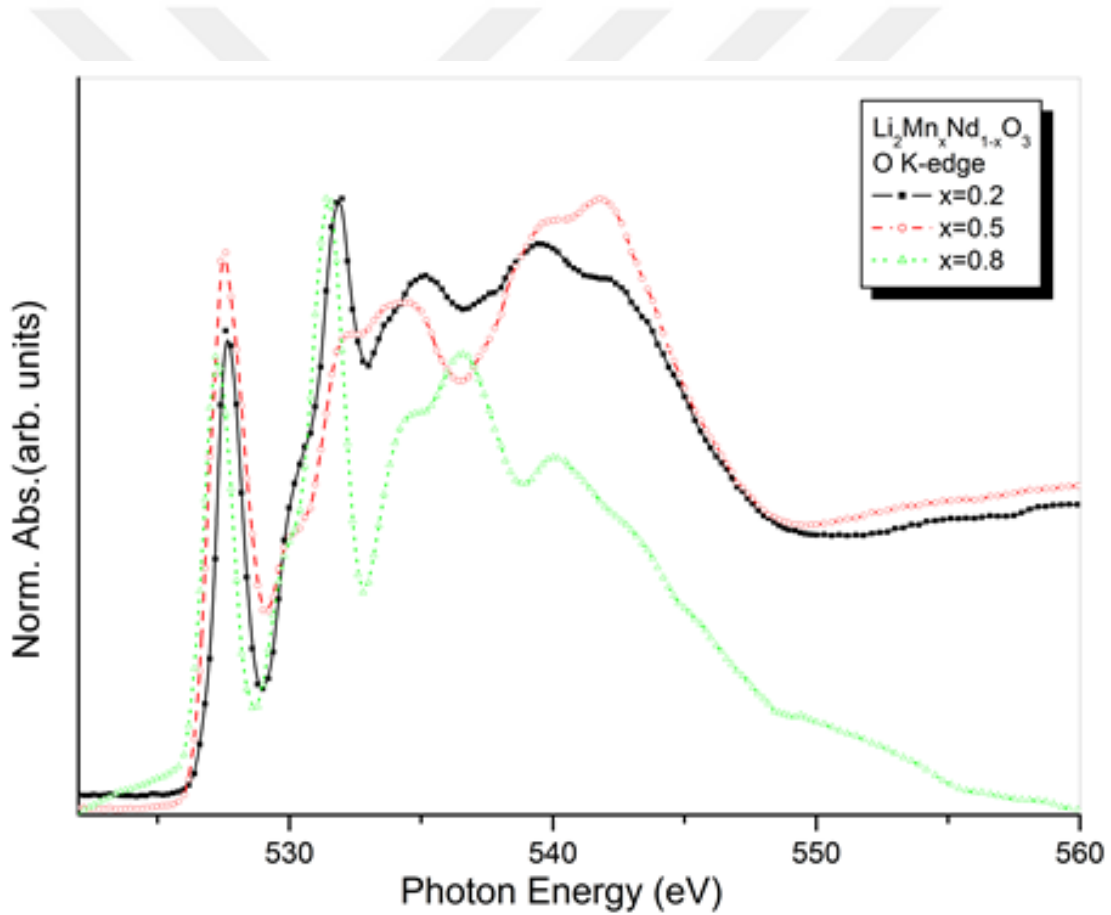
Örgü yoğunluğundaki değişiklik katkılanma oranı ve Nd ile Mn atomlarından gelen yansımaları içerir. XRD örgü analizleri, “x” değeri 0.5 ve 0.8 olan numunelerimizin $\text{Li}_3\text{Mn}_3\text{Nd}_2\text{O}_9$ kristal yapısında “ $P21c:b2$ ” uzay grubunda monoklinik geometriye sahip olduğu hesaplanmıştır. Ancak neodyum (Nd) katkı oranının artması, tanecik boyutu büyük olanlardan daha kararlı bir kristal yapıya sahip olmasında öncülük eder. “x” değeri 0.2 olan numunemiz, yani %80 neodyum katkılı olan numune, XRD örgü analizine bakıldığında $\text{Li}_8\text{Mn}_5\text{Nd}_{18}\text{O}_{39}$ yapısında “ $Pm-3n$ ” uzay grubuna ait kübik formda olduğu görülmüştür. Kristal yapıda ve simetrisinde görülen bu kadar büyük bir değişimin sebebi XANES çalışmalarıyla belirlenmiştir. Neodyum katkılı numunelerdeki mangan (Mn) atomunun “ $L_{3,2}$ ” kenarına ait XANES spektrumu şekil 4.2.3.'de verilmiştir.



Şekil 4.2.3. Neodyum katkılı numunelerdeki mangan atomunun “ $L_{3,2}$ ” kenarına ait XANES spektrumu.

$\text{Li}_2\text{Mn}_x\text{Nd}_{1-x}\text{O}_3$ numunelerindeki Mn atomunun “ L_3 ” kenarına ait spektrumlarının, aynı kenar şekline ve simetriye sahip olduğu açıktır. Kenar yoğunluğundaki değişim, numunelerdeki mangan atom miktarı ile bağlantılıdır. Spektrumun simetrik piklerindeki enerji kaymasının olmaması, numuneler farklı kristal simetriye sahip olmalarına rağmen moleküler bağlanma sırasında aynı Mn koordinasyonlarını ve iyonlaşma potansiyellerini tutarlı olduğundanır. Tüm numunelerde mangan (Mn) “ L_3 ” kenarına ait spektrum 636.4 eV’ta yükselmeye başlar. Li_2MnO_3 numunesinde olduğu gibi omuz benzeri zayıf bir piki keskin bir ana pik takip eder. Bu keskin ana pik 638.5 eV’tan itibaren yükselmektedir. Kristalin $4f$ ’ten kaynaklı olarak asimetrik yapısındaki Mn katkı oranı azaldıkça pik daha belirgin hale gelir. Ağır olan neodyum (Nd) atomları yedi katlı bir f simetrisi sağlar ve bu simetri numunede daha geniş moleküler bağ oluşumlarını destekler. Büyük moleküler bağlar, komşu atomların dış kabuk elektronlarının kuvvetli etkileşimleri sonucunda oluşur. Numunelerin ana soğurma kenarları, $4p$ enerji seviyesine $2p_{3/2}$ seviyesinden elektron geçişi sonucunda 640.8 eV’ta maksimuma erişir.

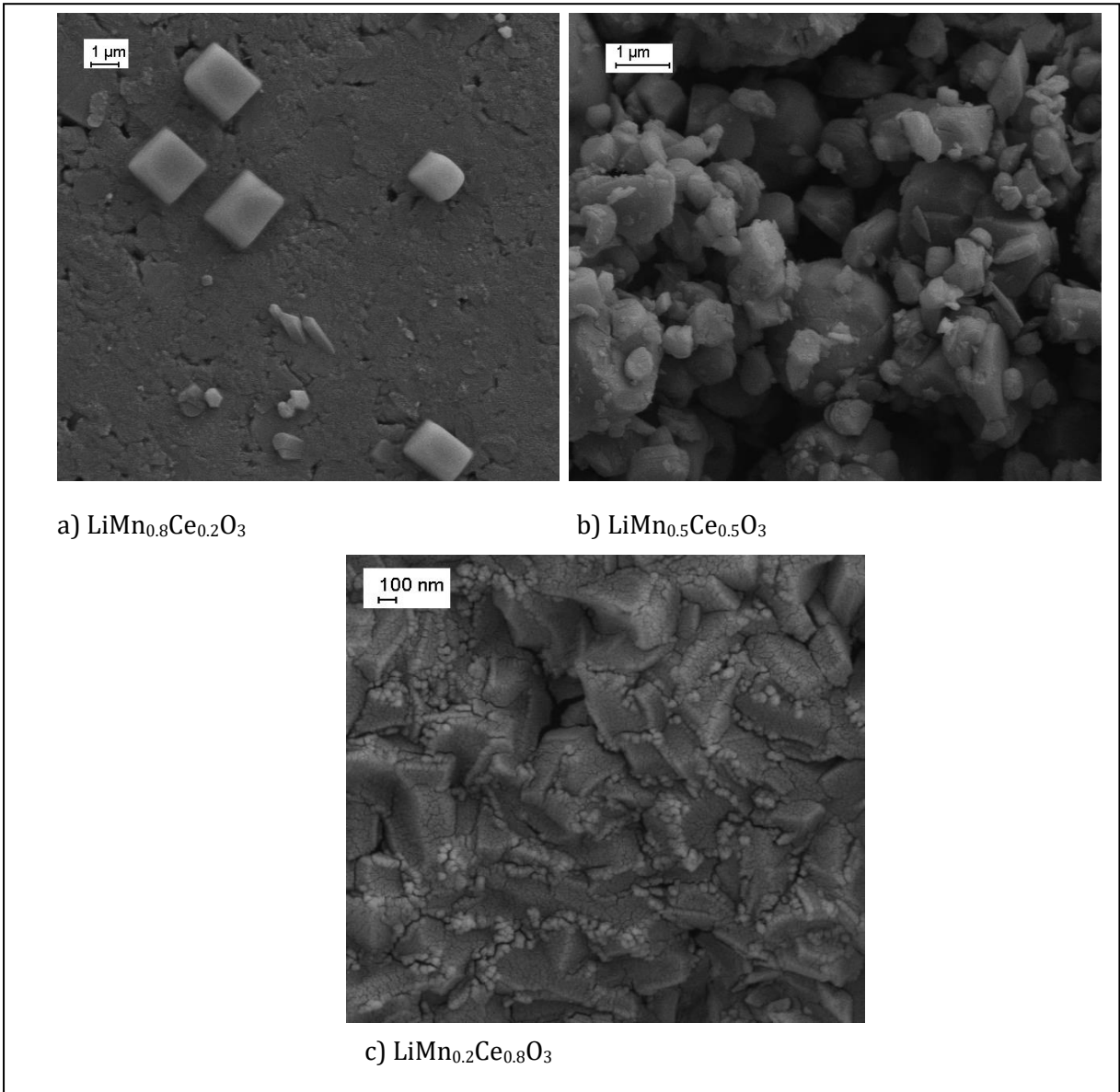
Mangan (Mn)'ın " L_3 " kenarına ait ana soğurma pikine benzer keskin bir pik daha gözlenir, bu pik L_2 kenarına ait spektrumun ana soğurma kenar pikinden önce görülen 649.6 eV'teki ön soğurma kenar pikidir. Pik %20 Mn katkılı numunede daha keskin bir hal almıştır. " L_2 " kenarına ait soğurma pikinin maksimum noktası 651.2 eV'tadır. Katkılanan nadir toprak elementlerinden neodyum (Nd)'un etkisi oksijen (O)'in " K " kenarında net bir şekilde görülebilir. Oksijene ait " K " kenar spektrumu şekil 4.2.4.'te gösterilmiştir. Li_2MnO_3 'teki gibi Mangan'ın $3d$ seviyesinden kaynaklanan $2p$ - $3d$ hibridizasyonu, oksijen (O)'in " K " kenar spektrumundaki ön soğurma kenar pikinin ortaya çıkmasını sağlar. Neodyum katkı oranı arttıkça ön soğurma kenar piki daha keskin ve daha belirgin bir hale gelmiştir. Moleküler bağa $4f$ 'in katkısı ve ana soğurma kenarına ait pik sayısı artmıştır. Ayrıca geniş bir ana soğurma kenar piki moleküler bağların genişliğini vurgular.



Şekil 4.2.4. Neodyum katkılı Li_2MnO_3 numunesindeki oksijene ait " K "-kenar XANES spektrumu.

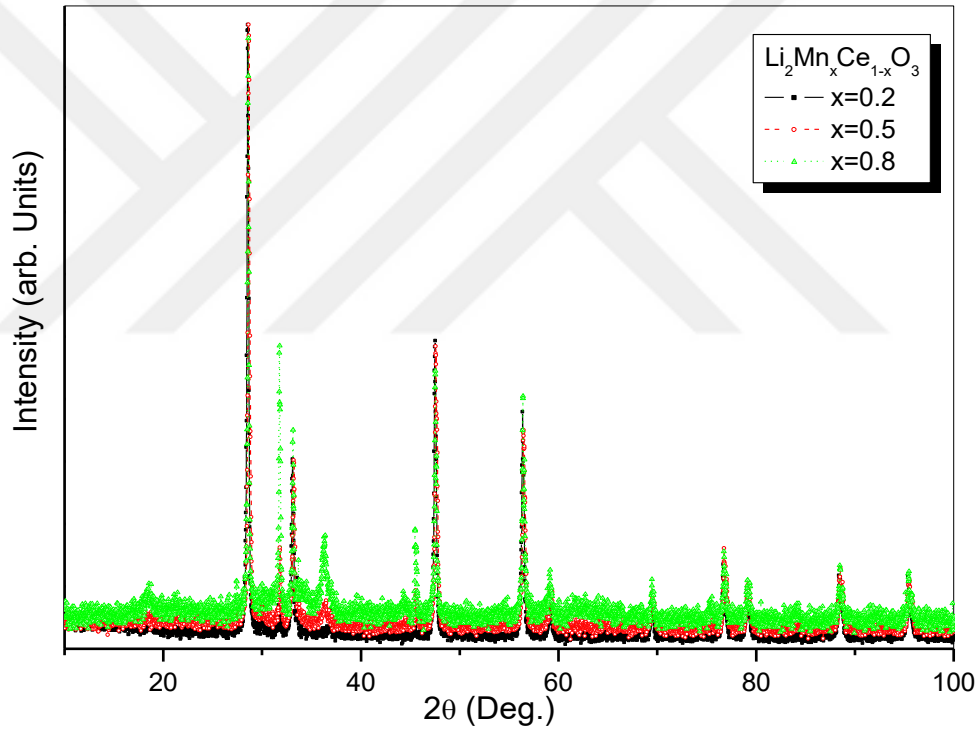
4.3. $\text{Li}_2\text{Mn}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_3$

Çalışmanın ikinci basamağı olarak, Li_2MnO_3 yapısına "x" değerleri sırasıyla 0.2, 0.5 ve 0.8 olacak şekilde seryum (Ce) katkılanarak numuneler hazırlandı. Seryum (Ce)'un elektronik konjugasyonu $[\text{Xe}] 6s^2 5d^1 4f^1$ şeklindedir ve neodyum (Nd) gibi seryumun da değerlik durumu, kuantum simetrisi bakımından oldukça zengindir. Li_2MnO_3 yapısına seryum (Ce) katkısının etkileri de aynı şekilde XRD örgü analizi ve XANES spektroskopisi ile incelendi. Numune yüzeyinin dokusu yine SEM ile görüntülenmiş ve şekil 4.3.1.a-c'de gösterilmiştir.



Şekil 4.3.1. Seryum (Ce) katkıli numunelerin SEM görüntüsü, a) $\text{LiMn}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_3$, (b) $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_3$, (c) $\text{LiMn}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_3$.

SEM görüntülerinde tablo 4.1.'de verilen XRD örgü analiz sonuçlarına göre, şekil 4.3.1.a'da %20 seryum (Ce) katkı numunenin yüzeyinde dört yüzlü geometriye sahip olduğu açıkça görülmektedir. %50 Ce katkı numunede de tanecik boyutunun küçük olmasına rağmen tanecik şekilleri açıkça bellidir (Şekil 4.3.1.b). Ancak %80 Ce katkı numune için aynı şeyi söylemek doğru olmaz. Numune şekil 4.3.1.c'de görüldüğü gibi yüzeyde ayrı ayrı oluşmuş çok küçük tanecikler içeren gözeneksiz bir yapıya sahiptir. Yüzeydeki o küçük tanecikler tablo 4.'te belirtildiği gibi iki farklı kristal geometrinin (kübik ve monoklinik) olduğunu doğrulamaktadır. Seryum (Ce) katkılanmış örneklerin XRD örgüleri karşılaştırıldığında kristal simetriyi daha iyi anlamamıza katkıda bulunabilir. Seryum (Ce) katkı numunelere ait XRD örgüleri şekil 4.3.2.'de beraber verilmiştir.

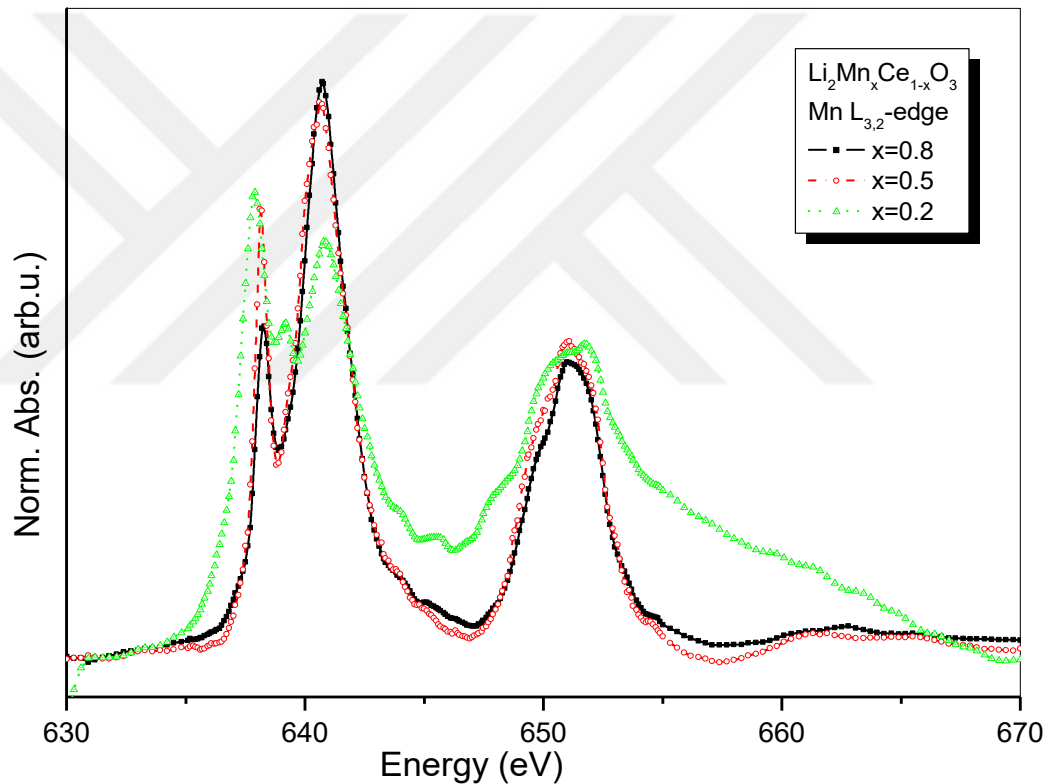


Şekil 4.3.2. Seryum (Ce) katkı numunelerin XRD örgü karşılaştırması.

Şekil 4.3.2.'de, numuneler için ortak pikler mangan (Mn) ve seryum (Ce) katkı oranlarındaki değişikliğe bağlı olmadığını göstermektedir. Ancak mangan pikleri küçülürken, seryum pikleri mangan konsantrasyonunun azalmasıyla büyümektedir. %80 Seryum katkı numunenin XRD örgüsündeki gürültüler bir polikristal yapıya sahip olduğunu ve farklı 2θ değerlerinde zayıf pik şiddetlerine sahip monoklinik piklerin görüldüğünü doğrulamıştır.

XRD analiz sonucuna göre Ce katkıli numuneler farklı geometriye sahip kristal yapıya sahiptir. %20 Ce katkıli numune %50 katkıli olan numune gibi dört yüzlü $\text{LiMn}_2\text{CeO}_5$ kristal yapısındadır. Ancak %80 Ce katkıli numune kübik $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{CeO}_8$ yapısı ve monoklinik $\text{Li}_3\text{Mn}_3\text{Ce}_2\text{O}_9$ yapısını barındıran iki farklı kristal geometriye sahiptir.

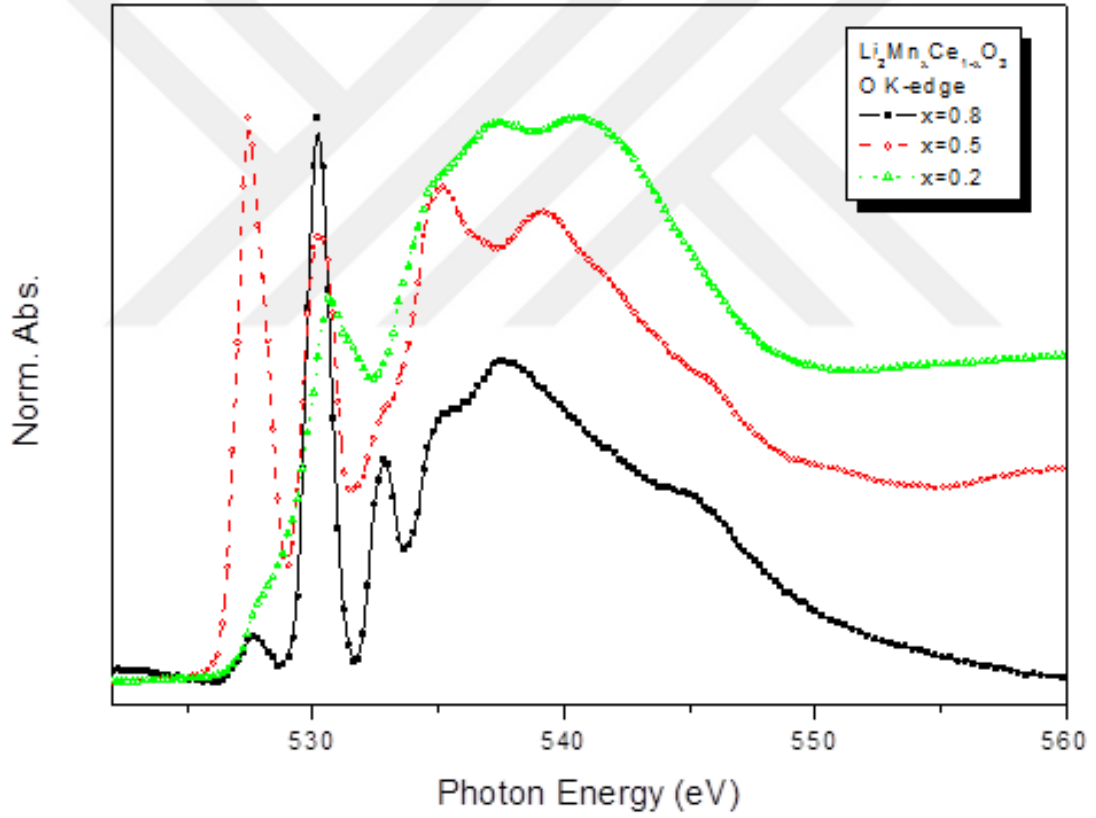
Seryum katkıli numunelerin elektronik etkileşimlerini araştırmak için kimyasal oran denge durumuna sahip %50 Ce katkıli ($\text{Li}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_3$) numune seçildi. Bu numuneye ait bulgular, kristal yapıları oluşturan elektronik etkileşimleri anlamaya yardımcı olabilir. Seryum (Ce) katkıli numunelerdeki mangan (Mn)'in " $L_{3,2}$ " kenarına ait XANES spektrumu şekil 4.3.3.'te verilmiştir.



Şekil 4.3.3. Seryum (Ce) katkıli numunelerdeki Mn'in " $L_{3,2}$ " kenarına ait XANES spektrumu.

Şekil 4.3.3.'ten anlaşılacağı üzere, $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_3$ ve $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_3$ numunelerdeki mangan (Mn)'in " L_3 " kenarına ait spektrum, neodyum (Nd) katkıli numuneninkiyle aynıdır. Seryum katkıli numunelerdeki Mn'in " L_3 " kenarına ait spektrum tam bir simetri içindedir. Ancak %80 Ce katkıli numunenin spektrumunda büyük bir değişim var. $4f$ seviyesinin daha yüksek eşleşmemiş konum kapasitesi elektronik etkileşimi ve Mn'in d seviyesini etkiler. Seryum

konsantrasyonunun artışı ile 638.1 eV'teki keskin ön soğurum kenar yoğunluğunun azalması, *f-d* hibritleşmesi yapmış moleküler bağların düşük enerji seviyelerindeki baskın *f* simetrisini doğrular. Ön kenar yapısındaki zengin *f* simetrisi bant genişlemesine bağlı olarak kenar enerjisini düşürür. Ön soğurum kenar pik enerjisi 637.8 eV olarak görülmüştür ki, bu da 0.3 eV'luk bir kayma değil genişleme olduğu anlamına gelir. Ayrıca numunenin sahip olduğu polikristal yapı, Mn bölgesindeki simetriyi ve bağları etkiler. Bu etki komşu atomların farklı açılarla 639.1 ev'teki zayıf ana soğurum kenar pikinde görülür. Ana soğurum kenar pik enerjisinin 640.8 eV olduğu görülmüştür. Banttaki genişleme, ayrıca manganın "*L*₂" kenar pikinde de görülmektedir. "*L*₂" kenarının maksimum değeri aldığı nokta 651.4 eV'tur. Daha önce belirtildiği gibi, Ce katkılı numunelerdeki oksijenin "*K*" kenarına ait spektrum, numunelerin elektronik yapısını daha iyi tanımlar. Seryum katkılı numunelere ait "*K*" kenar spektrumu şekil 4.3.4.'de verilmiştir.



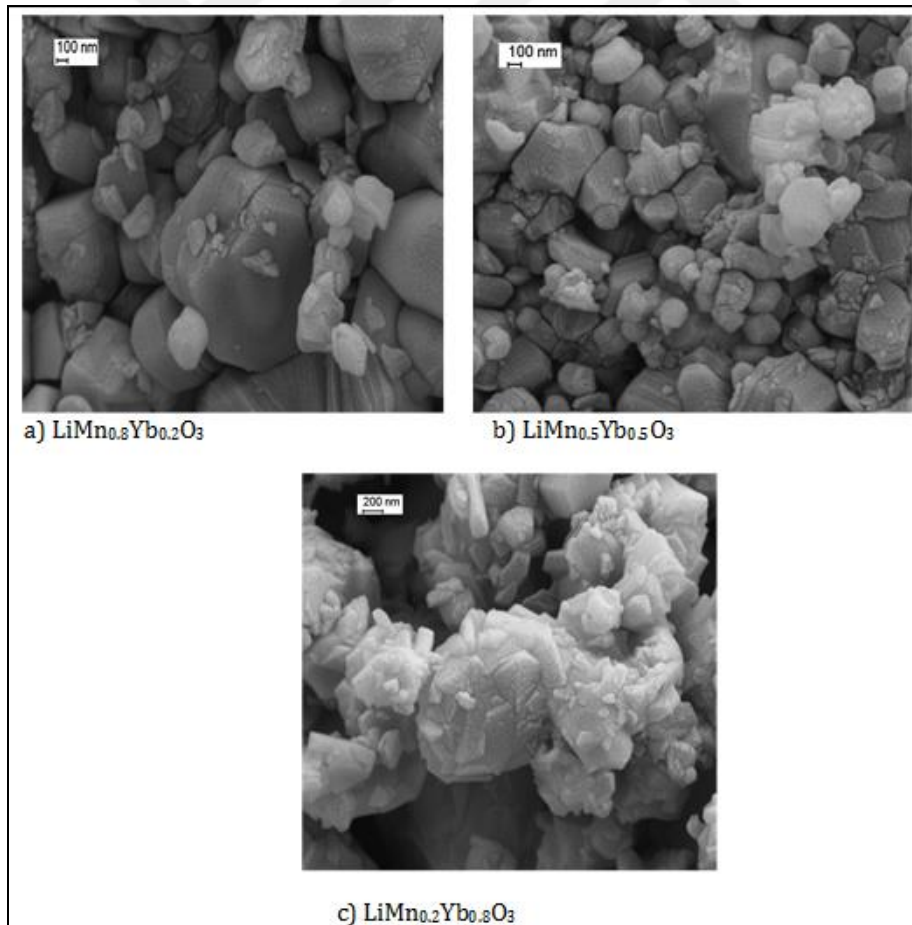
Şekil 4.3.4. Seryum (Ce) katkılanmış Li_2MnO_3 yapısındaki oksijenin "*K*" kenarına ait XANES spektrumu.

Numunelerdeki manganın "*L*" kenar spektrumunda olduğu gibi, %80 Ce katkılı numunelerin ana soğurum kenar pikleri ile ön soğurum kenar piklerinde de bant genişlemiştir. Oksijenin "*K*" kenar soğurma spektrumu üzerindeki *f* seviyesinin etkisi kuantum seçim kuralına göre zayıftır. Bununla beraber hibritleşmiş *d-f* seviyelerinin sayesinde, oksijenin *2p*

seviyesinde daha fazla uyarılmış elektron bulunmaktadır. Seryum konsantrasyonunun artmasıyla artan ana soğurum kenar yoğunluğu, uyarılmış $1s$ elektronları için yüksek oranda boş eşleşmemiş konumlar ile hibritleşmiş $p-d-f$ bantlarında zengin kuantum simetrisi sergiler. Düşük enerji seviyelerindeki d ve f simetrilerinden dolayı uyarılmış $1s$ elektronları, daha yüksek enerjili oksijenin $2p$ seviyesine geçiş yapmaya eğilimlidirler.

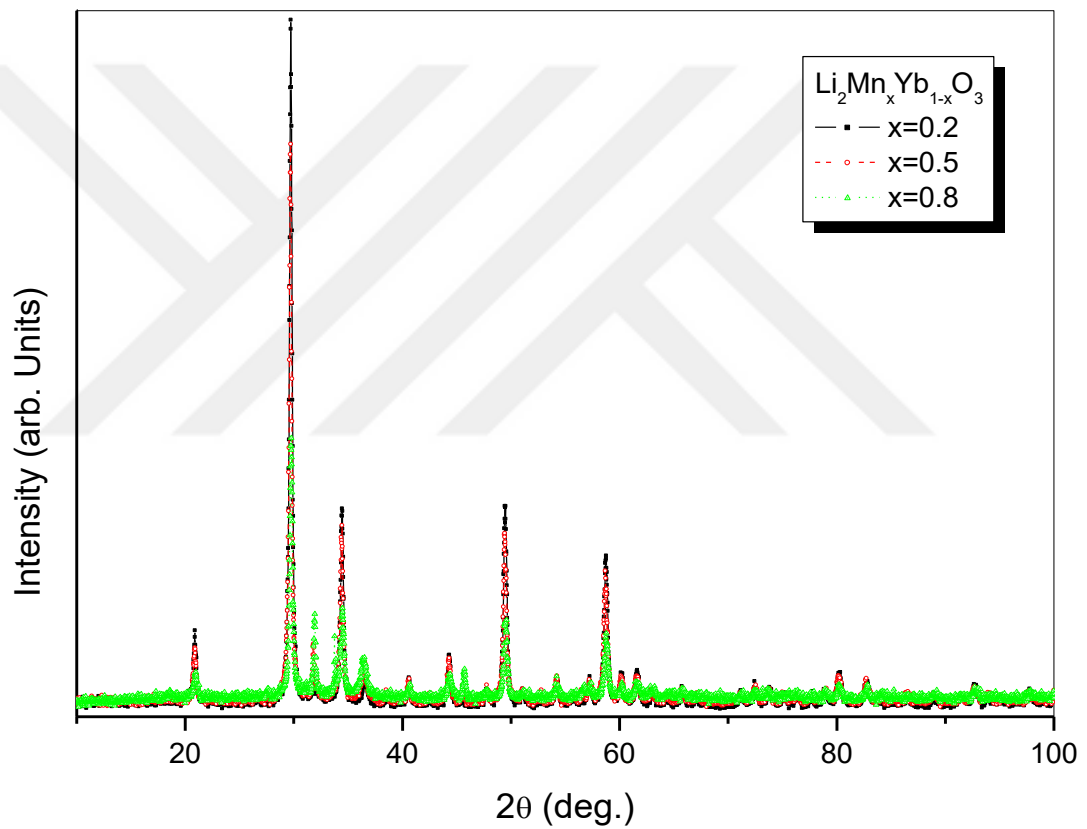
4.4. $\text{Li}_2\text{Mn}_x\text{Yb}_{1-x}\text{O}_3$

Çalışmanın üçüncü basamağında, sırasıyla 0.8, 0.5, 0.2 oranında yiterbiyum (Yb) katkı Li_2MnO_3 yapısı incelendi. Nadir toprak metallere olan yiterbiyum (Yb)' un da elektronik etkileşimlere sebep olacağı düşünülüyordu fakat seryum (Ce) ve neodyum (Nd)' dan daha zayıf bir etkisi oldu. Çünkü yiterbiyum (Yb)' un $4f$ seviyesi atomik etkileşimler için tamamen dolu ($[\text{Xe}] 4f^{14}6s^2$), ayrıca mekanizmaya aktif olarak dahil olabilecek sadece $4f$ seviyesidir. Yiterbiyum katkı numunelerin ilk önce kristal özellikleri incelenmiştir. Şekil 4.4.1.a-c' de numune yüzeylerinin SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.4.1. Yiterbiyum katkı numunelerin SEM görüntüsü a) $\text{LiMn}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_3$, (b) $\text{LiMn}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{O}_3$, (c) $\text{LiMn}_{0.2}\text{Yb}_{0.8}\text{O}_3$.

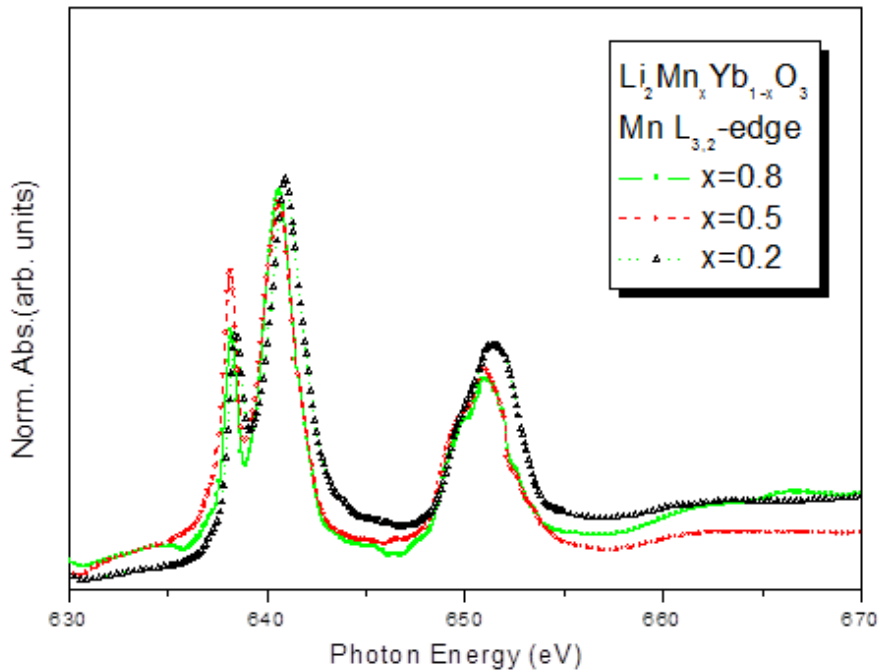
Değişken tanecik boyutları ve düzensiz şekilleri numunenin kristal yapısındaki zayıf simetriye işaret eder. Tablo 4.1.' deki XRD örgü parametrelerine göre, %20 Yb katkılı numune "P21/c:b2" uzay grubuna ait monoklinik $\text{Li}_3\text{Mn}_3\text{Yb}_2\text{O}_9$ geometrisine sahiptir. Bununla beraber %50 ve %80 Yb katkılı numuneler kübik kristal yapısına sahiptirler. $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{O}_3$ (%50 Yb katkılı) numunenin kristal yapısı, %48 oranında "Pm-3n" uzay grubuna ait $\text{Li}_8\text{Mn}_5\text{Yb}_{18}\text{O}_{39}$ ve %52 oranında da "P213" uzay grubuna ait $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{YbO}_8$ yapılarının karışımı şeklindedir. $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.2}\text{Yb}_{0.8}\text{O}_3$ (%80 Yb katkılı) numunenin kristal formu ise "Pm-3n" uzay grubuna ait $\text{Li}_8\text{Mn}_5\text{Yb}_{18}\text{O}_{39}$ yapısında çıkmıştır. Numuneye ait XRD deseni şekil 4.4.2.' de verilmiştir.



Şekil 4.4.2. Yterbiyum (Yb) katkılı numunelerdeki XRD örgü karşılaştırması.

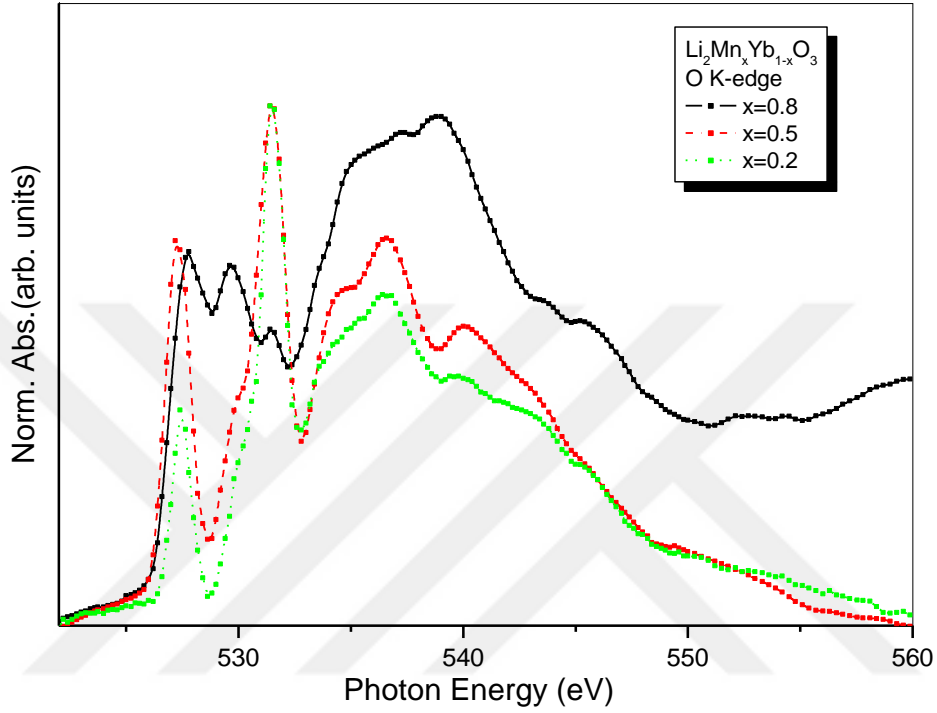
Şekil 4.4.2.'de tüm kristal yapılar için genel yansımalar kararlı görülüyorken, değişken atomik yoğunluklar özel yansıma yoğunluklarında paralel yansımalar gösterir. Kristal, aynı simetriye sahip olduğu için %50 ve %80 katkılı numunelerin XRD pikleri yüksek oranda uyuşmaktadırlar. Ama %20 Yb katkılı monoklinik geometriye sahip numunenin bazı 2θ değerlerinde gürültü görülmesi, onun düşük simetriye sahip olduğunu doğrular.

Yterbiyum katkıli numunelerdeki Mn' in " $L_{3,2}$ " kenarına ait XANES spektrumu karşılaştırma için şekil 4.4.3' te verilmiştir. Neodyyum ve Seryum katkıli numuneler, %50 ve %80 Yb katkıli (sırasıyla $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_3$ ve $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{O}_3$) olanla oldukça benzer bir soğurma spektrumuna sahiptir. %20 Yb katkıli numune spektrumunda benzer kenar özelliklerine sahiptir; ancak, daha yüksek enerji değerlerine kaymıştır. Yterbiyum'un $4f$ enerji seviyesi eşleşmiş olmasına rağmen elektronik etkileşimlerde baskın bir karakter sergilemektedir. Şekil 4.4.3.'te görüldüğü üzere, keskin ön soğurma kenar piki 638.1 eV değerinde ve %20 Yb katkıli olanın piki 0.4 eV yüksek enerji tarafına kayması sonucunda 638.5 eV değerindedir. Mangan' in " L " kenar spektrumundaki yüksek enerji tarafına kayması, yterbiyum (Yb)' un daha fazla elektron kaybederek (iyonlaşarak) Yb^{+3} haline dönüştüğünü gösterir. İyonlaşma $6s$ seviyesinin boşaldığı ve $4f$ seviyesinde eşleşmemiş konumların olduğu ($4f^{13}5s^25p^6$) anlamına gelir. Numunelerdeki mangan (Mn)'in " L " kenar spektrumları arasındaki düşük enerji farkı, %50 ve %80 Yb katkıli numunelerin Yb^{+2} iyonu taşıdıkları anlamına gelir. Çünkü Yb ve Mn farklı iyonlaşmalar sayesinde elektronik durumları etkileyen iki elementtir. Ayrıca keskin ön soğurma kenar piki moleküler bağlarda $f-d$ hibritleşmesi olduğuna işaret eder. Oldukça belirgin olan keskin ön soğurma kenar piki, numunenin %100 kübik geometriye sahip olduğunun en büyük kanıtıdır. %20, %50, %80 katkıli numunelerin ana kenar soğurma enerjileri sırasıyla, 640.56 eV , 640.56 eV ve 640.96 eV olarak hesaplanmıştır. Mangan' in " L_2 " kenar spektrumu " L_3 " kenar spektrumu ile aynı karakterdedir. Belirgin bir ön soğurma kenar pikinin ardından gelen ana soğurma kenar pikinin konumunda 0.4 eV ' luk bir kayma belirlenmiştir.



Şekil 4.4.3. Yterbiyum (Yb) katkıli numunelerdeki Mn' in " $L_{3,2}$ " kenarına ait XANES spektrumu.

İyonlaşmış yiterbiyum atomları kristal içerisindeki uyarılmış elektronlara fazladan eşleşmemiş konumlar sağlamıştır. Yiterbiyum' un Yb^{+3} durumu, oksijen' in $2p$ elektronları Mn ve Yb bağlarının $3d-4f$ hibritleşmesi sonucu fazladan simetriklik kazanmıştır. Katkılanmış numunelerdeki oksijen (O)' in "K" kenarlarına ait spektrum karşılaştırmaları şekil 4.4.4' de verilmiştir.



Şekil 4.4.4. Yiterbiyum (Yb) katkılanmış numunelerdeki Oksijenin "K" kenarına ait XANES spektrumu.

%50 ve %80 Yb katkılanmış numunelerindeki mangan' in "L" kenar spektrumu gibi oksijen'in "K" kenar spektrumu da oldukça benzer şekildedir. Oksijen'in hibritleşmiş $2p$ seviyesindeki zengin d simetrisinden dolayı, 527.2 eV ve 531.5 eV' ta iki keskin ön soğurum kenar piki vardır. Oksijen bağlarındaki $4f$ katkısı, ilk ön soğurum kenar pikinin ve 529.6 eV' ta gelen ekstra ön soğurum kenar pikinin konumunda 0.4 eV' luk bir kaymadır. $1s$ elektronlarının f seviyesine geçişlerinin yasaklı olduğundan, oksijenin bağlarındaki $4f$ 'in güçlü etkisi ön soğurum kenar pikinin özelliklerini zayıflatırken, $2p$ seviyesine direkt geçişlerle ana soğurum kenar pikini güçlendirir.

5. SONUÇLAR

Çalışmalarda, Li_2MnO_3 yapısına nadir toprak metallere neodyum (Nd), seryum (Ce), ve yiterbiyum (Yb), genel formülü $\text{Li}_2\text{Mn}_x(\text{Nd, Ce, Yb})_{1-x}\text{O}_3$ olacak şekilde katkılanarak katot materyalleri sentezlenmiştir. Sentezlenen numunelerin kristal ve elektronik özellikleri araştırılmıştır. Numunelerin kristal yapı özellikleri XRD ve SEM görüntüleme teknikleri kullanılarak tespit edilmiştir. Farklı "x" değerlerinde katkılanmış mangan-nadir toprak metali (Mn-RE) komplekslerinin kristal geometrileri belirlenmiştir. XRD örgü analizi sonrasında XANES tekniği kullanılarak yapıların elektronik özellikleri incelenmiştir. Örneklerin yapısındaki zengin 4f seviyelerine sahip nadir toprak metallere, malzemelerin bütün kristal ve elektronik özelliklerini yönettiği tespit edilmiştir. Katkılanmanın yapıldığı Li_2MnO_3 ' ün XRD analizi sonucunda "*C2/m:b1*" uzay grubuna ait monoklinik kristal yapısına sahip olduğu öğrenilmiştir. Örgü parametreleri a: 5.02 Å, b: 8.49 Å, c: 5.01 Å, α ve β : 109.61° şeklinde hesaplanmıştır. Yapılan SEM görüntülemesinde ise, büyük tanecik boyutuna dolayısıyla düşük gözenek sayısına sahip olduğu saptanmıştır. En büyük tanecik boyutu 65 nm olarak hesaplanmıştır.

Li_2MnO_3 ' e yapılan XAS ölçümleri ise bünyesindeki Mn atomunun L_3 soğurum kenarına ait spektrumun 635.9 eV' ta yükselmeye başlayan, 637 eV'ta omuz benzeri bir ön kenar piki ve 638.5 eV'ta keskin bir pik barındırması gerekirken, bizim ölçümlerimizde 2 eV'luk bir kayma ile 640.8 eV'ta keskin bir pik verdiği gözlemlenmiştir. 2 eV'luk bu kayma bize numunemizdeki Mn atomlarının elektron alarak iyonik hale gelip oksitlendiğini göstermiştir.

Aynı yapıya (Li_2MnO_3) genel formülü $\text{Li}_2\text{Mn}_x(\text{Nd, Ce, Yb})_{1-x}\text{O}_3$ olacak şekilde sırası ile 0.2, 0.5 ve 0.8 olarak değişen "x" değerlerinde Nd, Ce, ve Yb katkılanarak sentezlenen yapılarda ise;

Nd katkılı olanlar için;

"x" ' in 0.5 ve 0.8 olduğu bileşiklerin SEM analizi sonucunda, küçük tanecik boyutlarına sahip aynı yüzey morfolojisinde olduğu dikkat çekmiştir. Yapılan XRD ölçümleri ile de $\text{Li}_3\text{Mn}_3\text{Nd}_2\text{O}_9$ kristal yapısında "*P21c:b2*" uzay grubunda monoklinik geometriye sahip olduğu hesaplanmıştır. "x" ' in 0.2 olduğu numunenin, yani %80 neodyum katkılı numunemizin $\text{Li}_8\text{Mn}_5\text{Nd}_{18}\text{O}_{39}$ yapısında "*Pm-3n*" uzay grubuna ait kübik formda olduğu görülmüştür.

Genel formülü $\text{Li}_2\text{Mn}_x(\text{Nd})_{1-x}\text{O}_3$ (x = 0.2, 0.5 ve 0.8) olan numuneler için yapılan XAS ölçümleri ile bünyelerindeki Mn atomunun L_3 kenarına ait spektrumun 636.4 eV' ta yükselmeye başladığı ve 640.8 eV' ta maksimuma ulaşmış ana soğurum kenar pikini verdiği gözlemlenmiştir.

L₂ soğurum kenar pikine bakıldığında ise, %20 Nd katkılı numuneye ait pikin daha keskin bir hal aldığı ve 651.2 eV ta maksimum noktaya ulaştığı tespit edilmiştir.

Ce katkılı olanlar için;

SEM görüntüleri ve XRD analizleri sonucunda, %20 Ce katkılı numunenin yüzeyinde dört yüzlü LiMn₂CeO₅ yapısına sahip olduğu, %50 Ce katkılı numuneninde aynı geometriye sahip fakat daha küçük tanecik boyutunda olduğu görülmüştür. Ancak %80 Ce katkılı numune için aynıni söylemek doğru olmaz. %80 Ce katkılı numunede iki farklı kristak geometrinin (kübik ve monoklinik) olduğu tespit edilmiştir. Li₂Mn_{0.2}Ce_{0.8}O₃ (%80 Ce katkılı) numunesi Li₂Mn₃CeO₈ yapısında kübik ve Li₃Mn₃Ce₂O₉ yapısında monoklinik kristal geometriye sahiptir. XAS analizrine bakıldığında ise, seryum (Ce) konsantrasyonunun artışı ile 638.1 eV'taki keskin ön soğurum kenar yoğunluğunun azalması, *f-d* hibritleşmesi yapmış moleküler bağların düşük enerji seviyelerinde baskın *f* simetrisinde olduğu görülmüştür.

Yb katkılı olanlar için;

XRD analizleri ile %20 Yb katkılı numune “P21/c:b2” uzay grubuna ait monoklinik Li₃Mn₃Yb₂O₉ yapısına, bununla beraber %50 ve %80 Yb katkılı numuneler kübik kristal geometrisine sahiptirler. Li₂Mn_{0.5}Yb_{0.5}O₃ (%50 Yb katkılı) numunenin kristal yapısı, %48 oranında “Pm-3n” uzay grubuna ait Li₈Mn₅Yb₁₈O₃₉ ve %52 oranında da “P213” uzay grubuna ait Li₂Mn₃YbO₈ yapılarının karışımı şeklindedir. Li₂Mn_{0.2}Yb_{0.8}O₃ (%80 Yb katkılı) numunenin kristal formu ise “Pm-3n” uzay grubuna ait Li₈Mn₅Yb₁₈O₃₉ yapısında çıkmıştır. Yapılan XAS analizleri ise, %50 ve %80 Yb katkılı (sırasıyla Li₂Mn_{0.8}Yb_{0.2}O₃ ve Li₂Mn_{0.5}Yb_{0.5}O₃) numuneler oldukça benzer bir soğurma spektrumuna sahiptir. %20 Yb katkılı numunenin spektrumuda benzer kenar özelliklerine sahiptir, ancak, daha yüksek enerji değerlerine kaymıştır. %20 Yb katkılı olanın piki 0.4 eV yüksek enerji tarafına kayması sonucunda 638.5 eV değerindedir. Spektrumundaki yüksek enerji tarafına kayma, yiterbiyum (Yb)' un daha fazla elektron kaybederek (iyonlaşarak) Yb⁺³ haline dönüştüğünü gösterir. İyonlaşma 6s seviyesinin boşaldığı ve 4f seviyesinde eşleşmemiş konumların olduğu (4f¹³5s²5p⁶) anlamına gelir. Numunelerdeki mangan (Mn)'ın “L” kenar spektrumları arasındaki düşük enerji farkı, %50 ve %80 Yb katkılı numunelerin Yb⁺² iyonu taşıdıkları anlamına gelir. Çünkü Yb ve Mn farklı iyonlaşmalar sayesinde elektronik durumları etkileyen iki elementtir. Ayrıca keskin ön soğurum kenar piki moleküler bağlarda *f-d* hibritleşmesi olduğuna işaret eder. Oldukça belirgin olan keskin ön soğurum kenar piki, numunenin %100 kübik geometriye sahip olduğunun en büyük kanıtıdır.

%20, %50, %80 katkılı numunelerin ana kenar soğurma enerjileri sırasıyla, 640.56 eV, 640.56 eV ve 640.96 eV olarak hesaplanmıştır.

Katkı oranları ve katkılanan elementler değiştirilerek hazırlanan numuneler arasında, Ce (Seryum) katkılı numunelerin, *f* seviyesinin sağladığı zengin kuantum simetrisi ve uygun son durum enerji seviyeleri, geniş moleküler bağların oluştuğu, komşu atomların dış elektron kabuklarıyla güçlü etkileşimlerinin ilginç elektronik ve kristal özelliklerin kazanıldığı görülmüştür.



KAYNAKLAR

- [1]. Mizushima, K. ; Jones, P. C. ; Wiseman, P. J. ; Goodenough, J. B. Materials Research Bulletin **1980**, 15, 783.
- [2]. Nishi, Y. Lithium Ion Secondary Batteries; Past 10 Years and The Future. Journal of Power Sources **2001**, 100, 101-106.
- [3]. Armstrong, A. R.; Bruce. P. G. Synthesis of layered LiMnO₂ as an electrode for rechargeable lithium batteries. Nature **1996**, 381, 499.
- [4]. Ohzuku, T. ; Makimura Y. , Chemistry Letters **2001**, 744.
- [5]. Ohzuku T. ; Makimura, Y. , Chemistry Letters **2001**, 642.
- [6]. Thackeray, M.M. ; David, W. I. F. ; Goodenough, J. B. Materials Research Bulletin **1982**, 17, 785.
- [7]. Thackeray, M. M. Progress in Solid State Chemistry **1997**, 25, 1.
- [8]. Weppner, W. ; Huggins, R. A. Journal of the Electrochemical Society **1978**, 125, 7.
- [9]. Wakihara, M., Recent Developments in Lithium Ion Battery. Materials Science and Engineering **2001**, R33, 109-134.
- [10]. a) Scrosati, B. ; Panero, S. ; Reale, P. ; Satolli, D. ; Aihara, Y. Investigation of New Types of Lithium-ion Battery Materials. Journal of Power Sources **2001**, 4562, 1-8. b) Sun, Y.K. ; Oh, B. ; Lee, H. J. Synthesis and Electrochemical Characterization of Oxysulfide Spinel LiAl_{0,15}Mn_{1,85}O_{3,97}S_{0,03} Cathode Materials for Rechargeable Batteries. Electrochimica Acta **2000**, 46, 541-546. c) Aydinol M. K. ; Kohan A. F. ; Ceder G. Ab initio study of lithium intercalation in metal oxides and metal dichalcogenides. Physical Review B **1997**, 56(3), 1354.
- [11]. Thackeray, M.M. Manganese Oxides for Lithium Batteries. Prog. Solid St. Chem **1997**, 25, 1-71.
- [12]. Sun, Y.K. ; Oh, B. ; Lee, H.J. Synthesis and Electrochemical Characterization of Oxysulfide Spinel LiAl_{0,15}Mn_{1,85}O_{3,97}S_{0,03} Cathode Materials for Rechargeable Batteries. Electrochimica Acta **2000**, 46, 541-546.
- [13]. Yoon, C.S. ; Kim, C.K. ; Sun, Y.K. Cycle Behavior of Selenium-Doped LiMn₂O₄ Spinel Cathode Material at 3 V for Lithium Secondary Batteries. Journal of Power Sources **2002**, 7551, 1-5.
- [14]. Wakihara, M.; Narita, H. ; Ikuta, H. ; Hinode, H. ; Uchida, T. ; Ohtani, T. Preparation and Physical Properties of Fe_xTaS₂ (0.15 ≤ x ≤ 0.50) Compounds. Journal of Solid State Chemistry 1994, 108, 1, 148-151.
- [15]. Kılıç, F. Bazı Lityum Metal İçerme Bileşiklerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş, 2008.
- [16]. Guohua, L.; Ikuta, H. ; Uchida, T. ; Wakihara, M. The Spinel Phases Li M_yMn_{2-y}O₄ (M=Co, Cr, Ni) as The Cathode for Rechargeable Lithium Batteries. J. Electrochem. Soc. **1996**, 143, 178-182.

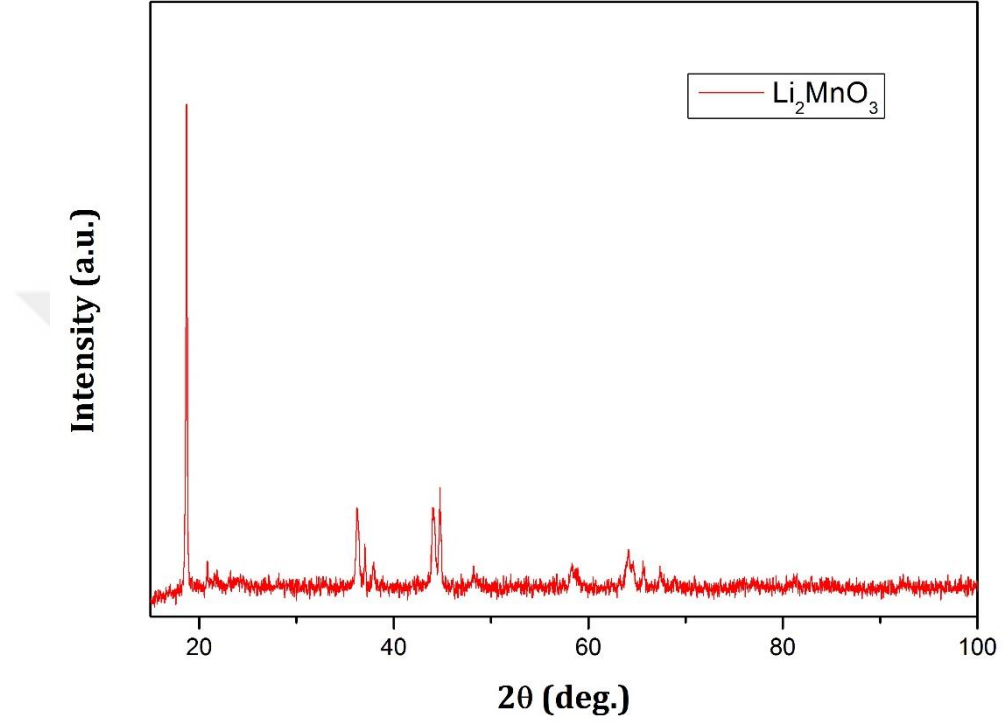
- [17]. Fey, G.T.K. ; Shiu, R.F. ; Subramanian, V. ; Chen, J.G. ; Chen, C.L. LiNi_{0,8}Co_{0,2}O₂ Cathode Materials Synthesized by The Maleik Acid Assisted SolGel Method for Lithium Batteries. Journal of Power Sources **2002**, 103, 265-272.
- [18]. Liu, Z. ; Yu, A. ; Lee, J.Y. Cycle Life Improvement of LiMn₂O₄ Cathode in Rechargeable Lithium Batteries. Journal of Power Sources **1998**, 74, 228-233.
- [19]. Horie, H. ; Tanjo, Y. ; Miyamoto, T. ; Koga, Y. Development of a Lithium Ion Battery Pack System for EV. Society of Automotive Engineers of Japan (JSAE) Review **1997**, 18, 295-300.
- [20]. a) Guyomard, D. ; Sigala, C. ; Le Gal La Salle A.Y. ; Piffard, J. Power Sources **1997**, 68, 692. b) Arrabito, M. ; Bodoardo, S. ; Penazzin Panero, S. ; Reale, P. ; Scrosati, B. ; Wang, Y. ; Guo, X. ; Greenbaum, S.G. J. Power Sources **2001**, 97-98, 478.
- [21]. a) Orsini, F. ; Baudrin, E. ; Denis, S. ; Dupont, L. ; Touboul, M. ; Guyomard, D. ; Piffard, Y. ; Tarascon, J.M. Solid State Ionics **1998**, 107, 123-133. b) Arrabito, M. ; Bodoardo, S. ; Penazzin Panero, S. ; Reale, P. ; Scrosati, B. ; Wang, Y. ; Guo, X. ; Greenbaum, S.G. J. Power Sources **2001**, 97-98, 478.
- [22]. Reddy, M.V. ; Wannek, C. ; Pecquenard, B. ; Vinatier, P. ; Levasseur, A. Materials Research Bulletin **2008**, 43,1519-1527.
- [23]. Kalyani, P. ; Kalaiselv, N. ; Renganathan, N.G. Materials Chemistry and Physics **2005**, 90,196-202.
- [24]. Lee, Y.S. ; Sun, Y.K. ; Nahm, K.S. Solid State Ionics **1998**, 109, 285-294.
- [25]. Vivekanandhan, S. ; Venkateswarlu, M. ; Satyanarayana, N. Materials Letters **2004**, 58,1218-1222.
- [26]. Takamura, S. ; Okuda, S. Electrical Resistivity Measurements of F.C.C. Metals Deformed at 4.2°K. Journal of the Physical Society of Japan 1968, 25, 714-720.
- [27]. Scrosati, B. ; Panero, S. ; Reale, P. ; Satolli, D. ; Aihara, Y. Investigation of New Types of Lithium-ion Battery Materials. Journal of Power Sources **2001**, 4562, 1-8.
- [28]. Fuentes, A.N. , Trevino, L. ; Cruz, A.M. ; Torres-Martinez, L.M. Electrochemical Lithium Insertion in Some Nickel, Zinc and Cadmium Vanadates. Journal of Power Sources **1999**, 81-82, 264-267.
- [29]. Arakawa, M. ; Yamaki, J. The Cathodic Decomposition of Propylene Carbonate in Lithium Batteries. J.Electroanalytical Chem. **1987**, 219, 273-280.
- [30]. a) Tarascon, J.M. ; Armand, M. Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries. Nature **2001**, 414, 359-367. b) Kwon, C.W. ; Cheon, S.E. ; Song, J.M. ; Kim, H.T. ; Kim, K.B. ; Shin, C.B. ; Kim, S.W. Chareacteristics of a Lithium-Polymer Battery Based on a Lithium Powder Anode. Journal of Power Sources **2001**, 93, 145-150.
- [31]. Tarascon, J.M. ; Armand, M. Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries. Nature **2001**, 414, 359-367.

- [32]. Chen, J. ; Cheng, F. ; Liang, J. ; Tao, Z. Functional materials for rechargeable batteries. *Advanced Materials* **2011**, 23, 1695-1715.
- [33]. Linden, D. ; Raddy, T.B. Handbook of batteries, Third Edition. Pub. McGrawHill **2001**, 1355p.
- [34]. Yuzer A. ; Ozkendir OM. Influence of Rare-Earth Substitution on the Crystal and Electronic Properties of a Li₂MnO₃Battery Cathode. *Journal of Electronic Materials*, **2016**, 45, (2), 989–998.
- [35]. Structure of an atom, <http://www.tutorvista.com/content/science/arrangement-electrons-atom.php>, (12.10.2016).
- [36]. Jiao, F. Nanomaterials for Energy Storage, Philosophy in the Faculty of Science of the University of St. Andrews, Scotland, 2008.
- [37]. Kavici B. Katı Oksit Yakıt Hücrelerinde Kullanılan (Yb₂O₃)_x(Dy₂O₃)_y(Bi₂O₃)_{1-x-y} Üçlü Bileşiğinin Sentezlenmesi Ve Mikro Yapılarının İncelenmesi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, 2015.
- [38]. Ozkendir OM. Mns, Zno Ve Sno₂ince Filmlerin Elektronik Yapısının X-Isını Sogurma Spektroskopisi Ile Incelenmesi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2006.
- [39]. Elder, F.R. ; Gurewitsch, A.M. ; Langmuir, R.V. ; Pollock, H.C. *Phys. Rev.* **1947**, 71, 829.
- [40]. Accelerators, <https://www.maxiv.lu.se/accelerators> , (13.10.2016).
- [41]. Zhao, D.Y. ; Feng, J.L. ; Huo, Q.S. ; Melosh, N. ; Fredrickson, G.H. ; Chmelka, B.F. ; Stucky, G.D. *Science* **1998**, 279, 548.
- [42]. Goldstein, J. Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis. Kluwer academic/Plenum Publishers **2003**, 689.
- [43]. Egerton, R.F. Physical principles of electron microscopy: an introduction to TEM, SEM, and AEM. Springer **2005**, 202.
- [44]. A. Schope, T. *Solid State Ion.* **2001**, 139, 267.
- [45]. Abd-alkader, H.O. ; Dearz, N.M. *Int. J. Electrochem* **2013**, Sci.8, 8614.
- [46]. Lutterotti, L. ; Chateigner, D. ; Ferrari, S. ; Ricote, J. *Thin Solid Films* **2004**, 450, 34.
- [47]. Kowalik, I.A. ; Ohrwall, G. ; Jensen, B.N. ; Sankari, R. ; Wallen, E. ; Johansson, U. ; Karis, O. ; Arvanitis, D. J. *Phys.* **2010**, 211, 012-030.
- [48]. Ankudinov, A.L. ; Ravel, B. ; Rehr, J.J. ; Conradson, S.D. *Phys. Rev.* **1997**, B56, R1712.
- [49]. Ravel, B.J. *Synchrotron Radiat.* **2001**, 8, 314.

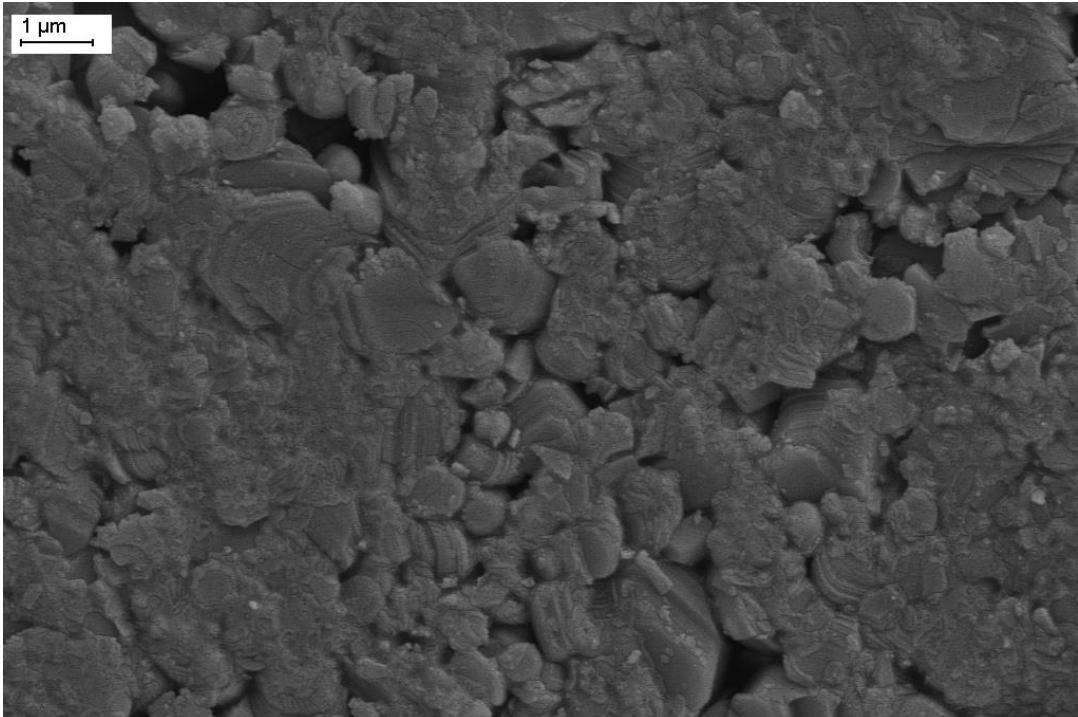
EKLER

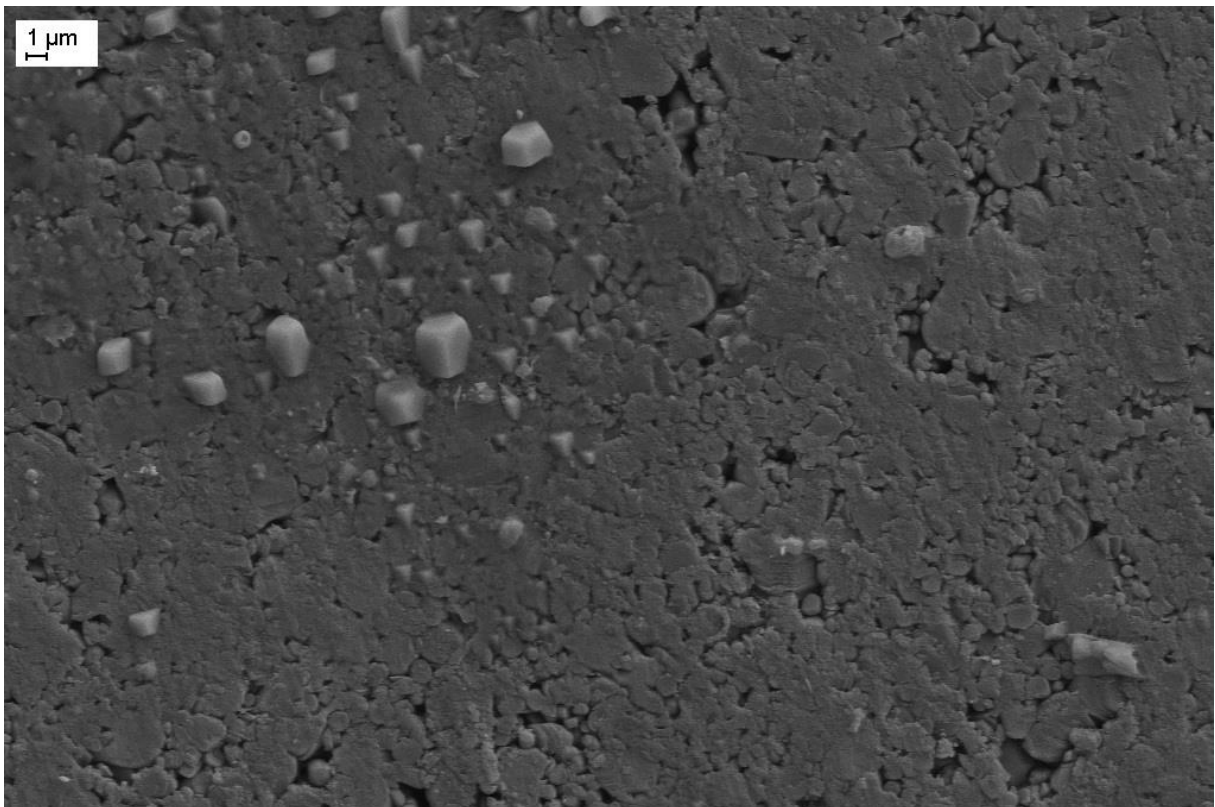
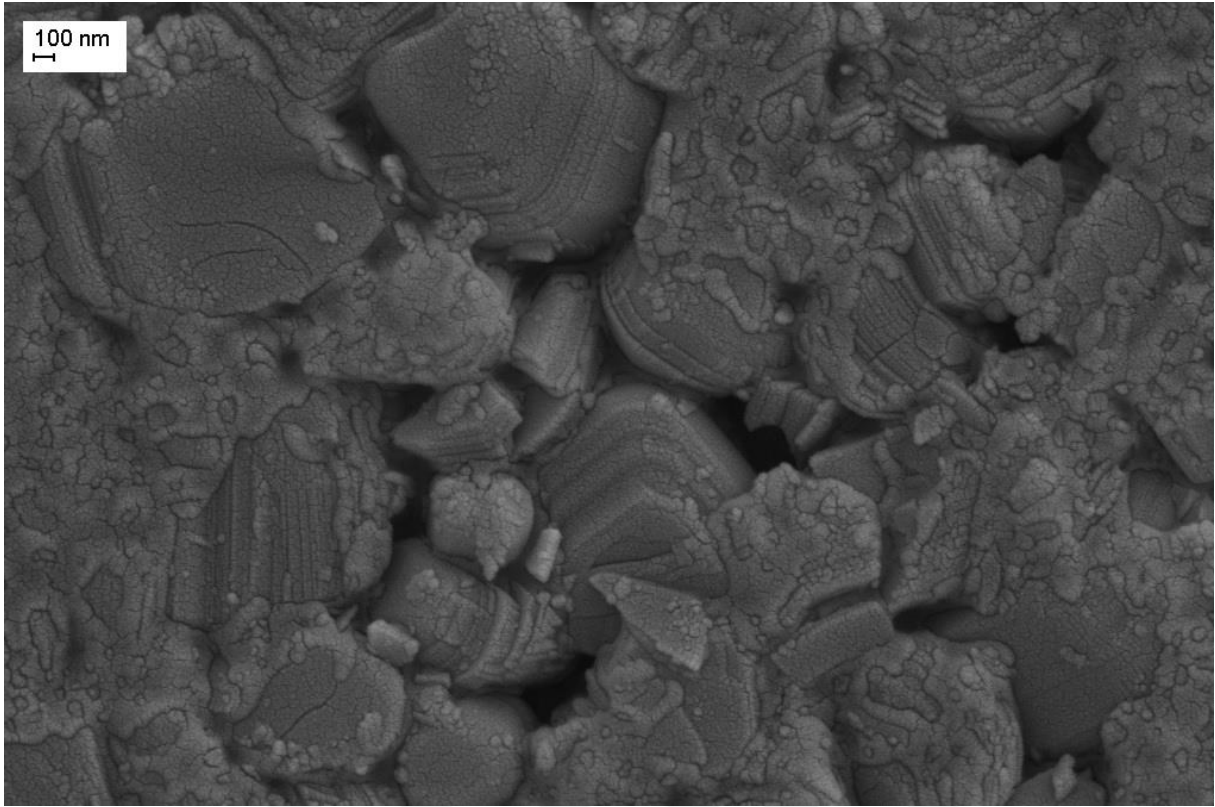
Li_2MnO_3

XRD Görüntüsü



SEM Görüntüleri

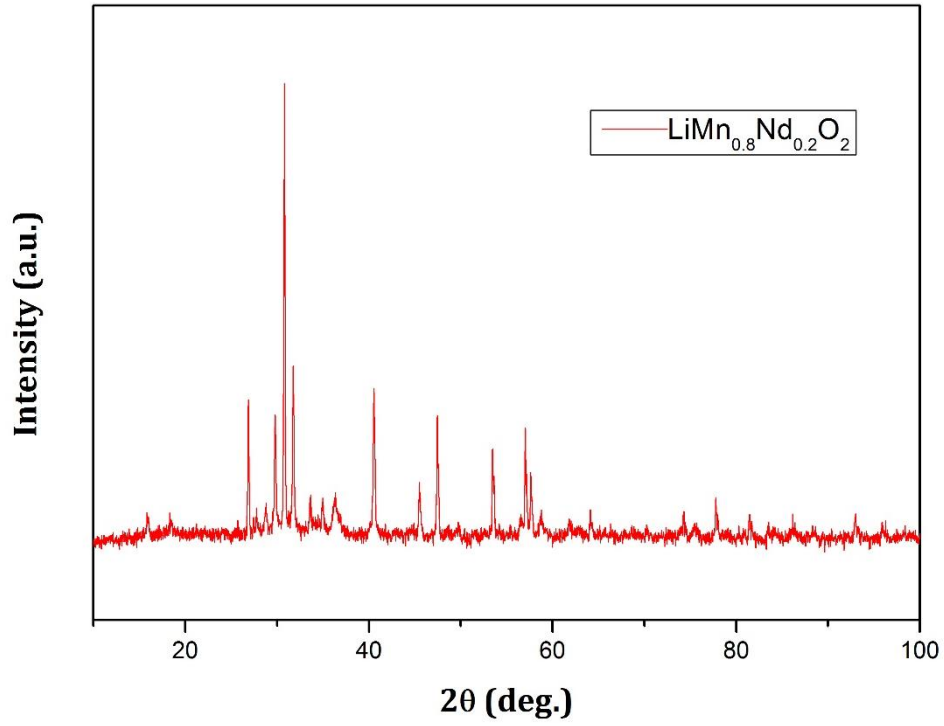




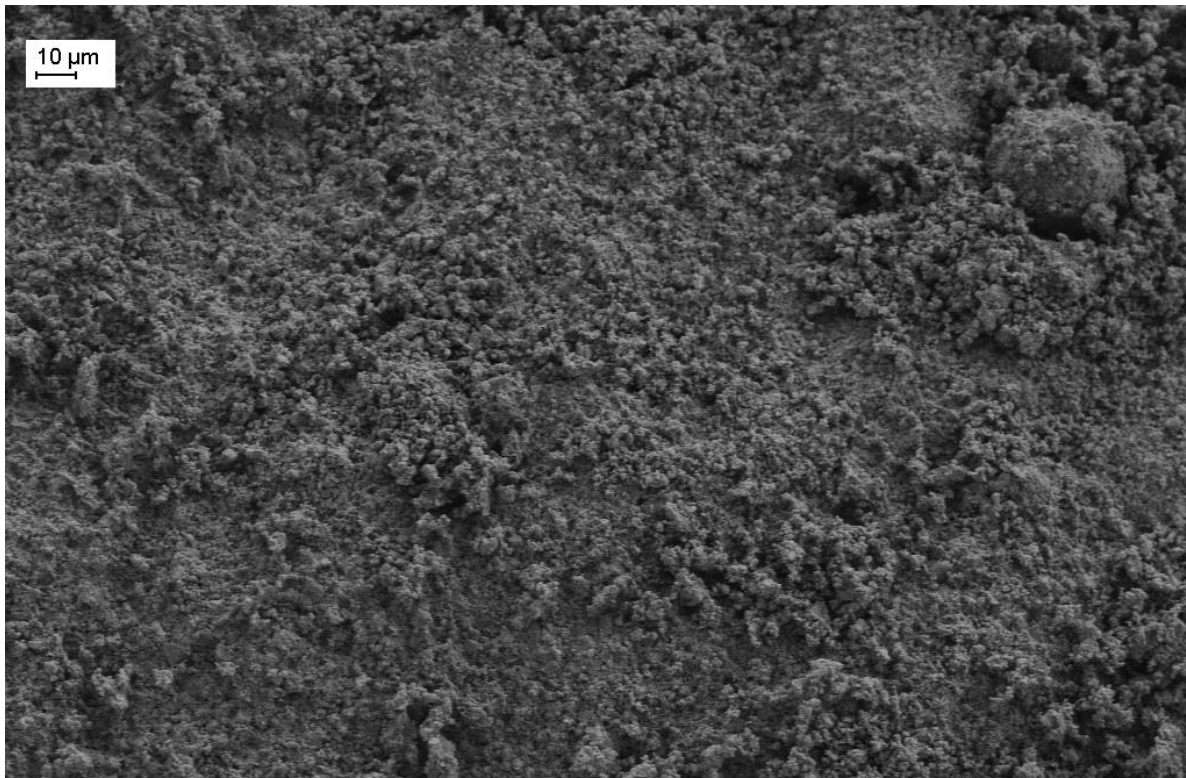
Neodyum (Nd) katkıli numuneler (Genel formül: $\text{Li}_2\text{Mn}_x\text{Nd}_{1-x}\text{O}_3$)

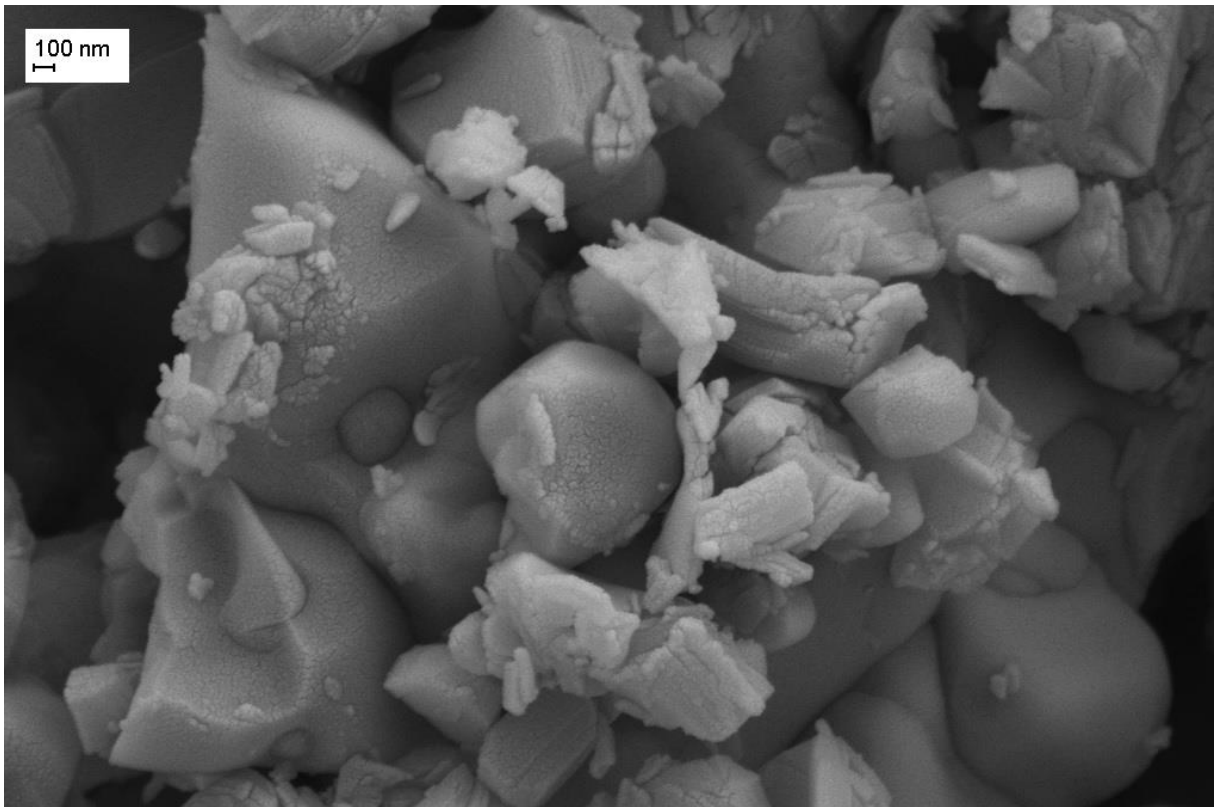
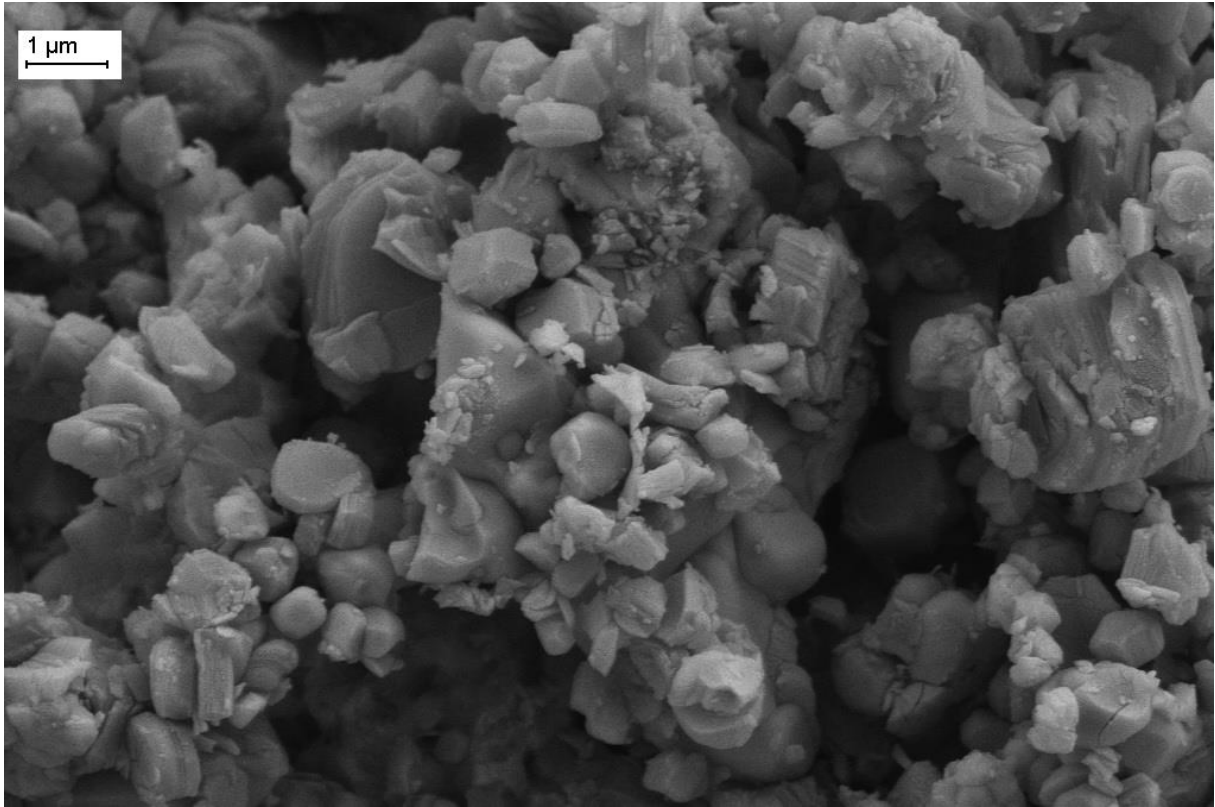
$\text{Li}_2\text{Mn}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{O}_3$

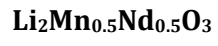
XRD Görüntüsü



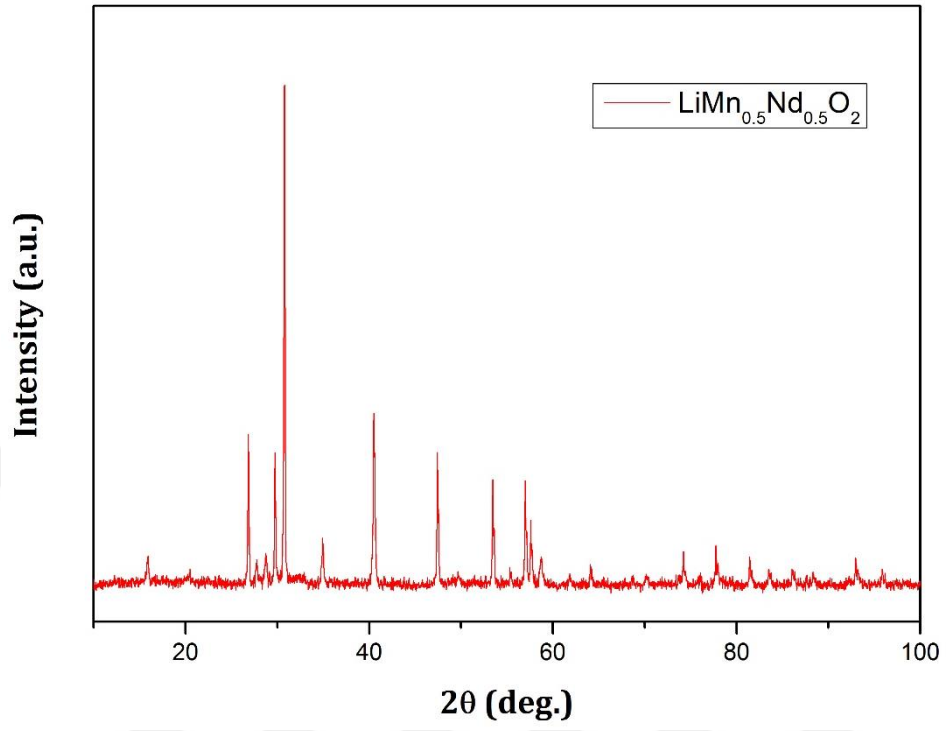
SEM Görüntüleri





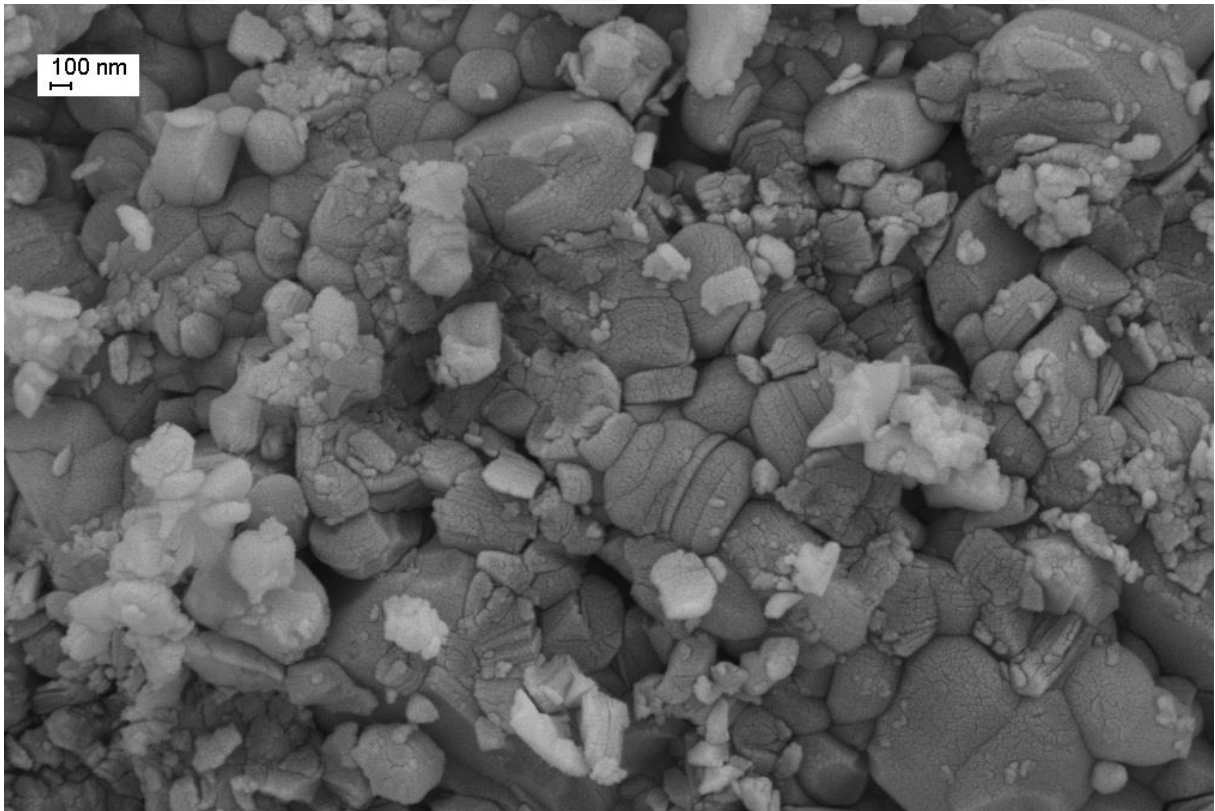
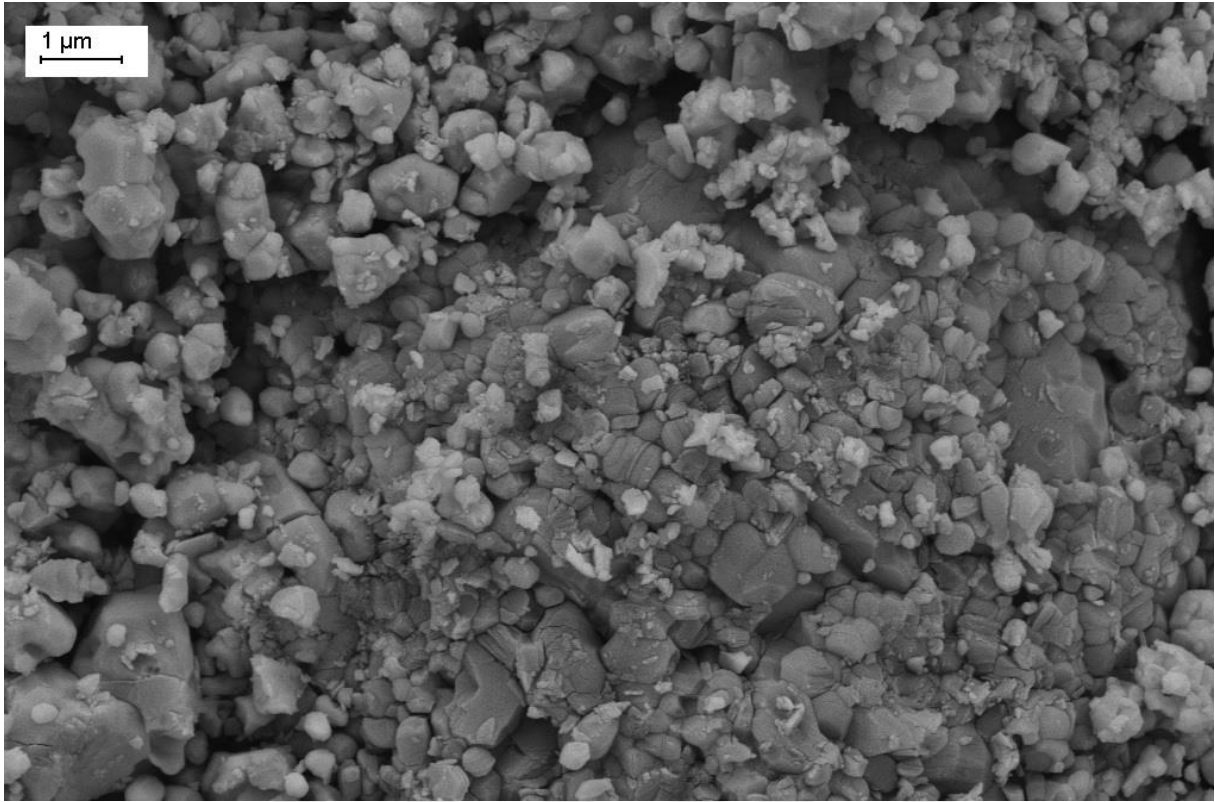


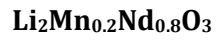
XRD Görüntüsü



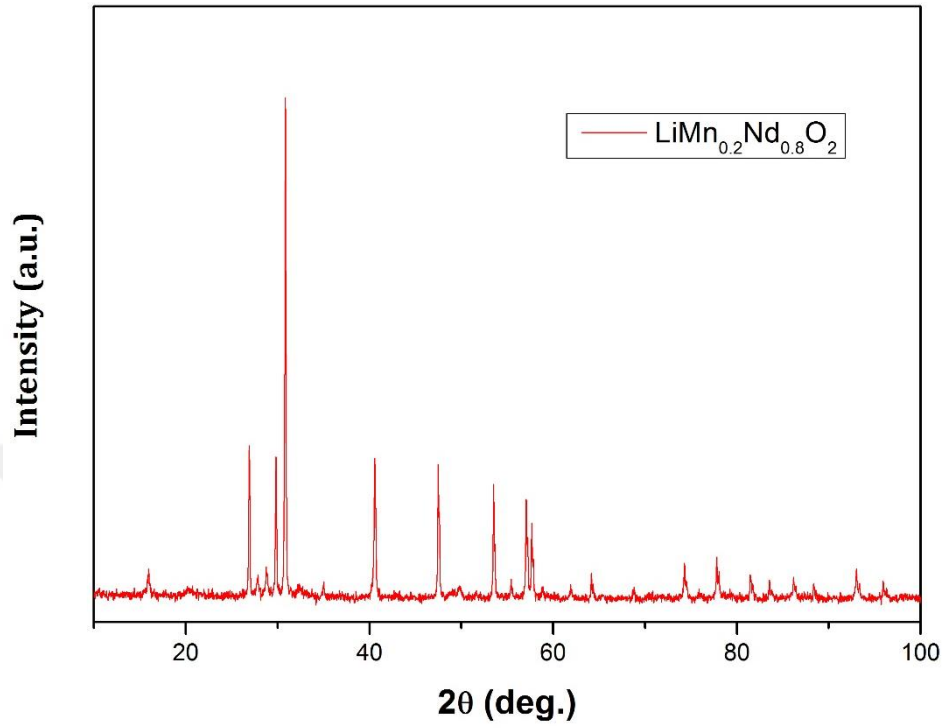
SEM Görüntüleri



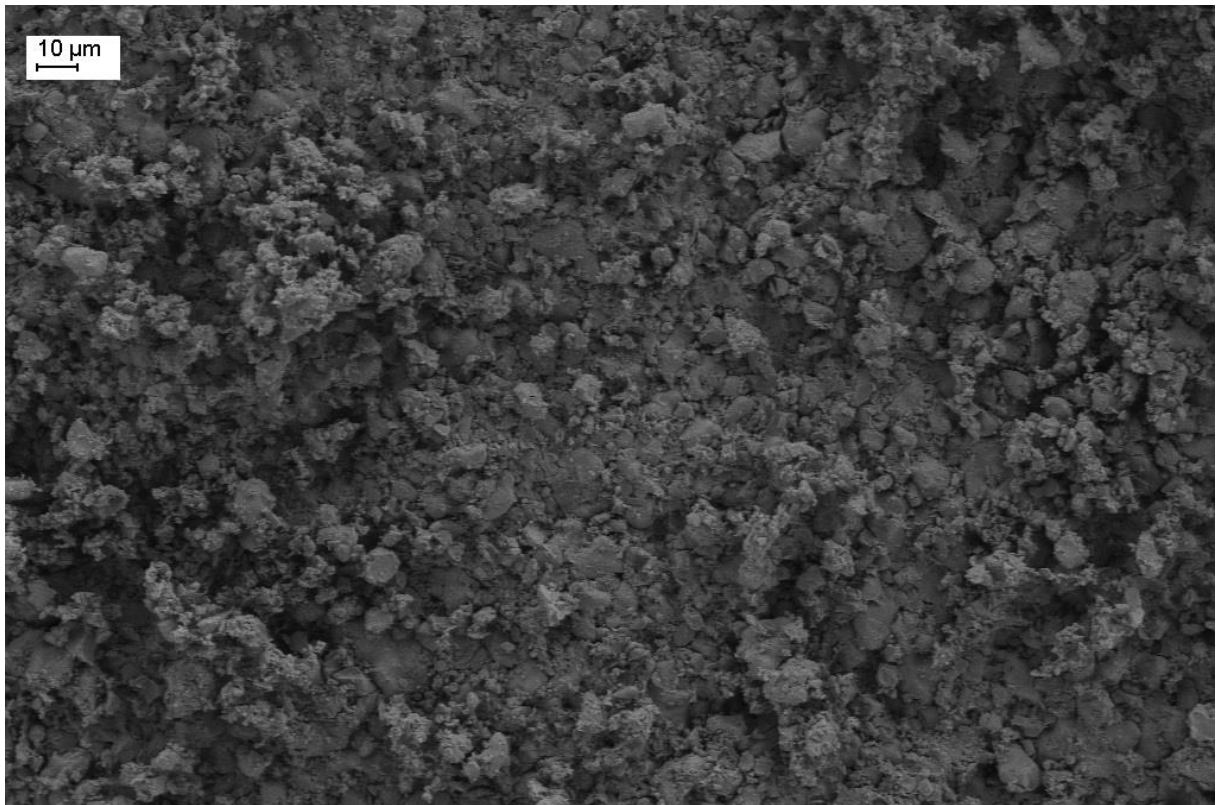


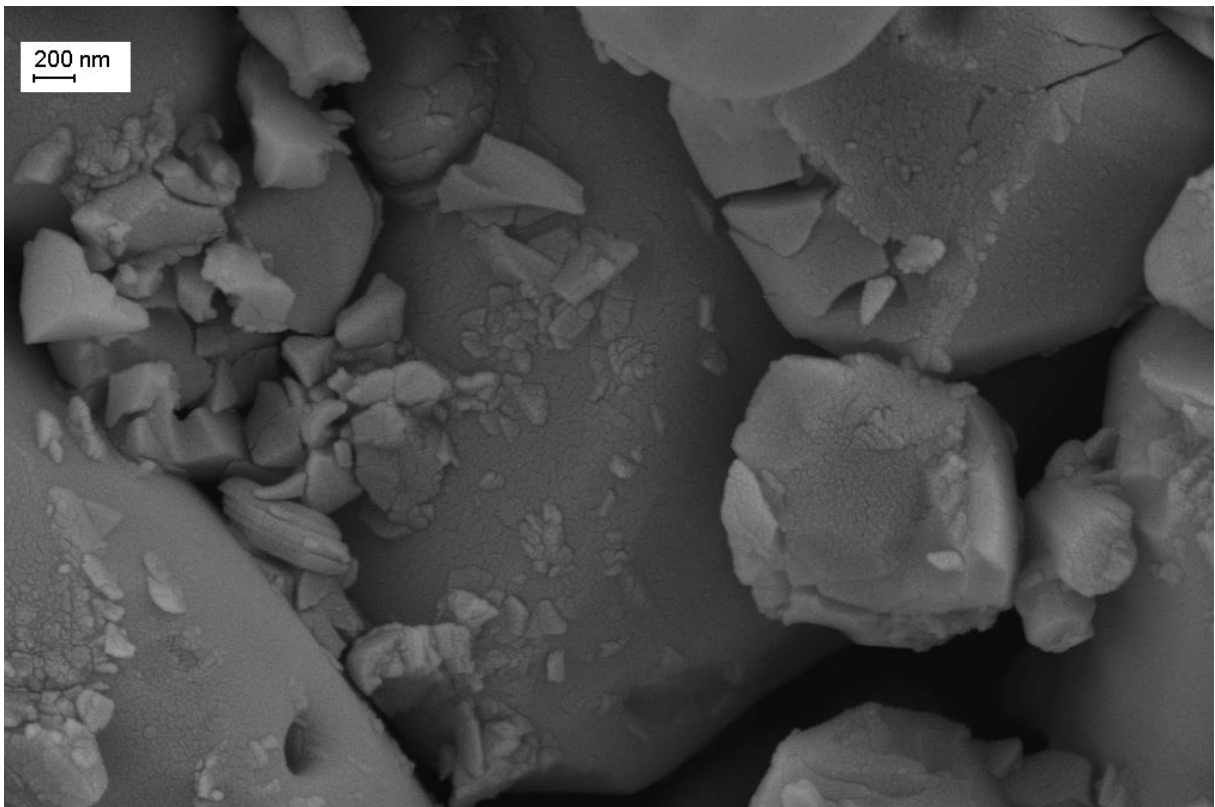
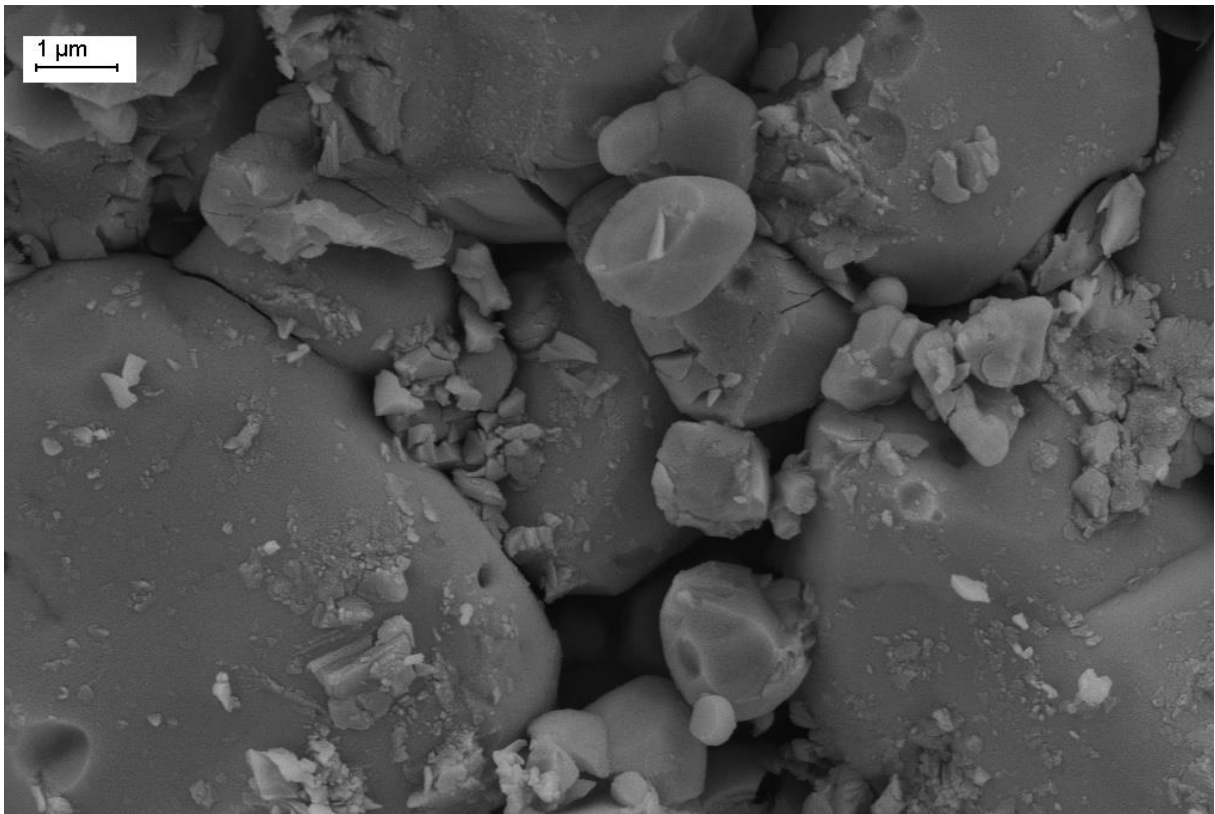


XRD Görüntüsü



SEM Görüntüleri

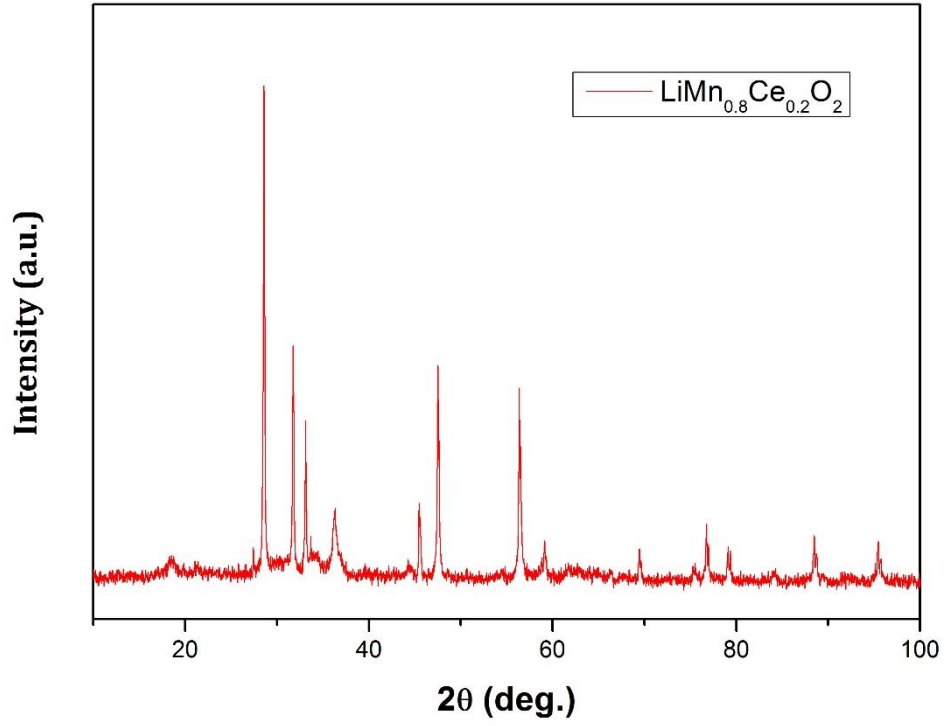




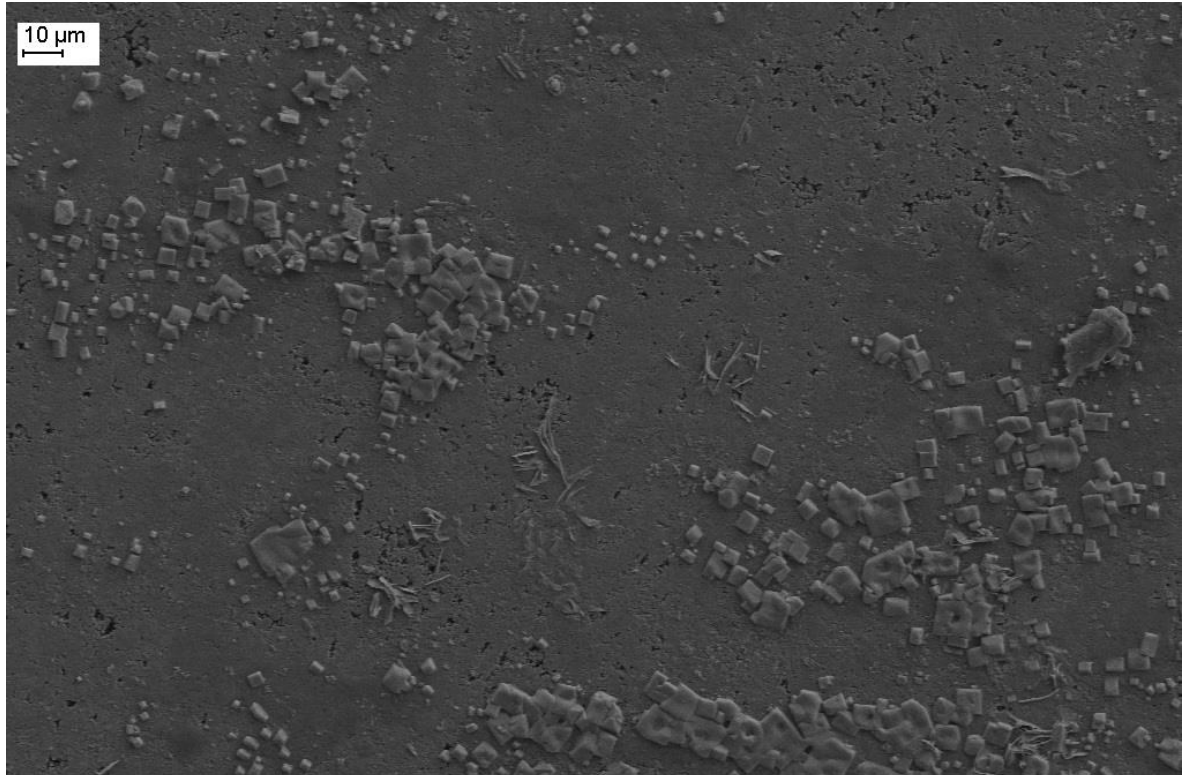
Seryum (Ce) katkılı numuneler (Genel formül: $\text{Li}_2\text{Mn}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_3$)

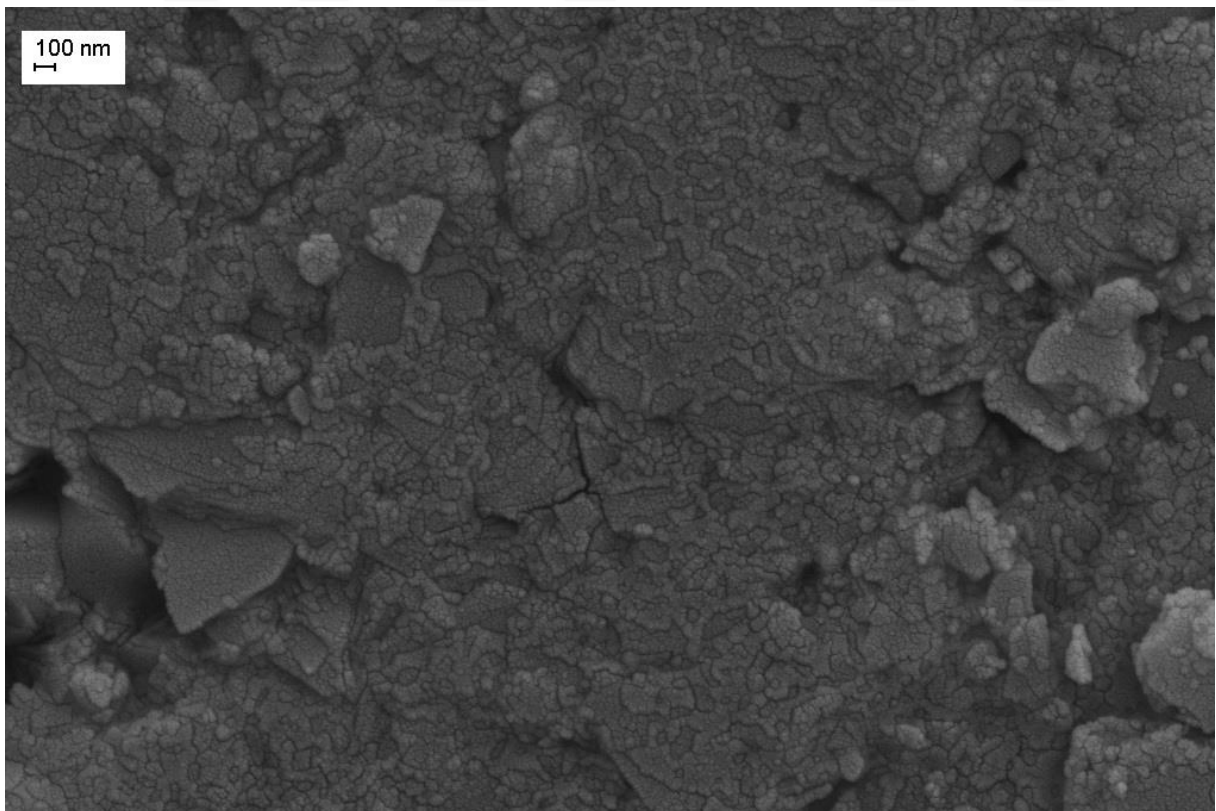
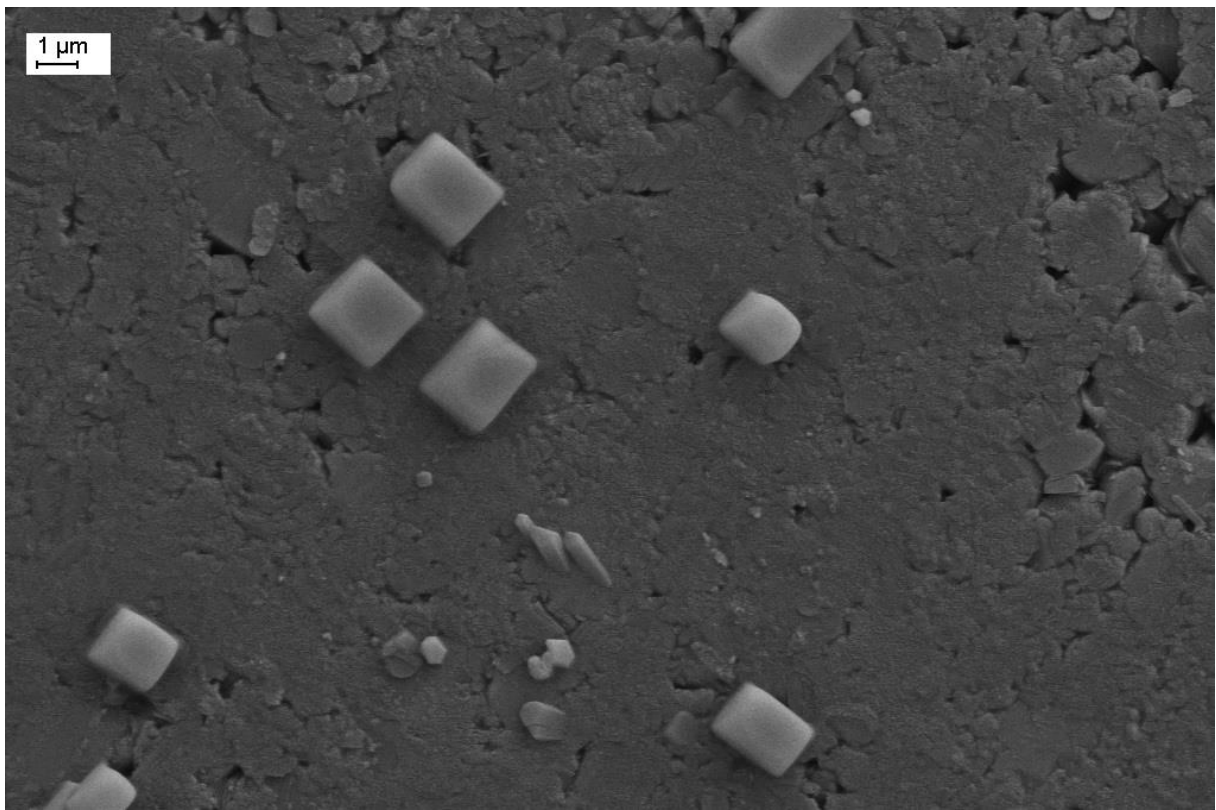
$\text{Li}_2\text{Mn}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_3$

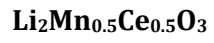
XRD Görüntüsü



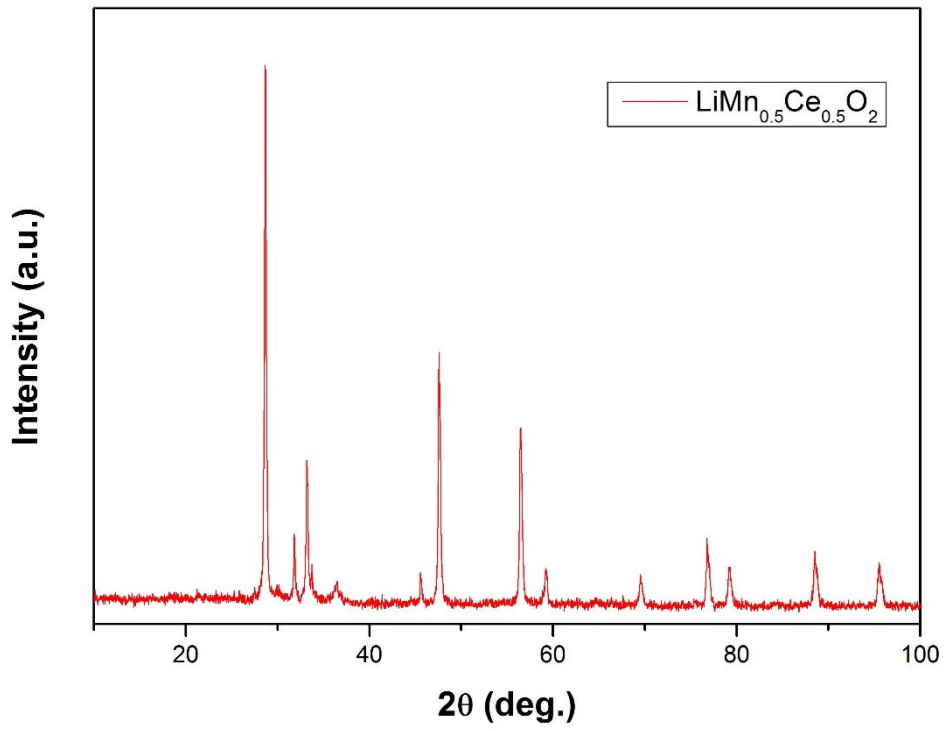
SEM Görüntüleri



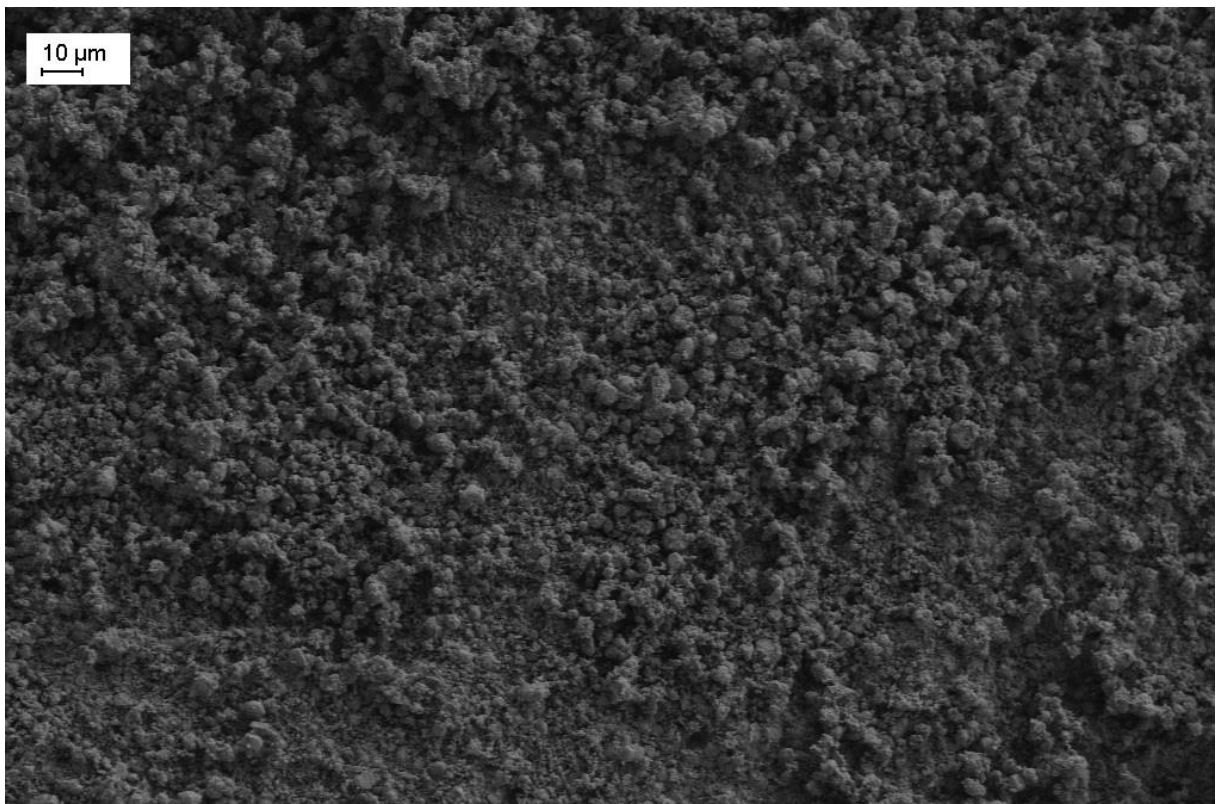


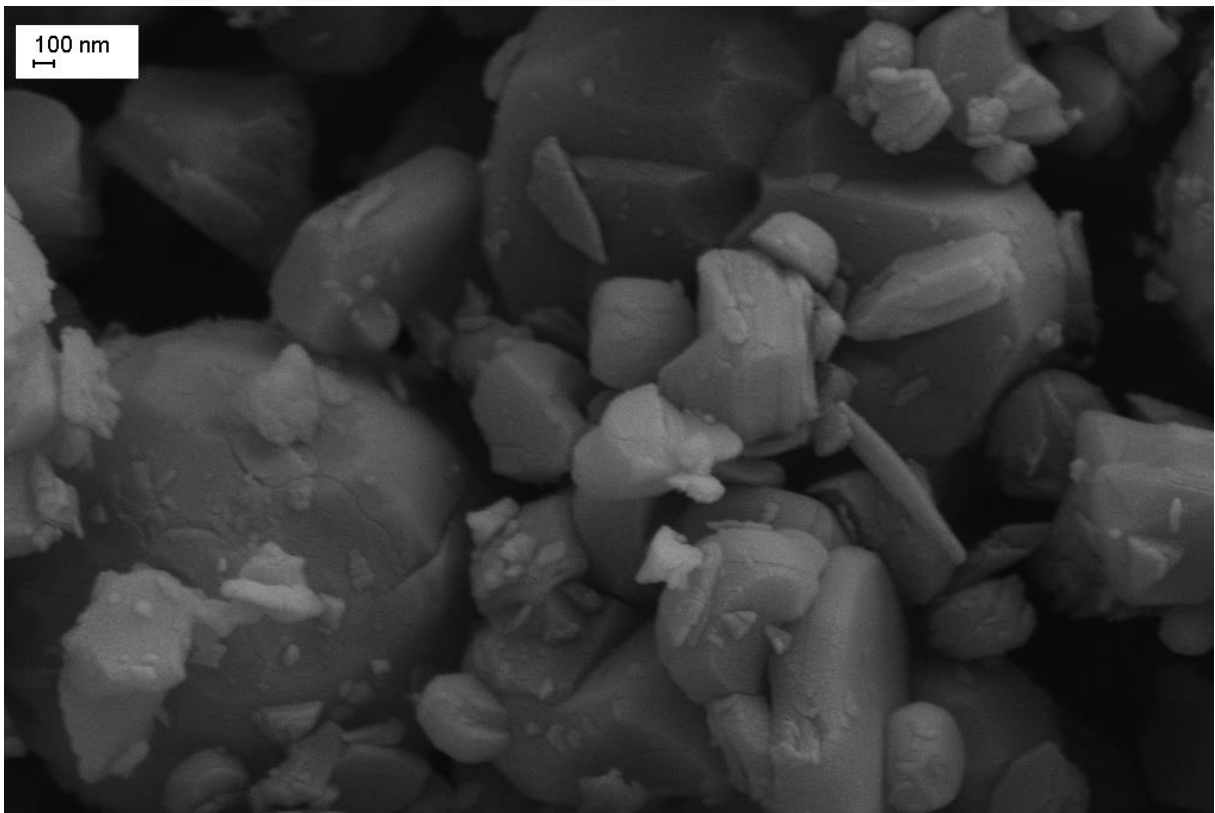
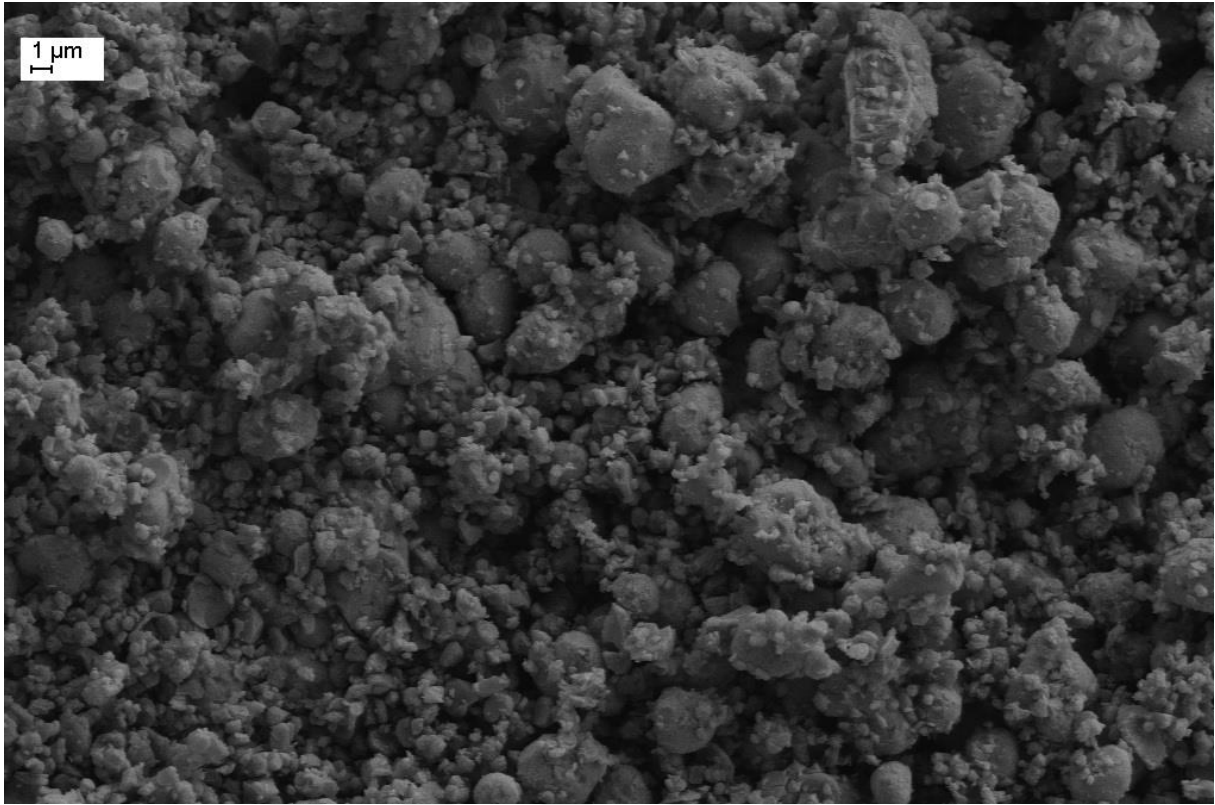


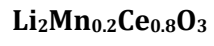
XRD Görüntüsü



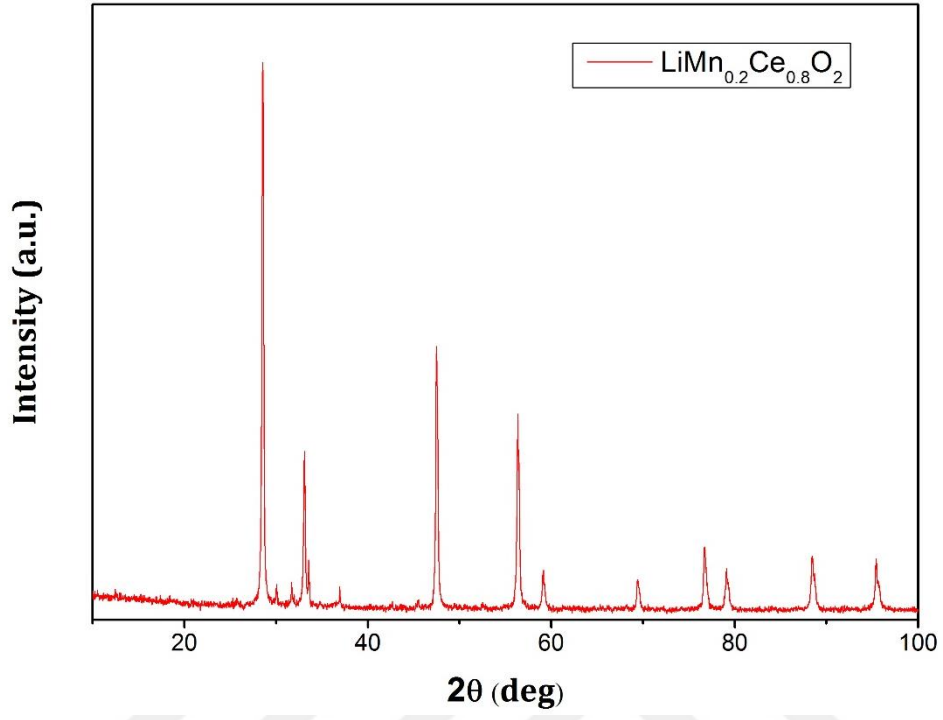
SEM Görüntüleri



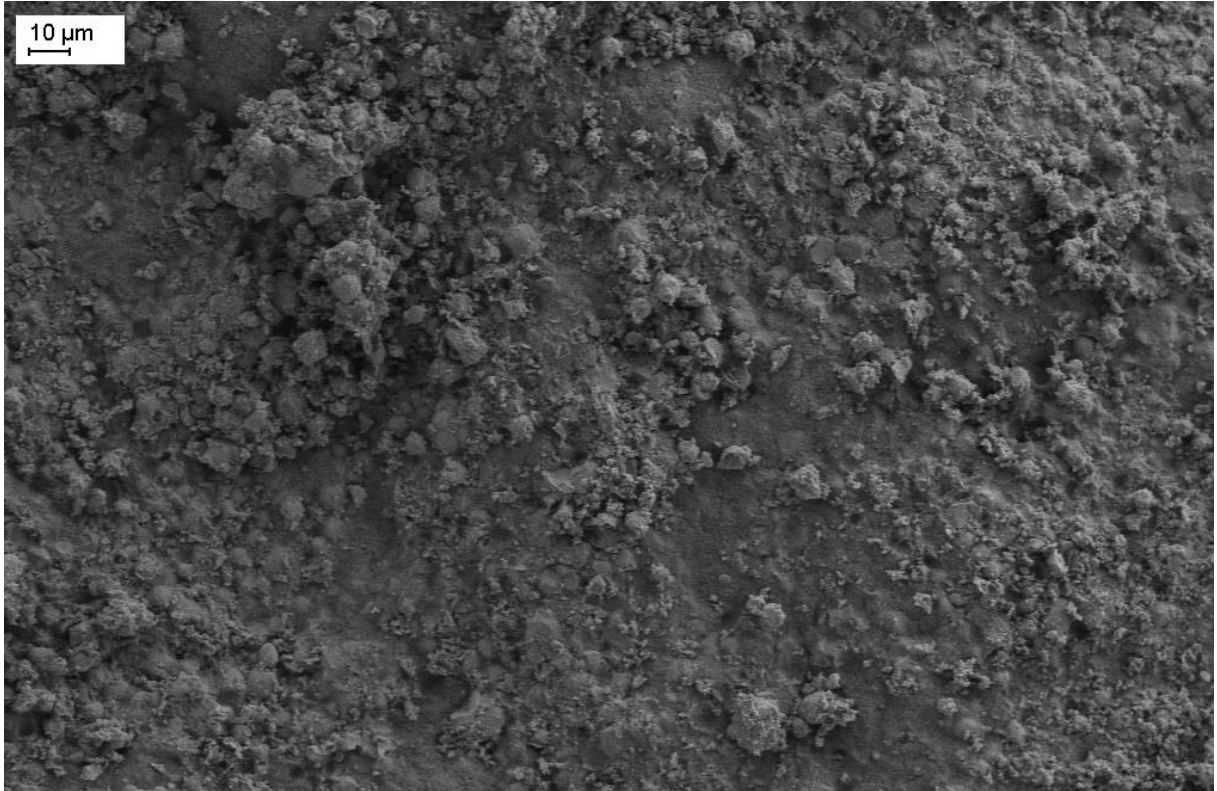


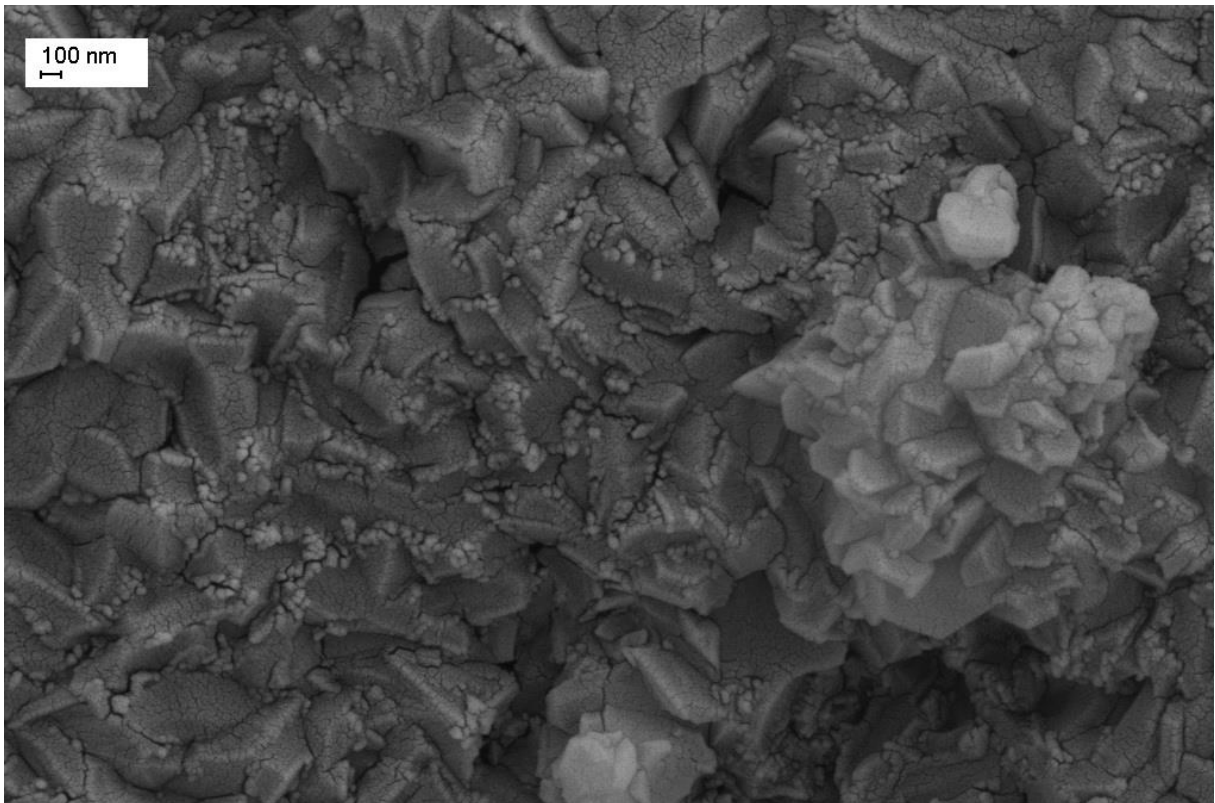
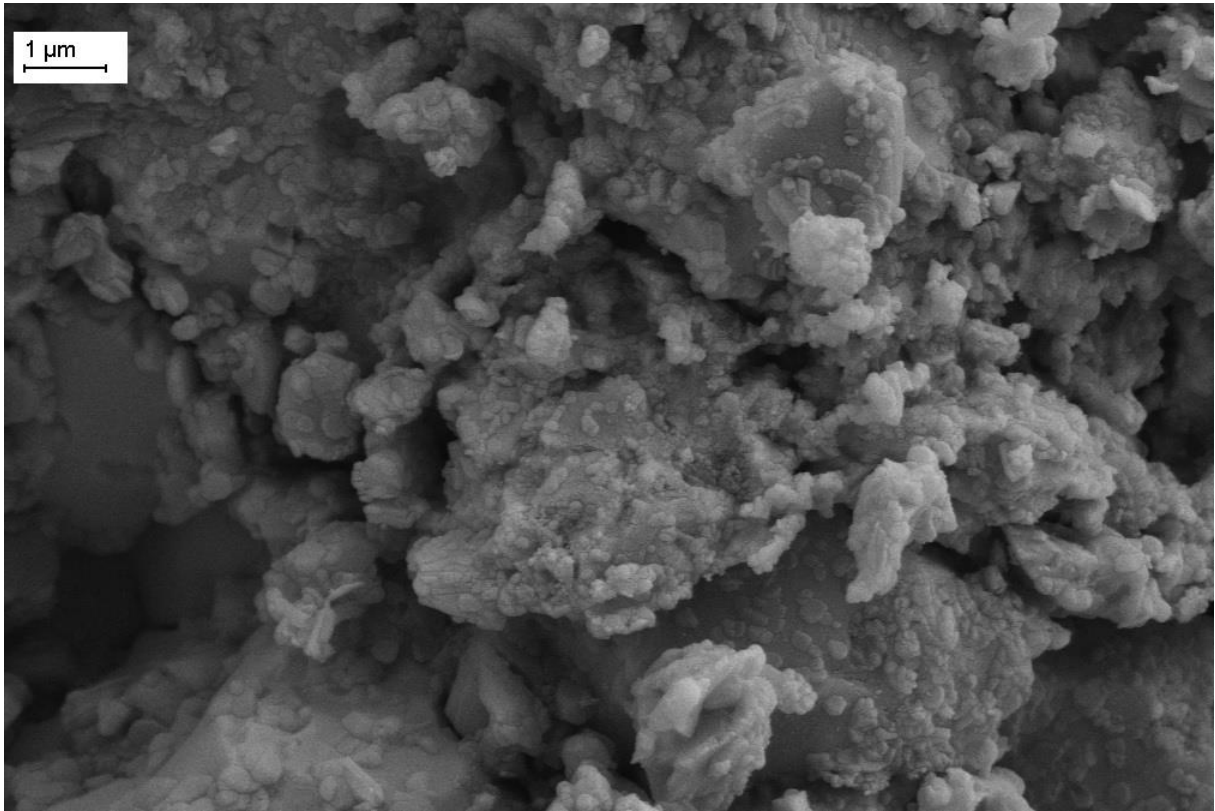


XRD Görüntüsü



SEM Görüntüleri

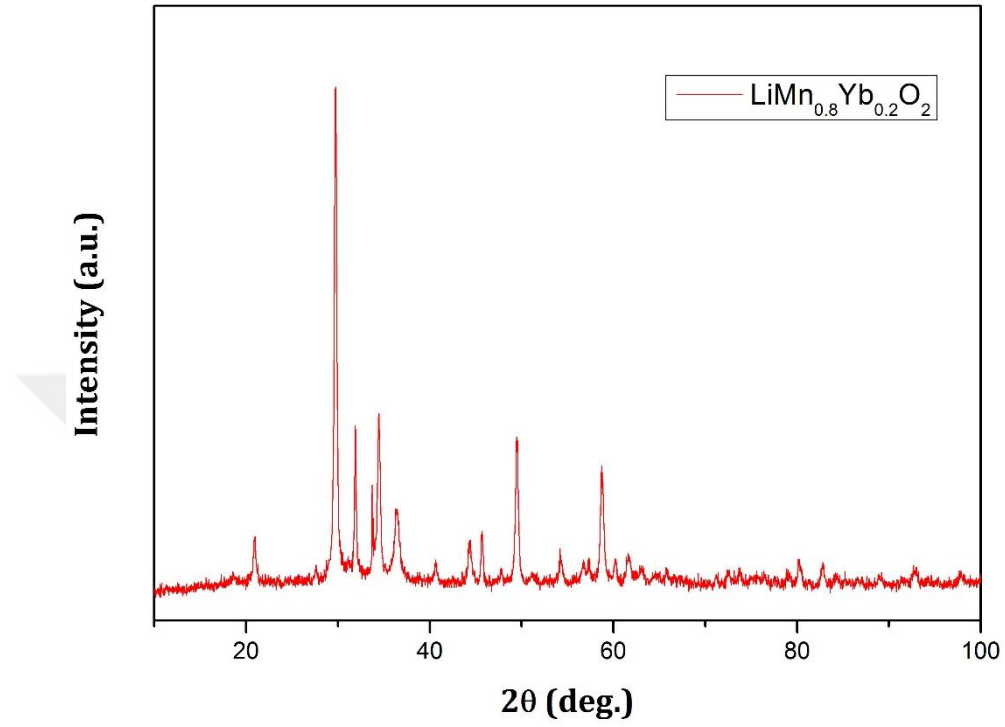




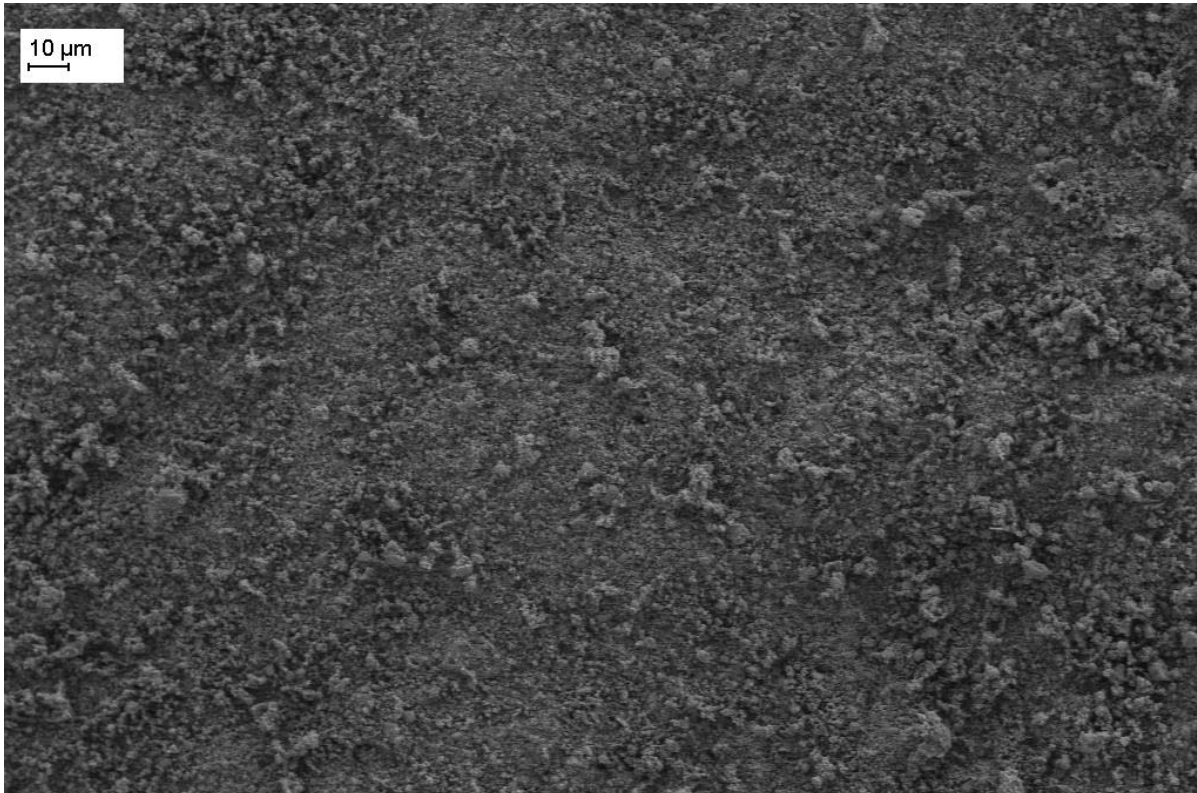
Yterbiyum (Yb) katkılı numuneler (Genel formül: $\text{Li}_2\text{Mn}_x\text{Yb}_{1-x}\text{O}_3$)

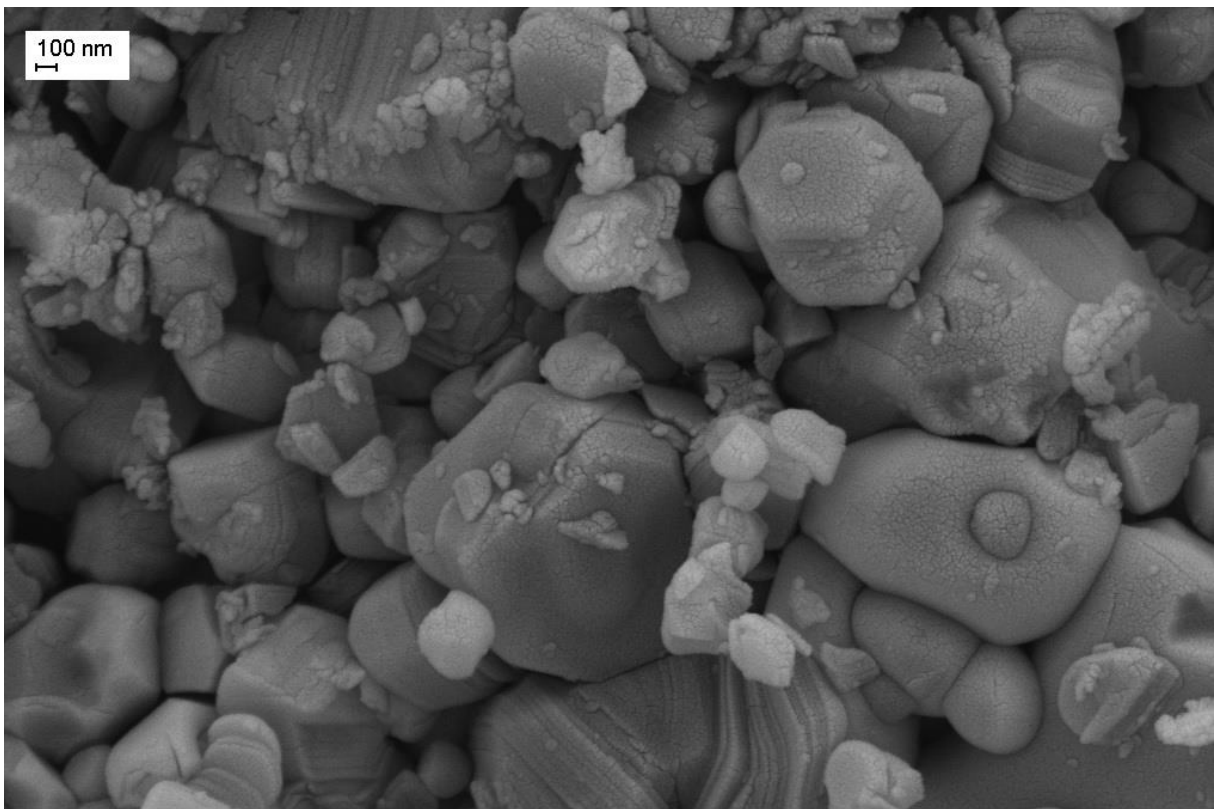
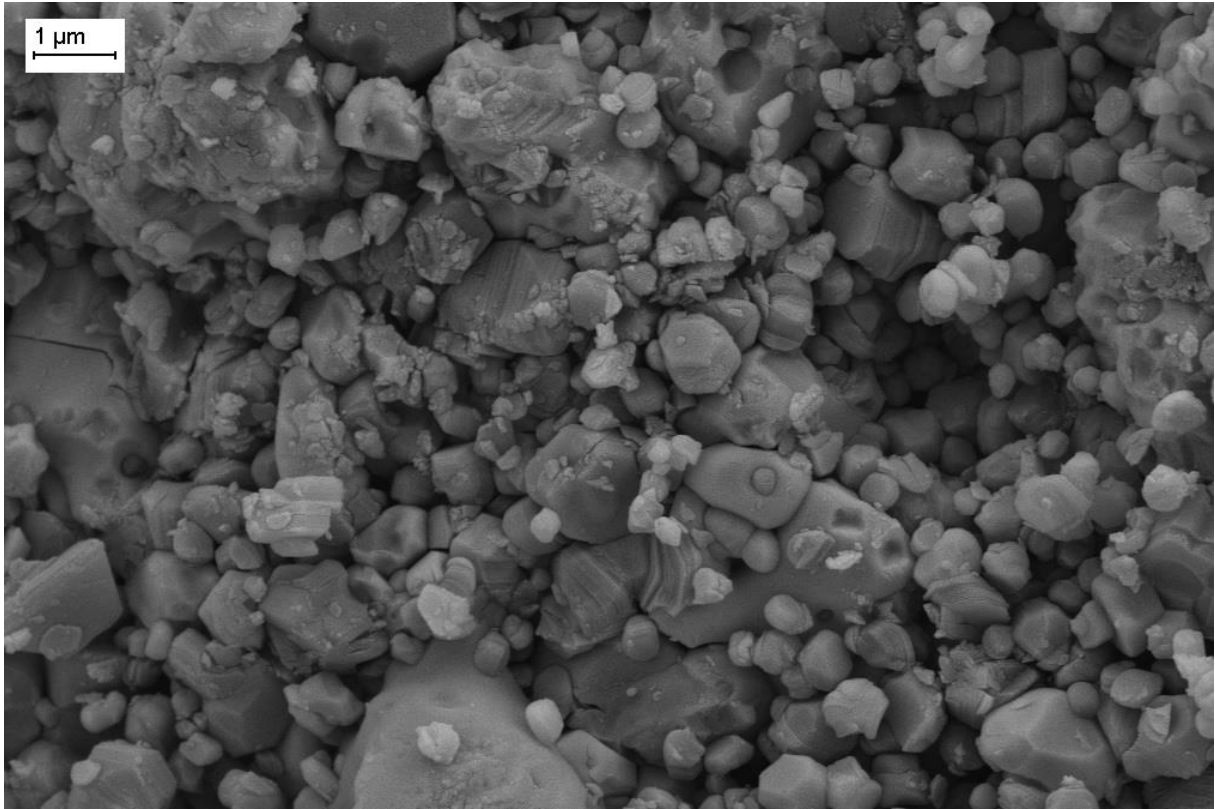
$\text{Li}_2\text{Mn}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_3$

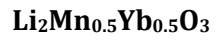
XRD Görüntüsü



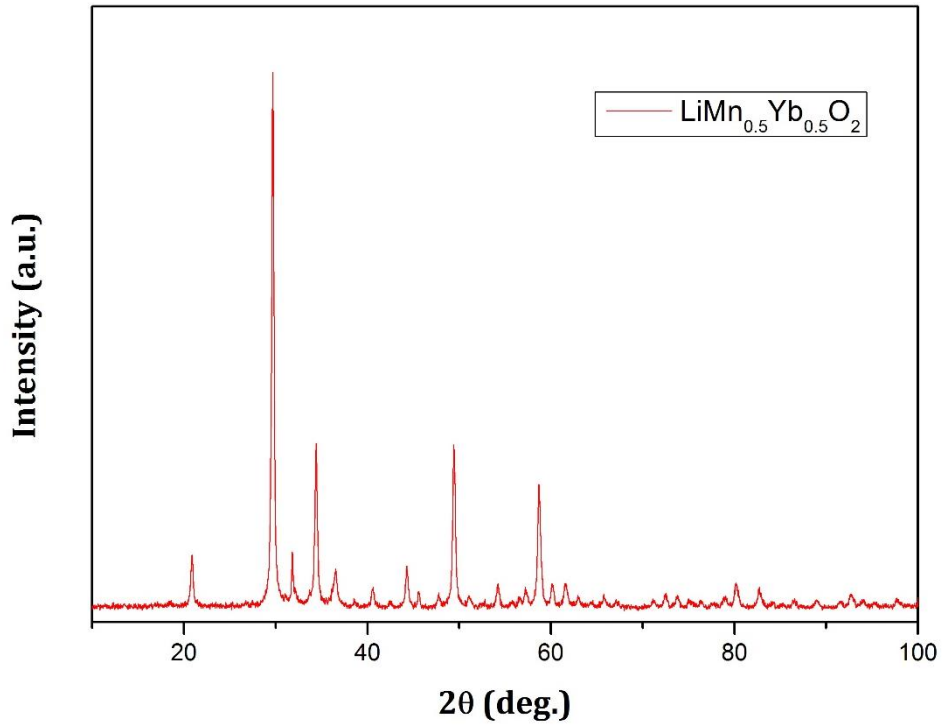
SEM Görüntüleri



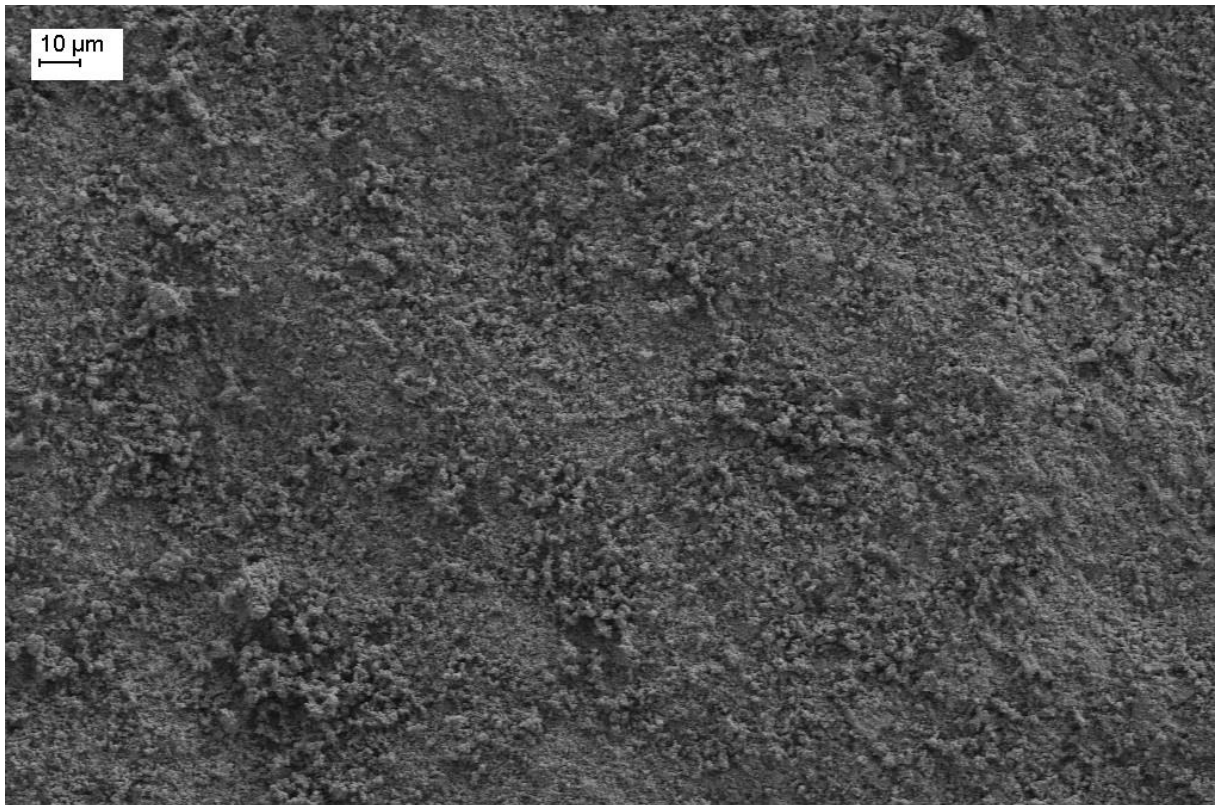


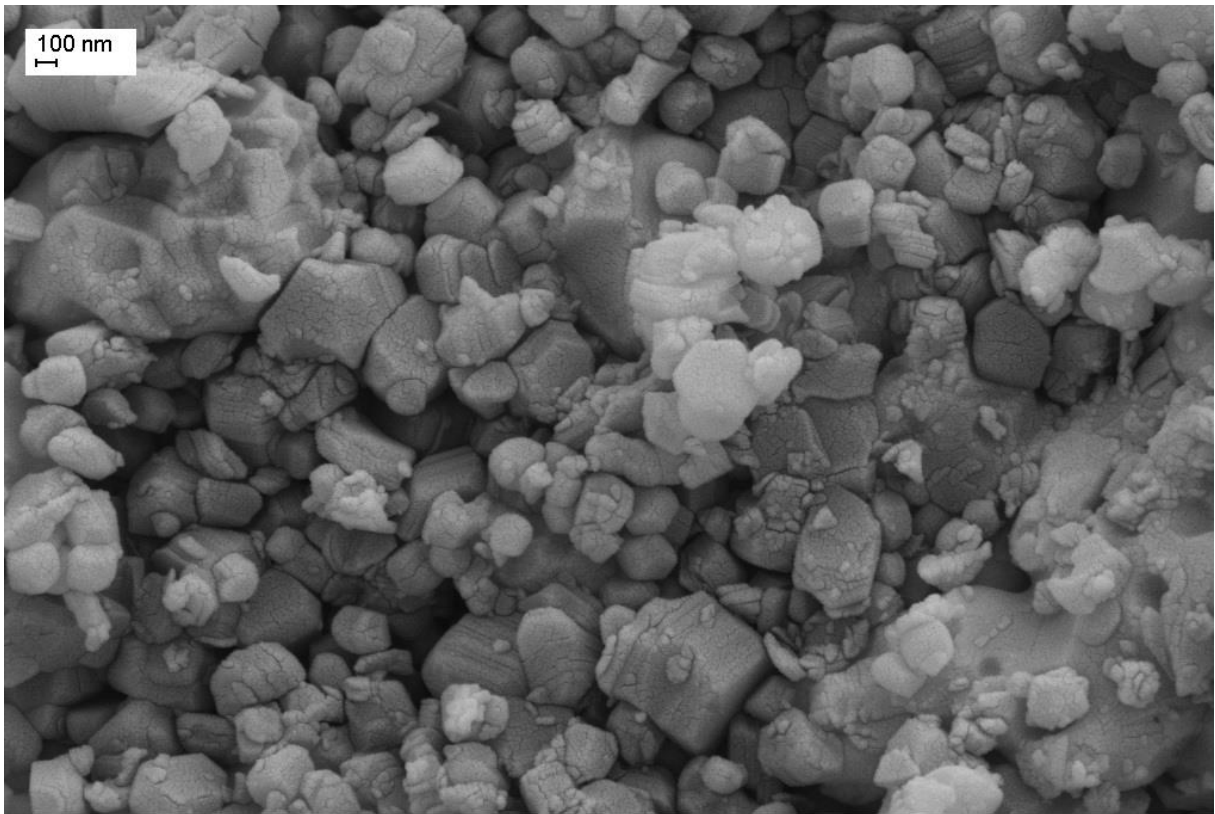
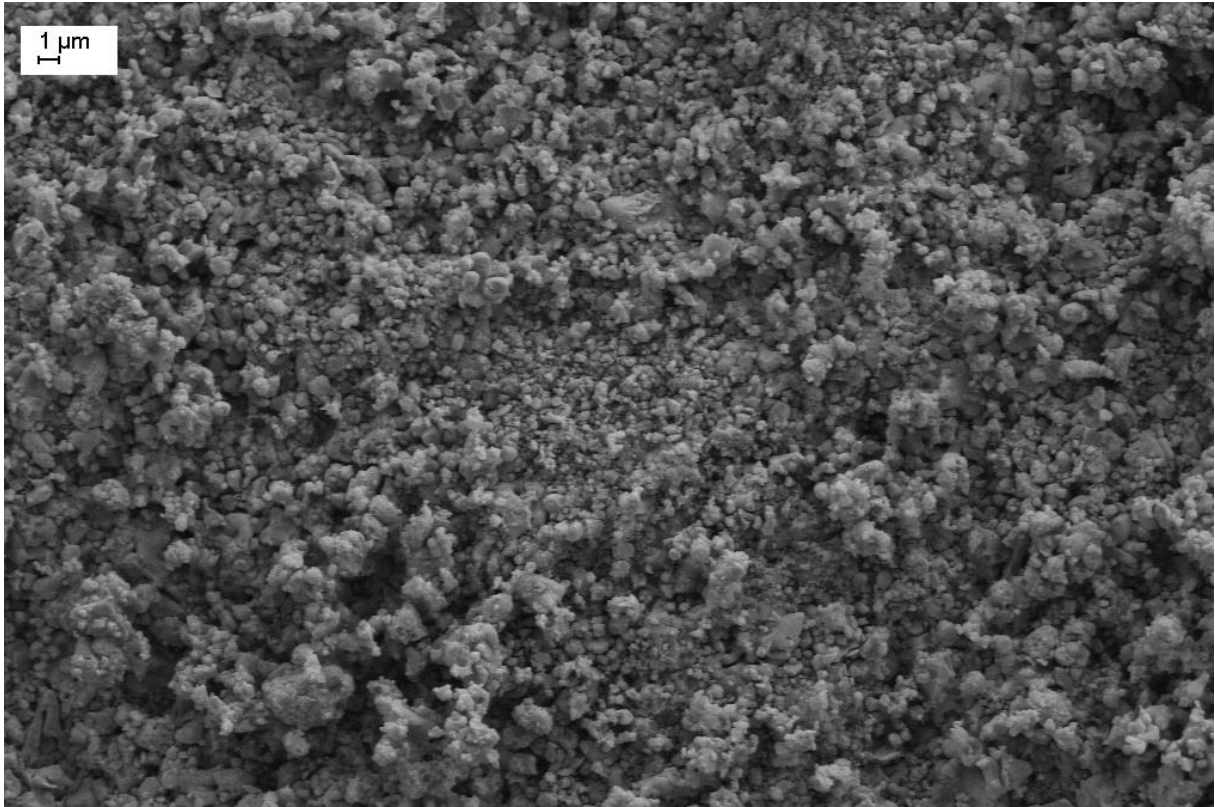


XRD Görüntüsü



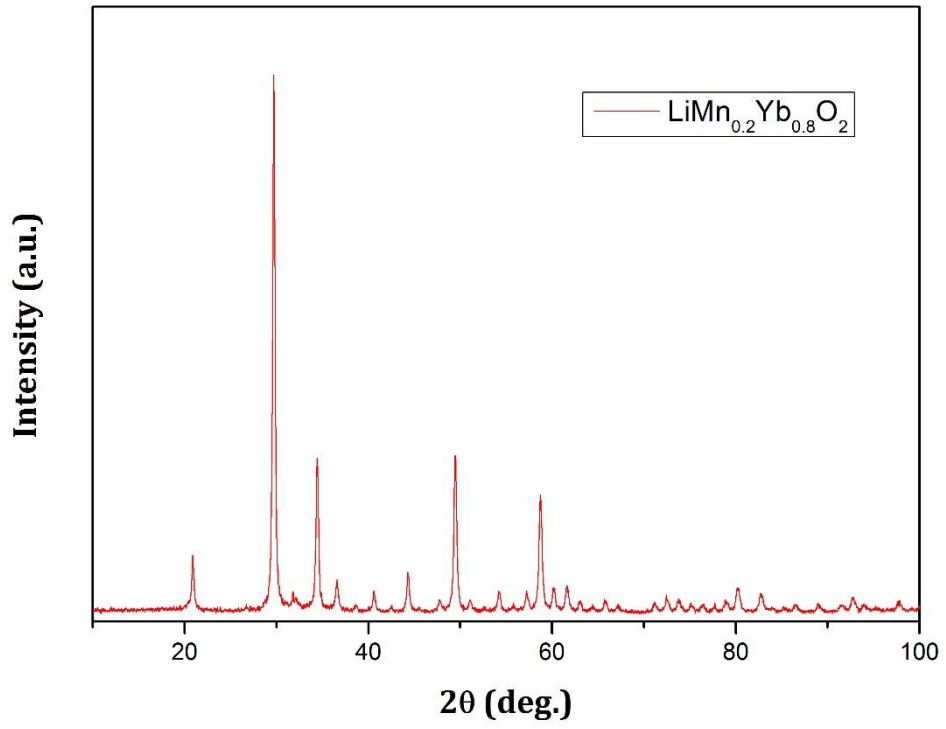
SEM Görüntüleri



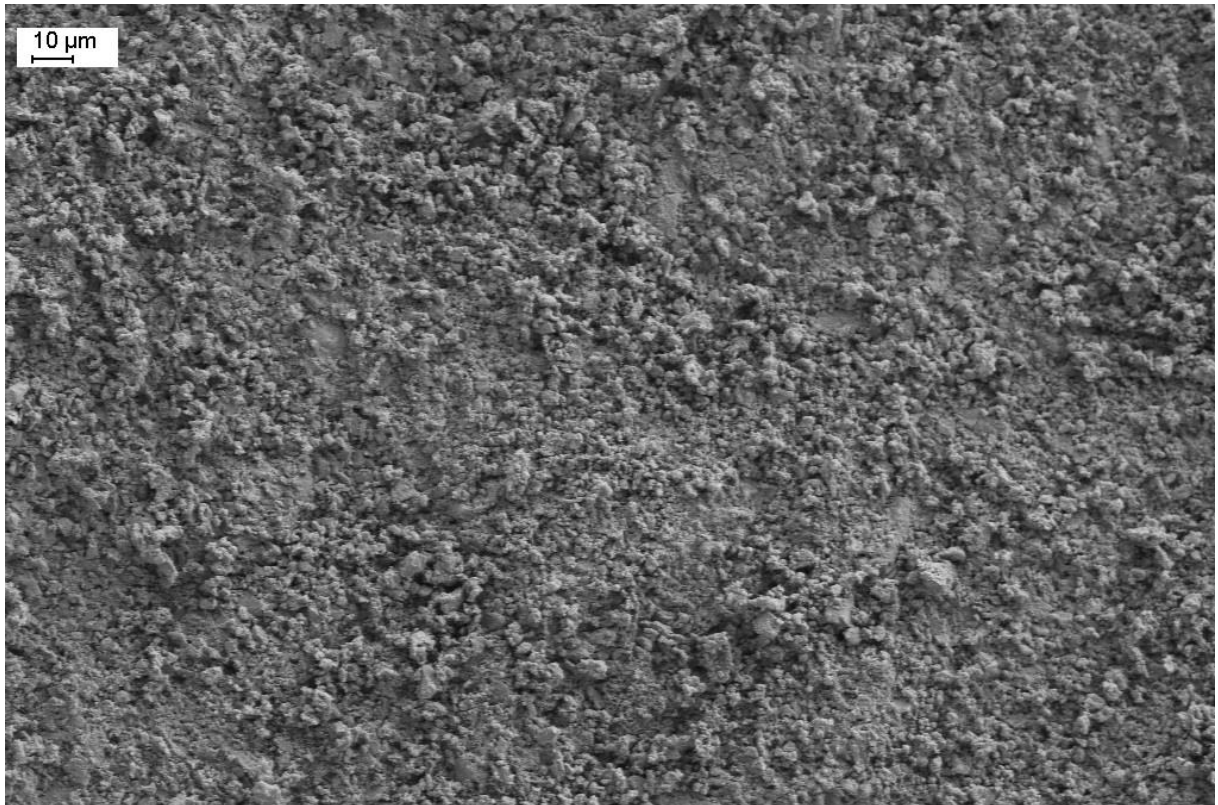


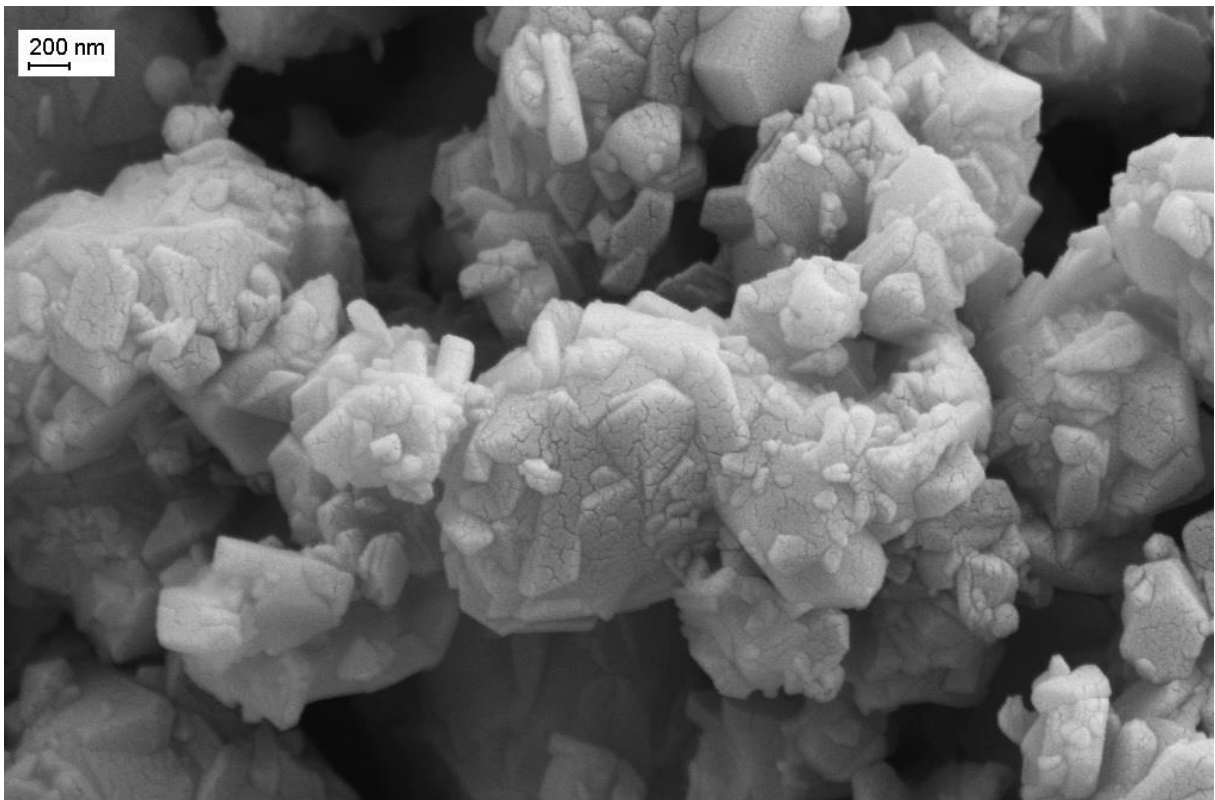
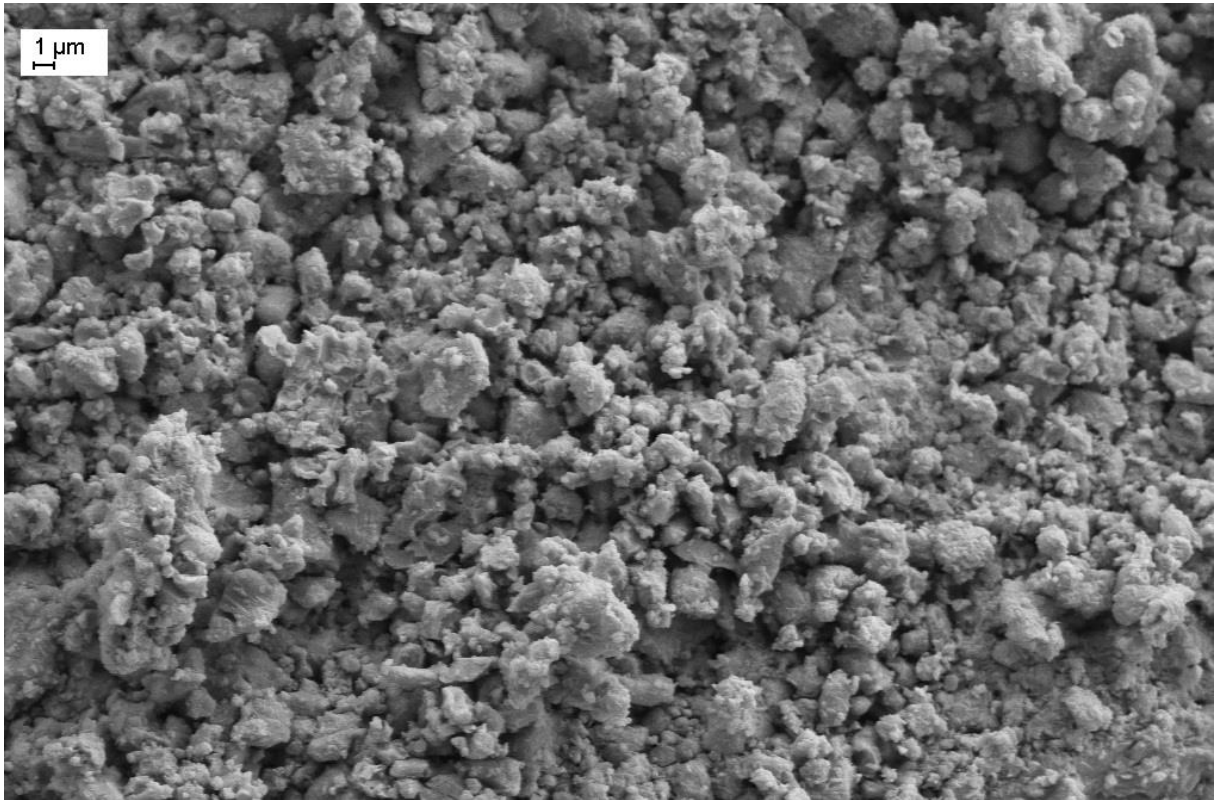


XRD Görüntüsü



SEM Görüntüleri





ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı :Abdulcelil YÜZER
Doğum Tarihi :12.10.1989
E-mail :acelilyuzer@gmail.com

Öğrenim Durumu :

Derece	Bölün/Program	Kurum	Yıl
Lise	Fen	Belen Lisesi	2003-2006
Lisans	Fizih Müh.	Gaziantep Üniversitesi	2007-2012
Yüksek Lisans	Nano Teknoloji ve İleri Malz.	Mersin Üniversitesi	2012-2016

ESERLER (Makaleler ve Bildirimler)

1. Yuzer A. ; Ozkendir OM. Influence of Rare-Earth Substitution on the Crystal and Electronic Properties of a Li₂MnO₃ Battery Cathode. Journal of Electronic Materials, **2016**, 45, (2), 989-998.
2. O.M. Ozkendir, S. Yildirimcan, A. Yuzer, K. Ocakoglu. Crystal and electronic structure study of Mn doped wurtzite ZnO nanoparticles, Progress in Natural Science: Materials International, **2016**, 26, 4, 347-353.
3. Göktürk Avşar, Fatma Aslıhan Sari, A. Celil Yuzer, Hale Melis Soylu, Ozge Er, Mine Ince, Fatma Yurt Lambrecht; Intracellular uptake and fluorescence imaging potential in tumor cell of zinc phthalocyanine, International Journal of Pharmaceutics, **2016**, 505, 1-2, 369-375.
4. Fatma Aslıhan Sari, Abdulcelil Yuzer, Werther Cambarau, Mine Ince; Subphthalocyanine derivatives as donor for solution-processed small molecule organic solar cells, Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, **2016**, 1088, 4246, 1-8.
5. Ece Buber, Abdulcelil Yuzer, Saniye Soylemez, Melis Kesik, Mine Ince, Levent Toppare; Construction and amperometric biosensing performance of a novel platform containing carbon nanotubes-zinc phthalocyanine and a conducting polymer, **2017**, 96, 61-69.
6. Suleyman Gokhan Çolak, Fatma Aslıhan Senzeybek, Ersan Harputlu, Saadet Yildirimcan, Abdulcelil Yuzer, Mine Ince, Kasim Ocakoglu; Novel Unsymmetrical Zn-Phthalocyanines; Synthesis, Characterization and Surface Organization for Optoelectronic Applications, International Workshop On Flexible Bio- And Organic Printed Electronics, p-34, May 1-3, **2014**, Konya, Türkiye.

7. Göktürk Avşar, Fatma Aslıhan Sari, A. Celil Yuzer, Hale Melis Soylu, Ozge Er, Mine Inc, Fatma Yurt Lambrecht; Çinko Fitolasiyan Türevi: Sentezi, Tümör Hücrelerde Tutulumu, Sitotoksitesi, Nuclear Medicine Seminars, **2016**, 2, (1), 1-116, İzmir, Türkiye.
8. Abdulcelil Yuzer, Mine Ince; Novel Subphthalocyanine Derivatives Consist of Different Numbers of Carboxyl Group for Dye-Sensitized Solar Cells, V. National Chemistry Congress, 2015, Mersin, Türkiye.
9. A. Celil Yuzer, Fatma Aslıhan Sari, Mine Ince, Gokturk Avşar, Hale Melis Soylu, Ozge Er, Fatma Yurt Lambrecht; Zıncphthalocyanine As Potential Fluorescence/Nuclear İmaging Agent For Cancer Cell; 28. Ulusal Kimya Kongresi, **2016**, Mersin, Türkiye.
10. Abdulcelil Yüzer, Fatma Aslıhan Sarı, Werther Cambarau, Mine Ince; Subphthalociyanine-Based Bulk Heterojunction Organik Solar Cell; 9 th International Sympossium on Flexible Organic Electronics, **2016**, Selanik, Yunanistan.

