

Lityum Pillerde Anot Malzemesi Olarak Yüksek Entropili Oksitlerin Kullanımı

Meltem Çayırılı

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Temmuz 2021

Use of High Entropy Oxides as Anode Materials in Lithium Batteries

Meltem Çayırılı

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Metallurgy and Materials Engineering

July 2021

Lityum Pillerde Anot Malzemesi Olarak Yüksek Entropili Oksitlerin Kullanımı

Meltem ÇAYIRLI

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi Bilim Dalında

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Prof. Dr. Mustafa ANIK

Bu tez TÜBİTAK 119M807 no' lu proje çerçevesinde desteklenmiştir.

Temmuz 2021

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof. Dr. Mustafa ANIK danışmanlığında hazırlamış olduğum “Lityum Pillerde Anot Malzemesi Olarak Yüksek Entropili Oksitlerin Kullanımı” başlıklı YÜKSEK LİSANS tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 01.07.2021

Meltem ÇAYIRLI

İmza

ÖZET

Son yıllarda taşınabilir elektronik cihazlar için önemli güç kaynakları haline gelen Li-iyon pillerin gelecekte de bu konumunu koruması muhtemeldir. Ancak ticari olarak kullanılan Li-iyon piller sahip oldukları düşük kapasitelerinden (372 mA sa. g⁻¹) dolayı sürekli artan enerji talebini karşılayamaz hale gelmiştir. Bu nedenle üstün çevrimsel özelliklere sahip, yüksek enerji yoğunluklu anotların geliştirilmesi, yeni nesil Li-iyon piller için son derece önemlidir. Çeşitli anot adayları arasında dönüşüm tipi geçiş metal oksit anotlar, gelecek vaat eden malzeme gruplarının başında gelmektedir. Son zamanlarda ise bu tip anot malzeme grubu arasında yer alan yüksek entropili oksitlerin Li-iyon pillerde kullanılması önemli gelişmelerden biri olarak kabul edilmektedir.

Bu çalışmadaki amaç; ticari Li-iyon pillerde kullanılan grafit anota alternatif olabilecek yüksek entropili oksit anot malzemelerin sentezlenmesi ve elektrokimyasal performanslarının belirlenmesidir. Bu doğrultuda rock-salt ve spinel kristal yapıya sahip yüksek entropili oksit malzemeler geleneksel katı hal yöntemi kullanılarak sentezlenmiş ve elektrokimyasal performansları incelenmiştir. Ayrıca yüksek entropili oksitlerin tasarlanmasına katkı sağlayan çeşitli parametrelerin geliştirilmesi adına teorik çalışmalarda gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen deneysel sonuçlar ile birlikte rock-salt kristal yapısındaki elektrotlar birbirleriyle karşılaştırıldığında 20. çevrim sonunda en yüksek deşarj kapasitesine (835 mA sa. g⁻¹) ve kulombik verimliliğe (%99,4) sahip elektrot (Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.2}Li_{0.2})O' dur. Spinel kristal yapıya sahip elektrotlar da ise 10. çevrim sonundaki en yüksek deşarj kapasitesine (2371 mA sa. g⁻¹) sahip elektrot (Fe_{0.225}Co_{0.1}Ni_{0.225}Cr_{0.225}Mn_{0.225})₃O₄ iken 10. çevrim sonundaki en yüksek kulombik verimliliğe sahip (%97,2) elektrot (Fe_{0.175}Co_{0.3}Ni_{0.175}Cr_{0.175}Mn_{0.175})₃O₄' dur. Co miktarının artmasına bağlı olarak kulombik verimliliğin de arttığı görülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Yüksek entropili oksitler, Dönüşüm tipi anot, Li-iyon piller.

SUMMARY

Li-ion batteries, which have become important power sources for portable electronic devices in recent years, are likely to maintain this position in the future. However, commercially used Li-ion batteries have become unable to meet the ever-increasing energy demand due to their low capacity (372 mA h g^{-1}). Therefore, the development of high energy density anodes with superior cyclic properties is extremely important for new generation Li-ion batteries. Among the various anode candidates, conversion type transition metal oxide anodes are one of the most promising material groups. Recently, the use of high entropy oxides, which is among this type of anode material group, in Li-ion batteries is considered one of the important developments.

The aim of this study is to synthesize high entropy oxide anode materials, which can be an alternative to the graphite anode used in commercial Li-ion batteries, and to determine their electrochemical performance. In this direction, high entropy oxide materials with rock-salt and spinel crystal structures were synthesized using the conventional solid state method and their electrochemical performances were investigated. In addition, theoretical studies have been carried out in order to develop various parameters that contribute to the design of high entropy oxides.

With the experimental results obtained, when the electrodes in rock-salt crystal structure are compared with each other, the electrode with the highest discharge capacity (835 mA h g^{-1}) and coulombic efficiency (99.4%) at the end of the 20th cycle ($\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{O}$). In electrodes with spinel crystal structure, while the electrode with the highest discharge capacity (2371 mA h g^{-1}) at the end of the 10th cycle ($\text{Fe}_{0.225}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.225}\text{Cr}_{0.225}\text{Mn}_{0.225}\text{O}_4$) at the end of the 10th cycle, it has the highest coulombic efficiency (97.2%) is the electrode ($\text{Fe}_{0.175}\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_{0.175}\text{Cr}_{0.175}\text{Mn}_{0.175}\text{O}_4$). It is seen that the coulombic efficiency increases with the increase in the amount of Co.

Keywords: High entropy oxides, Conversion type anode, Li-ion batteries.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	vi
SUMMARY.....	vii
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xv
1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
2. LİTYUM İYON PİLLER	3
2.1. Giriş	3
2.2. Elektrokimyasal Kavramlar	5
2.3. Lityum İyon Pil Teknolojisi ve Çalışma Prensibi.....	8
2.4. Lityum İyon Pilin Temel Bileşenleri	13
2.4.1. Anot aktif malzemeler	14
2.4.2. Katot aktif malzemeler	15
2.4.3. Elektrolit.....	19
2.4.4. Seperatör.....	21
3. LİTYUM İYON PİLLERDE KULLANILAN ANOT MALZEMELER.....	23
3.1. Giriş	23
3.2. Dönüşüm Tipi Anot Malzemeler	26
3.2.1. Giriş.....	26
3.2.2. Geçiş metal oksitler	26
3.2.3. Yüksek entropili oksitler	35
3.2.4. Teorik Hesaplamalar	51

İÇİNDEKİLER (devam)**Sayfa**

4. MATERYAL VE YÖNTEM	55
4.1. Yüksek Entropili Oksitlerin Sentezi	55
4.1.1. (Mg _{0.2} Co _{0.2} Ni _{0.2} Mn _{0.2} Li _{0.2})O sentezi	56
4.2. Yüksek Entropili Oksit Esaslı Elektrotların Hazırlanması	57
4.3. Pil Hücresinin Montajı.....	57
4.4. Karakterizasyon Çalışmaları.....	59
4.4.1. X-ışını difraksiyonu (XRD)	59
4.4.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi.....	59
4.4.3. Elektrokimyasal analizler.....	60
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	61
5.2. Karakterizasyon Çalışmaları.....	61
5.2.1. X-ışını difraksiyonu (XRD)	61
5.2.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi.....	63
5.3. Şarj-Deşarj Deneyleri.....	64
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	69
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	71

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Ticari olarak kullanılan tekrar şarj edilebilir pillerin hacimsel ve gravimetrik enerji yoğunluklarının karşılaştırılması	2
2.1. Li- iyon pillerin çalışma mekanizmasının şematik olarak gösterimi	9
2.2. Mikro fazlardan oluşan SEI katmanının yapısı	10
2.3. Farklı elektrotlara sahip lityum iyon pillerin elektrik bant diyagramı	11
2.4. Li ⁺ iyonlarının grafitte yerleşme mekanizması	12
2.5. Li ⁺ iyonları ile tamamen ara katkılı grafitin (LiC ₆) düzlem yapısı	12
2.6. Tipik bir Li-iyon pil hücresinin şematik gösterimi	13
2.7. Lityum pillerde kullanılan elektrot malzemelerinde gözlemlenen farklı reaksiyon mekanizmalarının şematik olarak gösterimi	14
2.8. Lityum iyon pillerde kullanılan bazı katot aktif malzemelerin spesifik kapasite ve potansiyel değerlerinin karşılaştırılması	16
2.9. Katot aktif malzemelerin kristal yapılarının şematik olarak gösterimi (a) Katmanlı lityum metal oksit yapısı, (b) Spinel LiMn ₂ O ₄ yapısı, (c) Olivin kristal yapısı	18
3.1. Potansiyel-kapasite değerlerine karşılık gelen yeni nesil Li-iyon piller için anot malzemelerinin şematik gösterimi	24
3.2. Rock-salt kristal yapısının şematik olarak gösterimi	37
3.3. Beş bileşenli olarak sentezlenen YEO XRD deseni ve dört bileşenli olarak sentezlenen oksitlerin XRD desenleri	39
3.4. Yüksek entropili oksit anodun şarj-deşarj mekanizması	39
3.5. Beş bileşenli (Mg _{0,2} Co _{0,2} Ni _{0,2} Cu _{0,2} Zn _{0,2})O ve dört bileşenli (Mg _{0,2} Co _{0,2} Ni _{0,2} Cu _{0,2} Zn _{0,2})O numunelerinin elektrokimyasal performansları	41
3.6. Spinel kristal yapısı ve atomların konumu	43
3.7. Beş bileşenli spinel yapıdaki (FeCoNiCrMn) ₃ O ₄ oksidinin çevrim sayısına bağlı incelenen elektrokimyasal performansları	45
3.8. Beş bileşenli spinel yapıdaki (MgTiZnCuFe) ₃ O ₄ oksidinin çevrim sayısına bağlı kapasite değerleri	45

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.9. Perovskit kristal yapısının şematik gösterimi	47
3.10 Florit kristal yapısının şematik gösterimi.....	49
4.1. Yüksek entropili oksit esaslı malzemelerin geleneksel katı hal yöntemi kullanılarak sentezlenmesini özetleyen akış diyagramı	55
4.2. 4. 2. Yüksek entropili oksit esaslı malzemelerin üretimi (a) Başlangıç oksitlerinin hassas terazide tartılması, (b) Sentez sürecinde kullanılan bilyalı değirmen, (c) Mekanik pres ve 300 MPa altında şekillendirilen toz, (d) Isıl işlemin gerçekleştirildiği fırın ve peletin görüntüsü	56
4.3. (a) Elektrot hazırlamada kullanılan vial ve malzemeler, (b) Bakır folyo üzerine kaplanmış anot malzemesinin vakum atmosferinde kurutulması, (c) Düğme pilde kullanılmak üzere kesilmiş anot malzeme ve anot kesme cihazı.....	57
4.4. (a) CR 2016 düğme pil hücrelerinde kullanılan pil bileşenleri (b) Pil hücrelerinin montajında kullanılan eldivenli kutu ve (c) Pil hücrelerinin montaj görüntüsü.	58
4.5. (a) CR 2016 pil hücrelerinin montajından sonraki görüntüsü ve (b) Galvanostatik olarak gerçekleştirilen şarj-deşarj deneylerinin gerçekleştirildiği cihaz.....	58
5.1. $(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.2}Li_{0.2})O$, $(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Mn_{0.2}Li_{0.2})O$ ve $(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Mn_{0.2}Li_{0.1}Al_{0.1})O$ bileşimine sahip yüksek entropili oksitlerin XRD deseni.....	61
5.2. (a) $(Fe_{0.225}Co_{0.1}Ni_{0.225}Cr_{0.225}Mn_{0.225})_3O_4$, $(Fe_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.225}Cr_{0.2}Mn_{0.2})_3O_4$ ve $(Fe_{0.175}Co_{0.3}Ni_{0.175}Cr_{0.175}Mn_{0.175})_3O_4$ bileşimine sahip yüksek entropili oksitlerin XRD deseni, (b) $2\theta = 65 - 90^\circ$ aralığının daha detaylı XRD deseni, (c) Co miktarının artmasına bağlı olarak piklerin kayma durumu.....	62
5.2. (a) $(Fe_{0.225}Co_{0.1}Ni_{0.225}Cr_{0.225}Mn_{0.225})_3O_4$, $(Fe_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.225}Cr_{0.2}Mn_{0.2})_3O_4$ ve $(Fe_{0.175}Co_{0.3}Ni_{0.175}Cr_{0.175}Mn_{0.175})_3O_4$ bileşimine sahip yüksek entropili oksitlerin XRD deseni, (b) $2\theta = 65 - 90^\circ$ aralığının daha detaylı XRD deseni, (c) Co miktarının artmasına bağlı olarak piklerin kayma durumu.....	62

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>		<u>Sayfa</u>
5.3.	Rock-salt kristal yapısına sahip yüksek entropili oksit numunelerin SEM görüntüsü, (a) $(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.2}Li_{0.2})O$, (b) $(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Mn_{0.2}Li_{0.2})O$ ve (c) $(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Mn_{0.2}Li_{0.1}Al_{0.1})O$	63
5.4.	Spinel kristal yapısına sahip yüksek entropili oksit numunelerin SEM görüntüsü, (a) $(Fe_{0.225}Co_{0.1}Ni_{0.225}Cr_{0.225}Mn_{0.225})_3O_4$, (b) $(Fe_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.225}Cr_{0.2}Mn_{0.2})_3O_4$ ve (c) $(Fe_{0.175}Co_{0.3}Ni_{0.175}Cr_{0.175}Mn_{0.175})_3O_4$	64
5.5.	Rock-salt kristal yapısına sahip elektrotlarının kullanıldığı Li-iyon hücrelerine ait 100 mA g ⁻¹ akım yoğunluğunda elde edilen kapasite – potansiyel grafiği, (a) $(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.2}Li_{0.2})O$ elektrotu (b) $(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Mn_{0.2}Li_{0.2})O$ elektrotu ve (c) $(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Mn_{0.2}Li_{0.1}Al_{0.1})O$ elektrotu	65
5.6.	Spinel kristal yapısına sahip elektrotlarının kullanıldığı Li-iyon hücrelerine ait 100 mA g ⁻¹ akım yoğunluğunda elde edilen kapasite – potansiyel grafiği, (a) $(Fe_{0.225}Co_{0.1}Ni_{0.225}Cr_{0.225}Mn_{0.225})_3O_4$, (b) $(Fe_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.225}Cr_{0.2}Mn_{0.2})_3O_4$ ve (c) $(Fe_{0.175}Co_{0.3}Ni_{0.175}Cr_{0.175}Mn_{0.175})_3O_4$	67
6.1.	Tez çalışması sonucunda farklı elektrotların kullanıldığı Li-iyon pillerin elektrokimyasal performansları (a) rock-salt, (b) spinel yapıdaki elektrotlar	70

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Elektrolit türlerine ve şarj edilebilme durumlarına göre pil türleri.....	3
2.2. Lityum iyon pil bileşenlerinin genel olarak özetlenmiş hali.....	13
2.3. Lityum iyon pillerde kullanılan çeşitli lityum tuzlarının fizikokimyasal ve elektrokimyasal özellikleri.....	21
3.1. Lityum iyon pillerde kullanılan en yaygın anot malzemeler.....	25
3.2. Bazı dönüşüm tipi metal oksitlerin tipik özellikleri.....	34
3.3. Rock-salt kristal yapısına sahip yüksek entropili oksitler, üretim yöntemleri ve araştırılan özellikleri.	42
3.4. Literatürdeki spinel yapıya sahip bazı malzemelerin üretim yöntemleri ve incelenen özellikler.....	46
3.5. Literatürdeki perovskit kristal yapısına sahip yüksek entropili oksitler, üretim metotları ve araştırılan özellikleri.....	48
3.6. Yüksek entropili florit oksitler ile ilgili literatürde yer alan bazı çalışmalar.....	50
3.7. Tez kapsamında kullanılan oksitlerin rock-salt kristal yapısındaki r_{katyon} ve $r_{\text{katyon}}/r_{\text{anyon}}$ değerleri.....	52
3.8. Tez kapsamında incelenen katyon çiftlerinin hesaplanan Δr değerleri ve başlangıç oksitlerinin ΔV değerleri.....	52
3.9. Ws değerinin hesaplanmasında kullanılan oksitlerin μ ve K değerleri.....	53
3.10. Oksit çiftleri için hesaplanan Ws değerleri.....	54
4.1. Sentezlenen yüksek entropili oksitlerin bileşimi ve başlangıç oksit miktarları.....	55
5.1. Rock-salt kristal yapıya sahip elektrotların 1., 2., 3., 5., 10. ile 20. çevrimdeki deşarj kapasiteleri ve 20. çevrim sonunda hücrenin kapasite koruma oranı.....	66
5.2. Spinel kristal yapıya sahip elektrotların 1., 2., 3., 5. ile 10. çevrimdeki deşarj kapasiteleri ve 10. çevrim sonunda hücrenin kapasite koruma oranı.....	68

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Acıklamalar</u>
ΔG^0	Standart serbest enerji değişimi
ΔH_{kar}	Karışım entalpisi
Δr	Yarıçap farkı
ΔV	Molar hacim farkı
μ	Kayma modülü
μ_A	Anot elektrokimyasal potansiyeli
μ_C	Katot elektrokimyasal potansiyeli
$^{\circ}C$	Santigrat derece
a	Kafes sabiti
C	Kapasite
CaO	Kalsiyum oksit
CaTiO ₃	Kalsiyum titanat
CeO ₂	Seryum dioksit
Co	Kobalt
Co ₃ O ₄	Kobalt (II, III) oksit
CoO	Kobalt monoksit
Cu ₂ O	Bakır (I) oksit
CuO	Bakır (II) oksit
d	İki düzlem arasındaki mesafe
e	Elektronik yük
E ⁰	Standart elektromotor kuvveti
F	Faraday sabiti
Fe	Demir
Fe	Demir
Fe ₂ O ₃	Demir (III) oksit
Fe ₃ O ₄	Demir (II, III) oksit
FeF ₂	Demir (II) florür
FeO	Demir oksit
Ge	Germanyum

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Acıklamalar</u>
HfO ₂	Hafniya
K	Hacim modülü
KV	Kulombik verimlilik
Li ₂ CO ₃	Lityum karbonat
Li ₂ O	Lityum oksit
Li ₂ O	Lityum oksit
Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Lityum titanat oksit
LiAsF ₆	Lityum heksafloroarsenat
LiBF ₄	Lityum tetrafloroborat
LiC ₆	Lityum karbit
LiClO ₄	Lityum perklorat
LiCO ₂	Lityum kobalt oksit
LiCoO ₂	Lityum kobalt oksit
LiF	Lityum florür
LiFAP	Lityum tris(pentafloroetil)triflorofosfat
LiFePO ₄	Lityum demir fosfat
Li-Mn	Lityum manganez
LiMn ₂ O ₄	Lityum manganez (III, IV) oksit
LiNiO ₂	Lityum oksido (okso) nikel
LiPF ₆	Lityum heksaflorofosfat
LiTFSI	Lityum bis(triflorometansülfonil)imid
MgO	Magnezyum oksit
Mn ₂ O ₃	Manganez (III) oksit
Mn ₃ O ₄	Manganez (II, III) oksit
MnO	Mangan (II) oksit
MnO ₂	Manganez dioksit
MoO ₂	Molibden dioksit
MoO ₃	Molibden trioksit
Ni	Nikel

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Acıklamalar</u>
Ni-Cd	Nikel-kadmiyum
NiF ₂	Nikel (II) florür
NiO	Nikel oksit
Q _e	Pil şarj kapasitesi
Q _o	Nominal (teorik) kapasite
Pb-asit	Kurşun asit
R	Gaz sabiti
r	Yarıçap
ROCO ₂ Li	Lityum alkil karbonatlar
ROLi	Lityum alkoksitler
Sb	Antimon
Si	Silisyum
SiO	Silisyum oksit
S _{konfig}	Konfigürasyonel entropi
Sn	Kalay
SnO	Kalay oksit
T	Mutlak sıcaklık
t	Süre
t	Tolerans faktörü
V _{oc}	Çalışma potansiyeli
WO ₃	Tungsten trioksit
W _s	Gerilme enerjisi
x	İyonların mol oranı
Y ₂ O ₃	İtriya
Zn	Çinko
ZnO	Çinko oksit
ZrO ₂	Zirkonya
θ	Kırınım açısı
λ	Dalga boyu

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

Simgeler

ψ

Acıklamalar

Kapasite kaybı oranı

Kisaltmalar

μm

Å

A sa.

BMO

C mol⁻¹

DMC

EC

EXAFS

İYMO

LCO

LNO

M

mA sa. g⁻¹

mg

mm

MPa

nm

NMP

PVDF

$r_{\text{kasyon}}/r_{\text{anyon}}$

rpm

SEI

V

W sa. kg⁻¹

W sa. L⁻¹

XRD

YMK

Acıklamalar

Mikrometre

Angstrom

Amper saat

Üst enerji seviyesi

Kulomb / mol

Dimetil karbonat

Etilen karbonat

Genişletilmiş x-ışını soğurma ince yapı spektrometresi

Alt enerji seviyesi

LiCoO₂

LiNiO₂

Metal

Mili amper saat / gram

Miligram

Milimetre

Megapaskal

Nanometre

N-metil-2-pirrolidon

Polivinilidin florür

Kasyon yarıçapı / Anyon yarıçapı

Dakikadaki devir sayısı

Katı elektrolit ara fazı

Volt

Kilogram başına Watt-saat

Litre başına Watt-saat

X-ışını difraksiyonu

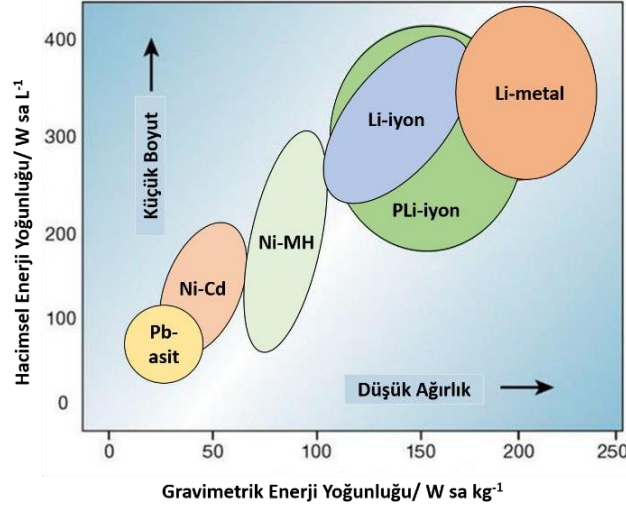
Yüzey merkezli kübik yapı

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Günümüzde modern toplum, fosil yakıtların hızla tükenmesi ve beraberinde görülen çevre kirliliğinin bir sonucu olarak büyük bir enerji sorunuyla karşı karşıyadır. Bu durum yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımını kaçınılmaz hale getirmektedir. Güneş ve rüzgar enerjisi gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının pratik kullanıma sunulabilmeleri ise ancak etkin enerji depolama teknolojilerinin gelişimi ile mümkündür (Kanoğlu vd., 2019). Bu konuyu ele alarak uygun maliyetli, verimli ve sürdürülebilir enerji depolama ve dönüşüm sistemleri üzerine yapılan araştırmalar önem kazanmıştır (Larcher ve Tarascon, 2015).

Çeşitli enerji depolama teknolojileri arasında elektrokimyasal enerji depolama sistemleri günümüzde en çok çalışılan alandır. Yakıt hücreleri, süperkapasitörler ve piller gibi birçok cihaz bu çalışma alanı içinde bulunmaktadır (Manthiram vd., 2013). Bu cihazlar arasında piller, günümüzde çoğu uygulamalar için en ideal seçimdir. Anot, katot ile bu iki elektrot arasında kimyasal reaksiyonu sağlayan bir elektrolitten oluşan piller, depolanan kimyasal enerjiyi meydana gelen indirgenme-yükseltgenme reaksiyonlarıyla elektrik enerjisine çeviren elektrokimyasal hücrelerdir. (Winter ve Brodd, 2004). Çeşitli uygulamalarda kullanılmak üzere farklı boyutlarda üretimi mümkün olup oldukça verimli, yüksek enerji depolaması sağlayabilen, güvenilir ve genellikle geri dönüşümü mümkün aygıtlardır (Rahn vd., 2013).

Tarihte ilk pil 1800'lü yılların başında Alessandra Volta tarafından keşfedilmiştir (Aifantis vd., 2004). Volta pilinin keşfi, birçok önemli elektrokimyasal sistemin keşfine de zemin hazırlamıştır ve elektrokimyasal bilimin ilerlemesi üzerinde çok büyük bir etkiye sahiptir (Scrosati, 2011). Bu tarihten itibaren ise nikel-kadmiyum, çinko-asit gibi birçok pil sistemi keşfedilmiş ve ticari olarak kullanılan pillerin bir kısmının hacimsel- gravimetrik enerji yoğunlukları Şekil 1.1' de gösterilmiştir.



Şekil 1. 1. Ticari olarak kullanılan tekrar şarj edilebilir pillerin hacimsel ve gravimetrik enerji yoğunluklarının karşılaştırılması (Deng, 2015).

Şekil 1.1' den görüldüğü üzere lityum iyon piller sahip oldukları özgül enerji ve güç değerleri sayesinde fosil yakıtlardan yeni nesil alternatif enerji kaynaklarına geçişte kritik bir bağlantı oluşturmaktadır. Lityum iyon (Li-iyon) piller, diğer şarj edilebilir pillere kıyasla daha yüksek enerji ve güç yoğunlukları sunmaktadır (Poullikkas, 2013). Ayrıca kurşun-asit (Pb-asit) pillerine kıyasla çevre üzerinde daha iyi bir etkiye sahip olan Li-iyon piller; yüksek çalışma potansiyeline (3.7 V), yüksek gravimetrik ve hacimsel yoğunluğa sahiptir, kendi kendine deşarj oranları düşüktür. Bu yüzden de uzun raf ömrüne sahiptir. Ayrıca bu piller kullanılarak geniş sıcaklık aralığında çalışabilir (Nishi, 2014).

Mevcut enerji depolama sistemleri arasında, şarj edilebilir Li-iyon piller, son yıllarda çeşitli taşınabilir tüketici elektroniği için ana güç kaynağı olarak kabul edilmiştir (Choi ve Aurbach, 2016). Elektrikli araçlardan akıllı elektrik şebekelerine kadar büyük ölçekli uygulamaların gereksinimlerini karşılamak amacıyla bu pillerin enerji yoğunluğunu ve güç performansını daha da iyileştirmek için potansiyel atılımlara ihtiyaç vardır. Grafit bazlı anotlar ve lityum-metal-oksit veya lityum-fosfat bazlı katotlara sahip mevcut Li-iyon piller, enerji ve güç yoğunlukları açısından teorik sınırlarına ulaşmaktadır (Nitta vd., 2015). Bu nedenle yüksek kapasiteli anot malzemelerinin geliştirilmesi, Li-iyon pillerin başarılı bir şekilde uygulanması için büyük bir fırsat sunmaktadır (Mahmood vd., 2016; Lu vd., 2018). Bu tez kapsamında grafit anot malzemeye alternatif olarak yüksek entropili oksit anotların sentezlenmesi ve elektrokimyasal performanslarının incelenmesi amaçlanmıştır.

2. LİTYUM İYON PİLLER

2.1. Giriş

Teknolojik gelişmelerle beraber video kameralar, dizüstü bilgisayarlar ve cep telefonları gibi taşınabilir elektronik cihazların geliştirilmesi, daha büyük kapasiteye, daha küçük boyut ve ağırlığa sahip yeniden şarj edilebilir pillere olan ihtiyacın artmasına neden olmuştur. Bununla birlikte o sırada geliştirme aşamasında olan Pb-asit ve nikel-kadmiyum (Ni-Cd) piller gibi geleneksel şarj edilebilir piller ve nikel hibrit piller, boyut ve ağırlıkta azalma konusunda yetersiz kalmıştır. Bu nedenle pratik uygulamalarda kullanılabilecek daha küçük boyutlu ve daha hafif şarj edilebilir pil ihtiyacı ortaya çıkmıştır (Yoshino, 2012).

Pil sistemleri, bir kez kullanılıp atılmak üzere tasarlanmış yani tek kullanımlık birincil piller ve yeniden şarj edilip kullanılabilen ikincil piller olarak sınıflandırılmaktadır. Bunun yanı sıra kullanılan elektrolitin sulu veya susuz olmasına göre de sınıflandırılmaktadır (Wu, 2015). Susuz elektrolitin kullanıldığı piller yüksek kapasite ve potansiyel değerine sahip pil gruplarıdır. Bu sınıflandırmaya göre bazı pil çeşitleri Çizelge 2.1’de verilmiştir (Yoshino, 2012).

Çizelge 2. 1. Elektrolit türlerine ve şarj edilebilme durumlarına göre pil türleri.

Elektrolit Türüne Göre	Sulu elektrolit kullanılan piller	Susuz elektrolit kullanılan piller
Birincil Piller	Alkali piller	Metalik lityum pil
İkincil Piller	Pb-asit piller Ni-Cd piller Nikel- metal hidrid piller	Li-iyon piller

Çizelge 2.1 ’de yer alan sulu elektrolit kullanılan piller, kapasite açısından doğal bir sınırla karşı karşıyadır. Bu nedenle boyut ve ağırlık azaltma konusunda kısıtlıdır. Öte yandan susuz elektrolit kullanılarak hazırlanan piller, hücre başına 3 V veya daha fazla elektromotor kuvveti elde ederek kapasite artırımını açısından çok daha büyük olanaklar sunmaktadır. Susuz

elektrolit ve negatif elektrot olarak metalik lityum kullanılarak ticarileştirilen metalik lityum piller, bu pil çeşidi için en iyi örneklerden biridir (Yoshino, 2012).

Lityum en hafif ve en yüksek elektrokimyasal potansiyele sahip metaldir. Bu yüzden yüksek enerji yoğunluklu pil uygulamaları için oldukça ilgi çekmektedir (Deng vd., 2009). Ancak metalik lityum pillerde şarj sırasında lityumun negatif elektrot üzerinde kolayca dendritler şeklinde çökme eğiliminin kısa devreye neden olması ve yüksek kimyasal reaktivitesinin güvenlik açısından risk oluşturması önemli bir sorun oluşturmaktadır (Yoshino, 2012). Bu doğrultuda taşınabilir elektronik cihazlar için küçük ve hafif bir güç kaynağına yönelik ortaya çıkan ihtiyacı karşılamak üzere susuz elektrolit içeren yeni ve pratik bir ikincil pil sistemi ortaya atılmıştır. Whittingham tarafından 1976 yılında katmanlı TiS_2 katot ve metalik lityumun kullanıldığı ilk şarj edilebilir Li-iyon pil çalışılmıştır (Whittingham, 1976). Daha sonra bu pil ticarileştirilmeye çalışılmış ancak lityum dendrit oluşumu ve güvenlik endişesi üzerine başarılı olamamıştır (Deng, 2015). Yine aynı yılda Besenhard, Li^+ iyonlarının sırasıyla anot ve katot olarak grafit ve oksitlere ters çevrilebilir şekilde eklemeyi önermiştir (Besenhard vd., 1976; Eichinger vd., 1976). Bu gelişmenin ardından 1980'li yılların başında Yoshino (2012) tarafından lityum iyon pil tasarımı gerçekleştirilmiş ve 1980'li yılların başında ise Besenhard, Yazami ve Basu tarafından katmanlı yapıya sahip olan grafit yapısına, lityum iyonunun enterkalasyonu (araya yerleşme) yoluyla tersine çevrilebilir şekilde depolamak için iyi bir aday olabileceği keşfedilmiştir (Besenhard ve Eichinger, 1976; Yazami ve Touzain, 1983; Basu vd., 1979). 1986 yılına gelindiğinde ise daha önce Yoshino ve çalışma ekibi (1983) tarafından tasarımı gerçekleştirilen pil hücresi prototip olarak hazırlanmıştır. Prototip olarak hazırlanan bu pilde karbonlu anot ve $LiCO_2$ katot kullanılmıştır (Yoshino, 2012). Hem karbon anot hem de $LiCoO_2$ katodu havada stabildir. Bu pil sistemi, 1990'lı yılların başında Li-iyon pillerin büyük ölçekli üretimini mümkün kılmıştır. $LiCO_2$ 'nin pozitif elektrot malzemesi olarak kullanımı ilk kez 1979 yılında Goodenough ve çalışma ekibi tarafından tasarlanmıştır (Goodenough vd., 1980). Li-iyon pilin ticarileştirilebilmesi ise Sony tarafından 1990 yılında olmuştur. (Whittingham, 2012). Bu önemli gelişmenin ardından Li-iyon pillerin Ni-Cd ve Pb-asit pillere göre üstünlükleri nedeniyle taşınabilir elektronik cihazlar ve elektrikli araçlar gibi çeşitli uygulamalarda kullanımı yaygınlaşmıştır (Nishi, 2014; Liang vd., 2019; Blomgren 2017).

2.2. Elektrokimyasal Kavramlar

Bir pilin performans özelliklerini anlayabilmek için bilinmesi gereken bazı temel kavramlar vardır. Elektrokimyasal bir hücrede, kimyasal reaksiyonlar elektrotlarda gerçekleşir ve aşağıdaki denklemler kullanılarak ifade edilebilir:



Burada A molekülü, B molekülünü oluşturmak üzere n elektron (e^-) alır. Benzer durum C molekülünden D molekülünü elde etmek için de geçerlidir. Denklem (2.1) ve (2.2) sırasıyla indirgeme ve oksidasyon reaksiyonlarıdır. Denklem (2.3) ise iki yarı hücre reaksiyonunun birleştirilmesiyle elde edilen hücredeki genel reaksiyonu göstermektedir. Bu reaksiyonun *standart serbest enerjisindeki değişim* (ΔG^\dagger) ise şu şekilde tanımlanabilir:

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad (2.4)$$

Burada F, Faraday sabitidir ($F = eN_A = 96485 \text{ C mol}^{-1}$) ve E^0 , standart elektromotor kuvvettir (emf). Koşullar standart durumdan farklı olduğunda, *hücrenin potansiyel* (V_{OC}) *değeri* Nernst denklemi tarafından verilir:

$$V_{OC} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\mu_B^i \mu_D^i}{\mu_A^i \mu_C^i} \quad (2.5)$$

Burada μ_i aktivitedir. R gaz sabiti ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T ise mutlak sıcaklıktır (Julien vd., 2015).

Bir hücrenin *teorik voltajı veya açık devre voltajı* (E_{OC}), elektrot malzemelerinin termodinamik özelliklerine bağlıdır ve temelde şu şekilde ifade edilir:

$$E_{OC} = \varphi_c - \varphi_a \quad (2.6)$$

Bu denklemde φ_c ve φ_a sırasıyla katot ve anodun elektrokimyasal potansiyellerini temsil etmektedir. Ancak hücre harici bir yüke bağlandığında, hücrenin çalışma voltajı E_d , ohmik kayıplar ve elektrotlardaki polarizasyon kayıpları nedeniyle her zaman E_{OC} değerinden daha düşüktür ve aşağıdaki denklem ile ifade edilir:

$$E_d = E_{OC} - \left(\eta_{act}^{(c)} + \eta_{conc}^{(c)} \right) - \left(\eta_{act}^{(a)} + \eta_{conc}^{(a)} \right) - iR_i \quad (2.7)$$

Bir hücrenin *elektrokimyasal kapasitesi* (C), elektrokimyasal reaksiyona dahil olan toplam elektrik miktarı olarak tanımlanır:

$$C = \int_0^t i dt \quad (2.8)$$

Galvanostatik işlem durumunda Denklem (2.8) şu şekilde yeniden yazılabilir:

$$C = it \quad (2.9)$$

Kapasite, kulomb cinsinden veya amper saat cinsinden ifade edilir (1A sa. = 3600 C). Her elektrot, aktif malzemenin niteliği ve miktarı ile belirlenen nominal (veya teorik) bir kapasiteye ($C_{elektrot}$) sahiptir ve genellikle mA sa. g⁻¹ cinsinden ifade edilir. Bir pil hücrenin *spesifik kapasitesi*, akım (i), aktif elektrot malzemesinin ağırlığı (M) ve geçen süre (t) ile hesaplanmaktadır (Esmanski vd., 2008):

$$C_{elektrot} = \frac{it}{M} \quad (2.10)$$

C oranı; şarj-deşarj akımını ifade etmek için kullanılan parametredir. Pilindeşarjındaki maksimum kapasitesine göre ölçülür. Örneğin pilde nC oranı $1/n$ saatte tamamen şarj ya dadeşarj olacağı anlamına gelirken $1C$ oranı ise pilin 1 saatte tamamen şarj veyadeşarj olacağını gösterir (Julien vd., 2015).

Spesifik enerji, birim ağırlık başına depolanan toplam enerji miktarı olarak tanımlanır. Kilogram başına Watt-saat (W sa. kg^{-1}) olarak ifade edilir ve çalışma voltajı ile kapasitenin çarpımı şeklinde hesaplanır. *Hacimsel enerji yoğunluğu* ise litre başına Watt-saat (W sa. L^{-1}) olarak ifade edilir (Esmanski vd., 2008).

Bir pilin şarj durumu (PŞD), kullanılabilir şarj kapasitesinin pilin toplam kapasitesine % olarak oranıdır:

$$PŞD = 100\% - \frac{Q_e}{Q_o} \quad (2.11)$$

Burada Q_e ve Q_o sırasıyla A sa. cinsinden pil şarj kapasitesi ve nominal (teorik) pil kapasitesidir. Bir pil için *SOC* ana parametredir çünkü kullanıcının bir sonraki şarjdan önce kalan kullanılabilir enerjiyi bilmesi gerekir.

Kulombik verimlilik (KV%), her bir çevrim için şarj kapasitesi vedeşarj kapasitesi arasındaki orandır:

$$KV(\%) = \frac{Q_{deşarj}}{Q_{şarj}} \times 100\% \quad (2.12)$$

Burada $Q_{deşarj}$ ve $Q_{şarj}$ sırasıyladeşarj ve şarj kapasitesini temsil etmektedir (Goodenough vd., 2013). *Kapasite kaybı oranı (Ψ)* ise test süresi (t_{ts}) ile ters orantılıdır:

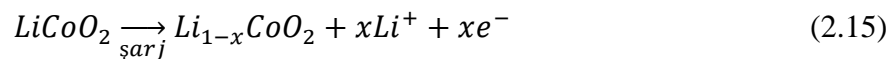
$$\psi = \frac{1 - KV}{t_{ts}} \quad (2.13)$$

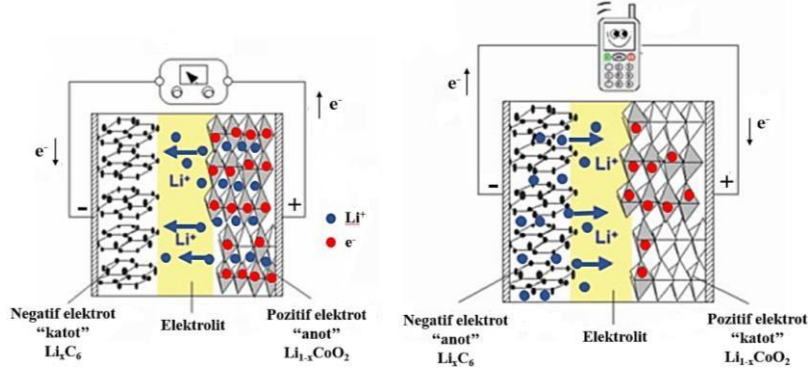
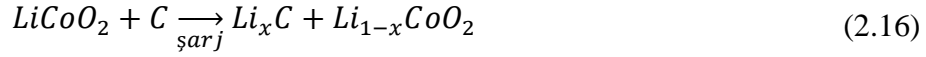
Kapasite kaybı oranı; katı elektrolitin fazlar arası katmanlarının (SEI) büyümesi, elektrot malzemesinin kristalografik olarak yaşlanması, elektrolitte çözünen safsızlıklar, istenmeyen kimyasal reaksiyonlar gibi birçok etkiyi göstermek için kullanılan bir orandır (Julien vd., 2015).

2.3. Lityum İyon Pil Teknolojisi ve Çalışma Prensibi

En gelişmiş şarj edilebilir pillerden biri olan Li-iyon piller, son yıllarda büyük ilgi gören güç kaynaklarından biridir. Taşınabilir elektronik cihazlar başta olmak üzere dijital elektronik gibi cihazlar için ideal güç kaynakları haline gelmiştir (Deng vd., 2009). Yalnızca yüksek kapasiteye sahip olmaları değil aynı zamanda yüksek şarj oranları, uzun ömürleri, önemli ölçüde geliştirilmiş güvenlik performansları ve düşük maliyetli olmaları bu pillerin kullanım alanının genişlemesine neden olmaktadır (Deng, 2015).

İkincil pil çeşitlerinden biri olan Li-iyon pillerin çevrimsel kararlılığı yüksektir. Bu pillerin çalışma prensibi, lityum iyonlarının anot ve katot arasında tekrarlayan geçişine dayanır (Nagpure vd., 2013; Wohlfahrt-Mehrens vd., 2004). Enerji ise redoks reaksiyonları ile depolanır. İndirgeme reaksiyonu katotta, yükseltgeme (oksidasyon) reaksiyonu ise anotta gerçekleşir. Oksidasyon reaksiyonu sırasında açığa çıkan elektronlar indirgeme reaksiyonunda kullanılır. Hücre çalışması sırasında harici elektron akışının yönü anottan katoda doğrudur (Linden ve Reddy, 2002). Reaksiyonlar ise elektrotlarda gerçekleşir. Şarj-deşarj mekanizması Şekil 2.1' den görülebilir. Anotta (2.14) ve katotta (2.15) gerçekleşen reaksiyonlarla birlikte genel elektrokimyasal reaksiyon (2.16) aşağıdaki denklemlerde verildiği gibidir (Palacín, 2009):



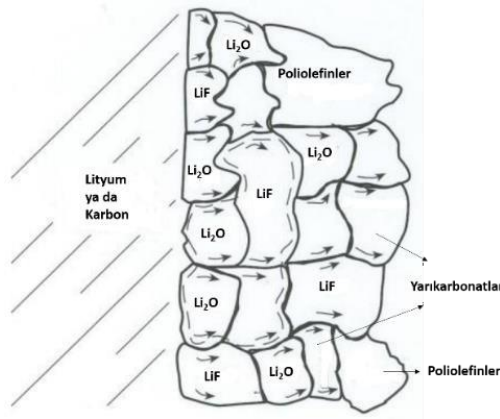


Şekil 2. 1. Li- iyon pillerin çalışma mekanizmasının şematik olarak gösterimi.

Şekil 2.1' den de görüldüğü üzere hücrenin şarj ve deşarj olma durumuna bağlı olarak elektrotlar katot ve anot gibi davranır. Deşarj sırasında elektronlar anot olan negatif elektrottan, katot olan pozitif elektrota akar. Ancak şarj sırasında bu durum tam tersidir. Negatif elektrot katot görevi görürken, pozitif elektrot anot görevi görür. Bunun nedeni iç elektrokimyasal potansiyel farkının dışarıdan sağlanan potansiyelden daha düşük olmasıdır. Elektrotlar deşarj sırasındaki işlevlerine göre katot veya anot olarak adlandırılır (Xu, 2009).

Tüm lityum iyon pillerin elektrolite maruz kalan elektrot yüzeylerinde, ilk çevrim sırasında bir katı elektrolit ara fazı (SEI) oluşur (Verma vd., 2010). SEI, elektrolit bileşenlerinin düşük ve yüksek elektrokimyasal potansiyellerde termodinamik olarak kararsızlığının sonucudur, elektrot yüzeylerinde azalmaya ve ayrışmaya neden olur (Linden ve Reddy 2002). Ayrışma ürünleri, elektrolit ve elektrot arasında nanometre mertebesinde değişen kalınlıkta homojen olmayan bir katman oluşturur. Aynı zamanda SEI, elektrolitin daha fazla azalmasını önleyen pasifleştirici bir filmidir. Bu nedenle kararlı ve etkili bir SEI varlığı, yüksek pil performansı için çok önemlidir (Verma vd., 2010). Örneğin SEI, çözücü molekülün grafit yapısına girmesini ve grafitin pul pul ayrışmasını önler (Novak vd., 2007). Bununla birlikte SEI oluşumu kapasite kaybına neden olur, çevrimsel ve ısıl kararlılığını önemli ölçüde etkiler (Verma vd., 2010).

SEI'nin bileşimi birkaç faktöre bağlıdır ancak en önemli faktör elektrolit bileşimidir. Yaygın SEI bileşenleri, lityum florür (LiF), lityum oksit (Li₂O), lityum karbonat (Li₂CO₃), lityum alkil karbonatlar (ROCO₂Li) ve lityum alkoksitlerdir (ROLi) (Verma vd., 2010). Farklı bileşimlerin mikro fazlarını içeren SEI yapılarından biri Şekil 2.2' de gösterilmiştir.



Şekil 2. 2. Mikro fazlardan oluşan SEI katmanının yapısı (Balbuena ve Wang, 2004).

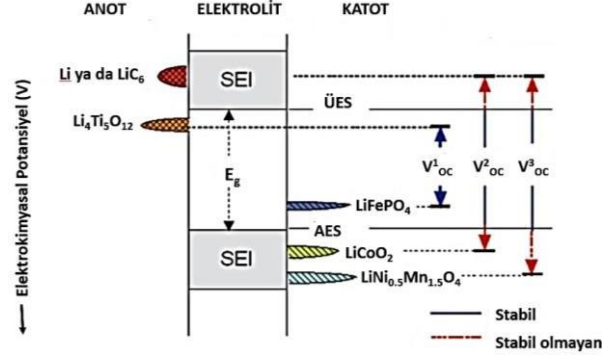
Anot ve katot elektrotları, Fermi enerji seviyeleri sırasıyla E_A ve E_C olarak adlandırılan, elektrokimyasal potansiyeli μ_A ve μ_C olan elektronik iletkenlerdir. Elektrolit ise üst enerji seviyesi (BMO) ile alt enerji seviyesi (İYMO) arasındaki ayrımı temsil eden bant boşluğuna sahip iyonik iletkenlerdir. Lityum hücrenin çalışma potansiyeli (V_{oc}) ise aşağıdaki denkleme göre ifade edilmektedir:

$$eV_{oc} = E_C - E_A \geq E_g \quad (2.17)$$

Bu denklemden e değeri temel elektronik yük değerini temsil etmektedir. E_g değeri ise üst enerji seviyesi ile alt enerji seviyesi arasındaki farkı gösterir (Peled, 1979).

Pratik susuz lityum pil sistemlerinde anodun (Li veya grafit), metal ile elektrolit arasındaki reaksiyon sonucu oluşan 1-3 nm kalınlığında SEI adlı bir yüzey tabakası ile kaplandığı öne sürülmüştür. Metal ile çözelti arasında ara faz görevi gören bu film, katı elektrolitin özelliklerine sahiptir. SEI, elektrot/elektrolit sınırında pasifleştirici bir katman olarak hareket eder. Denklem 2.17' deki koşul sağlandığında ise hücreye kinetik bir stabilite

vermektedir. Aksi takdirde bu tabaka, aşındırıcı bir etkiye sahiptir. Bu yüzden elektrotların tasarımı, elektrolitin BMO ve İYMO seviyelerine uygun olmalıdır (Peled, 1979).

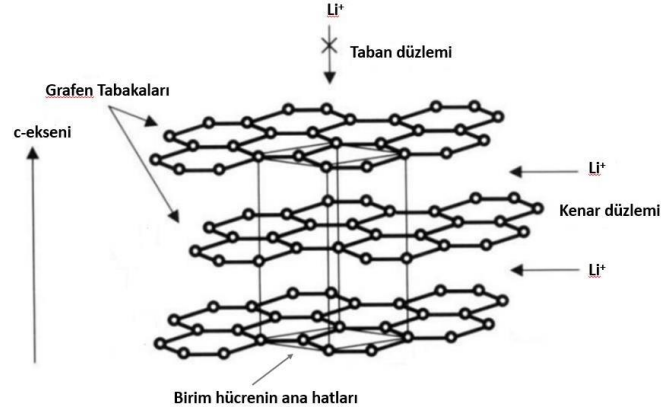


Şekil 2. 3. Farklı elektrotlara sahip lityum iyon pillerin elektrik bant diyagramı (Julien vd., 2015).

Şekil 2.3' de üç farklı kimyasal bileşime sahip lityum iyon hücrelerinin şematik enerji diyagramı görülmektedir. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - LiFePO_4 çifti incelendiğinde, elektrot enerji seviyeleri olan E_C ve E_A elektrolitik bant boşluğu içinde yer almaktadır yani V_{oc}^l potansiyel hücresi E_g ' den küçüktür ve SEI oluşmamaktadır. Grafit- LiCoO_2 hücresi incelendiğinde ise grafitin E_A değeri kullanılan susuz elektrolitlerin İYMO' sunun üzerinde bulunur, katodun E_C ' si BMO seviyesinin altındadır. Sonuç olarak hem grafit hem de LiCoO_2 elektrotunun kullanılması mümkündür. Çünkü bu kombinasyon pasifleştirici SEI filminin büyümesine izin verir (Julien vd., 2015). SEI filmi elektrot hacminde değişiklikler meydana geldiğinde iyi mekanik stabiliteye sahip olmalı, elektrolitten elektrota hızlı Li^+ iyon transferine izin vermeli ve 40 ile 60 °C sıcaklık aralığında iyi bir iyonik iletkenliğe sahip olmalıdır (Aurbach vd., 2000). Son olarak ise grafit- $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ hücresi durumunda, E_C , E_A ' dan çok uzakta olduğundan elektrot/elektrolit ara yüzeyi kararsızdır (Julien vd., 2015).

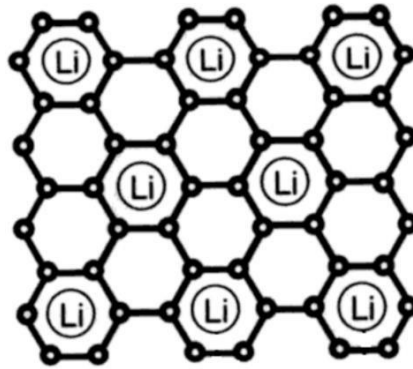
Lityum iyon pillerde şarj-deşarj sırasında Li^+ iyonları katot ve anot arasında ileriye ve geriye doğru hareket etmektedir. Bu nedenle Li^+ iyonlarının elektrotlara giden ve elektrotlardan çıkan süreçlerine sırasıyla enterkalasyon ve de-enterkalasyon denir. Enterkalasyon ve de-enterkalasyon işlemi sırasında iyonlar tersine çevrilebilir şekilde konağa yerleşir ve konaktan ayrılır. Bu esnada genellikle ana malzemede hacim değişikliği görülebilir. Ayrıca konak malzemenin kristal yapısı, yönü ve iyonların özellikleri enterkalasyon sürecini etkiler. Ticari lityum iyon pillerde Li^+ iyonlarının grafit anot içine

enterkalasyonu Şekil 2.4’ de gösterilmiştir. Li^+ iyonları, grafit yapıya girmek için grafen katmanları arasındaki kenar düzlem yolunu kullanmaktadır (Schalkwich ve Scrosati, 2002).



Şekil 2. 4. Li^+ iyonlarının grafitte yerleşme mekanizması (İyonlar kenar düzlemi ile yapıya girer ve van der Waals etkileşimleriyle grafen katmanları arasına bağlanır) (Schalkwich ve Scrosati, 2002).

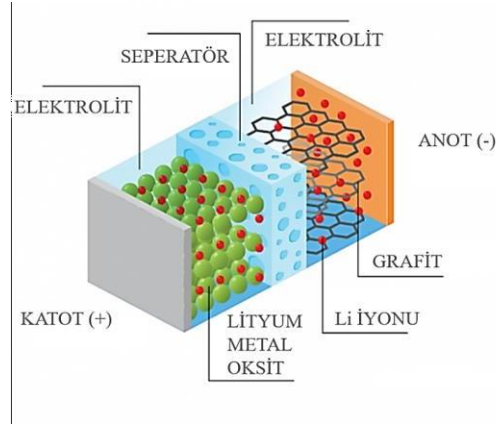
Grafit yapısındaki Li^+ iyonlarının maksimum teorik kapasiteye sahip olanı, altı karbon atomu başına bir Li^+ iyonunun olduğu haldir yani LiC_6 'dır (Linden ve Reddy, 2002). Tamamen enterkalasyonlu grafitin düzlem içi yapısı Şekil 2.5’ de gösterilmiştir (Inaba, 2009). Lityum iyon pillerdeki grafit anodun teorik kapasitesi ise $372 \text{ mA sa. g}^{-1}$ 'dir (Linden ve Reddy, 2002).



Şekil 2. 5. Li^+ iyonları ile tamamen ara katkılı grafitin (LiC_6) düzlem yapısı (Inaba, 2009).

2.4. Lityum İyon Pilin Temel Bileşenleri

Diğer pil türleriyle benzer şekilde lityum iyon piller de anot, katot, elektrolit ve seperatör (ayırıcı) olmak üzere 4 temel bileşenden oluşur. Şekil 2.6' da tipik bir lityum iyon pil hücresinin temel bileşenlerinin şematik gösterimi verilmiştir. Çizelge 2.2' de ise temel bileşenlerin işlevleri ve kullanılan malzemeler özetlenmiştir. Ayrıntılı bilgi ileri ki bölümlerde açıklanmıştır.



Şekil 2. 6. Tipik bir Li-iyon pil hücresinin şematik gösterimi.

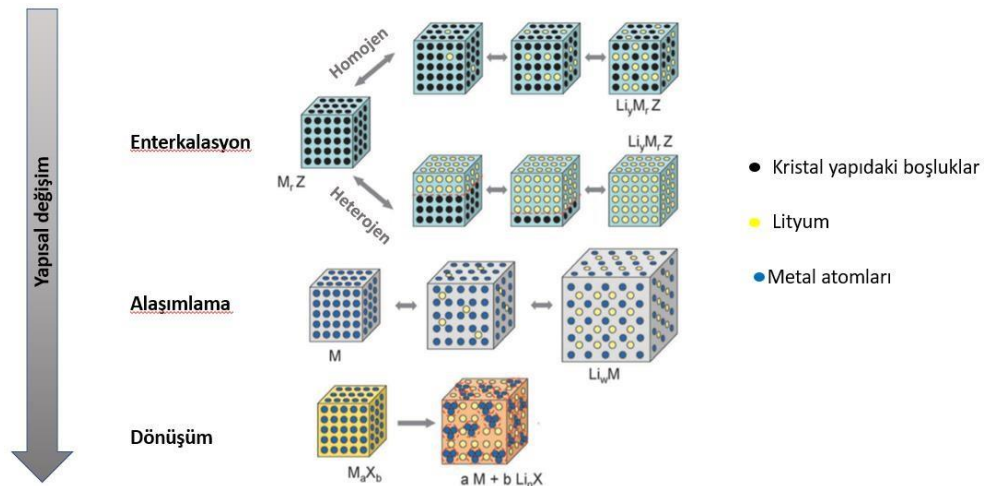
Çizelge 2. 2. Lityum iyon pil bileşenlerinin genel olarak özetlenmiş hali (Chen vd., 2012).

Bileşenler	İşleyiş süreci	Malzemeler
Katot	Lityum iyonları pil şarj olduğunda katoda gelir, deşarj olduğunda ise katodu terkeder.	Lityum metal oksit
Anot	Lityum iyonları pil deşarj olduğunda katodu terkeder, pil şarj olduğunda ise anoda girer.	Enterkalasyon bazlı malzemeler Alaşım tipi malzemeler Dönüşüm tipi malzemeler
Elektrolit	Elektrolit, lityum iyonlarının katot ve anot arasında taşınmasına izin verir ancak elektronlar taşınmaz.	Lityum tuzları ve organik çözücüler
Seperatör	Ayırıcı, katot ve anot arasındaki kısa devreyi önler ve sadece lityum iyonlarının gözeneklerden geçmesine izin verir.	Mikro gözenekli membranlar

2.4.1. Anot aktif malzemeler

Li-iyon pillerde kullanılan anot malzeme, yüksek lityum kimyasal potansiyeline, yüksek kapasiteye, yüksek elektronik iletkenliğe ve düşük lityum difüzyon bariyerine sahip olmalıdır. Ayrıca şarj ve deşarj işleminden sonra yapısal değişiklikleri önlemek için iyi yapısal stabilite sergilemelidir. Grafit, düşük maliyeti ve düşük çalışma potansiyeli nedeniyle ticari lityum iyon pillerde anot malzemesi olarak kullanılmaktadır. Ancak $372 \text{ mA sa. g}^{-1}$ değerinde düşük teorik kapasiteye sahip olması grafitin anot malzemesi olarak kullanımını sınırlandırmaktadır. Bu yüzden alternatif anot malzemeleri konusunda araştırmalar artmıştır ve halen bu konudaki çalışmalar devam etmektedir (Palacin, 2009).

Li-iyon pillerde kullanılan anot aktif malzemeler enterkalasyon bazlı, alaşım reaksiyonu bazlı ve dönüşüm reaksiyonu bazlı olmak üzere üç gruba ayrılabilir. Her grup malzemenin enerji depolama mekanizması farklıdır ve Şekil 2.7’ de gösterilmiştir (Palacin, 2009). Bu konu ile ilgili ayrıntılı bilgi Bölüm 3’ de lityum iyon pillerde kullanılan anot malzemeler kısmında açıklanmıştır.

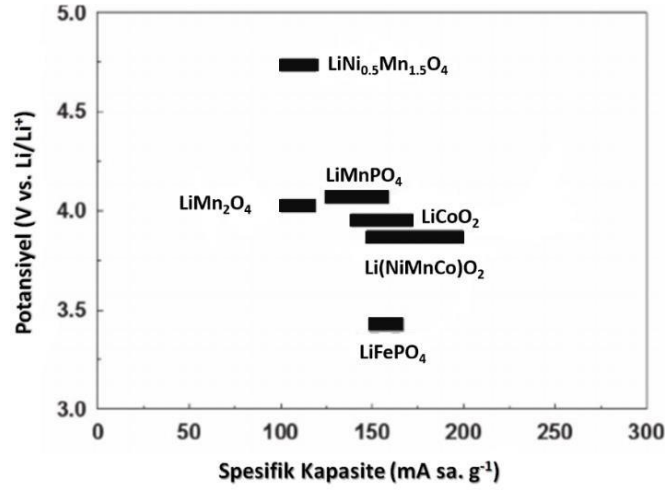


Şekil 2. 7. Lityum pillerde kullanılan elektrot malzemelerinde gözlemlenen farklı reaksiyon mekanizmalarının şematik olarak gösterimi (Palacin, 2009).

2.4.2. Katot aktif malzemeler

Li-iyon pillerde kullanılan katot aktif malzeme, pilin ana ve aktif kaynağıdır. Kullanılan katot malzeme geniş bir bileşim aralığında stabil bir kristal yapıya sahip olmalıdır. Çünkü şarj çevrimi sırasında oksidasyon reaksiyonu, büyük kompozisyon değişikliklerine ve dolayısıyla istenmeyen faz oluşumuna yol açar. Gerekli yapısal stabiliteye sahip doğru malzemeyi bulmak ise büyük bir zorluktur (Chen vd., 2012). Deşarj çevrimi sırasında, lityum iyonları katot malzemeye geri taşınır ve katottaki geçiş metal iyonlarının indirgenmesi anottan gelen elektronlar tarafından gerçekleştirilir. Maksimum deşarj akımı, bu iki işlemin hızlarının yanı sıra elektrolitteki lityum iyonlarının elektrot yüzeyine erişimi tarafından kontrol edilir. Katot performansı doğrudan elektrot mikroyapısı ve morfolojisinin yanı sıra elektrolit ile Li^+ iyon değişiminin yalnızca elektrot-elektrolit ara yüzünde gerçekleşmesi nedeniyle katot malzemesinin elektrokimyasal özelliklerine bağlıdır (Mekonnen vd., 2016).

Katot, enterkalasyon ve dönüşüm reaksiyonu olmak üzere iki farklı mekanizma yoluyla enerjiyi depolayabilir. Dönüşüm elektrotları, kristalin yapıda bir değişikliğin eşlik ettiği lityumlanma/ delityumlanma sırasında bir katı hal redoks reaksiyonuna maruz kalır. Kimyasal bağların kırılması ve yeniden birleştirilmesi yoluyla enterkalasyon katot malzemesi Li^+ iyonları için bir konakçı görevi görürken, iyonlar katot içine ters çevrilebilir şekilde girebilir ya da katottan çıkabilir. FeF_2 , CoFe , NiF_2 gibi metal halojenürler, dönüşüm esaslı katot malzemelerine örnektir. Yüksek hacimlerine bağlı olarak oluşan genleşme, zayıf elektron iletkenliği ve histerezis sorunları nedeniyle dönüşüm esaslı katot malzemelerinin geliştirilmesine yönelik çalışmalar birçok zorlukla karşı karşıya kalmıştır. Enterkalasyon bazlı katot malzemeleri ise kalkojenitler, geçiş metal oksitler ve polianyon bileşikler olmak üzere temel olarak üç kategoriye ayrılır. Enterkalasyon katot malzemeleri üzerine yapılan araştırmaların çoğu, daha yüksek çalışma potansiyelleri ve daha yüksek enerji depolama kapasitesi nedeniyle geçiş metal oksitlerine odaklanmıştır. En yaygın katot malzemeleri ise LiCoO_2 , Li-Mn-O , LiFePO_4 ve lityum katmanlı metal oksitlerdir (Chen vd., 2012; Mekonnen vd., 2016). Bu malzemelerin spesifik kapasite ve potansiyel değerlerinin karşılaştırılması Şekil 2.8' de gösterilmiştir.



Şekil 2. 8. Lityum iyon pillerde kullanılan bazı katot aktif malzemelerin spesifik kapasite ve potansiyel değerlerinin karşılaştırılması (Kim vd., 2012).

2.4.2.1. Lityum metal oksitler

Lityumlanmış nikel ve kobalt oksitler, Li-iyon piller için en fazla kullanılan katot malzemeleridir. Katmanlı bir yapıya sahip olan lityum metal oksitler yüksek yapısal stabilite sergiler, hızlı şarj ve deşarj gerektiren uygulamalar için mükemmel özelliğe sahip katot malzemelerdir. Bu malzemeler 300 °C' nin üzerindeki sıcaklıklara maruz kaldıklarında kapasite açısından iyi performans göstermektedir. Ancak kaynakların sınırlı olması ve üretim maliyetlerinin yüksek olması, sentezlenmelerini zorlaştıran faktörlerdir. Bunun çözümü olarak ise tabakalı yapıya sahip bu bileşiklerin katı çözeltilerinin geliştirilmesi olmuştur. LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂ ve Li_{1.2}Cr_{0.4}Mn_{0.4}O₂ en yaygın kullanılan katı çözelti bileşikleridir (Mekonnen vd., 2016). LiCoO₂ (LCO), Sony tarafından geliştirilen, diğer malzemelere kıyasla yüksek yapısal kararlılığı ve seri üretiminin kolay olması nedeniyle ticari Li-iyon pillerde kullanılan malzemedir. Ancak kobaltın maliyetinin yüksek olması ve güvenlik sorunları nedeniyle nispeten büyük pillerde katot malzemesi olarak kullanılamamaktadır (Shaju vd., 2002). Katmanlı LiNiO₂ (LNO) ise başka bir geçiş metal oksit katot malzemesidir. LNO' nun katmanlı kristal yapısı LCO' ya benzemektedir. Ancak doğal özellikleri nedeniyle LNO, LCO' dan %20-30 daha fazla geri dönüşümlü kapasite sunar (Liu vd., 2007). LiNi_xMn_yCo_zO₂'nin üçlü metal bileşen sistemleri de (x+y+z=1 veya NMC) katot için yeni bir malzemedir (Shaju vd., 2002). Örneğin LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂, yüksek spesifik

kapasitesi, gelişmiş hız kapasitesi ve çevrim yeteneği nedeniyle kısmen de olsa LCO' nun yerini almıştır (Kim vd., 2012).

2.4.2.2. Lityum manganez spinelleri (Li-Mn-O)

Li-Mn-O, yüzyıllar öncesine dayanan, araştırılan en eski bileşiklerden biridir ve halen yaygın olarak kullanılmaktadır. İlk kullanım alanı ise depolarizörlerdir. Kolay erişebilir ve düşük maliyetlidir. Yüksek maliyetli, toksik lityum kobalt bazlı (Li-Co-O) malzeme ve üretimi zor olan lityum manganez (Li-Mn) ile karşılaştırıldığında, Li-Mn yaygın kullanılan pil malzemesidir (Mekonnen vd., 2016). Spinel formu (LiMn_2O_4) lityum iyonlarının araya yerleşebilmesini mümkün kılar ve lityum iyonlarının hareketini destekleyen üç boyutlu bir çerçeve oluşturur (Kim vd., 2012; Park vd., 2011).

Termal eşliğinin ve hız kapasitesinin yüksek olması, çevreye etkisinin az olması bazı önemli avantajlarıdır. En önemli avantajı ise spinel yapısının katmanlı yapıya kıyasla şarj/deşarj çevrimleri sırasında daha az hasara uğramasıdır. Çünkü spinel yapıdaki lityum iyonlarının sürekli iki yönlü taşınması, oda sıcaklığında büyük bir hacim değişikliğine neden olmaz. Öte yandan yüksek sıcaklıklarda düşük çevrim performansı gösterir. Bu durumun nedeni elektrokimyasal olarak aktif Mn^{+3} iyonunun $55\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda kararsız olmasıdır (Mekonnen vd., 2016). LiMn_2O_4 , 100 ile 120 mA sa. g^{-1} arasında bir kapasite sağlar, teorik spesifik kapasitesi 148 mA sa. g^{-1} ' dir. Ancak tersine çevrilebilir kapasitesi LiCoO_2 ve LiNiO_2 'den daha düşüktür (Kim vd., 2012).

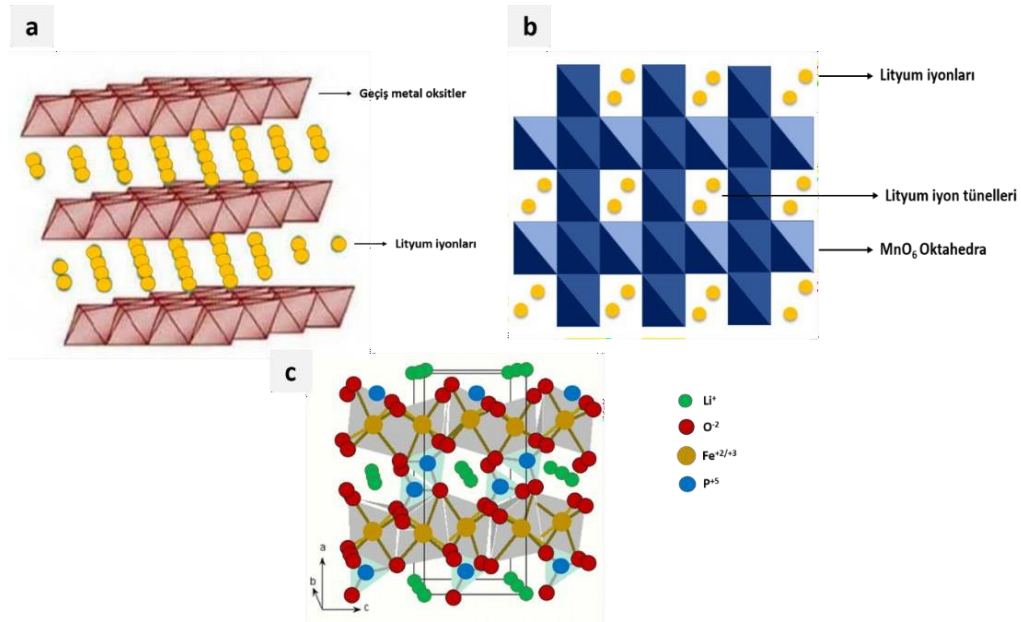
2.4.2.3. Olivinler

Olivinler LiFePO_4 bileşik adı ile bilinmektedir. Termal stabiliteleri ve yüksek güç kapasitelerinden dolayı oldukça ilgi gören poli anyonik bileşiklerdir. Fosfatta P-O bağının yüksek olması katot aktif malzemedeki oksijen salınımını engeller (Yamada vd., 2001; Huang vd., 2012). Düzdeşarj platosuna ve $150\text{-}160\text{ mA s g}^{-1}$ arasında değişen orta dereceli

kapasiteye sahiptirler. Toksik değildir, düşük maliyetlidir ve pil ömrü boyunca çok az kapasite düşüşü gösterirler.

Diğer katot malzemeleri ile karşılaştırıldıklarında şarj-deşarj sırasında daha az hacim değişikliği ile karakterize edilirler. Lityum-kobalt bazlı katoda göre güvenlidir ve bu durum onları başka uygulamalarda kullanımları için de elverişli kılar (Mekonnen vd., 2016).

Geçiş metali olan demir (Fe) ucuzdur, kolaylıkla temin edilebilir. Ancak bu malzemelerin iletkenlikleri düşüktür ve şarj potansiyeli 4V'nin altına düşer (Shukla vd., 2008). Bu sorunu ortadan kaldırmak için iki yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden birincisi, katot partikülünün indirgenmesidir. İkincisi ise nanokompozit LiFePO_4 'ü iletken karbon matris ile birlikte kullanılmasıdır (Shukla vd., 2008; He vd., 2014). Bu iki yöntem olivinlerin diğer geçiş metalleri ile sentezlenmesindeki gelişmeyi sağlamıştır. Olivinleri geçiş metalleri ile sentezlemek zordur ve kapasiteleri sınırlıdır ancak yüksekdeşarj potansiyeli göstermektedirler (Mekonnen vd., 2016). Olivinlerin ve diğer katot aktif malzemelerin kristal yapıları şematik olarak Şekil 2.9' da gösterilmiştir.



Şekil 2. 9. Katot aktif malzemelerin kristal yapılarının şematik olarak gösterimi (a) Katmanlı lityum metal oksit yapısı, (b) Spinel LiMn_2O_4 yapısı, (c) Olivin kristal yapısı.

2.4.3. Elektrolit

Pilin üçüncü temel bileşenini oluşturan elektrolit, tuz ve organik çözücü içeren çözelti olarak tanımlanır. Bu bileşenler, elektrolitin fizikokimyasal ve elektrokimyasal özelliklerini büyük ölçüde belirlemektedir. Elektrolitler, lityum iyonların pozitif ve negatif elektrot arasında taşınmasını sağlayan iyonik iletken, renksiz sıvılardır (Korthauer, 2018).

Bir pil hücrenin kapasitesi, elektrotun yapısal veya elektrokimyasal davranışına bağlıdır. Ancak pil hücrenin zayıf çevrim ömrü genellikle elektrot- elektrolit ara yüzeyinde meydana gelen yan reaksiyonlardan kaynaklanır. Bu nedenle uygun elektrolit seçimi önemli bir konudur ve ideal bir elektrolitin sahip olması gereken bazı temel özellikler vardır. Örneğin; geniş bir sıcaklık aralığında (-40 °C ile +80 °C) yüksek lityum iyonu iletkenliği, çevrim sırasında elektrot partikülleri hacimlerini değiştirirken elektrot/elektrolit ara yüzeyinin tutulması, iyi kimyasal ve termal kararlılık, maliyetinin düşük olması, güvenli ve ekolojik olması bu özelliklerden bazılarıdır. Ancak tüm bu gereksinimlerin karşılanması önemli bir zorluktur (Korthauer, 2018; Goodenough ve Kim, 2010).

Lityum iyon pillerde; sıvı elektrolitler, iyonik sıvılar, polimer elektrolitler, inorganik katı elektrolitler ve hibrit elektrolitler olmak üzere çeşitli elektrolitler kullanılmaktadır. Bu elektrolitler arasında organik sıvı elektrolitler, en yaygın kullanılan ve en kolay temin edilebilen elektrolit sınıfıdır. Lityum tuzları için iyi çözücü özelliğe sahip olan organik çözücüler, tipik olarak karbonatlar içinde bir lityum tuzu çözeltisinden oluşmaktadır. İyonik sıvılar ise karbonat bazlı elektrolitlere göre, yüksek oksidasyon potansiyeli ve daha iyi termal stabilite sundukları için son zamanlarda alternatif elektrolitler olarak kabul edilmiştir (Korthauer, 2018).

2.4.3.1. Organik çözücüler

Elektrolitin iki temel bileşiminden biri olan çözücülerin sahip olması gereken bazı özellikler vardır. Örneğin, yüksek konsantrasyonda olan lityum tuzlarını çözebilmelidir. Yani iyonların çözünmelerini sağlamak için yüksek bir geçirgenlik göstermesi gerekmektedir. Aynı zamanda iyonların taşınmasını engellemek için düşük viskoziteye sahip olmalıdır. Bu parametre özellikle düşük sıcaklık ve yüksek potansiyel

uygulamalarında önemli rol oynamaktadır. Çözücü, farklı çalışma koşullarında diğer tüm hücre bileşenlerine özellikle de elektrot malzemelerine ve akım toplayıcıya karşı inert olmalıdır. Bunların dışında uygun bir çözücünün sıvı hal aralığının geniş olması istenir. Bu yüzden de düşük bir erime noktası ve mümkün olduğu kadar yüksek kaynama noktası sergilemelidir. Ayrıca güvenli olmalıdır yani toksik olmamalıdır ve uygun maliyetli olması istenir (Kalhoff, 2015).

Aprotik ve son derece polar olan eterler ve esterler organik çözücü sınıfına dahildir ve lityum iyon piller için uygun malzemeler olarak kabul görmüştür. Bu malzemeler dışında silanlar, sülfonlar ve sülfürler gibi malzemeler ise alternatif olarak araştırılan gruptur (Korthauer, 2018; Kalhoff, 2015). Eter içeren elektrolitler düşük viskozite değerine sahiptir ve bu nedenle çok yüksek iletkenlik sergiler. Ancak elektrokimyasal stabiliteleri sınırlıdır ve Li/Li⁺ya karşı 4V civarındaki potansiyellerde oksitlenmiş halde olurlar (Korthauer, 2018).

2.4.3.2. İletken tuzlar

Elektrolit, elektrotlar arasında Li-iyon taşınmasını sağlamaktadır. Elektrolitte iyon taşınmasını sağlamak için organik çözücüde uygun bir lityum tuzu çözünür. Tuzun eklenmesi saf çözücülerin fizikokimyasal ve elektrokimyasal özelliklerinde değişikliğe neden olur (Korthauer, 2018). Bu yüzden uygun bir lityum tuzu temel gereksinimleri karşılamalıdır. Yüksek bir Li⁺ iyon hareketliliği sağlamak için aprotik çözücülerde maksimum çözünürlük sağlamalı, özellikle oksidasyon açısından çok yüksek elektrokimyasal anyon stabilitesi ve çözücüye göre yüksek kimyasal stabilite sergilemeli, hücrenin tüm bileşenlerine karşı iyi uyumluluk göstermelidir (Korthauer, 2018; Kalhoff, 2015).

Lityum heksaflorofosfat (LiPF₆), ticari lityum iyon pillerde kullanılan tek iletken tuzdur. Bu yaygın kullanım, iyi iyonik iletkenlik, kimyasal olarak inertlik ve alüminyum akım toplayıcısını pasifleştirme yeteneği gibi özelliklerin uygun dengesinden kaynaklanmaktadır. Bu faktörlerden sonuncusu olan anodik alüminyum çözünmesinin önlenmesi, pratik uygulamalar için en önemlisidir. Çünkü alüminyum, düşük maliyeti ve ağırlığı nedeniyle katodik akım toplayıcı olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. LiPF₆ dışında lityum tris (pentafloroetil) triflorofosfat (LiFAP), lityum tetrafloroborat (LiBF₄),

lityum heksafloroarsenat (LiAsF_6), lityum perklorat (LiClO_4) ve lityum bis (triflorometansülfonil) imid (LiTFSI) 'da kullanılan alternatif lityum tuzlarıdır (Korthauer, 2018; Kalhoff, 2015). Çizelge 2.3.' de Li-iyon pillerde yaygın olarak kullanılan iletken tuzların sahip olduğu fizikokimyasal ve elektrokimyasal özellikler verilmiştir.

Çizelge 2.3. Lityum iyon pillerde kullanılan çeşitli lityum tuzlarının fizikokimyasal ve elektrokimyasal özellikleri (Kalhoff, 2015).

Özellikler	LiPF_6	LiFAP	LiBF_4	LiAsF_6	LiClO_4	LiTFSI
İyonik iletkenlik	+	+	○	+	+	+
Elektrokimyasal stabilite	+	○	○	+	+	+
Termal stabilite	-	○	○	+	-	+
Neme karşı stabilite	-	○	○	○	○	+
Toksik olmama	-	-	-	-	-	-
+ = iyi / yüksek ○ = orta - = zayıf / düşük						

2.4.4. Seperatör

Diğer bir adı da ayırıcı olan seperatör, anot ile katot arasına yerleştirilen, elektrotların birbiriyle temasını önleyen, serbest iyonik taşıma sağlarken aynı zamanda elektronik akışı izole eden kritik bir bileşendir (Arora ve Zhang, 2004). Çoğunlukla polimerik membrandan veya dokuma olmayan bir kumaş mattan oluşan mikro gözenekli bir tabakadır. Bunlar arasında mikro gözenekli poliolefin membranlar, performans, maliyet ve güvenlik avantajları nedeniyle sıvı elektrolitin kullanıldığı pillerde en yaygın kullanılan seperatördür (Korthauer, 2018).

Seperatör, elektrik direncini arttıran bir bileşendir ve pilin içinde belli bir alanı kapladığı için pil performansını olumsuz yönde etkiler. Bu nedenle enerji yoğunluğu, güç yoğunluğu, çevrim ömrü ve güvenlik dahil olmak üzere pil performansı için uygun bir seperatörün seçimi kritik bir konudur (Arora ve Zhang, 2004). Bu yüzden ayırıcının sahip olması gereken bazı temel özellikler vardır.

Seperatör, elektrolit ve elektrot malzemelerine karşı kimyasal ve elektrokimyasal olarak stabil ve pil montajı sırasında yüksek gerilime dayanacak mekanik güçte olmalıdır (Korthauer, 2018). Yapısal olarak ise yüksek iyonik iletkenliği sağlamak ve sıvı elektroliti

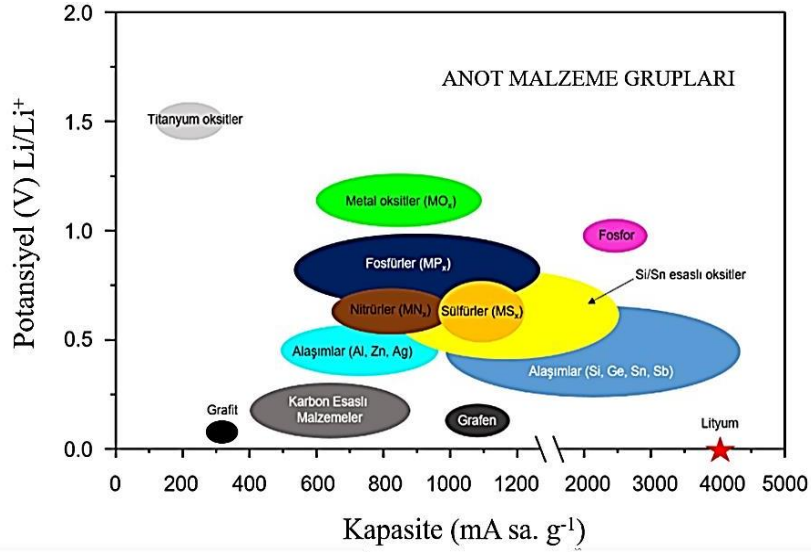
emmek için yeterli gözenekliliğe sahip olmalıdır ancak gözenek boyutu elektrot bileşenlerinin partikül boyutundan daha küçük olmalıdır (Zhang, 2007). Yüksek enerji ve güç yoğunlukları için ayırıcının mekanik olarak güçlü, çok ince ve oldukça gözenekli olması gerekir (Arora ve Zhang, 2004). Tipik olarak, lityum iyon pil ayırıcıları %40 gözenekliliğe sahiptir (Zhang, 2007). Pil güvenliği açısından ise meydana gelen kısa devre, aşırı ısınma gibi durumlarda pili kapatabilmelidir. Böylece termal kaçak önlenir (Korthauer, 2018). Kapatma işlevi, termal kaçak durumunda en az bir katmanın gözenekleri kapatmak için eridiği, diğer katmanın ise elektrotların fiziksel temasını önlemek için mekanik mukavemet sağladığı çok katmanlı bir ayırıcı tasarımıyla elde edilir (Arora ve Zhang, 2004).

Ayırıcı malzeme, elektrolit ve elektrot malzemelerine karşı, özellikle pil tamamen şarj olduğunda, güçlü indirgeyici ve oksidatif ortamlarda kimyasal olarak kararlı olmalıdır. Bu esnada mekanik mukavemetini bozmamalı ve kaybetmemelidir. Ayrıca yüksek enerji ve güç yoğunluğu sağlamak için kalınlığının mümkün olduğunca az olması istenir. Ancak bu durum mekanik mukavemeti ve güvenlik durumunu olumsuz etkiler. Mevcut teknolojilerde şarj edilebilir piller için standart seperatör kalınlığı 25.4 μm (1mil) olarak belirlenmiştir (Zhang, 2007).

3. LİTYUM İYON PİLLERDE KULLANILAN ANOT MALZEMELER

3.1. Giriş

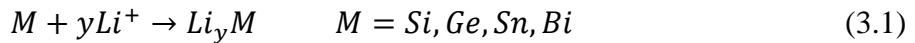
Günümüzde, en popüler enerji depolama cihazları Li-iyon pillerdir ve yakın gelecekte de böyle olmaya devam etme ihtimalleri yüksektir. Ticari olarak kullanılan Li-iyon pillerde katot genellikle tabakalı yapıya sahip lityum metal oksitlerden oluşurken; anot yine tabakalı yapıya sahip grafitten oluşmaktadır. Grafit elektrotlar, enterkalasyon tipi elektrotlar olarak adlandırılmaktadır. Bu yapılar sayesinde hücrenin şarj ve deşarjı esnasında Li-iyonları bu elektrotlar arasında karşılıklı olarak yer değiştirebilmektedir (Huang vd., 2015). Bu yer değiştirme reaksiyonunda aktif malzemeler anot ve katot olup Li için ev sahipliği görevini görürler, Li ise misafir olarak bir elektrottan diğerine yer değiştirir. Li^+ , çevrimsel yer değiştirme işlemi sırasında elektrotlarda önemli bir değişikliğe (hacimsel) neden olmaz; bu yüzden verimlilik ve tersinirlik özelliklerinden dolayı enterkalasyon tipi (Grafit, $Li_4Ti_5O_{12}$, $Li_{1+x}V_{1-x}O_2$, MoO_2) elektrotların kullanıldığı Li-iyon piller ticari olarak yaygınlaşabilmiştir veya yaygınlaşabilme potansiyeline sahiptir (Sandhya vd., 2014; Armstrong vd., 2011; Sen vd., 2014). Ancak grafit bazlı anotların kullanıldığı ticari Li-iyon piller düşük teorik kapasiteleri ($372 \text{ mA sa. g}^{-1}$) ve nispeten yüksek lityum iyon transfer direnci nedeniyle sürekli artan enerji talebini karşılayamaz hale gelmiştir ve bu durum onların pratik uygulamalarda kullanımını sınırlandırmaktadır (Yan vd., 2020; Qiu vd., 2018). Bu nedenle elektrikli araçlar gibi yüksek enerji gereksinimi olan uygulamalarda bu pillerin daha etkin kullanılabilmesi için daha yüksek kapasiteli yeni nesil elektrot (katot ve anot) malzemelerinin yanı sıra yüksek performanslı elektrolitlerin keşfedilmesi ve geliştirilmesi üzerine yoğun araştırmalar devam etmektedir (Kim vd., 2019). Şekil 3.1' de Li-iyon pillerde anot olarak kullanılan ve kullanılması öngörülen çeşitli potansiyel malzeme grupları görülmektedir (Lu vd., 2018).



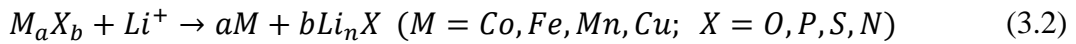
Şekil 3. 1. Potansiyel-kapasite değerlerine karşılık gelen yeni nesil Li-iyon piller için anot malzemelerinin şematik gösterimi (Goriparti vd., 2014).

Şekil 3.1' den görüldüğü üzere alaşımlama tipi (Si, Ge, Sn, Sb, SiO, SnO vb.) ve dönüşüm tipi (MO_x , MS_x , MP_x vb.) anot malzemeleri, yüksek kapasite değerleri sayesinde enterkalasyon tipi (grafit vb.) anot malzemelerine alternatif olarak gözükmektedir (Goriparti vd., 2014). Bu kapsamda Li-iyon piller için geliştirilen yeni nesil anot malzemeler, alaşımlama tipi ve dönüşüm tipi olmak üzere ikiye ayrılabilir. Dönüşüm tipi anot malzemeleri kapsamında geçiş metal oksit esaslı (Fe_3O_4 , CoO, MnO, CuO, NiO, Cr_2O_3 vb.) anot malzemeleri; maliyetlerinin düşük olması, kolay elde edilebilirlikleri ve çevre dostu olmaları nedeniyle Li-iyon piller için umut vaat eden malzeme gruplarının başında gelmektedir (Lu vd., 2018). Aşağıdaki denklemlerde (3.1 ve 3.2) alaşımlama ve dönüşüm tipi anotların kullanıldığı Li-iyon pillerdeki şarj-deşarj reaksiyonları verilmiştir (Goriparti vd., 2014).

Alaşımlama tipi:



Dönüşüm tipi:



Denklemlerden (3.1 ve 3.2) görüldüğü üzere alaşımlama ve dönüşüm tipi elektrotlarda meydana gelen anot reaksiyonları, enterkalasyon tipi elektrotlarda gerçekleşen Li^+ iyonunun çevrimsel giriş çıkış işleminden oldukça farklıdır. Bu tip elektrotlar yüksek kapasite değerleri sergilese de, birçoğunda karşılaşılan düşük kapasite koruma oranı, düşük çevrim ömrü ve düşük enerji verimliliği (histerezis) gibi sorunlar bu malzemelerin kullanımını sınırlandırmaktadır (Puthusseri vd., 2018). Bu yüzden günümüzde gerçekleştirilen birçok çalışma bu özelliklerin (pil ömrü ve kapasite artışı) iyileştirilmesi için yapılmaktadır. Çizelge 3.1’ de ise lityum iyon pillerde yaygın olarak kullanılan anot malzemeler ile bu malzemelerin teorik kapasite değerleri, avantajları ve kullanımında yaşanan sorunlar yer almaktadır.

Çizelge 3.1. Lityum iyon pillerde kullanılan en yaygın anot malzemeleri (Puthusseri vd., 2018).

Anot Aktif Malzeme Grubu	Anot Aktif Malzeme Adı	Teorik Kapasite Değerleri (mA sa. g ⁻¹)	Avantajları	Ortak Sorunlar
Enterkalasyon Bazlı Malzemeler	Karbonlu Malzemeler	200-600 1116 780/1116	İyi çalışma potansiyeli Düşük maliyet Yüksek güvenlik	Düşük kulombik verimlilik Yüksek voltaj histerezisi Yüksek çevrimsel olmayan kapasite
	<ul style="list-style-type: none"> Sert karbonlar Karbon nanotüp Grafen 			
	Titanyum oksitler	175 330	İyi çevrim ömrü Düşük maliyet Yüksek güç kapasitesi Yüksek güvenlik	Çok düşük kapasite Düşük enerji yoğunluğu
	<ul style="list-style-type: none"> LiTi_4O_5 TiO_2 			
Alaşım Tipi Malzemeler	<ul style="list-style-type: none"> Silisyum Germanyum Kalay Antimon Kalay oksit SiO 	4212 1624 993 660 790 1600	Yüksek spesifik kapasite Yüksek enerji yoğunluğu İyi güvenlik	Yüksek çevrimsel olmayan kapasite Büyük kapasite kaybı Zayıf çevrim
Dönüşüm Tipi Malzemeler	<ul style="list-style-type: none"> Metal oksitler (Fe_2O_3, Fe_3O_4, CoO, Co_3O_4, Mn_xO_y, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$, NiO, Cr_2O_3, vb.) 	500-1200	Yüksek kapasite Yüksek enerji Düşük maliyet Çevresel uyumluluk Yüksek spesifik kapasite Düşük çalışma potansiyeli	Düşük kulombik verimlilik Kararsız SEI oluşumu Yüksek potansiyel histerezis Zayıf çevrim ömrü
	<ul style="list-style-type: none"> Metal fosfatlar/ sülfürler/ nitrürler (MX_y) (M=Fe, Mn, Ni, Cu, Co, vb. X=P, S, N) 	500-1800		

3.2. Dönüşüm Tipi Anot Malzemeler

3.2.1. Giriş

Günümüzde lityum iyon piller taşınabilir elektronik cihazlarda ve elektrikli araçlarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu nedenle Li-iyon pillerin yüksek enerji yoğunluğuna, uzun çevrim ömrüne sahip olması ve güvenlik açısından sorun oluşturmaması gerekmektedir.

Anot malzeme grupları arasında üçüncü reaksiyon mekanizması olan, Li-iyonları ve geçiş metal katyonları arasındaki tersine çevrilebilir redoks reaksiyonları yoluyla teorik olarak yüksek spesifik kapasitelerde Li depolayan mekanizma, dönüşüm reaksiyonu olarak adlandırılır (Zhang vd., 2013; Cabana vd., 2010). Geçiş metallere dönüşüm tipi anot malzemeleri olarak keşfedilmiştir (Yuan vd., 2014; Xu vd., 2014; Yue vd., 2012). Pek çok dönüşüm tipi anot malzeme (örneğin; Fe_3O_4 , FeS_2 , MnO_2 gibi) doğal formda bulunur, üretim maliyetleri ise alaşım tipi anot malzemelere kıyasla nispeten düşüktür. Ayrıca geçiş metali katyonları ile anyonik türler arasındaki iyonik bağa bağlı olarak ayarlanabilir reaksiyon potansiyelleri sergiler. Düşük Li enterkalasyon potansiyeline sahip grafit anotlarla karşılaştırıldıklarında, lityum dendrit oluşum sorununu önleyerek pilin daha güvenli olmasını sağlar (Zhu vd., 2012). Bu özelliklerinden dolayı dönüşüm tipi anot malzemeler, yeni nesil Li-iyon piller için diğer iki tür anot malzemeye göre daha umut vericidir. Bunların yanı sıra zayıf elektronik-iyonik iletkenlik, nispeten büyük hacimsel genleşme (<200%) ve sürekli elektrolit ayrışması nedeniyle hala büyük zorluklarla karşı karşıyadır ve bu konu üzerinde çalışmalar devam etmektedir (Lu vd., 2018).

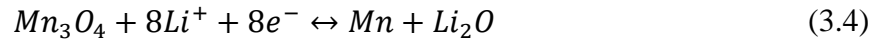
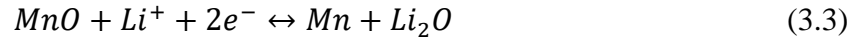
3.2.2. Geçiş metal oksitler

Geçiş metal oksitler, kullanım kolaylıkları ve yüksek teorik kapasiteleri nedeniyle dikkat çeken bileşik ailesidir (Cabana vd., 2010; Fang vd., 2019). Li_2O oluşumunu ve ayrışması içeren reaksiyon mekanizmaları (Denklem 3.2) dönüşüm-yer değiştirme reaksiyonu olarak adlandırılır ve enterkalasyon ile alaşımlama reaksiyonlarından oldukça farklıdır. Normalde Li_2O elektrokimyasal olarak inerttir. Ancak elektrokimyasal reaksiyonlar sonucunda oluşan nanopartiküller nedeniyle çevrim sırasında reaksiyona katılır

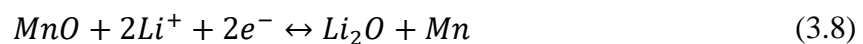
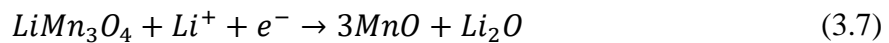
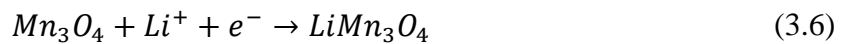
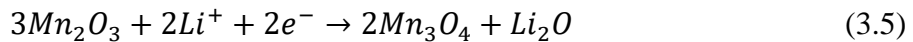
ve reaksiyonu katalize eder. Deşarj reaksiyonuyla kristal yapı bozunur ve ardından Li₂O matrisine gömülü metal partiküller oluşur. Şarj sırasında ise Li₂O' nun ayrışmasının bir sonucu olarak metal oksit yapısı yeniden oluşur (Reddy vd., 2013). Aşağıdaki bölümde Li-iyon pillerde kullanılan bazı dönüşüm tipi oksitler ve özellikleri anlatılmıştır.

3.2.2.1. Manganez oksitler

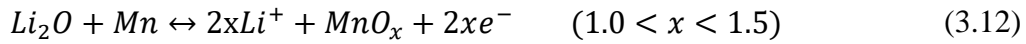
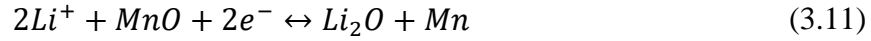
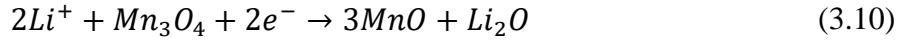
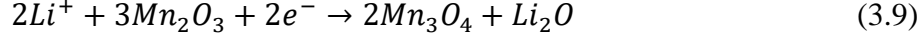
MnO (Mangan (II) Oksit), Mn₃O₄ (Manganez (II, III) Oksit), Mn₂O₃ (Manganez (III) Oksit) ve MnO₂ (Manganez dioksit) dahil olmak üzere manganez oksitler; yüksek spesifik kapasiteleri, çevreye karşı zararsız olmaları ve düşük maliyetleri ile gelecek nesil Li-iyon piller için alternatif anot malzemeleri olarak araştırılmaktadır (Cao vd., 2015; Deng vd., 2014; Zhong vd., 2010). Ayrıca düşük çalışma potansiyelleri (1,3-1,5 V) ve küçük potansiyel histerezisleri (<0,8 V), bu malzemelere daha yüksek enerji yoğunluğu sağlamaktadır (Sun vd., 2012; Liu vd., 2014; Yuan vd., 2014). MnO, Mn₃O₄, Mn₂O₃ ve MnO₂ yapısının teorik spesifik kapasiteleri sırasıyla 756, 937, 1018 ve 1232 mA sa. g⁻¹' dir (Cao vd., 2017; Fang vd., 2010). Li⁺ depolama kabiliyetleri ise aşağıdaki denklemlerde belirtildiği gibidir:



Mn₂O₃ anodunun yeniden oksitlenmiş ürünü ise halen tartışılan bir konudur. Bazı görüşlere göre Mn₂O₃, MnO' nun oksidasyon ürünüdür ve Li⁺ depolama davranışı aşağıdaki denklemlerle ifade edilebilir (Fang vd., 2019; Qiu vd., 2011):



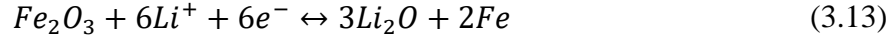
Bir başka görüş ise Mn_2O_3 anodunun Li^+ depolama davranışının Denklem 3.9, 3.10, 3.11 ve 3.12' ye göre olduğunu savunmaktadır (Zhang vd., 2014; Huang vd., 2015):



MnO_2 yapısının birçok polimorfu bulunur ve bu polimorflar Li-iyon piller için katot, katalizör, elektrokimyasal kapasitör ve biyosensör gibi enerji malzemeleri olarak incelenmektedir (Yuan vd., 2016; Qian vd., 2015). Mn_2O_3 yüksek teorik kapasiteye sahip olmasına rağmen kapasitesi, teorik değerinden çok daha düşüktür ve hız kapasitesi halen tatmin edici değildir (Wang vd., 2014; Zhang vd., 2014).

3.2.2.2. Demir oksitler

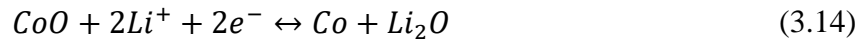
FeO (Demir Oksit), Fe_2O_3 (Demir (III) Oksit) ve Fe_3O_4 (Demir (II, III) Oksit) olmak üzere demir oksitler, bol miktarda bulunmaları, toksik olmamaları, düşük işlem maliyetleri, yüksek korozyon direnci ve yüksek kapasiteleri nedeniyle Li-iyon pillerde anot malzemesi olarak dikkat çekmektedir (Kang vd., 2012; Cabana vd., 2010). Sırasıyla mol başına 2, 6 ve 8 mol elektron vererek 745, 1007 ve 928 mA sa. g^{-1} değerlerinde yüksek spesifik kapasite sergilerler (Zhang vd., 2013). Daha yüksek lityum depolama potansiyelleri ve yanıcı olmayan yapıları, büyük ölçekli uygulamalar için demir oksit bazlı anotların başka bir avantajıdır. Demir oksitlerin lityum depolama mekanizması, bir redoks dönüşüm reaksiyonuna dayanır, burada demir oksitler deşarj sırasında Li_2O matrisinde dağılarak metalik nano kümeler indirgenir, şarj esnasında ise başlangıç oksidasyon durumuna geri çevrilir. Örneğin Fe_2O_3 reaksiyon mekanizması şu şekilde tanımlanabilir (Cheng vd., 2008, 2011):



Fe_2O_3 ' ün Li^+ ile yer değiştirme reaksiyonu, Fe^{+3} 'den Fe^0 oluşumuyla metal atomu başına çoklu elektron transferini içerir ve bu durum yüksek bir teorik lityum depolama kapasitesine yol açar. Ancak demir oksitler, şarj-deşarj esnasında büyük hacim değişikliklerinden kaynaklanan zayıf evrilebilirlikten mzdarıptir. Demir oksitlerin özellikle yüksek akım yoğunluklarındaki şarj-deşarjı esnasında düşük iletkenliği, performanslarının daha fazla düşmesine neden olur. Elektrot malzemelerinin yapısal stabilitesini arttırmak için bazı stratejiler önerilmiştir. En etkili yöntem ise çeşitli morfolojilere, konfigürasyonlara ve gözenekliliğe sahip nano yapılı elektrot malzemelerinin tasarımı ve sentezine dayanmaktadır (Wang vd., 2012).

3.2.2.3. **Kobalt oksitler**

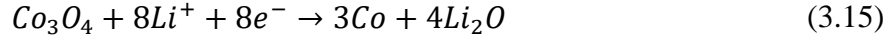
CoO (Karbon monoksit) ve Co_3O_4 (Kobalt (II, III) Oksit), gelişmiş redoks özellikleri nedeniyle potansiyel elektrot aktif malzemeleri olarak büyük ilgi görmüştür. CoO anot malzemesi, Li-iyon pillerde yüksek bir teorik spesifik kapasite sergiler ($716 \text{ mA sa. g}^{-1}$) ve reaksiyon mekanizması şu şekildedir (Fang vd., 2019):



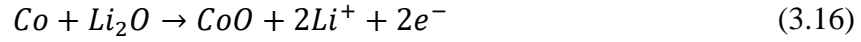
Co_3O_4 ' n teorik kapasitesi ise $890 \text{ mA sa. g}^{-1}$ ' dir. Bununla birlikte Co_3O_4 , büyük hacim değişikliği, ciddi partikül agregasyonu ve zayıf elektrik iletkenliğinin neden olduğu zayıf çevrim performansı ile düşük hız kapasitesi sergilemektedir (Wu vd., 2010; Zhan vd., 2012). Yüzey yapısını, bileşimi, parçacık boyutunu ve morfolojiyi kontrol ederek bu sorunları özlemek için çeşitli stratejiler önerilmiştir (Ding vd., 2008; Yuan vd., 2013; Li vd., 2005). Genel olarak daha küçük partikül boyutları, karbon kaplama ve daha iletken malzemelerle kombinasyon, kobalt oksit anot malzemelerin yüksek kapasite değeri ve evrimsellik sağlaması için yararlı bulunmuştur (Yuan vd., 2003; Liu vd., 2013; Chen vd., 2012). Ortamın daha iyi elektrik iletkenliğe sahip olması geçiş metal oksitlerin elektrokimyasal performansını arttırdığı gözlemlenmiştir (Chae vd., 2015; Wang vd., 2010).

Anot olarak kullanılan Co_3O_4 için bildirilen iki reaksiyon mekanizması vardır. Bu mekanizmalar kısmi ve doğrudan redoks mekanizması olarak sınıflandırılır. Bazı araştırmacılar (Liu vd., 2007; Wang vd., 2002; Poizot vd., 2000) tarafından önerilen kısmi redoks mekanizması aşağıdaki gibi özetlenebilir:

1. çevrimde deşarj mekanizması:



1. çevrimde şarj mekanizması:

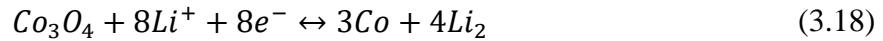


Sonraki çevrimlerde deşarj-şarj mekanizması:



Bu mekanizmalardan görüldüğü üzere Co_3O_4 yalnızca ilk redoks çevriminde bulunur. Daha sonra Co_3O_4 yerine CoO oluşur ve redoks mekanizmasında yer alır. Co_3O_4 ve Co arasındaki önerilen doğrudan redoks mekanizması ise (Kang vd., 2005; Lu vd., 2010) aşağıdaki gibidir:

Her çevrimde deşarj-şarj mekanizması:

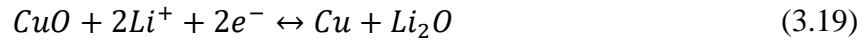


Co_3O_4 ' ün dönüşüm reaksiyonu üzerindeki kesin mekanizma ise halen tartışmalıdır.

3.2.2.4. Bakır oksitler

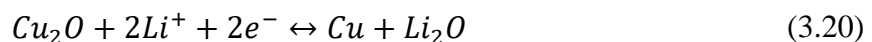
Cu_2O (Bakır (I) Oksit) ve CuO (Bakır (II) Oksit), çevre açısından zararsız olmaları ve sırasıyla 375 ve 674 mA sa. g^{-1} çevrimsel teorik kapasiteleri nedeniyle ümit verici dönüşüm tipi anot malzemelerdir (Fang vd., 2019).

CuO yapısının elektrokimyasal reaksiyon mekanizması iki aşamalı olarak gerçekleşir (Ghigna vd., 2020). Li-iyon pillerde anot olarak kullanıldığında, iki reaksiyon mekanizması sonunda, deşarj işlemi sırasında Li_2O matrisine gömülü Cu metal nanopartikülleri oluşur, şarj işlemi sırasında ise CuO yapısı yeniden oluşur (Cao vd., 2017). CuO ' nun Li^+ ile elektrokimyasal dönüşüm reaksiyonu Denklem 3.19 ve 3.20' de verilmiştir:



Diğer metal oksit anotlar gibi CuO elektrodu da büyük hacimsel genleşme (%174), düşük iletkenlik (p-tipi yarı iletken) ve partikül pulverizasyonundan (tozlaşma) müzdariptir, bu durum ise hızlı kapasite kaybı ve zayıf çevrim performansına neden olmaktadır. Bu sorunları ortadan kaldırmak için en etkili yol nanotel (Zhang vd., 2015; Zhu vd., 2014; Zhang vd., 2014), nanofiber (Zhang vd., 2016) gibi çeşitli morfolojilere sahip mikro ya da nano yapıları CuO malzemesi sentezlemektir. Nanoyapılı CuO , mekanik gerilimi azaltabilir ve Li^+ difüzyon uzunluğunu azaltır, böylece Li depolama için mükemmel performans sağlar. Örneğin Zhang ve çalışma ekibi (2014) tarafından tek adımlı termal oksidasyon ile tek kristalli CuO nanotelleri sentezlenmiştir. CuO nanotellerinin $0,1 \text{ A g}^{-1}$ akım yoğunluğunda 50 çevrimden sonra 692 mA sa g^{-1} lik bir kapasite, 600 çevrimden sonra ise 445 mA sa g^{-1} değerinde yüksek kapasite sergilediği görülmüştür.

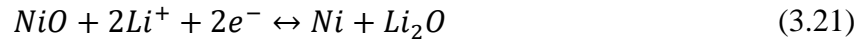
CuO ' ya ek olarak Cu_2O yapısı da Li^+ ile yüksek çevrimsel reaksiyonu, toksik olmaması ve düşük maliyeti nedeniyle Li-iyon pillerde anot malzemesi olarak araştırmacıların ilgisini çekmektedir. Cu_2O ' nun Li^+ ile elektrokimyasal dönüşüm reaksiyonu Denklem 3.20' de verilmiştir (Kim vd., 2015):



Ne yazık ki şarj-deşarj işlemi sırasında büyük hacimsel genişlemesinden kaynaklanan düşük kapasite ve stabilite Cu₂O gelişimini engellemektedir. Diğer oksit yapılarında olduğu gibi Cu₂O anodunun performansını arttırmak için çalışılabilecek en etkili yol nano yapılu Cu₂O sentezlemektir (Cao vd., 2017).

3.2.2.5. Nikel oksit

Nikel oksit (NiO), yüksek kapasite, uzun çevrim ömrü, düşük maliyeti ve çevreye karşı zararlı olmaması nedeniyle Li-iyon piller için ümit verici anot malzemesidir (Reddy vd., 2013). P-tipi geniş bant aralığına sahip olan yarı iletken NiO, yüksek teorik kapasitesi (718 mA sa. g⁻¹), yenilikçi elektrotlarda kullanılmak üzere çeşitli 3 boyutlu yapılara kolayca dönüştürülebilme yeteneği ve yüksek hacimsel yoğunluğu (6.67 g cm⁻³) nedeniyle büyük ilgi görmüştür (Cao vd., 2017; Kawamori vd., 2014). NiO' nun şarj-deşarj mekanizması ise Denklem 3.21' de verildiği üzere oksit yapısının metalik nikel ve Li₂O' ya çevrimsel olarak indirgenmesine dayanır (Fang vd., 2019).



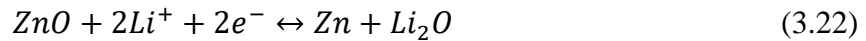
Bununla birlikte, NiO' nun Li-iyon pillerde pratik olarak kullanımı, şarj-deşarj işlemi sırasında düşük iletkenliği ile yüksek hacimsel değişiminden kaynaklı zayıf çevrim stabilitesi ve düşük hız kapasitesi nedeniyle sınırlanmıştır (Cao vd., 2017). Bu durumu ortadan kaldırmak, elektrokimyasal performansı iyileştirmek için en etkili yollardan biri nanofiberler, nanopartiküller, çekirdek-kabuk nanoteller ve nikel oksitlerle kaplanmış karbon yapılar gibi nano yapıya sahip NiO oluşturmaktır (Bell vd., 2015; Jang vd., 2016; Matsubara vd., 2014). Nano yapıya sahip NiO, Li⁺ difüzyon mesafesinin önemli bir şekilde kısaltır, yapısal stabiliteyi artırır ve elektrot / elektrolit yüzey temas alanını artırarak elektrokimyasal performansın geliştirilmesine katkıda bulunur. Örneğin Bell ve çalışma ekibi (2015) çekirdek-kabuk yapısına sahip Ni-NiO nanolifleri, uygun bir elektrospinning ve termal oksidasyon süreci yöntemiyle sentezlemiştir. Ni-NiO nanolifler, Li-iyon pillerde anot olarak test edildiğinde, 3 C' de (1 C=718 mA g⁻¹) 1054 mA sa. g⁻¹ değerinde olağanüstü performans göstermiştir, %99' a varan kulombik verimlilikle mükemmel stabilite sergilemiştir.

NiO' nun Li-iyon pillerde kullanımı için diğer etkili yol ise NiO yapısını grafen ve amorf karbon gibi iletken malzemelerle birleştirerek kompozitler üretmektir (Shan vd., 2014; Feng vd., 2016). Örneğin Lou vd., tarafından NiO nano yapraklarını içi boş karbon partikülleri üzerine sabitleyerek hibrit yapısı elde etmiştir. Böyle bir yapı, elektrotun iletkenliğini etkin bir şekilde arttıran ve aktif malzemelerin kendi kendine aglomerasyonunu engelleyen NiO nano yapılarının ve karbon katmanlarının özelliklerini birleştirir. Sonuç olarak, yüksek spesifik kapasite (0,2 A. g⁻¹ akım yoğunluğunda 1012 mA sa. g⁻¹), iyi çevrim kararlılığı (0,2 A. g⁻¹ de 150 çevrimden sonra %93,8 kapasite tutma) ve üstün hız performansı (1,6 A. g⁻¹ de 608 mA sa. g⁻¹) elde edilmiştir (Liang vd., 2015).

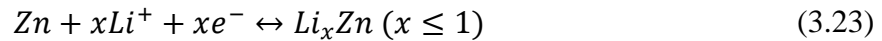
3.2.2.6. Cinko Oksit

Çinko oksit (ZnO), yüksek teorik spesifik kapasitesi, çevre dostu olması ve düşük maliyetinden dolayı Li-iyon piller için ümit verici bir anot malzemesi adayı olarak kabul edilmektedir (Zhang vd., 2016). Ayrıca ZnO' nun düşük indirgeme-oksidadasyon potansiyeli (indirgeme potansiyeli yaklaşık 0,5 V, oksidadasyon potansiyeli ise 0 ile 0,7 V aralığı ve ~ 1,4 V) enerji yoğunluğu için bir avantaj sağlar (Xie vd., 2014; Zhou vd., 2015). ZnO anotlarının elektrokimyasal reaksiyon mekanizması Denklem 3.22 ve 3.23' de verilmiştir (Cao vd., 2017; Zhang vd., 2016):

Dönüşüm reaksiyonu:



Alaşımlama reaksiyonu:



Denklem 3.22 ve 3.23' de görüldüğü üzere ZnO anotlarının Li⁺ depolama mekanizması iki aşamalı olarak gerçekleşir. Öncelikle Zn metali ile birlikte Li₂O oluşumu için dönüşüm reaksiyonu gerçekleşir (Denklem 3.22), ardından ise çok elektronlu bir transfer işlemiyle lityum çinko alaşımı oluşumu için alaşımlama reaksiyonu (Denklem 3.23) gerçekleşir. Bu reaksiyonlar sırasında bir mol ZnO için 3 elektron aktarılır (Wang vd., 2018).

Grafitin neredeyse iki katı olan 987 mA sa. g⁻¹ değerinde teorik spesifik kapasite elde edilir. Bu yüksek teorik spesifik kapasite, ZnO' nun yeni nesil Li-iyon piller için umut verici bir anot malzemesi olduğunu göstermektedir (Cao vd., 2017). Ancak Li⁺ enterkalasyonu işlemi sırasında ZnO' nun büyük hacimsel genleşmesi (yaklaşık %228) genellikle aktif malzeme ile akım toplayıcı arasında pulverizasyona neden olur ve bu durum çevrimsel kararlılığın düşmesine yol açar. Tüm bunlara ek olarak ZnO' nun zayıf elektriksel iletkenliği, elektronların hızlı taşınmasını kısıtlar ve ZnO anotların hız kapasitesi sınırlanır. Bu nedenle ZnO bazlı anotların elektrokimyasal performansını iyileştirmek için nano yapıları olarak sentezlenmesi gerekmektedir. Son zamanlarda ZnO bazlı anotların Li⁺ depolama performansını etkin bir şekilde geliştirmek için çeşitli stratejiler geliştirilmiştir. Bu stratejiler ile katı, sıvı ya da gaz faz yöntemi kullanılarak 0, 1, 2 ya da 3 boyutlu olmak üzere farklı nano yapıları sahip ZnO üretimi mümkündür (Wang vd., 2018).

Bazı dönüşüm tipi metal oksitlerin tipik özellikleri Çizelge 3.2' de özetlenmiştir.

Çizelge 3. 2. Bazı dönüşüm tipi metal oksitlerin tipik özellikleri (Cao vd., 2017).

Oksit	Teorik Kapasite (mA sa. g ⁻¹)	İndirgeme Potansiyeli (V, Li/Li ⁺)	İndirgeme Ürünü	Oksidasyon Potansiyeli (V, Li/Li ⁺)	Oksidasyon Ürünü	Referans
Cr ₂ O ₃	1058	0,7	Cr	1,1	Cr ₂ O ₃	Abbas vd., 2016
MnO	755	0,2-0,4	Mn	1,2-1,3	MnO	Jiang vd., 2014 Kang vd., 2016 Wang vd., 2016
Mn ₃ O ₄	936	0,2-0,4	Mn	1,2-1,4	Mn ₃ O ₄	Huang vd., 2014 Wang vd., 2016 Alfaruqi vd., 2016
Mn ₂ O ₃	1018	0,2-0,4	Mn	1,2-1,4	MnO, Mn ₃ O ₄	Cao vd., 2015 Bai vd., 2015 Liu vd., 2015
Fe ₂ O ₃	1007	0,8-1,0	Fe	1,7-1,9	Fe ₂ O ₃	Cao vd., 2014 Cho vd., 2015
Fe ₃ O ₄	924	0,8-1,0	Fe	1,6-1,9	FeO, Fe ₃ O ₄	Wan vd., 2015 Liu vd., 2016 Zhang vd., 2016
CoO	716	1,1-1,5	Co	1,9-2,2	CoO	Yuan vd., 2013 Guan vd., 2014 Cao vd., 2015
Co ₃ O ₄	954	0,9-1,4	Co	2,0-2,3	CoO, Co ₃ O ₄	Su vd., 2014 Sun vd., 2015 Yao vd., 2016 Yan vd., 2016
NiO	718	0,9-1,2	Ni	2,1-2,3	NiO	Liang vd., 2015 Zou vd., 2015 Spinner vd., 2015

Çizelge 3. 2. Bazı dönüşüm tipi metal oksitlerin tipik özellikleri (Cao vd., 2017). (devam)

Cu ₂ O	375	1,0-1,1	Cu	2,3-2,5	Cu ₂ O	Kim vd., 2015 Valvo vd., 2014
CuO	674	1,17 ile 0,72	Cu ₂ O, Cu	2,4-2,5	CuO	Zhu vd., 2014 Chen vd., 2016
MoO ₂	837	1,55, 1,26, 0,29	LiMoO ₂ , Mo	1,47-1,72	MoO ₂	Ni vd., 2015 Petnikota vd., 2016
MoO ₃	1117	2,3 ile 0,3	Li _x MoO ₂ , Mo	1,5	MoO ₃	Ko vd., 2013 Park vd., 2015
WO ₃	693	0,6-0,9	W	1,2-1,3	WO ₃	Lee vd., 2014 Li vd., 2016

3.2.3. Yüksek entropili oksitler

Malzeme bilimindeki temel itici güçlerin başında, fonksiyonel özelliklere sahip yeni malzemelerin keşfi gelmektedir. Son yıllarda yüksek entropili alaşımların keşfi bu duruma verilebilecek en iyi örneklerdendir ve bu malzemelerin keşfi aynı zamanda, yüksek entropili karbür, nitrür, borür, sülfür, oksit gibi birçok yeni yüksek entropili malzemelerin ortaya çıkmasına neden olmuştur (Sarkar vd., 2019).

Yüksek entropili alaşım kavramı en az beş farklı bileşenin eşmolar veya eşmolara yakın oranlarda karıştırılması (genellikle her bir bileşenin konsantrasyonu %5 ile %35 aralığında olmak üzere beş ya da daha fazla bileşen) ve bu sayede konfigürasyonel entropinin (S_{konfig}) kontrolü yoluyla faz kararlılığının sağlandığı tek fazlı katı eriyik alaşımları olarak tanımlanmaktadır (Wang vd., 2019) ve (S_{konfig}) değeri Denklem 3.24 kullanılarak açıklanabilir (Sarkar vd., 2018):

$$S_{konfig} = -R \left[\left(\sum_{i=1}^N x_i \ln x_i \right)_{katyon\ tarafi} + \left(\sum_{j=1}^N x_j \ln x_j \right)_{anyon\ tarafi} \right] \quad (3.24)$$

Denklem 3.24' den görüldüğü üzere x_i ve x_j yapıda bulunan iyonların mol oranları, R ise evrensel gaz sabitidir (Sarkar vd., 2018). Anyon bölgesinde O²⁻ den başka iyon

olmadığından $x_j=1$ ' dir (ideal durum). Bu durumda $\ln 1=0$ olduğundan denkleme anyon kısmı yazılmaz, S_{konfig} değeri katyon mol fraksiyonuna bağlı hale gelir ve Denklem (3.25) elde edilir.

$$S_{konfig} = -R \left[\sum_{i=1}^N x_i \ln x_i \right] \quad (3.25)$$

Yüksek entropili oksit sistemlerinde $S_{konfig} \geq 1.5R$ olması gerekmektedir. S_{konfig} 1 ile 1.5R aralığında ise oksit, orta entropili oksit olarak adlandırılır. Buradan yola çıkarak yüksek entropili oksit tanımı, konfigürasyonel entropinin 1,5R' den büyük olduğu beş veya daha fazla katyon içeren tek fazlı oksit sistemleri şeklinde yapılabilir (Sarkar vd., 2018).

Yüksek entropili oksitlerin elde edilebilmesinde uygun katyon seçimi de önemlidir. Bu konuda çalışan Linus Pauling bazı kurallar önermiştir. Pauling, her katyonun çokyüzlü bir anyon tarafından koordine edildiğini belirtir. Aynı zamanda koordinasyon numarası (KN) olan bu polihedronu oluşturan anyon ve katyonların sayısı, katyonun anyon yarıçapına oranına (r_{katyon}/r_{anyon}) bağlıdır. Örneğin; Pauling ilkesine göre kararlı rock-salt yapı elde edebilmek için her katyon, bir oktahedronun köşelerinde 6 anyonla koordine halinde olup benzer şekilde, her anyon, bir oktahedronun köşelerinde 6 katyonla koordine halinde olmalıdır. Ayrıca r_{katyon}/r_{anyon} oranı 0,414 – 0,732 arasında olmalıdır. Bununla birlikte yüksek entropili oksitleri geleneksel oksitlerden ayırmak için bazı kriterler de vardır. Katyonlar, belirli bir oksidasyon durumunda ve koordinasyon numarasında benzer iyonik yarıçaplara sahip olmalıdır. Kurucu mono-katyonik oksit sistemlerinde, bileşenlerden en az biri diğerlerinden farklı bir kristal yapıya sahip olmalıdır ve bileşen oksitler arasında en az bir çift tamamen karışmamalıdır. (Carter ve Narton, 2007).

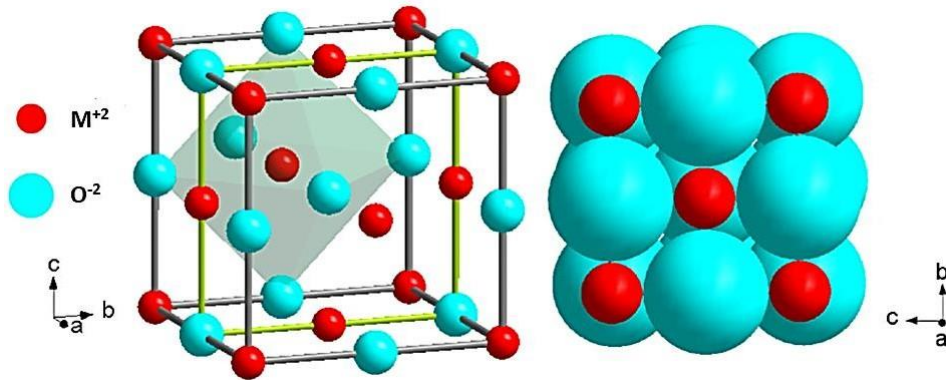
Literatürde yüksek entropili oksitlerle ilgili yapılan ilk çalışmalar Rost ve çalışma ekibine ait olup çalışılan ilk sistem ise $(Co_{0.2}Cu_{0.2}Mg_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.2})O$ ' dur. Bu oksit sisteminde kurucu katyonlar, benzer iyonik yarıçaplara sahip olacak şekilde seçilmiştir (KN'nin 6 olduğu +2 oksidasyon durumunda). Pauling'in kuralları ile uyumlu olarak, sistem, tek fazlı bir rock-salt yapısında kristalleşmiştir. Daha ayrıntılı bilgi Bölüm 3.2.3.1.' de

verilmiştir. Bu çalışmanın ardından başta Bérardan (2016), Djenadic (2016), Rak (2016) ve Sarkar (2017) olmak üzere birçok bilim insanı tarafından da yüksek entropili oksit sistemleri üzerine yapılan araştırmalar devam etmiştir.

O tarihten bu yana literatürde rock-salt kristal yapısından farklı olarak spinel, perovskit ve florit gibi farklı kristal yapılarda birçok yüksek entropili oksit esaslı malzeme başarıyla sentezlenmiş ve elektriksel, elektrokimyasal ve termal olmak üzere birçok özellikleri incelenmiştir (Sarkar vd., 2019), günümüzde ise halen çalışmalar devam etmektedir.

3.2.3.1. Rock-salt yapıya sahip yüksek entropili oksitler

Rock-salt kristal yapısı, tüm oktahedral bölgelerin katyonlarla doldurulduğu bir yüzey merkezli kübik (YMK) anyon kafesinden oluşur. Pauling ilkesine göre kararlı rock-salt yapısının yarıçap oranı ($r_{\text{katyon}}/r_{\text{anyon}}$) 0,414 – 0,732 arasında olmalıdır ve YMK’ deki oktahedral bölgelerin atomlara oranı 1: 1 olduğundan, bu yapının bileşikleri ideal bir MO (M: metal, O: oksijen) stokiyometrisine sahiptir. Şekil 3.2’ de rock-salt kristal yapısı şematik olarak gösterilmiştir. Burada mavi renkli küreler oksijen atomlarını (anyon) ifade ederken, kırmızı renkli küreler metal atomlarını (katyon) simgelemektedir. Yapıdaki her atomun koordinasyon sayısı 6’ dır. Diğer bir ifadeyle, her katyon, bir oktahedronun köşelerinde 6 anyonla koordine halinde olup benzer şekilde, her anyon, bir oktahedronun köşelerinde 6 katyonla koordine halindedir.



Şekil 3. 2. Rock-salt kristal yapısının şematik olarak gösterimi.

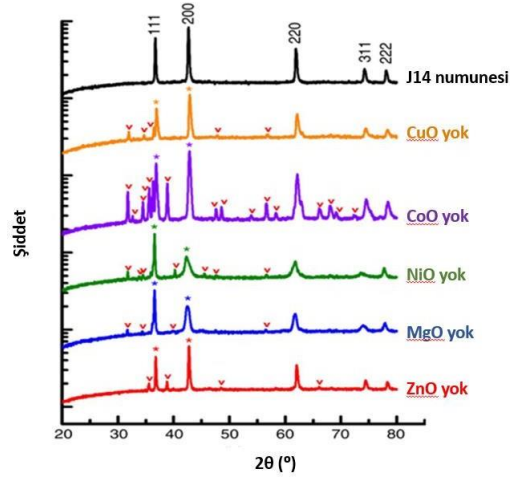
r_c / r_a oranı 0,414 ile 0,732 arasında olan MgO, CoO, NiO, CaO gibi iki değerlikli monokatyonik oksitler rock-salt yapısında kristalleşir. Örneğin literatürde en çok çalışılan ve rock-salt yapıda kristalleşen $(Co_{0.2}Cu_{0.2}Mg_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.2})O$ bileşiminde r_c / r_a oranı 0,58'dir.

Genel olarak NiO, CoO, FeO gibi rock-salt kristal yapısındaki geçiş metal oksitleri manyetik, katalitik, elektrokimyasal başta olmak üzere ilginç özellikleri nedeniyle en çok araştırılan oksit gruplarından ve bu ilginç özelliklerin çoğu kristal yapı ile doğrudan bağlantılıdır (Corpuz ve Richards, 2010; Anisimov vd., 1990; Poizot vd., 2000). Bunun yanı sıra NiO, CoO gibi rock-salt kristal yapısındaki geçiş metal oksitleri ikincil lityum iyon piller için iyi bilinen anotlardır.

Rock-salt tipi oksitlerde şarj mekanizması Şekil 3.2'den de görüldüğü üzere sıkı paket kristal yapısı nedeniyle klasik Li ekleme/çıkarma (enterkalasyon/ de-enterkalasyon) mekanizmasından farklıdır. Dolayısıyla bu oksitlerde bileşeni oluşturan metallerin indirgenmesi ve oksidasyonu ile birlikte Li_2O oluşumunu ve ayrışmasını içeren dönüşüm tipi bir reaksiyon mekanizması gözlenir. Bu mekanizma sayesinde genel redoks reaksiyonu iki elektronlu bir transfer süreci şeklinde gerçekleştiğinden yüksek lityum depolama kapasiteleri elde edilebilir (Poizot vd., 2000; Nitta vd., 2015, Huang vd., 2010).

Literatürdeki ilk çalışmalarda mikrokristalin geçiş metali bazlı yüksek entropili oksitlerin sentezi için katı hal tekniği kullanılmıştır (Rost vd., 2015; Berardan vd., 2016). Ancak parçacık boyutu ve morfolojisi genellikle oksitlerin yapısını ve özelliklerini etkilediğinden farklı yöntemler de halen araştırılıp çalışılmaktadır. Bunların yanı sıra bazı çalışmalar kristalografik yapının ve mikro yapıların rock-salt kristal yapısındaki yüksek entropili oksitlerin fonksiyonel özellikleri üzerindeki etkisine odaklanmıştır. Literatürde araştırılan bazı çalışmalar ise aşağıda özetlenmiştir:

Yüksek entropili oksitlerle ilgili çalışılan ilk sistem $(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})O$ olup bu çalışmaya ait XRD deseni Şekil 3.3' de verilmiştir (Rost vd., 2015). XRD deseninden görüldüğü üzere beş bileşenli bu oksit sistemi rock-salt yapıda tek faz olarak sentezlenmiş ve herhangi bir oksidin çıkarılmasıyla tek faz yapısı elde edilememiştir. Ayrıca EXAFS (genişletilmiş x-ışını soğurma ince yapı spektrometresi) ile katyonların rastgele dağıldığı da doğrulanmıştır.



Şekil 3.3. Beş bileşenli olarak sentezlenen YEO XRD deseni ve dört bileşenli olarak sentezlenen oksitlerin XRD desenleri.

($Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2}$)O yüksek entropili oksit bileşiminde yer alan diğer oksitlerin aktif olmasının aksine MgO inaktiftir. Dönüşüm tipi anotlarda elektrokimyasal olarak aktif iyonlar dönüşüm reaksiyonuna katılırken inaktif olanlar ise oksit formunda yapıda kalarak aktif malzemelerin pulverizasyonunu önlemektedirler (Lee vd., 2010; Allcorn ve Manthiram, 2014). Bunun yanı sıra şarj-deşarj esnasında anot malzemedeki hacimsel değişiklik meydana geldiği bilinmektedir. İnaktif malzemeler meydana gelen bu hacimsel değişimde matris görevi görerek rock-salt kristal yapısının bütünlüğünü sağlamak amacıyla kullanılmaktadır. Ayrıca aktif nano parçacıkların aglomerasyonunu da engelleyerek çevrimsel kararlılığa fayda sağlamaktadır (Qiu vd., 2018; Wang vd., 2019; Allcorn ve Manthiram, 2014). Şekil 3.4’ de ise bu durumu şematik olarak açıklayan içerisinde Al_2O_3 ’ nin de bulunduğu yüksek entropili oksit anodun mekanizması verilmiştir.

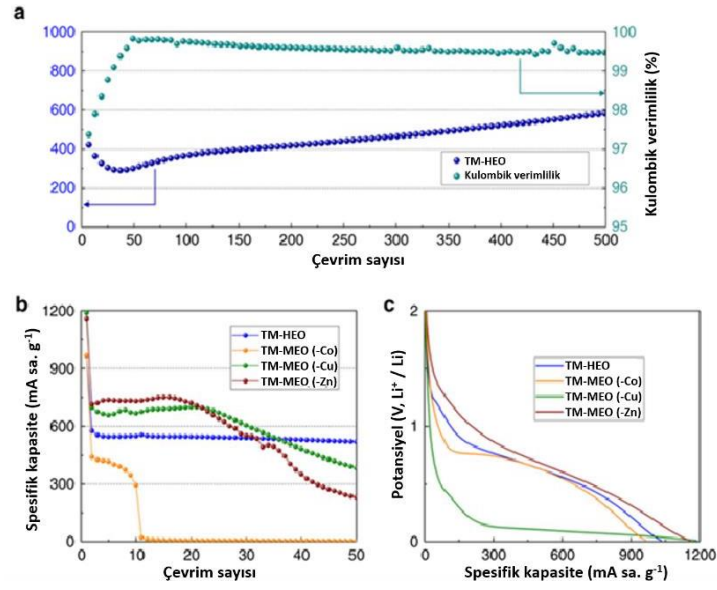


Şekil 3. 4. Yüksek entropili oksit anodun şarj-deşarj mekanizması.

Bérardan ve çalışma ekibi tarafından yapılan çalışmalarla (2016) ise başlangıç elementlerinden özellikle Cu' nun mol fraksiyonunun değişmesiyle rock-salt kristal yapısına sahip yüksek entropili oksidin devasa dielektrik sabiti sergilediği bildirilmiştir. Yapıdaki Cu, Cu^{+2} şeklinde oksidasyon durumunda bulunur ve Jahn-Teller distorsiyonuna neden olur (Berardan vd., 2017; Rák vd., 2018). Cu konsantrasyonunun değiştirilmesi Cu^{+2} iyonlarının yerel konumunu oktahedralden eşkenar dörtgen geometriye değiştirir ve yüksek entropili oksidin dielektrik özelliğini etkiler (Berardan vd., 2017). Chen vd. (2018, 2019) tarafından yapılan bir çalışmada ise geçiş metali bazlı yüksek entropili oksitlerin yüksek sıcaklıkta CO (kobalt oksit) oksidasyon katalizörleri olarak hareket edebildiğini ve partikül boyutunun azalmasıyla bu özelliğin daha da geliştirilebileceği bildirilmiştir. Ayrıca başlangıç oksitlerine kıyasla daha düşük termal iletkenlik de gözlemlenmiştir. İletkenliğin bu düşüşünün nedeni yüksek entropili oksitlerdeki düzensizliktir. Çünkü çok bileşenli katyonlar, fonon saçıcılar olarak işlev görmektedir (Braun vd., 2018). Geçiş metali bazlı yüksek entropili oksitlerde manyetik düzen 120 K' nin altındaki sıcaklıklarda gözlemlenebilir. Burada bileşim değiştirilerek Néel sıcaklıkları ve manyetik konum durumu etkili bir şekilde uyarlanabilmektedir (Jimenez-Segura vd., 2019; Zhang vd., 2019).

Rock-salt kristal yapısına sahip yüksek entropili oksit üretimi kapsamında yapılan çalışmalar ile birlikte yakın dönemde, yeni bir oksit sistemi olarak literatüre geçen yüksek entropili oksit sınıfına dahil ($\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}$)O malzemesinin Li-iyon piller için yüksek kapasitede çevrim kabiliyetine sahip olduğu ve klasik anot malzemelerinden büyük ölçüde farklı bir davranış sergilediği gösterilmiş ve çevrim kabiliyetindeki iyileşmenin entropi stabilizasyonundan kaynaklandığı ispatlanmıştır (Sarkar vd., 2018). Genel olarak entropi stabilizasyonu kavramı, sistemin konfigürasyon entropisini artırarak tek fazlı bir kristal yapıyı kararlı hale getirme olasılığı olarak tanımlanabilir (Yeh vd., 2004).

Şekil 3.5' de ($\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}$)O numunesinin 200 mA g^{-1} akım yoğunluğunda 590 mA sa. g^{-1} kapasite değerinde 500 çevrime ulaştığı görülmektedir. Bu değer diğer dönüşüm tipi elektrotlar ile kıyaslandığında oldukça yüksek oluşu, aynı şekilde kulombik veriminde %99,95 oluşu yüksek entropili oksit esaslı malzemeler üzerine dikkatleri çekmiştir (Sarkar vd., 2018).



Şekil 3. 5. Beş bileşenli ($Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2}O$) ve dört bileşenli ($Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2}O$) numunelerinin elektrokimyasal performansları (Sarkar vd., 2018).

Çevrim kabiliyetindeki bu iyileşmenin anlaşılabilmesi için ($Mg_{0.25}Ni_{0.25}Cu_{0.25}Zn_{0.25}O$), ($Mg_{0.25}Ni_{0.25}Co_{0.25}Zn_{0.25}O$) ve ($Mg_{0.25}Ni_{0.25}Cu_{0.25}Co_{0.25}O$) numuneleri incelenmiştir. Şekil 3.5 (b, c)' den görüldüğü üzere dört farklı oksit içeren bakırsız, kobaltsız ve çinkosuz oksitlerin ilk deşarj kapasitelerinin yüksek olmasına rağmen çevrim kabiliyetlerinin beş farklı oksit içeren ($Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2}O$) numunesine kıyasla oldukça düşük olduğu görülmektedir. Çevrim kabiliyetindeki bu iyileşmenin entropi stabilizasyonundan kaynaklandığı vurgulanmıştır (Sarkar vd., 2018).

Aynı yıl içerisinde yayımlanan ($Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2}O$) nano partiküllerinin Li- iyon piller için anot malzemesi olarak performansının incelendiği bir başka çalışmada da $1585 \text{ mA sa. g}^{-1}$ ilk deşarj kapasitesine sahip numunede 200 çevrim sonunda $920 \text{ mA sa. g}^{-1}$ 'lık tersinir kapasite değerine ulaşılmıştır (Qiu vd., 2018).

Tüm bu çalışmalar dışında rock-salt kristal yapısına sahip yüksek entropili oksitler ile ilgili literatürdeki bazı çalışmalar Çizelge 3.3' de özetlenmiştir.

Çizelge 3.3. Rock-salt kristal yapısına sahip yüksek entropili oksitler, üretim yöntemleri ve araştırılan özellikleri.

Malzeme Kompozisyonu	Üretim Yöntemi	İncelenen Özellikler	Referans
$(\text{Co,Cu,Mg,Ni,Zn})_{1-x}\text{Li}_x\text{O}$ ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30$)	Katı hal sentezi	Yapısal ve elektriksel özellikler	Moździerz vd., 2021
$(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{O}$	Sol-jel yöntemi ve ışık destekli sinterleme	Yapısal özellikler	Kumar vd., 2020.
	Reaksiyon destekli ışıklı sinterleme	Yapısal ve elektriksel özellikler	Liu vd., 2020.
	Piroliz yöntemi	Yapısal özellikler	Cheng vd., 2020.
	Katı hal sentezi	Yapısal özellikler ve taşınım özellikleri	Grzesik vd., 2019.
	Katı hal sentezi	Elektrokimyasal özellikler	Zheng vd., 2019.
	Piroliz yöntemi	Elektrokimyasal özellikler	Wang vd., 2019.
	Sol-jel yöntemi	Manyetik özellikler	Mao vd., 2019.
	Hidrotermal yöntem	Yapısal özellikler	Biesuz vd., 2018.
	Katı hal sentezi	Mekanik özellikler	Hong vd., 2018.
	Katı hal sentezi	Yapısal ve elektrokimyasal özellikler	Qiu vd., 2018.
$(\text{MgCoNiZn})_{1-x}\text{Li}_x\text{O}$ ($x = 0.05, 0.15, 0.25, 0.35$)	Katı hal sentezi	Yapısal özellikler	Rost vd., 2017.
$(\text{MgCoNiCuZn})_{1-x}\text{Li}_x\text{O}$ ($x=0-0.3$)	Katı hal sentezi	Elektrokimyasal özellikler	Lökçü vd., 2020.
$(\text{MgCoNiCuZn})_{1-x}\text{Li}_x\text{O}$ ($x=0-0.3$)	Katı hal sentezi	Elektrokimyasal özellikler	Osenciat vd., 2019.
$\text{Li}_x(\text{CoCuMgNiZn})\text{O}_x\text{F}_x$	Katı hal sentezi	Yapısal ve elektrokimyasal özellikler	Wang vd., 2019.
$(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{O}$ $(\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{Li}_{0.1}\text{Ga}_{0.1})\text{O}$ $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Li}_{0.1}\text{Ga}_{0.1})\text{O}$ $(\text{Mg}_{0.19}\text{Co}_{0.19}\text{Ni}_{0.19}\text{Cu}_{0.19}\text{Zn}_{0.19}\text{Li}_{0.05})\text{O}$ $(\text{Mg}_0.\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{Li}_{0.1}\text{Ga}_{0.1})\text{O}$ $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{Li}_{0.1}\text{Ga}_{0.1})\text{O}$ $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{Li}_{0.1}\text{Ga}_{0.1})\text{O}$ $(\text{Mg}_{0.16}\text{Co}_{0.16}\text{Ni}_{0.16}\text{Cu}_{0.16}\text{Zn}_{0.16}\text{Li}_{0.10}\text{Fe}_{0.10})\text{O}$	Katı hal sentezi	Manyetik özellikler	Jimenez-Segura vd., 2019.

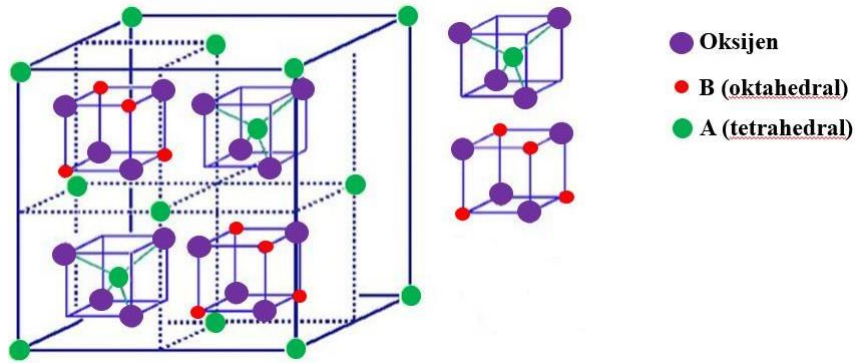
Çizelge 3.3. Rock-salt kristal yapısına sahip yüksek entropili oksitler, üretim yöntemleri ve araştırılan özellikleri. (devam)

$(\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Zn}_{0.25})\text{O}$ $(\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{O}$	Nebulize piroliz yöntemi Alev piroliz yöntemi Birlikte çökeltme	Yapısal özellikler	Sarkar vd., 2017.
$(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})_{1-x}\text{Li}_x\text{O}$ $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})_{1-2x}(\text{LiGa})_x\text{O}$ $\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}0.8(\text{LiGa})_{0.2}\text{O}$	Katı hal sentezi	Elektriksel özellikler	Bérardan vd., 2016.
$(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})_{1-x}\text{Li}_x\text{O}$ $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})_{1-x}\text{Na}_x\text{O}$ $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})_{0.95}\text{K}_{0.5}\text{O}$	Katı hal sentezi	Elektriksel özellikler	Bérardan vd., 2016.

3.2.3.2. Spinel yapıya sahip yüksek entropili oksitler

Yüksek entropili oksitlerin en ilginç özellikleri, başlangıç oksitlerin konsantrasyonlarını ve kristal yapılarını değiştirerek, çeşitli ve hatta yeni fonksiyonel özelliklere sahip sınırsız bileşim elde edilebilir olmalarıdır. Rock-salt, florit ve perovskit tipi yüksek entropili oksitler gibi yüksek entropili spinel oksitler de yakın zamanda araştırılmaya başlanan oksit grubudur (Dabrowa vd., 2018; Stygar vd., 2019; Wang vd., 2019).

Spinel kristal yapısı ilk defa birbirlerinden bağımsız olarak Bragg (1915) ve Nishikawa (1915) tarafından belirlenmiştir. Bileşiklerinin çoğu Fd-3m uzay grubuna aittir ve yapının basit dört yüzlü birim hücresi ile atomların konumları Şekil 3.6 'da verilmiştir.



Şekil 3. 6. Spinel kristal yapısı ve atomların konumu.

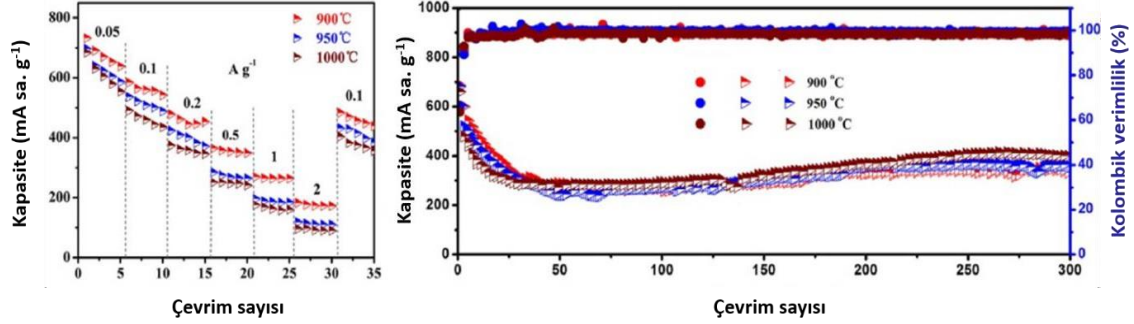
Şekil 3.6.' dan da görüldüğü üzere düzenlenmiş dört basit birim hücre, spinel yapının konvansiyonel kübik birim hücrelerini oluşturmak için birleşmiştir. Kristal yapı, hem oktahedral hem de tetrahedral kafeslerde düzenlenen 24 katyonla çevrili, 32 anyonlu bölgelerden oluşan geniş ve karmaşık birim hücresi sayesinde çok bileşenli bir sistem olarak benzersiz fırsatlar sunmaktadır. Konvansiyonel birim hücrenin Bravais kafesi yüzey merkezli kübiktir, temel iki formül biriminden oluşur (Sickafus vd., 2014).

Spinel yapı, benzersiz üç boyutlu Li^+ taşıma yolları ile karakterize edilir. Rock-salt yapıdaki oksitlerdeki tek bir katyon Wyckoff bölgesinin aksine genel bir AB_2O_4 formülüne sahip bir spinel oksit, iki farklı Wyckoff bölgesine yani A ve B bölgelerine sahiptir ve üç farklı değerlikli katyon bir arada bulunabilir. Bu durum değerlik çeşitliliği sağlar ve dolayısıyla lityumlama ve de-lityumlama sırasında çevrimsel kapasiteyi arttırabilir (Nguyen vd., 2020).

Birçok spinel kristal yapıya sahip malzeme olağanüstü elektriksel, manyetik ve fiziksel özellikler sergilemektedir (Grimes, 1975). 2018 yılında Dabrova vd., (2018) tarafından yapılan çalışmalarla ilk kez Co, Cr, Fe, Mn, Ni bazlı numunenin $(\text{CoCrFeMnNi})_3\text{O}_4$ stokiyometrisinde tek fazlı Fd-3m spinel bir yapı sergilediği görülmüştür. Daha detaylı inceleme yapabilmek amacıyla Fm-3m rock-salt kristal yapısına sahip $(\text{CoCuMgNiZn})\text{O}$ numunesi ile karşılaştırılmıştır. XRD analizi sonuçları incelendiğinde spinel yapıdaki numunenin a (kafes sabiti) değeri $8.35539 (\pm 0.00025) \text{ \AA}$ iken rock-salt yapıdaki numunenin a değerinin $4.23682 (\pm 0.00024) \text{ \AA}$ olduğu belirlenmiştir. Spinel yapıdaki numunenin homojenliğini daha iyi analiz edebilmek için ise SEM-EDS tekniği kullanılmıştır. Bu analiz teknikleri dışında Raman spektroskopisi de kullanılarak ilave karakterizasyon işlemi gerçekleştirilmiş ve bu yöntemin yüksek entropili oksitlerin karakterizasyonu için faydalı olduğu görülmüştür.

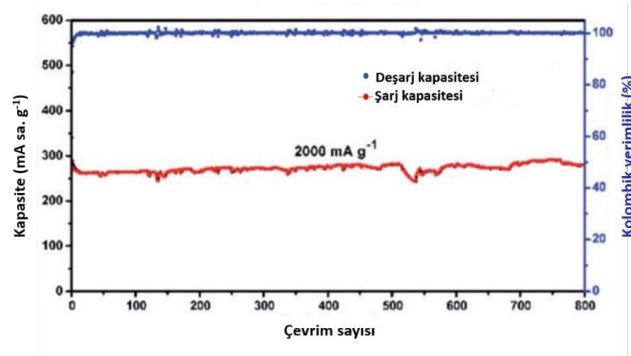
Wang vd., tarafından 2020 yılında gerçekleştirilen bir çalışmada spinel yapıdaki $(\text{FeCoNiCrMn})_3\text{O}_4$ oksidin Li-iyon piller için anot malzemesi olarak elektrokimyasal performansları incelenmiştir. Şekil 3.7' de ise çevrim sayısına bağlı olarak bu oksidin kapasite değerleri verilmiştir. Farklı sıcaklıklarda sinterlenerek elde edilen bu oksitler 300. çevrim sonunda 500 mA g^{-1} akım yoğunluğunda yaklaşık olarak $400 \text{ mA sa. g}^{-1}$ lık kapasite

değeri sergilemektedir. Ancak yine Şekil 3.7' den görüldüğü üzere artan akım yoğunluklarında ne yazık ki bu kapasiteyi koruyamamışlardır.



Şekil 3. 7. Beş bileşenli spinel yapıdaki $(\text{FeCoNiCrMn})_3\text{O}_4$ oksidinin çevrim sayısına bağlı incelenen elektrokimyasal performansları.

Chen vd., tarafından 2020 yılında gerçekleştirilen bir çalışmada ise spinel yapıya sahip $(\text{MgTiZnCuFe})_3\text{O}_4$ oksidi sentezlenmiştir. Li-iyon pil hücresindeki anot performansının incelendiği bu çalışmada Şekil 3.8' den görüldüğü üzere oldukça yüksek akım yoğunluklarında (2000 mA g^{-1}), 800. çevrim sonunda $300 \text{ mA sa. g}^{-1}$ kapasite değerine ulaşılmıştır ve bu çalışma, yüksek entropili oksit tasarımı ile dönüşüm tipi anot malzemelerinde oldukça yavaş olan reaksiyon kinetiği sorunlarına çözüm getirebilecek bir yaklaşım sunmaktadır.



Şekil 3. 8. Beş bileşenli Spinel yapıdaki $(\text{MgTiZnCuFe})_3\text{O}_4$ oksidinin çevrim sayısına bağlı kapasite değerleri.

Bu çalışmalar dışında spinel yapıya sahip yüksek entropili oksitler ile ilgili literatürdeki bazı çalışmalar Çizelge 3.4' de özetlenmiştir.

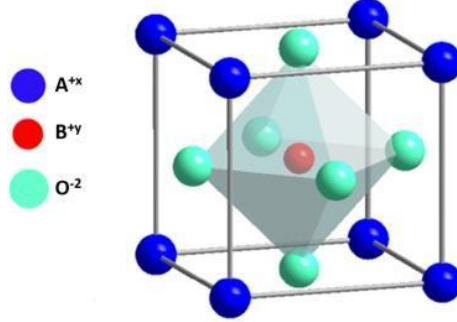
Çizelge 3.4.Literatürdeki spinel yapıya sahip bazı malzemelerin üretim yöntemleri ve incelenen özellikleri.

Malzeme Kompozisyonu	Üretim Yöntemi	İncelenen Özellikler	Referans
$(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})_3\text{O}_4$ $(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})_3\text{O}_4$ $(\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})_3\text{O}_4$	Katı hal sentezi	Elektriksel özellikler	Stygar vd., 2020.
$(\text{MgCoNiCuZn})\text{Cr}_2\text{O}_4$	Sol-jel yöntemi	Fiziksel ve manyetik özellikler	Marik vd., 2020.
$\text{NiFe}_{1.9}(\text{Dy}_{0.02}\text{Er}_{0.02}\text{Gd}_{0.02}\text{Ho}_{0.02}\text{Tb}_{0.02})\text{O}_4$ $(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{Fe}_2\text{O}_4$ $(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{Fe}_{1.9}$ $(\text{Dy}_{0.02}\text{Er}_{0.02}\text{Gd}_{0.02}\text{Ho}_{0.02}\text{Tb}_{0.02})\text{O}_4$		Dielektrik ve manyetik özellikler	Parida vd., 2020.
$(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})_3\text{O}_4$	Çözelti yanma sentezi	Manyetik özellikler	Mao vd., 2019.
$(\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})_3\text{O}_4$ $(\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})_3\text{O}_4$ $(\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})_3\text{O}_4$	Çözelti yanma sentezi	Manyetik özellikler	Mao vd., 2019.
$(\text{Mg}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2})\text{Fe}_2\text{O}_4$ $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{Fe}_2\text{O}_4$ $(\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2})\text{Fe}_2\text{O}_4$ $(\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2})\text{Fe}_2\text{O}_4$ $(\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})_3\text{O}_4$ $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{Al}_2\text{O}_4$ $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{Cr}_2\text{O}_4$ $(\text{Mg}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2})\text{Cr}_2\text{O}_4$ $(\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2})\text{Cr}_2\text{O}_4$	Katı hal sentezi	Manyetik özellikler	Musicó vd., 2019.
$(\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})_3\text{O}_4$	Solvotermal sentez ve ardından tavlama işlemi	Elektrokimyasal özellikler	Wang vd., 2019.
$(\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Cd}_{0.2})\text{Fe}_2\text{O}_4$	Birlikte çöktürülmüş amorf prekürsörün tavlama	Elektriksel ve manyetik özellikler	Radon vd., 2019.
$(\text{CoCrFeMnNi})_3\text{O}_4$	Katı hal sentezi	Elektriksel, manyetik ve optik özellikler	Grzesik vd., 2019.

3.2.3.3. Perovskit kristal yapısına sahip yüksek entropili oksitler

Yüksek entropili oksit sistemleri ile ilgili çalışılan bir diğer kristal yapı Perovskit yapısıdır. Perovskit kristal yapısı adını mineral CaTiO_3 'ten (kalsiyum titanat) almıştır ve rock-salt ile florit yapısının aksine iki farklı katyon bölgesi vardır. Perovskit tipi bileşikler genellikle A atomunun büyük bir katyon, B atomunun nispeten daha küçük bir katyon ve X atomunun ise bir anyon olduğu ABX_3 bileşiminde genel bir formüle sahiptir. Oksit olması durumunda genel gösterim ABO_3 'tür. İdeal bir perovskit yapısı Şekil 3.9' da gösterildiği

gibi, A kationlarının, B kationunun ve O^{2-} lerin yüzey merkezli kübik yapı oluşturduğu sistemdir (Sarkar vd., 2018).



Şekil 3. 9. Perovskit kristal yapısının şematik gösterimi.

Nadir toprak ve geçiş metali bazlı perovskitler en çok çalışılan perovskit sınıflarından biridir. A kationlarının nadir toprak iyonlarından B kationlarının ise geçiş metali bazlı iyonlardan oluşmaktadır. Bu durum yapısal, fiziksel, elektronik, manyetik ve elektrokimyasal özelliklerini etkilemektedir ve onları çeşitli mühendislik uygulamaları için umut verici adaylar haline getirmektedir (Mawdsley ve Krause, 2008; Koep vd., 2006; Skinner ve Kilner, 2003).

Genel olarak perovskitlerdeki ilginç özelliklerin çoğu, kristal yapılarıyla doğrudan ilgilidir. Kristal yapı stabilitesi, büyük ölçüde, bileşenlerin iyonik yarıçaplarının bir fonksiyonu olan Goldschmidt' in tolerans faktörü kullanılarak belirlenir (Witte vd., 2019) ve Denklem 3.26 'dan hesaplanabilir (Sarkar vd., 2018; Zhou vd., 2019):

$$t = \frac{(r_A + r_B)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (3.26)$$

Denklem 3.26' da görüldüğü üzere; t , r_A , r_B ve r_O sırasıyla tolerans faktörü, A kationunun, B kationunun ve oksijen iyonunun yarıçapını göstermektedir. Goldschmidt, t değerinin 1.0 olması durumunda perovskite yapısının oluşabileceğini ileri sürmüştür. t ' nin ideal değerden sapması yapısal bozulmaya yol açar. $t > 1$ ise, yani A kationlarının çok büyük ve B kationlarının çok küçük olduğu sistemlerde $BaNiO_3$ ' teki gibi altıgen veya dörtgen

modifikasyonlar görülür. $t < 1$ ise ortorombik veya eşkenar dörtgen modifikasyonlar görülür (Sarkar vd., 2018). Buradan anlaşılacağı üzere özelliklerin istenen uygulamalar için uyarlanması genellikle katyonik yarıçapları değiştirerek başlar. Katyonik yarıçapların değiştirilmesi ise katkılama ya da spesifik katyonların ikame edilmesi ile gerçekleştirilir (Witte vd., 2019).

Yüksek entropili perovskit konusundaki ilk çalışmalardan biri Jiang ve çalışma ekibine aittir (2018). 6 farklı bileşime sahip $\text{Sr}(\text{Zr}_{0.2}\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_3$, $\text{Sr}(\text{Zr}_{0.2}\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2})\text{O}_3$, $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ce}_{0.2})\text{O}_3$, $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Y}_{0.2})\text{O}_{3-x}$, $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2})\text{O}_3$ ve $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})(\text{Zr}_{0.2}\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2})\text{O}_3$ malzemeleri katı hal metodu kullanılarak sentezlenmiş, yapısal olarak incelenmiş ve işlevsellikleri araştırılmıştır. Bu çalışma dışında literatürdeki yüksek entropili perovskit konulu bazı çalışmalar ve araştırılan özellikler Çizelge 3.5’ de özetlenmiştir.

Çizelge 3.5. Literatürdeki perovskit kristal yapısına sahip yüksek entropili oksitler, üretim metodları ve araştırılan özellikleri.

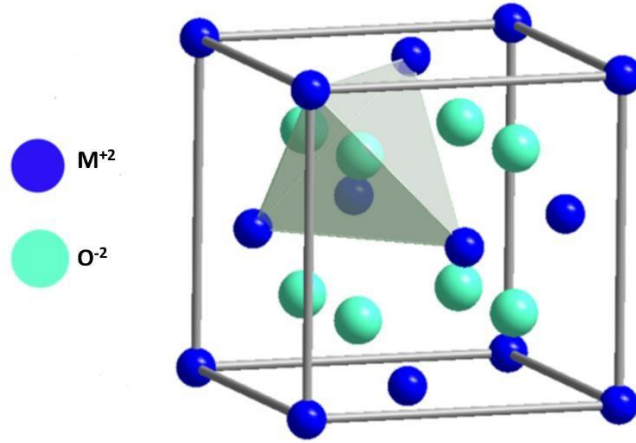
Malzeme Kompozisyonu	Üretim Yöntemi	İncelenen Özellikler	Referans
$\text{Sr}(\text{Ti}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Cr}_{0.2})\text{O}_3$	Katı hal sentezi	Termal özellikler	Banerjee vd., 2020.
$(\text{Gd}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.2})\text{CoO}_3$	Hidrotermal yöntem	Yapısal, manyetik ve elektriksel özellikler	Krawczyk vd., 2020.
$(\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2})\text{NiO}_3$	Darbeli lazer biriktirme	Elektriksel ve taşınım özellikleri	Patel vd., 2020.
$(\text{Gd}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.2})\text{FeO}_3$ $(\text{Gd}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.2})\text{CrO}_3$ $(\text{Gd}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.2})\text{CoO}_3$ $\text{Y}(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ $\text{Sm}(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ $\text{Nd}(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ $\text{La}(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ $\text{Gd}(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ $(\text{Gd}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.2})$ $(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$	Nebulize sprej piroliz yöntemi	Manyetik özellikler Yapısal özellikler	Witte vd., 2019.
$\text{Sr}(\text{Zr}_{0.94}\text{Y}_{0.06})_{0.2}\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_{3-x}$	Spark plazma sinterlemesi	Fiziksel özellikler	Biesuz vd., 2019.
$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Zr}_{0.4}\text{Hf}_{0.3}\text{Ti}_{0.3})\text{O}_3$ $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.4}\text{Bi}_{0.2}(\text{Zr}_{0.3}\text{Hf}_{0.3}\text{Ti}_{0.2}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_3$ $\text{Ru}_{0.13}/\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Bi}_{0.4}(\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Fe}_{0.27})\text{O}_3$	Sonokimyasal yöntem	Yapısal özellikler	Okejiri vd., 2019.
$\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Sn}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Me}_{0.2})\text{O}_3$ (Me = Y^{+3} , Nb^{+5} , Ta^{+5} , V^{+5} , Mo^{+6} , W^{+6})	Katı hal sentezi	Yapısal ve dielektrik özellikler	Zhou vd., 2019.

Çizelge 3.5. Literatürdeki perovskit kristal yapısına sahip yüksek entropili oksitler, üretim metotları ve araştırılan özellikleri. (devam)

$(\text{Na}_{0.2}\text{Bi}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$	Katı hal sentezi	Dielektrik özellikler	Pu vd., 2019.
$\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2})\text{O}_3$	Katı hal sentezi ve darbeli lazer biriktirme	Termal özellikler	Sharma vd., 2018.

3.2.3.4. Florit kristal yapısına sahip yüksek entropili oksitler

Yüksek entropili oksit konusunda çalışılan diğer bir kristal yapı ise florittir. Florit yapısı, Şekil 3.10' dan da görüldüğü üzere katyonlar ve anyonlardan oluşan, tetrahedral boşlukların anyonlarla dolu olduğu, yüzey merkezli kübik yapıdır. Pauling prensibine göre florit yapısı r_c/r_a oranı 0,732 ile 1 arasında olduğunda oluşabilir (Chiang, 1997).



Şekil 3. 10. Florit kristal yapısının şematik gösterimi.

Florit oksitler; katı iyonik iletkenler, yüksek sıcaklık kaplama malzemeleri ve katalizörler gibi çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır (Cao vd., 2004; Skinner ve Kinner, 2003; Tsampas vd., 2015). En yaygın kullanılan florit oksitler; zirkonya (ZrO_2), hafniya (HfO_2) ve seryum dioksit (CeO_2) bazlıdır ve sıklıkla itriya (Y_2O_3) veya nadir toprak oksitleri de dahil olmak üzere çeşitli oksit malzemeleri ile katılır. Bu oksit malzemeleri sınıfı genellikle yüksek oksijen iletkenliğine, düşük termal iletkenliğe, yüksek sertliğe ve yüksek erime sıcaklıklarına sahiptir. Yüksek entropili florit oksitler ise iyonik iletkenliklerinin yüksek olmasının yanı sıra düşük termal iletkenliklerinden dolayı termal yalıtım uygulamaları için umut vadeden gruptur (Cao vd., 2004; Chen vd., 2018, Cho vd., 2017).

Literatürdeki florit tipi yüksek entropili oksitlerle ilgili çalışmalardan biri de Gild ve çalışma ekibine (2018) aittir. Bu çalışmada eşmolar HfO_2 , ZrO_2 ve CeO_2 ' den oluşan ve faz stabilizasyonunu sağlamak üzere Y, Yb, Ca, Ti, La, Mg ve Gd oksitleri kullanılarak 8 farklı bileşimdeki $(\text{Hf}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{Ce}_{0.25}\text{Y}_{0.25})\text{O}_{2-\delta}$, $(\text{Hf}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{Ce}_{0.25})(\text{Y}_{0.125}\text{Yb}_{0.125})\text{O}_{2-\delta}$, $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ce}_{0.2})(\text{Y}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})\text{O}_{2-\delta}$, $(\text{Hf}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{Ce}_{0.25})(\text{Y}_{0.125}\text{Ca}_{0.125})\text{O}_{2-\delta}$, $(\text{Hf}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{Ce}_{0.25})(\text{Y}_{0.125}\text{Gd}_{0.125})\text{O}_{2-\delta}$, $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ce}_{0.2})(\text{Y}_{0.2}\text{Gd}_{0.2})\text{O}_{2-\delta}$, $(\text{Hf}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{Ce}_{0.25})(\text{Yb}_{0.125}\text{Gd}_{0.125})\text{O}_{2-\delta}$, ve $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ce}_{0.2})(\text{Yb}_{0.2}\text{Gd}_{0.2})\text{O}_{2-\delta}$ yüksek entropili florit oksitleri sentezlenmiş, faz kararlılıkları incelenmiştir. Daha sonra ısı ve elektriksel iletkenlikleri ile sertlikleri ölçülmüş ve itriyum ile stabilize edilmiş zirkonya ile karşılaştırılmıştır. Sistemde çoklu katyonların olması ve yüksek fonon saçılması nedeniyle yüksek entropili perovskitlerin itriyum ile stabilize edilmiş zirkonyadan daha düşük termal iletkenlik gösterdiği bildirilmiştir. Yüksek entropili florit oksitler ile ilgili literatürdeki bazı çalışmalar Çizelge 3.6' da özetlenmiştir.

Çizelge 3.6. Yüksek entropili florit oksitler ile ilgili literatürde yer alan bazı çalışmalar.

Malzeme Kompozisyonu	Üretim Yöntemi	İncelenen Özellikler	Referans
$(\text{Sc}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Ho}_{0.2})_2\text{O}_{3+\delta}$	Çökeltme yöntemi	Yapısal özellikler	Sachkov vd., 2019.
$\text{Gd}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2})\text{O}_2$ $(\text{Gd}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2})\text{O}_2$	Birlikte çökeltme ve asidik ortamda peptizasyon	Yapısal özellikler	Anandkumar vd., 2019.
$(\text{Ce}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.2})\text{O}_{2-\delta}$	Nebulize sprej piroliz yöntemi	Yapısal özellikler	Cheng vd., 2019.
$(\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{O}_2$	Katı hal sentezi	Termal özellikler	Chen vd., 2018.
$(\text{Ce},\text{Gd},\text{La},\text{Nd},\text{Pr},\text{Sm},\text{Y})\text{O}_{2-\delta}$ $(\text{Ce},\text{La},\text{Nd},\text{Pr},\text{Sm},\text{Y})\text{O}_{2-\delta}$ $(\text{Ce},\text{La},\text{Pr},\text{Sm},\text{Y})\text{O}_{2-\delta}$ $(\text{Ce},\text{La},\text{Pr},\text{Y})\text{O}_{2-\delta}$ $(\text{Ce},\text{La},\text{Pr},\text{Sm})\text{O}_{2-\delta}$ $(\text{Ce},\text{La},\text{Pr})\text{O}_{2-\delta}$ $(\text{Ce},\text{Pr})\text{O}_{2-\delta}$ $(\text{Ce},\text{Gd},\text{La},\text{Nd},\text{Pr},\text{Sm},\text{Y})\text{O}_{2-\delta}$ $(\text{Ce},\text{La},\text{Nd},\text{Pr},\text{Sm},\text{Y})\text{O}_{2-\delta}$ $(\text{Ce},\text{La},\text{Pr},\text{Sm},\text{Y})\text{O}_{2-\delta}$	Nebulize sprej piroliz yöntemi	Yapısal ve optik özellikler	Sarkar vd., 2017.

3.2.4. Teorik Hesaplamalar

Yüksek entropili malzemeler için sayısız bileşim ve kombinasyon mevcuttur. Bu durum çok çeşitli yeni yapı ve özelliklere yol açabileceğinden hedef kompozisyonun istenen yapı ve özelliklerde nasıl geliştirilebileceği sorusu ortaya çıkmaktadır. Bu yüzden öncelikle bu malzemeler için tek fazlı katı çözeltili oluşumunun tahmin edilmesi yoğun araştırma konularının başında gelmektedir.

Bilindiği üzere böyle bir tahmin için çeşitli parametrelerin hesaplanması ile birlikte Gibbs serbest enerjisinin hesaplanmasına dayalı bir modele ihtiyaç vardır. Daha sonra bu model, belirli bir kristal yapıdaki belirli bir fazın kararlılığını tahmin etmek veya kararlı yapıdaki kompozisyonları tanımlamak için kullanılabilir. Söz konusu modeller yüksek entropili alaşımlar için belirli bir olgunluk seviyesine gelse de yüksek entropili oksit esaslı malzemelerin tasarlanması çalışmaları henüz başlangıç aşamasında olup faydalı bir modelden bahsetmek söz konusu değildir. Yüksek entropili oksit esaslı malzemeler üzerine gerçekleştirilen mevcut çalışmaların birçoğu birbiri içinde çözünebilirlikleri iyi bilinen belirli oksit sistemleri üzerine dayalıdır.

Tez kapsamında 3 farklı bileşimde rock-salt kristal yapıya sahip ve aynı bileşenlerden oluşan 3 adet spinel kristal yapı olmak üzere 6 adet yüksek entropili oksit sentezlenmiş ve Li-iyon pillerde kullanılmak üzere elektrokimyasal davranışı değerlendirilmiştir. Spinel yapıya sahip yüksek entropili oksitlerde Co miktarının değişmesine bağlı olarak elektrokimyasal davranıştaki değişim incelenmiştir. Rock-salt kristal yapısına sahip yüksek entropili oksitlerde ise bu malzemelerin sentezinin yanı sıra bu oksitlerin tek fazlı rock-salt kristal yapısında tasarlanabilmesi ve sentezlenebilmesi adına çeşitli parametrik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu parametrik çalışmalar, başlangıç olarak kullanılacak metal oksitlerin birbirleri (ikili çiftler olarak: $M_1O - M_2O$) arasındaki molar hacim farkları (ΔV), rock-salt kristal yapısında 6 koordinasyon sayısına sahip katyonların yarıçap farkları (Δr), yine bu yapının kararlılığını belirten yarıçap oranlarının ($r_{\text{katyon}}/r_{\text{anyon}}$) incelenmesinden oluşmaktadır. Pauling ilkesine göre kararlı rock-salt yapısının $r_{\text{katyon}}/r_{\text{anyon}}$ oranı 0.414 – 0.732 arasında olmalıdır.

Rock-salt kristal yapısında sentezlenen yüksek entropili oksitler için kullanılan başlangıç oksitler MgO, CoO, NiO, MnO, Li₂O, Al₂O₃ ve ZnO şeklindedir. Çizelge 3.7.'de başlangıç metal oksit katyonlarının yarıçapları (r_{katyon}) ve katyon/anyon yarıçap oranları ($r_{\text{katyon}}/r_{\text{anyon}}$) verilmiştir.

Çizelge 3. 7. Tez kapsamında kullanılan oksitlerin rock-salt kristal yapısındaki $r_{\text{katyon}}/r_{\text{anyon}}$ değerleri (Chiang, 1997).

Katyon	r_{katyon} (nm)	$r_{\text{katyon}}/r_{\text{anyon}}$	Katyon	r_{katyon} (nm)	$r_{\text{katyon}}/r_{\text{anyon}}$
Mg ⁺²	0,072	0,5143	Li ⁺	0,076	0,5428
Co ⁺²	0,075	0,5357	Al ⁺³	0,054	0,3857
Ni ⁺²	0,069	0,4928	Zn ⁺²	0,074	0,5286
Mn ⁺²	0,083	0,5928			
O ⁻² anyon yarıçapı=0,140					

Çizelge 3.7.'den görüldüğü üzere kullanılan metal oksit katyonlarının $r_{\text{katyon}}/r_{\text{anyon}}$ değerleri 0,414 – 0,732 aralığındadır. Dolayısıyla elde edilen bu değerler Pauling ilkesi ile uyumludur. Sentez sürecinde kullanılan katyon çiftlerinin hesaplanan Δr değerleri ile birlikte başlangıç oksitlerin ΔV değerleri de Çizelge 3.8.'de verilmiştir.

Çizelge 3.8. Tez kapsamında incelenen katyon çiftlerinin hesaplanan Δr değerleri ve başlangıç oksitlerinin ΔV değerleri (Chiang, 1997).

Katyon Çiftleri	Δr	Oksit Çiftleri	ΔV	Katyon Çiftleri	Δr	Oksit Çiftleri	ΔV
Mg ⁺² - Co ⁺²	0,003	MgO - CoO	0,39	Ni ⁺² - Mn ⁺²	0,014	NiO - MnO	2,25
Mg ⁺² - Ni ⁺²	0,003	MgO - NiO	0,28	Ni ⁺² - Li ⁺	0,007	NiO - Li ₂ O	3,90
Mg ⁺² - Mn ⁺²	0,011	MgO - MnO	1,97	Ni ⁺² - Al ⁺³	0,015	NiO - Al ₂ O ₃	14,6
Mg ⁺² - Li ⁺	0,004	MgO - Li ₂ O	3,62	Ni ⁺² - Zn ⁺²	0,005	NiO - ZnO	3,37
Mg ⁺² - Al ⁺³	0,018	MgO - Al ₂ O ₃	14,32	Mn ⁺² - Li ⁺	0,007	MnO - Li ₂ O	1,65
Mg ⁺² - Zn ⁺²	0,002	MgO - ZnO	3,09	Mn ⁺² - Al ⁺³	0,029	MnO - Al ₂ O ₃	12,35
Co ⁺² - Ni ⁺²	0,006	CoO - NiO	0,67	Mn ⁺² - Zn ⁺²	0,009	MnO - ZnO	1,12
Co ⁺² - Mn ⁺²	0,008	CoO - MnO	1,58	Li ⁺ - Al ⁺³	0,022	Li ₂ O - Al ₂ O ₃	10,7
Co ⁺² - Li ⁺	0,001	CoO - Li ₂ O	3,23	Li ⁺ - Zn ⁺²	0,002	Li ₂ O - ZnO	0,53
Co ⁺² - Al ⁺³	0,021	CoO - Al ₂ O ₃	13,93	Co ⁺² - Zn ⁺²	0,001	CoO - ZnO	2,7

İncelenen bu parametrelere ek olarak ΔV değerinin kafeste yarattığı gerilme, karışım entalpisine (ΔH_{kar}) etki ettiğinden bu oksit çiftlerinin kafeste yarattıkları gerilme enerjisi (W_s), Denklem 3.27. yardımıyla hesaplanmıştır. Greenwood (1979) tarafından geliştirilen bu

denklem geniş bir mol kesri aralığında oksit çözeltileri için kullanılabilir. Çizelge 3.8' de hesaplamalarda kullanılan kayma ve hacim modül değerleri verilmiş olup denklemin hesaplanışındaki detaylar aşağıda ifade edilmiştir.

$$W_s = x_A x_B^2 \left[\frac{2\mu_B C_B (\Delta V^\circ)^2}{3V_A^\circ} \right] + x_B x_A^2 \left[\frac{2\mu_A C_A (\Delta V^\circ)^2}{3V_B^\circ} \right] \quad (3.27)$$

Burada μ ve K sırasıyla kayma modülü ve hacim modülü olup birimleri GPa' dır. ΔV° ise cm^3 cinsinden molar hacim farkıdır:

$$\Delta V^\circ = V_B^\circ - V_A^\circ \quad (3.28)$$

C_A ve C_B değerleri ise aşağıdaki denklem yardımıyla hesaplanarak bulunmaktadır. Denklemlerdeki A ve B hesaplamalarda kullanılan metal oksitleri ifade etmektedir.

$$C_A = 3K_B / [3K_B + 4\mu_A] \quad (3.29)$$

$$C_B = 3K_A / [3K_A + 4\mu_B] \quad (3.30)$$

Çizelge 3.9. W_s değerinin hesaplanmasında kullanılan oksitlerin μ ve K değerleri (Materials Project, 2021).

Oksit	μ (GPa)	K (GPa)
MgO	119	151
CoO	38	236
NiO	69	204
MnO	65	143
Li ₂ O	70	78
ZnO	65	172
Al ₂ O ₃	127	216

Denklem 3.27' den hesaplanan W_s değerleri ise Çizelge 3.10' da sunulmuştur.

Çizelge 3.10. Oksit çiftleri için hesaplanan W_s değerleri.

Oksit Çiftleri	W_s (kJ)	Oksit Çiftleri	W_s (kJ)	Oksit Çiftleri	W_s (kJ)
MgO - CoO	1,09	CoO - MnO	12,912	NiO - ZnO	69,026
MgO - NiO	0,647	CoO - Li ₂ O	50,935	MnO - Li ₂ O	11,966
MgO - MnO	25,671	CoO - Al ₂ O ₃	1221,891	MnO - Al ₂ O ₃	789,621
MgO - Li ₂ O	70,795	CoO - ZnO	37,247	MnO - ZnO	6,351
MgO - Al ₂ O ₃	1367,839	NiO - MnO	30,948	Li ₂ O - Al ₂ O ₃	439,356
MgO - ZnO	63,554	NiO - Li ₂ O	82,477	Li ₂ O - ZnO	1,225
CoO - NiO	2.633	NiO - Al ₂ O ₃	1459,872		

Oksit çiftlerinin rock-salt kristal yapısındaki Δr değerlerine bakılarak katyon yarıçaplarının birbirine olan yakınlığı tek fazlı rock-salt yapısındaki yüksek entropili oksitleri başarıyla sentezlemek için önemli bir parametredir ve elde edilen sonuçlardan bu değer yaklaşık olarak $\Delta r < 0,01$ olması gerektiği görülmektedir. Benzer şekilde oksit çiftlerinin ΔV değerlerine bakılarak, sentezlenen yüksek entropili oksit esaslı malzemeler ile birlikte literatürde yer alan tek fazlı yüksek entropili oksitleri elde etmek için ΔV değerlerinin de birbirine yakın olması gerekir. Bu değer yaklaşık olarak $\Delta V < 8$ olması gerektiği belirlenmiştir. Son olarak ise oksit çiftlerinin birbirleri arasında oluşturduğu kafes gerilim enerjisi olan W_s değerinin de yüksek olması tek fazlı ve kararlı yapıda yüksek entropili oksit oluşumunu olumsuz yönde etkilemektedir.

4. MATERYAL VE YÖNTEM

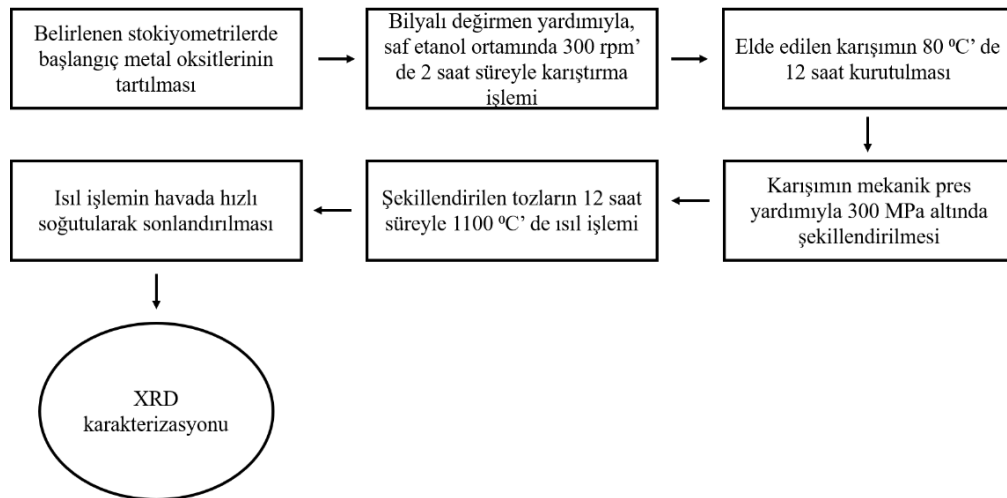
4.1. Yüksek Entropili Oksitlerin Sentezi

Tez süreci kapsamında üretilen yüksek entropili oksit esaslı malzemeler geleneksel katı hal metodu kullanılarak sentezlenmiştir. Çizelge 4.1’ de sentezlenen tüm yüksek entropili oksit esaslı malzemelerin bileşimi ve kullanılan başlangıç kimyasallarının miktarları verilmiştir.

Çizelge 4.1. Sentezlenen yüksek entropili oksitlerin bileşimi ve başlangıç oksit miktarları.

Oksit Bileşimi	Başlangıç Oksit Miktarları (gram)								
	MgO	CoO	NiO	MnO	Li ₂ CO ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	Cr ₂ O ₃	ZnO
(Mg _{0.2} Co _{0.2} Ni _{0.2} Zn _{0.2} Li _{0.2})O	0,262	0,484	0,485	-	0,240	-	-	-	0,528
(Mg _{0.2} Co _{0.2} Ni _{0.2} Mn _{0.2} Li _{0.2})O	0,257	0,478	0,476	0,554	0,235	-	-	-	-
(Mg _{0.2} Co _{0.2} Ni _{0.2} Mn _{0.2} Li _{0.1} Al _{0.1})O	0,264	0,492	0,490	0,465	0,121	0,167	-	-	-
(Fe _{0.225} Co _{0.1} Ni _{0.225} Cr _{0.225} Mn _{0.225}) ₃ O ₄	-	0,201	0,450	0,427	-	-	0,465	0,458	-
(Fe _{0.2} Co _{0.2} Ni _{0.225} Cr _{0.2} Mn _{0.2}) ₃ O ₄	-	0,401	0,400	0,380	-	-	0,413	0,407	-
(Fe _{0.175} Co _{0.3} Ni _{0.175} Cr _{0.175} Mn _{0.175}) ₃ O ₄	-	0,587	0,342	0,371	-	-	0,353	0,348	-

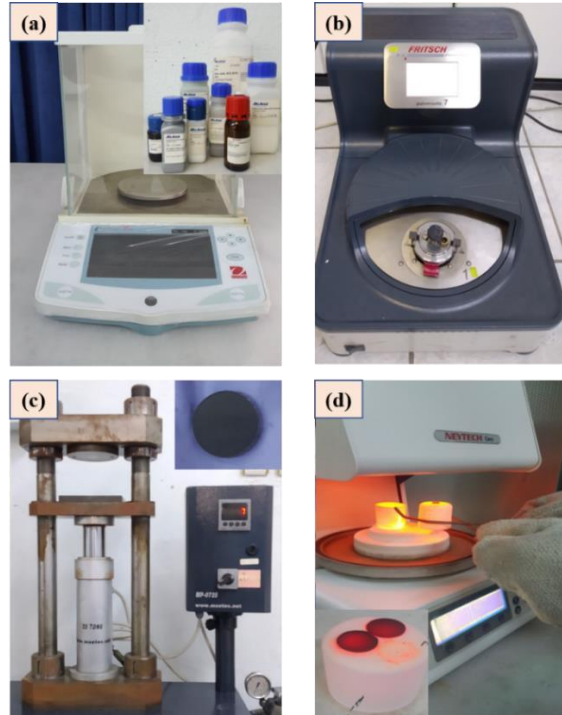
Şekil 4.1.’ de yüksek entropili oksit esaslı malzemelerin sentez yöntemi akış diyagramı şeklinde özetlenmiştir. Tüm malzemelerin sentez yöntemi aynı olup tekrardan kaçınılması adına sadece (Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Mn_{0.2}Li_{0.2})O bileşimi için sentez süreçleri anlatılmıştır.



Şekil 4. 1. Yüksek entropili oksit esaslı malzemelerin geleneksel katı hal yöntemi kullanılarak sentezlenmesini özetleyen akış diyagramı.

4.1.1. ($Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Mn_{0.2}Li_{0.2}$)O sentezi

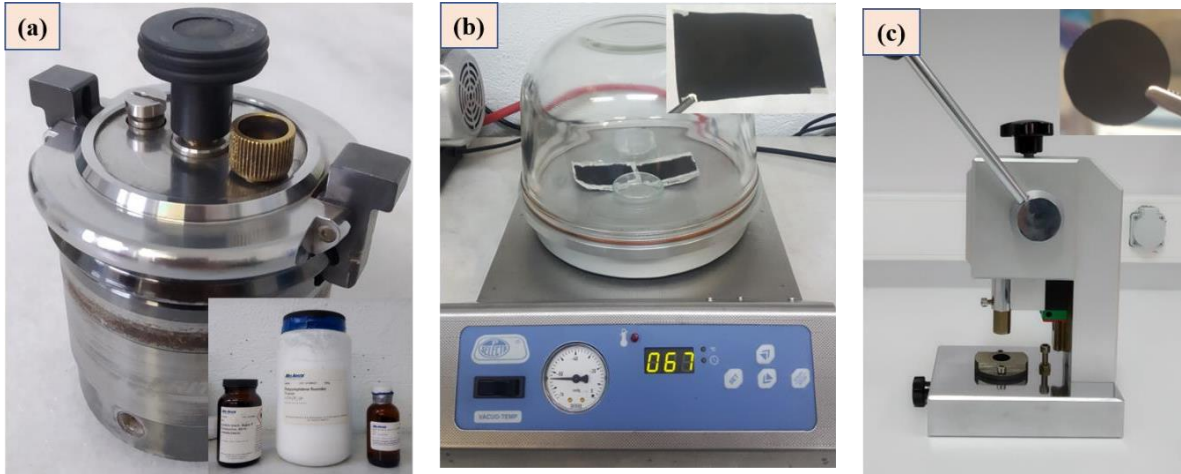
Öncelikle bileşimi oluşturan MgO (0,257 g), CoO (0,478 g), NiO (0,476 g), MnO₂ (0,554 g) ve Li₂CO₃ (0,235 g) oksitleri hassas terazide (OHAUS Explorer Pro) tartılmıştır. Ardından tartılan oksitler saf etanol ortamında, bilyalı değirmen (Fritsch Pulverisette 7 Premium Line) yardımıyla 300 rpm’ de 2 saat süreyle karıştırılmıştır. Elde edilen karışım 12 saat süreyle 80 °C’ de kurutulmuştur. Kurutulan karışım tozları tek eksenli mekanik pres (MSE Tech MP-0725) yardımıyla 300 MPa basınç altında 10 mm’ lik silindirik kalıp kullanılarak şekillendirilmiştir. Son olarak, 12 saat süreyle NEYTECH Qex fırınında 1100 °C’ de ısıl işleme tabi tutulan numuneler bu süre sonunda havada hızlı soğutulularak sentez işlemi sonlandırılmıştır. İstisnai olarak ($Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Mn_{0.2}Li_{0.1}Al_{0.1}$)O numunesi 1100 °C’ de tek faz olarak elde edilemediğinden 1300 °C’ de ısıl işleme tabi tutulmuştur. Şekil 4.1’ de yüksek entropili oksit esaslı malzemelerin geleneksel katı hal yöntemi kullanılarak sentezlenmesini özetleyen akış diyagramı verilmiştir, Şekil 4.2’ de sentez sürecinin görüntüleri yer almaktadır.



Şekil 4. 2. Yüksek entropili oksit esaslı malzemelerin üretimi (a) Başlangıç oksitlerinin hassas terazide tartılması, (b) Sentez sürecinde kullanılan bilyalı değirmen, (c) Mekanik pres ve 300 MPa altında şekillendirilen toz, (d) Isıl işlemin gerçekleştirildiği fırın ve peletin görüntüsü.

4.2. Yüksek Entropili Oksit Esaslı Elektrotların Hazırlanması

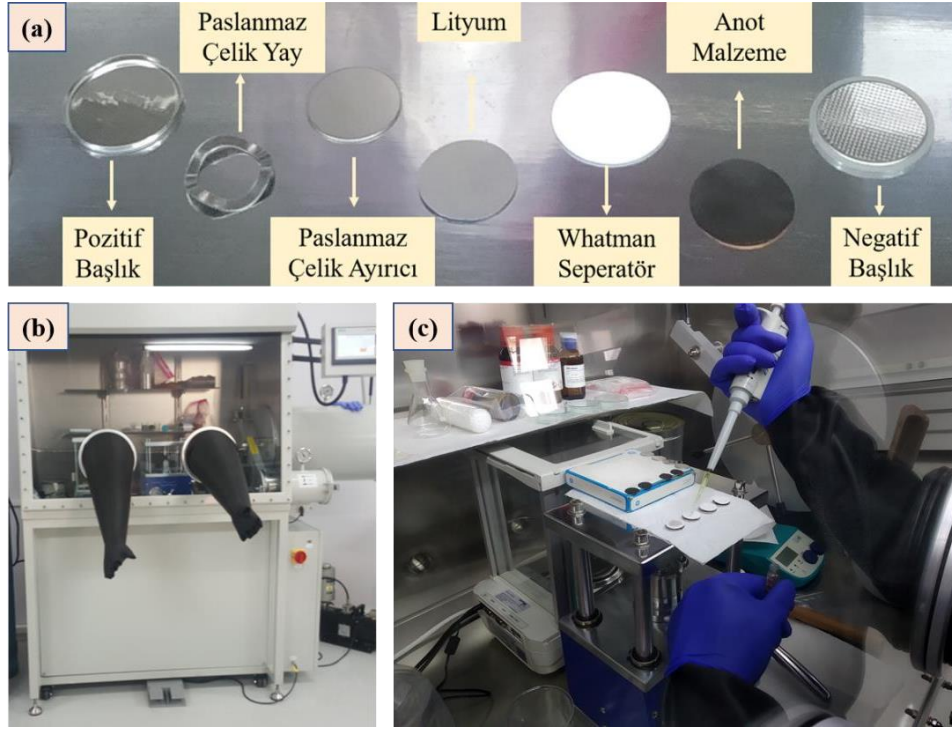
Elektrotların hazırlanması için ısıl işlem sonrası elde edilen peletler 300 rpm' de 6 saat boyunca yeniden öğütülmüştür. Ardından elde edilen yüksek entropili oksit esaslı malzeme (ağırlıkça %75) Super P acetylene black (ağırlıkça %15) ve PVDF (ağırlıkça %10) ile 2 ml NMP içerisinde 300 rpm' de 1 saat boyunca karıştırılarak çamur haline getirilmiştir. Daha sonra elde edilen çamur, yüzeyi alkol kullanılarak temizlenen bakır folyo üzerine kaplanarak 80°C' de vakum kontrollü atmosferde 24 saat kurutulmaya bırakılmıştır. Elektrot kesme cihazı yardımıyla kesilen numuneler pil hücre montajından önce tekrar vakum kontrollü atmosferde aynı şartlarda kurutulmuştur. Numunelerin elektroaktif madde ağırlığı ~1,8 – 2,2 mg arasında ölçülmüştür. Kapasite değerleri ise bu ağırlık dikkate alınarak hesaplanmıştır.



Şekil 4. 3. (a) Elektrot hazırlamada kullanılan vial ve malzemeler, (b) Bakır folyo üzerine kaplanmış anot malzemesinin vakum atmosferinde kurutulması, (c) Düğme pilde kullanılmak üzere kesilmiş anot malzeme ve anot kesme cihazı.

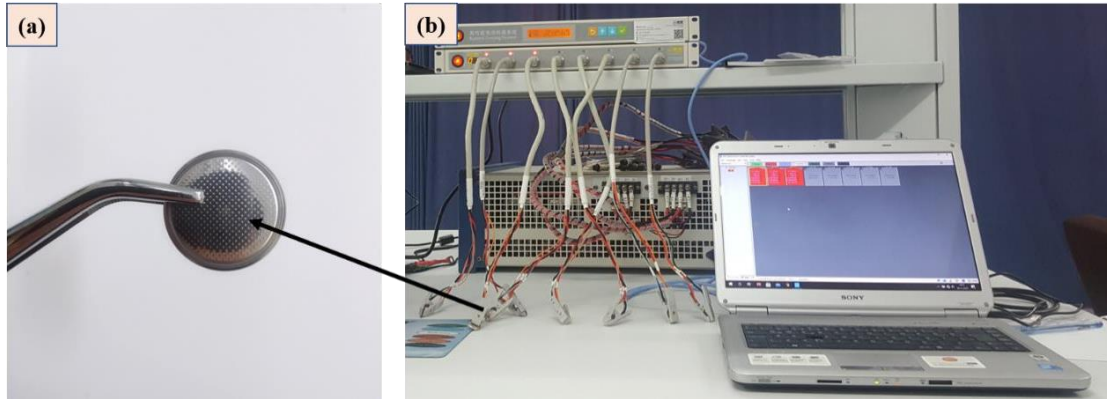
4.3. Pil Hücresinin Montajı

Anot olarak kullanılacak elektrotların elektrokimyasal performansları CR 2016 jeton tipi yarı hücrede belirlenmiştir. Karşıt elektrot olarak 0,2 mm kalınlığında ve 1,8 mm çapında lityum folyo kullanırken elektrolit olarak 1M LiPF₆:EC:DMC (hacimce 1:1, EC:DMC) separatör görevi gören GF/F tipi cam fiber kağıdına damlatılarak (250 µl) kullanılmıştır. Pil hücresinin montajı atmosfer Şekil 4.4' de gösterilen argon kontrollü ortamda (eldivenli kutu: O₂<0,1 ppm ve H₂O<0,1 ppm) gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4. 4. (a) CR 2016 düğme pil hücresinde kullanılan pil bileşenleri (b) Pil hücresinin montajında kullanılan eldivenli kutu ve (c) Pil hücresinin montaj görüntüsü.

Pil hücresinin montajının ardından 24 saatlik bir yaşlandırma işlemi gerçekleştirilmiş ve ardından elektrokimyasal testlere başlanmıştır.



Şekil 4. 5. (a) CR 2016 pil hücresinin montajından sonraki görüntüsü ve (b) Galvanostatik olarak gerçekleştirilen şarj-deşarj deneylerinin gerçekleştirildiği cihaz.

4.4. Karakterizasyon Çalışmaları

4.4.1. X-ışını difraksiyonu (XRD)

X-ışını kırınımı yöntemi (XRD); malzemenin kristalografik yapısı, yönelimi, kafes parametresi, kristalit boyutu gibi konularda bilgi veren ve kristalin atom düzlemleri arasındaki uzaklığı belirleyen bir karakterizasyon tekniğidir. Kristalin bileşiklerin kalitatif olarak tanımlanmasında pratik ve uygun bir yöntemdir. Ayrıca malzemenin içinde bulunan kimyasal bileşimlerin türü ve bu bileşenlerin malzeme içinde hangi fazda bulduklarını belirleyen bir yöntemdir. Bu yöntem, malzemenin farklı açılarda X ışınları ile bombardımana tutulduğu Bragg yasası prensibine göre çalışmaktadır ve aşağıdaki denkleme göre ifade edilmektedir.

$$\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (4.1)$$

Bu denklemde λ , d ve θ değerleri sırasıyla x-ışını dalga boyu, iki düzlem arasındaki mesafe ve kırınım açısını belirtmektedir. Tez çalışması kapsamında geleneksel katı hal yöntemi kullanılarak hazırlanan oksit malzemelerine XRD analizi uygulanarak kristal yapıları hakkında bilgi edinilmiştir. Numunelere uygulanan XRD yönteminde Panalytical EMPYREAN marka XRD cihazı kullanılmıştır. 1,542 Å dalga boyuna sahip Cu K α radyasyonu X-ışını kaynağı olarak kullanılırken analizler 2° dak⁻¹ tarama hızında 10-90° aralığı taranarak gerçekleştirilmiştir.

4.4.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

Taramalı elektron mikroskobu, odaklanmış bir elektron demeti ile numune yüzeyini tarayarak görüntü elde eden bir elektron mikroskobu türüdür. Numune, elektron demeti kullanılarak bombardımana tabi tutulur. Bombardıman sonucu çıkan, numune yüzeyindeki topografi ve kompozisyon hakkında bilgi içeren sinyallerin algılanması ile görüntü oluşur. SEM cihazı temel olarak üç bölümden (elektron tabancası, manyetik lensler ve dedektörler) oluşmaktadır. Elektron tabancasından çıkan hızlandırılmış elektronlar manyetik lensler vasıtasıyla odaklanarak numune üzerine gönderilir. Elektron-numune etkileşmesi sonucu saçılan elektronlar ise çeşitli dedektörler vasıtasıyla analiz edilir.

Tez çalışması kapsamında deneysel sonuçların incelenmesi için ZEISS Ultraplus SEM cihazı kullanılmıştır ve yüksek entropili oksit numunelerin yüzey morfolojileri incelenmiştir.

4.4.3. Elektrokimyasal analizler

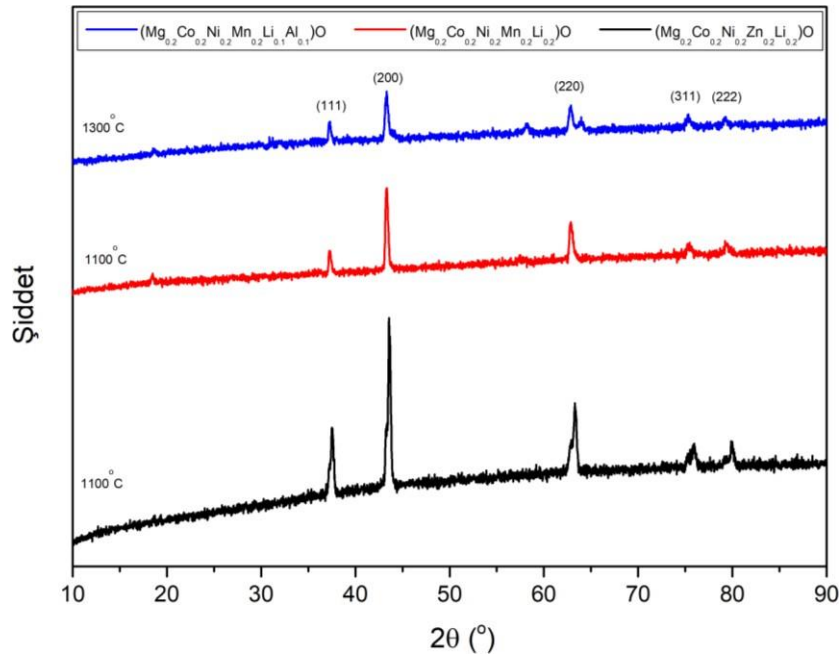
Galvanostatik olarak gerçekleştirilen şarj-deşarj deneylerine 100 mA g^{-1} akım yoğunluk değerinde $3,00 \text{ V}$ (şarj) – $0,01 \text{ V}$ (deşarj) Li/Li^+ potansiyeline kadar devam edilmiştir.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.2. Karakterizasyon Çalışmaları

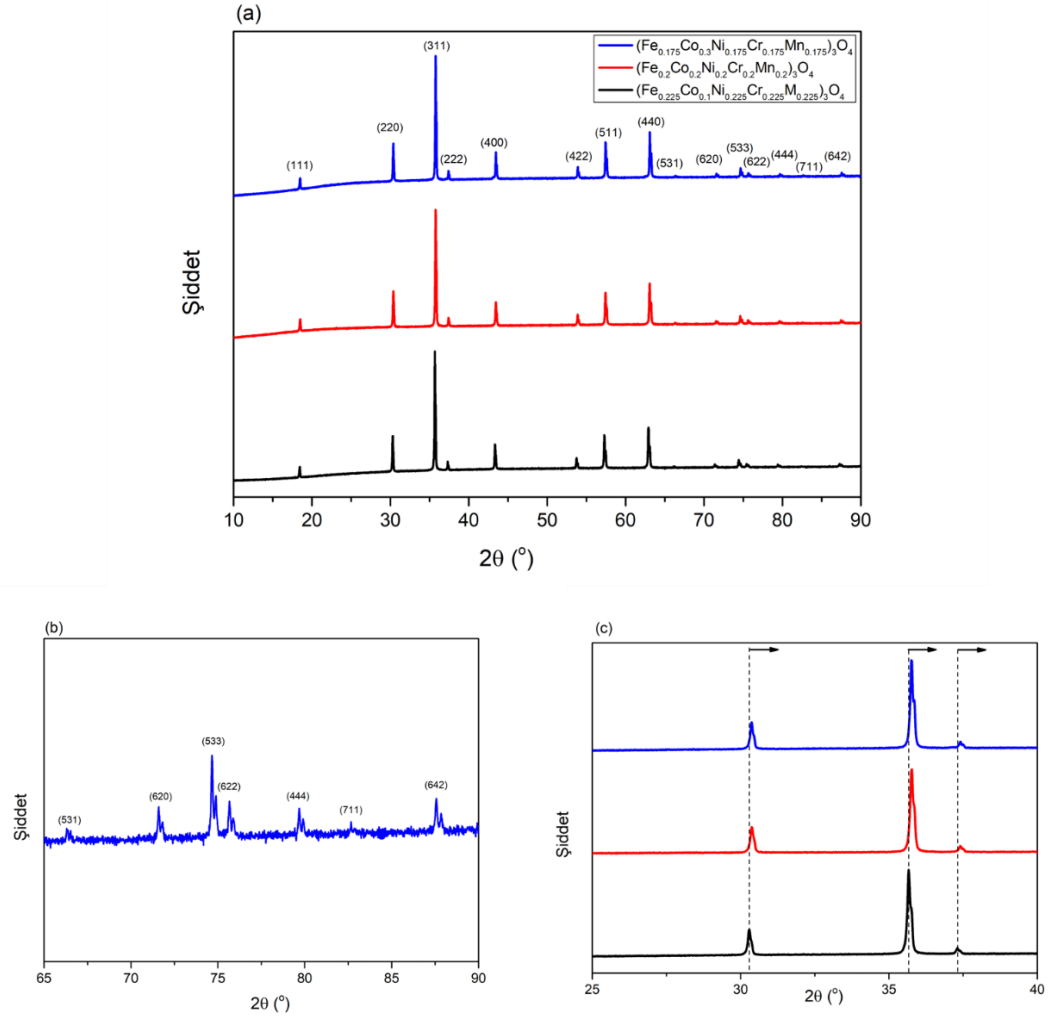
5.2.1. X-ışını difraksiyonu (XRD)

Şekil 5.1’ de geleneksel katı hal metodu kullanılarak sentezlenen yüksek entropili oksitlerin XRD desenleri verilmiştir. Şekil 5.1’ den görüldüğü üzere 1100 °C’ de ısıl işlem uygulanan $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{Li}_{0.2})\text{O}$ ve $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Li}_{0.2})\text{O}$ numuneleri rock-salt yapısında tek faz olarak elde edilmiştir. Ancak 1100 °C’ deki ısıl işlemde $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Li}_{0.1}\text{Al}_{0.1})\text{O}$ numunesi tek fazlı yapıda elde edilemediğinden 1300 °C’ de ısıl işlem uygulanmış ve tek fazlı olduğu görülmüştür. Tipik yüzey merkezli kübik (YMK) yapıya sahip rock-salt fazına ait pikler (111), (200), (220), (311) ve (222) düzlemlerine aittir. Ayrıca $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Li}_{0.1}\text{Al}_{0.1})\text{O}$ numunesinde çok az miktarlarda ikincil fazların olduğu anlaşılmıştır ancak faz analizi gerçekleştirilmemiştir.



Şekil 5. 1. $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{Li}_{0.2})\text{O}$, $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Li}_{0.2})\text{O}$ ve $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Li}_{0.1}\text{Al}_{0.1})\text{O}$ bileşimine sahip yüksek entropili oksitlerin XRD deseni.

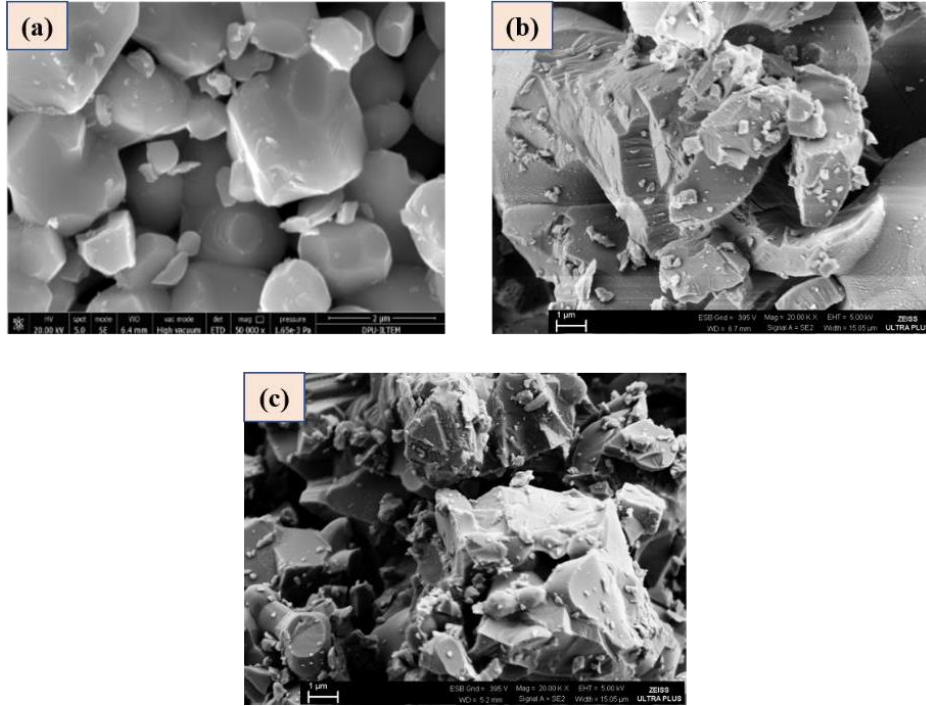
Şekil 5.2' de ise $(\text{Fe}_{0.225}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.225}\text{Cr}_{0.225}\text{Mn}_{0.225})_3\text{O}_4$, $(\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.225}\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})_3\text{O}_4$ ve $(\text{Fe}_{0.175}\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_{0.175}\text{Cr}_{0.175}\text{Mn}_{0.175})_3\text{O}_4$ oksitlerinin spinel (Fd-3m) yapıda elde edilebildiği görülmektedir. Spinel yapısına ait bu karakteristik pikler ise (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440), (531), (620), (533), (622), (444), (711) ve (642) düzlemlerine aittir. Kobalt miktarının artmasına bağlı olarak piklerin çok az da olsa sağa kaydığı görülmektedir.



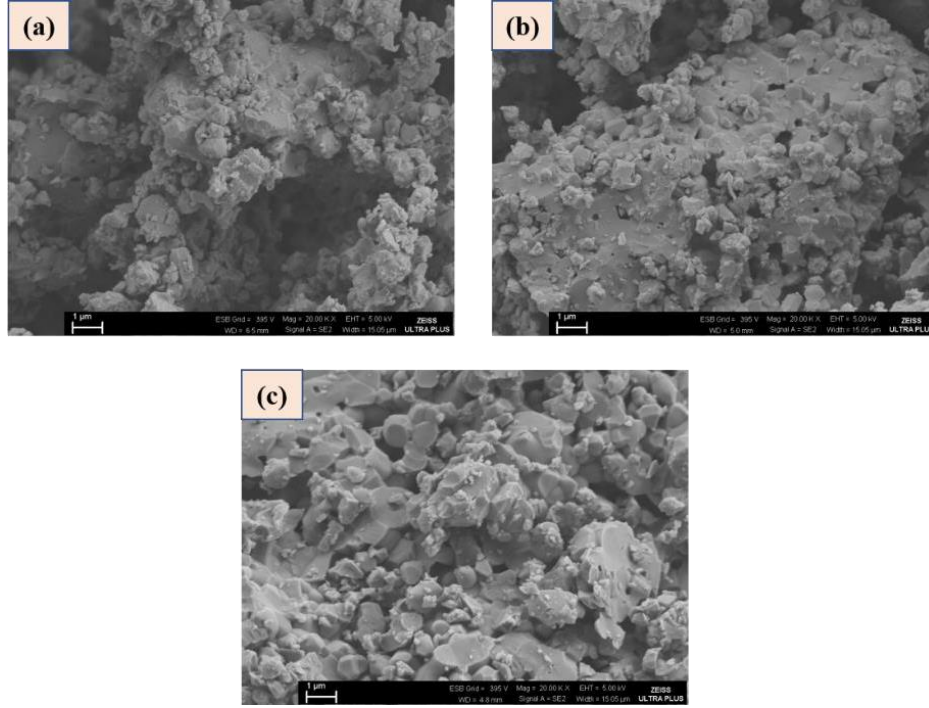
Şekil 5. 2. (a) $(\text{Fe}_{0.225}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.225}\text{Cr}_{0.225}\text{Mn}_{0.225})_3\text{O}_4$, $(\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.225}\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})_3\text{O}_4$ ve $(\text{Fe}_{0.175}\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_{0.175}\text{Cr}_{0.175}\text{Mn}_{0.175})_3\text{O}_4$ bileşimine sahip yüksek entropili oksitlerin XRD deseni, (b) $2\theta = 65 - 90^\circ$ aralığının daha detaylı XRD deseni, (c) Co miktarının artmasına bağlı olarak piklerin kayma durumu.

5.2.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

Şekil 5.3’ de rock-salt kristal yapısına sahip $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{Li}_{0.2})\text{O}$, $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Li}_{0.2})\text{O}$ ve $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Li}_{0.1}\text{Al}_{0.1})\text{O}$ numunelerinin, Şekil 5.4’ de ise $(\text{Fe}_{0.225}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.225}\text{Cr}_{0.225}\text{Mn}_{0.225})_3\text{O}_4$, $(\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.225}\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})_3\text{O}_4$ ve $(\text{Fe}_{0.175}\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_{0.175}\text{Cr}_{0.175}\text{Mn}_{0.175})_3\text{O}_4$ numunelerinin SEM görüntüleri verilmiştir. Şekillerden görüldüğü üzere çok yoğun bir mikroyapı mevcuttur. Numuneler 1100 ve 1300 °C’ de başarıyla sentezlenmiştir. Mikroyapılarda herhangi bir gözenek gözlemlenmemiştir. Ayrıca numunelerin tane boyutunun SEM analizi kullanılarak yaklaşık 0,5-2 µm aralığında olduğu belirlenmiştir.



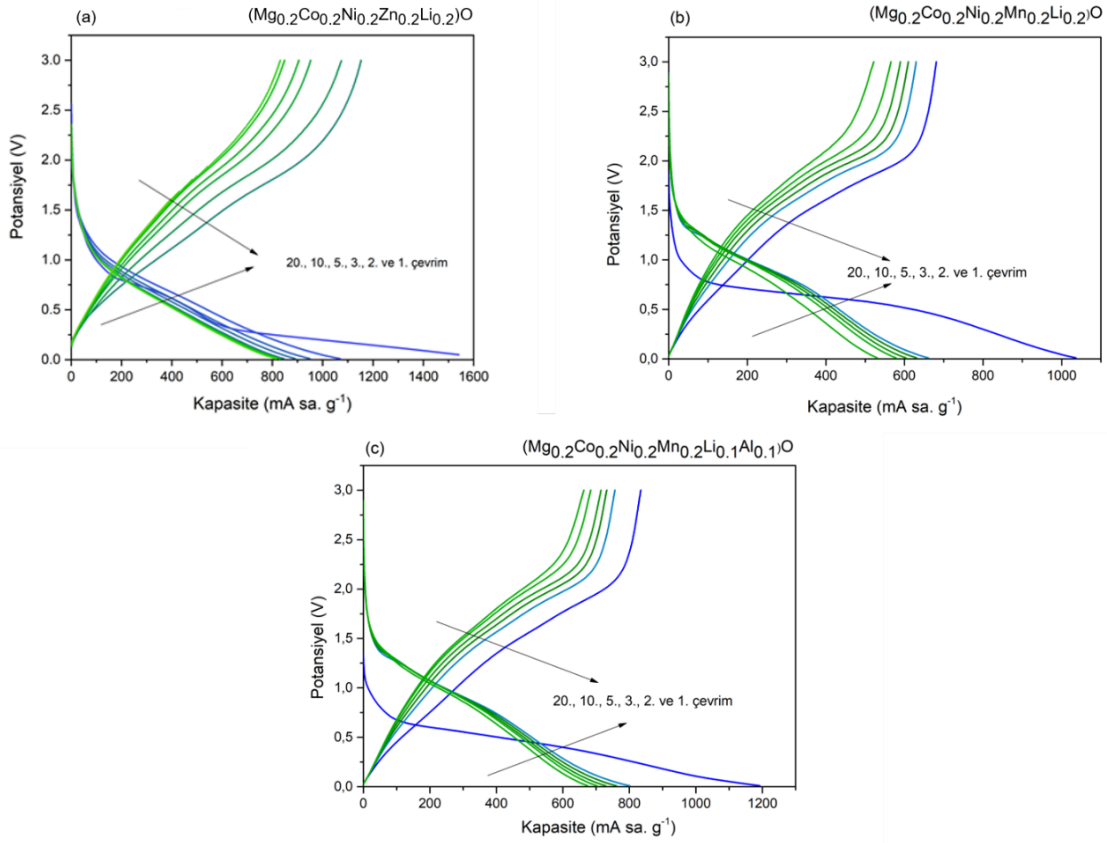
Şekil 5. 3. Rock-salt kristal yapısına sahip yüksek entropili oksit numunelerin SEM görüntüsü, (a) $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{Li}_{0.2})\text{O}$, (b) $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Li}_{0.2})\text{O}$ ve (c) $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Li}_{0.1}\text{Al}_{0.1})\text{O}$.



Şekil 5. 4. Spinel kristal yapısına sahip yüksek entropili oksit numunelerin SEM görüntüsü, (a) $(\text{Fe}_{0.225}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.225}\text{Cr}_{0.225}\text{Mn}_{0.225})_3\text{O}_4$, (b) $(\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.225}\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})_3\text{O}_4$ ve (c) $(\text{Fe}_{0.175}\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_{0.175}\text{Cr}_{0.175}\text{Mn}_{0.175})_3\text{O}_4$.

5.3. Şarj-Deşarj Deneyleri

$(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{Li}_{0.2})\text{O}$, $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Li}_{0.2})\text{O}$, $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Li}_{0.1}\text{Al}_{0.1})\text{O}$, $(\text{Fe}_{0.225}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.225}\text{Cr}_{0.225}\text{Mn}_{0.225})_3\text{O}_4$, $(\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.225}\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})_3\text{O}_4$ ve $(\text{Fe}_{0.175}\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_{0.175}\text{Cr}_{0.175}\text{Mn}_{0.175})_3\text{O}_4$ elektrotlarının elektrokimyasal şarj ve deşarj deneyleri 100 mA g^{-1} akım yoğunluğunda sırasıyla $0,01 \text{ V}$ ve $3,00 \text{ V}$ potansiyellerde (Li^+/Li) galvanostatik olarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.5’ de rock-salt yapıya sahip elektrotların, Şekil 5.6’ da ise spinel yapıya sahip elektrotların 1., 2., 3., 5., 10. ve 20. çevrimdeki şarj-deşarj eğrileri verilmiştir.



Şekil 5. 5. Rock-salt kristal yapısına sahip elektrotlarının kullanıldığı Li-iyon hücrelerine ait 100 mA g^{-1} akım yoğunluğunda elde edilen kapasite – potansiyel grafiği, (a) $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{Li}_{0.2})\text{O}$ elektrotu (b) $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Li}_{0.2})\text{O}$ elektrotu ve (c) $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Li}_{0.1}\text{Al}_{0.1})\text{O}$ elektrotu.

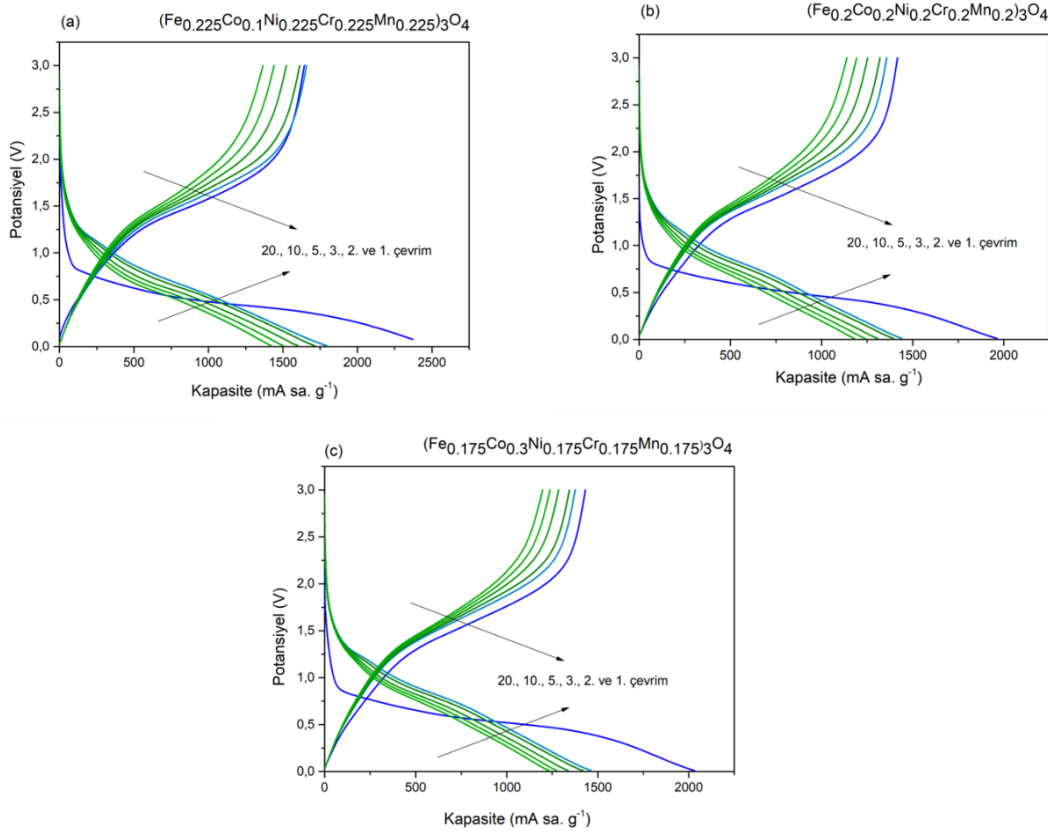
Şekil 5.5' den görüldüğü üzere $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{Li}_{0.2})\text{O}$, $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Li}_{0.2})\text{O}$ ve $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Li}_{0.1}\text{Al}_{0.1})\text{O}$ bileşimine sahip elektrotların başlangıç deşarj eğrileri, yüksek entropili oksit yapısının metal oksitlere indirgenmesine ve SEI tabakasının oluşmasına atfedilmektedir (Qiu vd., 2018). Rock-salt kristal yapısına sahip bu elektrotların başlangıç deşarj kapasiteleri sırasıyla 1540, 1034 ve $1192 \text{ mA sa. g}^{-1}$ 'dir. Başlangıç kulombik verimlilikleri sırasıyla %74,8, %65,7 ve %69 iken 20. çevrim sonunda ise bu değerlerin sırasıyla %99,4, %97,8 ve %98,2 olduğu görülmüştür. Başlangıç kulombik verimliliklerinin düşük olmasının nedeni SEI filminin neden olduğu kısmen tersinir olmayan reaksiyondur. Rock-salt kristal yapısına sahip bu elektrotların 1., 2., 3., 5., 10. ve 20. çevrimdeki deşarj kapasiteleri ile birlikte 20. çevrim sonunda hücrenin kapasite koruma oranı Çizelge 5.1' de özetlenmiştir.

Çizelge 5.1. Rock-salt kristal yapıya sahip elektrotların 1., 2., 3., 5., 10. ile 20. çevrimdeki deşarj kapasiteleri ve 20. çevrim sonunda hücrenin kapasite koruma oranı.

Oksit Bileşimi	Çevrimsel Performans (mA sa. g ⁻¹)						
	1. çevrim	2. çevrim	3. çevrim	5. çevrim	10. çevrim	20. çevrim	20. çevrim sonunda kapasite koruma oranı
(Mg _{0.2} Co _{0.2} Ni _{0.2} Zn _{0.2} Li _{0.2})O	1540	1075	945	897	843	835	%54
(Mg _{0.2} Co _{0.2} Ni _{0.2} Mn _{0.2} Li _{0.2})O	1034	660	631	603	578	533	%51
(Mg _{0.2} Co _{0.2} Ni _{0.2} Mn _{0.2} Li _{0.1} Al _{0.1})O	1192	801	761	729	702	675	%57

Tez kapsamında rock-salt kristal yapısına sahip yüksek entropili oksit anotların sentezlenmesi amacıyla MgO, CoO, NiO ve Li₂CO₃ başlangıç oksitleri sabit tutulmuştur. ZnO ve MnO oksitlerinin elektrokimyasal performans üzerindeki etkileri incelenmiştir. Ardından yapısında MnO bulunan bileşime, inaktif olduğu bilinen Al₂O₃ ilave edilerek stabiliteye ve kulombik verimliliğe olan etkisi araştırılmıştır.

Çizelge 5.1 incelendiğinde Zn içeren oksit anodun deşarj kapasitesinin her bir çevrimde diğer anotlarla karşılaştırıldığında daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum ZnO anodunun teorik spesifik kapasitesinin (987 mA sa. g⁻¹) MnO anodundan (755 mA sa. g⁻¹) daha yüksek olmasının yanı sıra şarj-deşarj sırasında ZnO' nun hem dönüşüm hem de alaşımlama ile reaksiyona katılmasıyla açıklanabilir. Ayrıca Mn içeren bileşime inaktif Al₂O₃ ilave edildiğinde ise deşarj kapasitesinin, kapasite tutma oranının ve kulombik verimliliğinin arttığı görülmektedir.



Şekil 5. 6. Spinel kristal yapıya sahip elektrotlarının kullanıldığı Li-iyon hücrelerine ait 100 mA g⁻¹ akım yoğunluğunda elde edilen kapasite – potansiyel grafiği, (a) $(\text{Fe}_{0.225}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.225}\text{Cr}_{0.225}\text{Mn}_{0.225})_3\text{O}_4$, (b) $(\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.225}\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})_3\text{O}_4$ ve (c) $(\text{Fe}_{0.175}\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_{0.175}\text{Cr}_{0.175}\text{Mn}_{0.175})_3\text{O}_4$.

Şekil 5.6’ da 100 mA sa. g⁻¹ akım yoğunluğunda $(\text{Fe}_{0.225}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.225}\text{Cr}_{0.225}\text{Mn}_{0.225})_3\text{O}_4$, $(\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.225}\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})_3\text{O}_4$ ve $(\text{Fe}_{0.175}\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_{0.175}\text{Cr}_{0.175}\text{Mn}_{0.175})_3\text{O}_4$ anotlarının şarj-deşarj eğrilerini göstermektedir. Başlangıç deşarj eğrisi incelendiğinde yaklaşık 0,5 V civarında, metal oksitlerin indirgenmesini ve SEI tabakasının oluşumunu temsil eden bir deşarj platosu olduğu görülmektedir. $(\text{Fe}_{0.225}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.225}\text{Cr}_{0.225}\text{Mn}_{0.225})_3\text{O}_4$, $(\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.225}\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})_3\text{O}_4$ ve $(\text{Fe}_{0.175}\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_{0.175}\text{Cr}_{0.175}\text{Mn}_{0.175})_3\text{O}_4$ elektrotlarının başlangıç deşarj kapasiteleri sırasıyla 2371, 1963 ve 2030 mA sa. g⁻¹’ dir. Bunun yanı sıra başlangıç kulombik verimlilikleri sırasıyla %69,2, %72,1 ve %70,5 iken 20 çevrim sonunda ise bu değerler sırasıyla %95,9, %96,4 ve %97,2 olarak hesaplanmıştır. Başlangıç kulombik verimliliklerinin düşük olması elektrolit ayrışması ve tersinir olmayan faz dönüşümü ile ilgilidir. İkinci çevrimden itibaren birden fazla metal yapısının yeniden düzenlenmesi ve farklı reaksiyon potansiyelleri ile deşarj platosu yerine bir eğim ortaya çıkmaktadır. Co miktarının artmasına bağlı olarak kapasite tutma oranının ve kulombik verimliliğin arttığı görülmüştür. Spinel yapıya sahip

bu elektrotların 1., 2., 3., 5., 10. ve 20. çevrimdeki deşarj kapasiteleri ve 20. çevrim sonundaki kapasite koruma oranlarının detayları Çizelge 5.2' de görölmektedir.

Çizelge 5.2. Spinel kristal yapıya sahip elektrotların 1., 2., 3., 5., 10. ile 20. çevrimdeki deşarj kapasiteleri ve 20. çevrim sonunda hücrenin kapasite koruma oranı.

Oksit Bileşimi	Çevrimsel Performans (mA sa. g ⁻¹)					
	1. çevrim	2. çevrim	3. çevrim	5. çevrim	20. çevrim	20. çevrim sonunda hücrenin kapasite koruma oranı
(Fe _{0.225} Co _{0.1} Ni _{0.225} Cr _{0.225} Mn _{0.225}) ₃ O ₄	2371	1794	1713	1599	1422	% 59,8
(Fe _{0.2} Co _{0.2} Ni _{0.225} Cr _{0.2} Mn _{0.2}) ₃ O ₄	1963	1442	1395	1308	1181	% 60,3
(Fe _{0.175} Co _{0.3} Ni _{0.175} Cr _{0.175} Mn _{0.175}) ₃ O ₄	2030	1463	1418	1338	1232	% 61,2

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

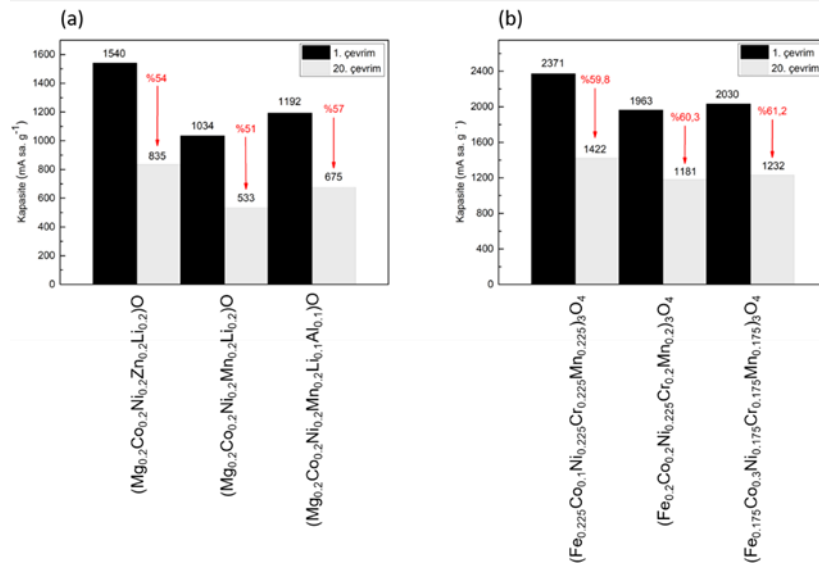
Bu tez kapsamında Li-iyon pillerde kullanılmak üzere grafit anotlara alternatif olabilecek rock-salt ve spinel kristal yapıya sahip 6 farklı anot malzeme başarıyla sentezlenerek yapısal ve elektrokimyasal karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmaların yanı sıra yürütülen teorik çalışmalar ile çeşitli parametreler yardımıyla rock-salt kristal yapısına sahip yüksek entropili oksitleri tek faz olarak elde etmek adına bazı yaklaşımlar sunulmuştur. Bu teorik çalışmalar sonucunda rock-salt kristal yapısına sahip yüksek entropili oksit sistemini oluşturan oksit çiftleri arasındaki molar hacim farkları, katyon yarıçap farkları ve bu oksit çiftlerinin rock-salt kafes yapısında yarattığı gerilme enerjisi gibi değerler incelenmiştir. Daha önceki deneysel çalışmalar ile birlikte kıyaslanan bu değerler sonucunda ise yüksek entropili oksitlerin rock-salt kristal yapısında tek faz olarak elde edilebilmesi için Δr , ΔV ve W_s değerlerinin sırasıyla $<0,01$, <8 ve <17 olmasının beklendiği görülmüştür. Elektrokimyasal karakterizasyon ile elde edilen sonuçlar ise aşağıdaki şekilde açıklanabilir:

Rock-salt kristal yapısına sahip $(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.2}Li_{0.2})O$, $(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Mn_{0.2}Li_{0.2})O$ ve $(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Mn_{0.2}Li_{0.1}Al_{0.1})O$ bileşimindeki elektrotların başlangıç deşarj kapasiteleri sırasıyla 1540, 1034 ve 1192 mA sa. g⁻¹ dir. Başlangıç kulombik verimlilikleri sırasıyla %74,8, %65,7 ve %69,9 iken 20. çevrim sonunda ise bu değerler sırasıyla %99,4, %97,8 ve %98,2' dir. ZnO içeren bileşim ile MnO içeren bileşim karşılaştırıldığında ZnO' nun teorik kapasitesinin MnO' dan yüksek olduğu literatürde yer almaktadır. Ayrıca MnO sadece dönüşüm yoluyla reaksiyona katılırken ZnO hem dönüşüm hem de alaşımlama yaparak reaksiyona katılmaktadır. Bu durum ise Zn içeren oksit anodun kapasite değerlerinin Mn içeren bileşime göre daha yüksek çıkması ile sonuçlanmıştır. Ayrıca Mn içeren bileşime Al₂O₃ ilave edilmesiyle birlikte ise hem deşarj kapasitesinin hem de kulombik verimliliğinin arttığı görülmüştür. Bu durumun nedeni ise inaktif Al₂O₃' ün matris görevi görmesi ve aktif nano parçacıkların aglomerasyonunu engelleyerek çevrimsel kararlılığa katkı sağlamasıdır.

Spinel kristal yapısına sahip $(\text{Fe}_{0.225}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.225}\text{Cr}_{0.225}\text{Mn}_{0.225})_3\text{O}_4$, $(\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.225}\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})_3\text{O}_4$ ve $(\text{Fe}_{0.175}\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_{0.175}\text{Cr}_{0.175}\text{Mn}_{0.175})_3\text{O}_4$ elektrotlarının başlangıç deşarj kapasiteleri sırasıyla 2371, 1963 ve 2030 mA sa. g⁻¹ dir. Başlangıç kulombik verimlilikleri sırasıyla %69,2, %72,1 ve %70,5 iken 20 çevrim sonunda ise bu değerler sırasıyla %95,9, %96,4 ve %97,2 olarak hesaplanmıştır. En yüksek deşarj kapasitesi $(\text{Fe}_{0.225}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.225}\text{Cr}_{0.225}\text{Mn}_{0.225})_3\text{O}_4$ bileşimine sahip elektrota aittir. Ancak Co miktarının artmasına bağlı olarak kapasite tutma oranının ve kulombik verimliliğin de arttığı görülmüştür.

Rock-salt ve spinel kristal yapıya sahip anotlar karşılaştırıldığında ise spinel yapıdaki anotların deşarj kapasitelerinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu konuyu daha ayrıntılı incelemek ve Li⁺ iyon difüzyon kinetiğini araştırmak amacıyla ileriki çalışmalarda CV ve empedans analizleri ile difüzyon etkisi incelenebilir.

Sonuç olarak hem rock-salt hem de spinel kristal yapıya sahip yüksek entropili oksit anotlar, grafit anotlara kıyasla daha yüksek spesifik kapasite sergilemektedir. Bu durum tasarlanacak farklı bileşimlerdeki yüksek entropili oksit anot malzemeleri için oldukça umut vadetmektedir.



Şekil 6. 1. Tez çalışması sonucunda farklı elektrotların kullanıldığı Li-iyon pillerin elektrokimyasal performansları (a) rock-salt, (b) spinel yapıdaki elektrotlar.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abbas, S. M., Ahmad, N., Ata-ur-Rehman, Rana, U. A., Khan, S. U. D., vd., 2016, High rate capability and long cycle stability of Cr_2O_3 anode with CNTs for lithium ion batteries, *Electrochimica Acta*, 212, 260–269.
- Aifantis, K. E., Hackney, S. A., Kumar, R. V., 2010, *High Energy Density Lithium Batteries*, WILEY, p.17-18.
- Alfaruqi, M. H., Gim, J., Kim, S., Song, J., Duong, P. T., Jo, J., vd., 2016, One-step pyro-synthesis of a nanostructured $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{C}$ electrode with long cycle stability for rechargeable lithium-ion batteries, *Chemistry-A European Journal*, 22, 6, 2039–2045.
- Allcorn, E., Manthiram, A., 2014, $\text{FeSb}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ Nanocomposite anodes for lithium-ion batteries, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6, 14, 10886–10891.
- Anandkumar, M., Bhattacharya, S., Deshpande, A. S., 2019, Low temperature synthesis and characterization of single phase multi-component fluorite oxide nanoparticle sols, *RSC Advances*, 9, 26825-26830.
- Anisimov, V. I., Korotin, M. A., Kurmaev, E. Z., 1990, Band-structure description of Mott insulators (NiO , MnO , FeO , CoO), *Journal of Physics: Condensed Matter*, 3973-3987.
- Armstrong, A. R., Lyness, C., Panchmatia, P. M., Islam, M. S., Bruce, P. G., 2011, The lithium intercalation process in the low-voltage lithium battery anode, *Nature Materials*, 10, 223-229.
- Arora, P., Zhang, Z., 2004, Battery separators, *Chemical Reviews*, 104, 10, 4419-4462.
- Aurbach, D., Gamolsky, K., Markovsky, B., Salitra, G., Gofer, Y., vd., 2000, The study of surface phenomena related to electrochemical lithium intercalation into Li_xMO_y host materials ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Mn}$), *Journal of The Electrochemical Society*, 147, 1322.
- Bai, Z., Zhang, Y., Zhang, Y., Guo, C., Tang, B., vd., 2015, MOFs-derived porous Mn_2O_3 as high-performance anode material for Li-ion battery, *Journal of Materials Chemistry A*, 3, 10, 5266–5269.
- Balbuena, P. B., Wang, Y., 2004, *Lithium-Ion Batteries: Solid-Electrolyte Interphase*, Imperial College Press: London, p.7.
- Banerjee, R., Chatterjee, S., Ranjan, M., Bhattacharya, T., Mukherjee, S., vd., 2020, High-entropy perovskites: An emergent class of oxide thermoelectrics with ultralow thermal conductivity, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8, 46, 17022–17032.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Basu, S., Zeller, C., Flanders, P.J., Fuerst, C. D., Johnson, W. D., vd., 1979, Synthesis and properties of lithium-graphite intercalation compounds, *Materials Science and Engineering*, 38, 3, 275-283.
- Bell, J., Ye, R., Ahmed, K., Liu, C., Ozkan, M., vd., 2015, Free-standing Ni–NiO nanofiber cloth anode for high capacity and high rate Li-ion batteries, *Nano Energy*, 18, 47–56.
- Berardan, D., Franger, S., Dragoe, D., Meena, A. K., & Dragoe, N., 2016, Colossal dielectric constant in high entropy oxides, *Physica Status Solidi (RRL) - Rapid Research Letters*, 10, 4, 328–333.
- Berardan, D., Franger, S., Meena, A. K., Dragoe, N., 2016, Room temperature lithium superionic conductivity in high entropy oxides, *Journal of Materials Chemistry A*, 4, 24, 9536-9541.
- Berardan, D., Meena, A. K., Franger, S., Herrero, C., Dragoe, N., 2017, Controlled Jahn-Teller distortion in (MgCoNiCuZn)O-based high entropy oxides, *Journal of Alloys and Compounds*, 704, 693–700.
- Besenhard, J. O., Eichinger, G., 1976, High energy density lithium cells, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 68, 1, 1-18.
- Biesuz, M., Fu, S., Dong, J., Jiang, A., Ke, D., vd., 2019, High entropy $\text{Sr}((\text{Zr}_{0.94}\text{Y}_{0.06})_{0.2}\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_{3-x}$ perovskite synthesis by reactive spark plasma sintering, *Journal of Asian Ceramic Societies*, 1–6.
- Biesuz, M., Spiridigliozzi, L., Agli, G. D., Bortolotti, M., Sglavo, V. M., 2018, Synthesis and sintering of (Mg, Co, Ni, Cu, Zn) O entropy-stabilized oxides obtained by wet chemical methods, *Journal of Materials Science*, 53, 11, 8074-8085.
- Blomgren, G. E., 2019, The development and future of lithium ion batteries, *Journal of the Electrochemical Society*, 164, 1, A5019- A5025.
- Bragg, W. H., 1915, The structure of the spinel group of crystals, *Philosophical Magazine*, 30, 305-315.
- Braun, J. L., Rost, C. M., Lim, M., Giri, A., Olson, D. H., vd., 2018, Charge-induced disorder controls the thermal conductivity of entropy-stabilized oxides, *Advanced Materials*, 1805004.
- Cabana, J., Monconduit, L., Larcher, D., Palacin, M.R., 2010, Beyond intercalation based Li- ion batteries: The state of the art and challenges of electrode materials reacting through conversion reactions. *Advanced Materials*, 22, 5, E170–E192.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Cao, K., Jiao, L., Liu, H., Liu, Y., Wang, Y., vd., 2014, 3D hierarchical porous α -Fe₂O₃ nanosheets for high-performance lithium-ion batteries, *Advanced Energy Materials*, 5, 4, 1401421.
- Cao, K., Jiao, L., Liu, Y., Liu, H., Wang, Y., vd., 2015, Ultra-high capacity lithium-ion batteries with hierarchical CoO nanowire clusters as binder free electrodes, *Advanced Functional Materials*, 25, 7, 1082–1089.
- Cao, K., Jiao, L., Xu, H., Liu, H., Kang, H., vd., 2015, Reconstruction of mini-hollow polyhedron Mn₂O₃ derived from MOFs as a high-performance lithium anode material, *Advanced Science*, 3, 3, 1500185.
- Cao, K., Jin, T., Yang, L., Jiao, L., 2017, Recent progress in conversion reaction metal oxide anodes for Li-ion batteries, *Materials Chemistry Frontiers*, 1, 11, 2213–2242.
- Cao, X. Q., Vassen, R., Stoeber, D., 2004, Ceramic materials for thermal barrier coatings, *Journal of the European Ceramic Society*, 24, 1, 1–10.
- Carter, C. B., Norton, M. G., 2007, *Ceramic materials: Science and engineering*, Springer, 716, 12, 79-80.
- Chae, B. M., Oh, E. S., Lee, Y. K., 2015, Conversion mechanisms of cobalt oxide anode for Li-ion battery: In situ X-ray absorption fine structure studies, *Journal of Power Sources*, 274, 748–754.
- Chen, H., Lin, W., Zhang, Z., Jie, K., Mullins, D. R., vd., 2019, Mechanochemical synthesis of high entropy oxide materials under ambient conditions: Dispersion of catalysts via entropy maximization, *ACS Materials Letters*, 83–88.
- Chen, H., Qiu, N., Wu, B., Yang, Z., Sun, S., vd., 2020, A new spinel high-entropy oxide (Mg_{0,2}Ti_{0,2}Zn_{0,2}Cu_{0,2}Fe_{0,2})₃O₄ with fast reaction kinetics and excellent stability as an anode material for lithium ion batteries, *RSC Advances*, 10, 9736-9744.
- Chen, J., Xia, X., Tu, J., Xiong, Q., Yu, Y. X., vd., 2012, Co₃O₄-C core-shell nanowire array as an advanced anode material for lithium ion batteries, *Journal of Materials Chemistry*, 22, 30, 15056.
- Chen, K., Pei, X., Tang, L., Cheng, H., Li, Z., vd., 2018, A five-component entropy-stabilized fluorite oxide, *Journal of the European Ceramic Society*, 38, 11, 4161–4164.
- Chen, T., Hu, Y., Cheng, B., Chen, R., Lv, H., vd., 2016, Multi-yolk-shell copper oxide@carbon octahedra as high-stability anodes for lithium-ion batteries, *Nano Energy*, 20, 305–314.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Chen, X., Shen, W., Vo, T. T., Cao, Z., Kapoor, A., 2012, An overview of lithium-ion batteries for electric vehicles, *IPEC*, 230-235.
- Cheng, B., Lou, H., Sarkar, A., Zeng, Z., Zhang, F., vd., 2019, Pressure-induced tuning of lattice distortion in a high-entropy oxide, *Communications Chemistry*, 2, 114.
- Cheng, B., Lou, H., Sarkar, A., Zeng, Z., Zhang, F., vd., 2020, Lattice distortion and stability of $(\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{O}$ high-entropy oxide under high pressure, *Materials Today Advances*, 8, 100102.
- Cheng, F., Liang, J., Tao, Z., Chen, J., 2011, Functional materials for rechargeable batteries, *Advanced Materials*, 23, 15, 1695–1715.
- Cheng, F., Tao, Z., Liang, J., Chen, J., 2008, Template-directed materials for rechargeable lithium-ion batteries, *Chemistry of Materials*, 20, 3, 667–681.
- Chiang, Y. M., Birnie, D. P., Kingery, W. D., 1997, *Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering* (1st Edition), United States: John Wiley & Sons, Inc., p. 9-23.
- Cho, J. S., Hong, Y. J., Kang, Y. C., 2015, Design and synthesis of bubble-nanorod-structured Fe_2O_3 -Carbon nanofibers as advanced anode material for Li-ion batteries, *ACS Nano*, 9, 4, 4026–4035.
- Cho, J., Park, J., An, J., 2017, Low thermal conductivity of atomic layer deposition yttria-stabilized zirconia (YSZ) thin films for thermal insulation applications, *Journal of the European Ceramic Society*, 37, 9, 3131–3136.
- Choi, J. M., Aubach, D., 2016, Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities, *Nature Reviews Materials*, 1, 16013.
- Corpuz, A., Richards, R., 2010, Chemistry of rocksalt-structured (111) metal oxides, *Nanoscale Materials in Chemistry: Environmental Applications*, 51–76.
- Dąbrowa, J., Stygar, M., Mięka, A., Knapik, A., Mroczka, K., vd., 2018, Synthesis and microstructure of the $(\text{Co,Cr,Fe,Mn,Ni})_3\text{O}_4$ high entropy oxide characterized by spinel structure, *Materials Letters*, 216, 32–36.
- Deng, D., 2015, Li-ion batteries: Basics, progress and challenges, *Energy Science & Engineering*, 3, 5, 385-418.
- Deng, D., Kim, M. G., Lee, J. Y., Cho, J., 2009, Green energy storage materials nanostructured TiO_2 and Sn-based anodes for lithium-ion batteries, *Energy & Environmental Science*, 2, 8, 818-837.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Deng, Y., Wan, L., Xie, Y., Qin, X., Chen, G., 2014, Recent advances in Mn-based oxides as anode materials for lithium ion batteries, *RSC Advances*, 4, 45, 23914–23935.
- Ding, Y., Zhang, P., Long, Z., Jiang, Y., Huang, J., vd., 2008, Synthesis and electrochemical properties of Co_3O_4 nanofibers as anode materials for lithium-ion batteries, *Materials Letters*, 62, 19, 3410–3412.
- Djenadic, R., Sarkar, A., Clemens, O., Loho, C.İ Botros, M., vd., 2016, Multicomponent equiatomic rare earth oxides, *Materials Research Letters*, 5, 2, 102-109.
- Eichinger, G., Besenhard, J. O., 1976, High energy density lithium cells, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 72, 1, 1-31.
- Esmanski, A., 2008, By silicon inverse opal-based materials as electrodes for lithium-ion batteries: Synthesis, characterisation and electrochemical performance, Ph.D. thesis, University of Toronto, p. 257.
- Fang, S., Bresser, D., Passerini, S., 2019, Transition metal oxide anodes for electrochemical energy storage in lithium- and sodium-ion batteries, *Advanced Energy Materials*, 1902485.
- Fang, X., Lu, X., Guo, X., Mao, Y., Hu, Y.S., vd., 2010, Electrode reactions of manganese oxides for secondary lithium batteries, *Electrochemistry Communications*, 12, 11, 1520–1523.
- Feng, Y., Zhang, H., Li, W., Fang, L., Wang, Y., 2016, Targeted synthesis of novel hierarchical sandwiched NiO/C arrays as high-efficiency lithium ion batteries anode, *Journal of Power Sources*, 301, 78–86.
- Ghigna, P., Airoidi, L., Fracchia, M., Callegari, D., Anselmi-Tamburini, U., vd., 2020, Lithiation mechanism in high-entropy oxides as anode materials for Li-ion batteries: An operando XAS study, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12, 45, 50344–50354.
- Gild, J., Samiee, M., Braun, J. L., Harrington, T., Vega, H., vd., 2018, High-entropy fluorite oxides, *Journal of the European Ceramic Society*, 38, 10, 3578–3584.
- Goodenough, J. B., Kim, Y., 2010, Challenges for rechargeable Li batteries, *Chemistry of Materials Review*, 22, 587-603.
- Goodenough, J. B., Mizushima, K., Jones, P. C., Wiseman, P. J., 1980, A new cathode materials for batteries of high energy density, *Materials Research Bulletin*, 15, 783-789.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Goriparti, S., Miele, E., De Angelis, F., Di Fabrizio, E., Zccaria, R. P., Capiglia, C., 2014, A review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries, 257, 421-443.
- Greenwood, J. A., Landwehr, J. M., Matalas, N. C., Wallis, J. R., 1979, Probability weighted moments: Definition and relation to parameters of several distributions expressible in inverse form, *Water Resources Research*, 15, 5, 1049–1054.
- Grimes, N. W., 1975, The spinels: Versatile materials, *Physics in Technology*, 6, 22-27.
- Grzesik, Z., Smola, G., Miszczak, M., Stygar, M., Dabrowa, J., vd., 2019, Defect structure and transport properties of (Co,Cr,Fe,Mn,Ni)₃O₄ spinel-structured high entropy oxide, *Journal of the European Ceramic Society*, 40, 3, 835-839.
- Grzesik, Z., Smola, G., Stygar, M., Dabrowa, J., Zajusz, M., vd., 2019, Defect structure and transport properties in (Co, Cu, Mg, Ni, Zn) O high entropy oxide, *Journal of the European Ceramic Society*, 39, 4292-4298.
- Guan, X., Nai, J., Zhang, Y., Wang, P., Yang, J., vd., 2014, CoO hollow cube/reduced graphene oxide composites with enhanced lithium storage capability, *Chemistry of Materials*, 26, 20, 5958–5964.
- He, W., Chen, Q., Gao, Y., Zhang, T., Cao, J., 2015, Solvothermal synthesis of uniform Li₃V₂(PO₄)₃/C nanoparticles as cathode materials for lithium ion batteries, *Micro & Nano Letters*, 10, 2, 67–70.
- Hong, W., Chen, F., Shen, Q., Han, Y. H., Fahrenholtz, W. G., 2018, Microstructural evolution and mechanical properties of (Mg,Co,Ni,Cu,Zn)O high entropy ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, 102, 2228-2237.
- Huang, P., Wang, Q., Li, K., Ping, P., Sun, J., 2015, The combustion behavior of large scale lithium titanate battery, *Scientific Reports*, 5, 1-12.
- Huang, S. Z., Jin, J., Cai, Y., Li, Y., Deng, Z., vd., 2015, Three-dimensional (3D) bicontinuous hierarchically porous Mn₂O₃ single crystals for high performance lithium-ion batteries, *Scientific Reports*, 5,1.
- Huang, S. Z., Jin, J., Cai, Y., Li, Y., Tan, H. Y., vd., 2014, Engineering single crystalline Mn₃O₄ nano-octahedra with exposed highly active {011} facets for high performance lithium ion batteries, *Nanoscale*, 6, 12, 6819.
- Huang, X. H., Tu, J. P., Zhang, C. Q., Zhou, F., 2010, Hollow microspheres of NiO as anode materials for lithium-ion batteries, *Electrochimica Acta*, 55, 28, 8981–8985.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Huang, Z. D., Oh, S. W., He, Y. B., Zhang, B., Yang, Y., vd., 2012, Porous C-LiFePO₄-C composite microspheres with a hierarchical conductive architecture as a high performance cathode for lithium ion batteries, *Journal of Materials Chemistry*, 22, 19643-19645.
- Inaba, M., 2009, Secondary Batteries-Lithium Rechargeable Systems-Lithium-Ion/Negative Electrodes: Graphite, in *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, Elsevier: Amsterdam, p. 198-208.
- Jang, J. H., Chae, B. M., Oh, H. J., Lee, Y. K., 2016, Understanding conversion mechanism of NiO anodic materials for Li-ion battery using in situ X-ray absorption near edge structure spectroscopy, *Journal of Power Sources*, 304, 189–195.
- Jiang, H., Hu, Y., Guo, S., Yan, C., Lee, P. S., vd., 2014, Rational design of MnO/Carbon nanopeapods with internal void space for high-rate and long-life Li-ion batteries, *ACS Nano*, 8, 6, 6038–6046.
- Jiang, S., Hu, T., Gild, J., Zhou, N., Nie, J., vd., 2018, A new class of high-entropy perovskite oxides. *Scripta Materialia*, 142, 116–120.
- Jimenez-Segura, M. P., Takayama, T., Bérardan, D., Hoser, A., Reehuis, M., vd., 2019, Long- range magnetic ordering in rocksalt-type high-entropy oxides, *Applied Physics Letters*, 114, 12, 122401.
- Julien, C., Mauger, A., Vijn, A., Zaghbi, K., 2015, *Lithium Batteries: Science and Technology*, Springer, p.49-54.
- Kalhoff, J., Eshetu, G. G., Bresser, D., Passerini, S., 2015, Safer electrolytes for lithium-ion batteries: State of the art and perspectives, *ChemSusChem*, 8, 13, 2154-2175.
- Kang, D., Liu, Q., Si, R., Gu, J., Zhang, W., vd., 2016, Crosslinking-derived MnO/carbon hybrid with ultrasmall nanoparticles for increasing lithium storage capacity during cycling, *Carbon*, 99, 138–147.
- Kang, N., Park, J. H., Choi, J., Jin, J., Chun, J., vd., 2012, Nanoparticulate iron oxide tubes from microporous organic nanotubes as stable anode materials for lithium ion batteries, *Angewandte Chemie*, 124,27, 6730–6734.
- Kang, Y. M., Song, M. S., Kim, J. H., Kim, H. S., Park, M. S., vd., 2005, A study on the charge–discharge mechanism of Co₃O₄ as an anode for the Li ion secondary battery, *Electrochimica Acta*, 50, 18, 3667–3673.
- Kanoğlu, M., Çengel, Y. A., Cimbala, J. M., 2019, *Fundamentals and Applications of Renewable Energy*, Mc Graw- Hill Education, p. 50-54.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kawamori, M., Asai, T., Shirai, Y., Yagi, S., Oishi, M., vd., 2014, Three-dimensional nanoelectrode by metal nanowire nonwoven clothes, *Nano Letters*, 14, 4, 1932–1937.
- Kim, M. C., Kim, S. J., Han, S. B., Kwak, D. H., Hwang, E. T., vd., 2015, Cubic and octahedral Cu₂O nanostructures as anodes for lithium-ion batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, 3, 45, 23003–23010.
- Kim, T. H., Park, J. S., Chang, S. .K, Choi, S., Ryu, J. H., vd., 2012, The current move of lithium ion batteries towards the next phase, *Advanced Energy Materials*, 2, 860-872.
- Kim, T., Song, W., Son, D. Y., Ono, L. K., Qi, Y., 2019, Lithium-ion batteries otlook on present, future, and hybridized Technologies, *Journal of Materials Chemistry A*, 7, 2942-2964.
- Ko, Y. N., Park, S. B., Jung, K. Y., Kang, Y. C., 2013, One-pot facile synthesis of ant-cave-structured metal oxide–carbon microballs by continuous process for use as anode materials in Li-ion batteries, *Nano Letters*, 13, 11, 5462–5466.
- Koep, E., Jin, C., Haluska, M., Das, R., Narayan, R., vd., 2006, Microstructure and electrochemical properties of cathode materials for SOFCs prepared via pulsed laser deposition, *Journal of Power Sources*, 161, 1, 250–255.
- Korthauer, R., 2018, *Lithium-Ion Batteries: Basics and Applications*, Springer Berlin Heidelberg, p. 59-77.
- Krawczyk, P., Jurczyszyn, M., Pawlak, J., Salamon, W., Baran, P., vd., 2020, High entropy perovskites as multifunctional metal-oxide semiconductors: Synthesis and characterization of (Gd_{0.2}Nb_{0.2}La_{0.2}Sm_{0.2}Y_{0.2})CoO₃, *Applied Electronic Materials*, 2, 10, 3211-3220.
- Kumar, A., Sharma, G., Aftab, A., Ahmad, M. I., 2020, Flash assisted synthesis and densification offive component high entropy oxide (Mg, Co, Cu, Ni, Zn) O at 350 °C in 3 min, *Journal of the European Ceramic Society*, 40, 8, 3358-3362.
- Larcher, D., Tarascon, J. M., 2015, Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage, *Nature Chemistry*, 7, 19-29.
- Lee, J., Jo, C., Park, B., Hwang, W., Lee, H. I., vd., 2014, Simple fabrication of flexible electrodes with high metal-oxide content: electrospun reduced tungsten oxide/carbon nanofibers for lithium ion battery applications, *Nanoscale*, 6, 17, 10147–10155.
- Lee, J.M., Jung, H., Hwa, Y., Kim, H., Im, D., vd., 2010, Improvement of electrochemical behavior of Sn₂Fe/C nanocomposite anode with Al₂O₃ addition for lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 195, 15, 5044–5048.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Li, B., Li, X., Li, W., Wang, Y., Uchaker, E., vd., 2016, Mesoporous tungsten trioxide polyaniline nanocomposite as an anode material for high-performance lithium-ion batteries, *ChemNanoMat*, 2, 4, 281–289.
- Li, W. Y., Xu, L. N., Chen, J., 2005, Co_3O_4 nanomaterials in lithium-ion batteries and gas sensors, *Advanced Functional Materials*, 15, 5, 851–857.
- Liang, J., Hu, H., Park, H., Xiao, C., Ding, S., vd., 2015, Construction of hybrid bowl-like structures by anchoring NiO nanosheets on flat carbon hollow particles with enhanced lithium storage properties, *Energy & Environmental Science*, 8, 6, 1707–1711.
- Liang, Y., Zhao, C. Z., Yuan, H., Chen, Y., Zhang, W., vd., 2019, A review of rechargeable batteries for portable electronic devices, *WILEY*, 1, 1, 6-32.
- Linden, D., Reddy, T. B., 2002, *Handbook of Batteries (3rd Edition)*, Mc Graw-Hill:New York, p. 1.3-1.4, 35.4-35.6, 35.18, 35.21-35.22, 35.28.
- Liu, B., Hu, X., Xu, H., Luo, W., Sun, Y., vd., 2014, Encapsulation of MnO nanocrystals in electrospun carbon nanofibers as high-performance anode materials for lithium-ion batteries, *Scientific Reports*, 4, 1.
- Liu, D., Peng, X., Liu, J., Chen, L., Yang, Y., vd., 2020, Ultrafast synthesis of entropy-stabilized oxide at room temperature. *Journal of the European Ceramic Society*, 1-20.
- Liu, H. C., Yen, S. K., 2007, Characterization of electrolytic Co_3O_4 thin films as anodes for lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 166, 2, 478–484.
- Liu, H., Yang, Y., Zhang, J., 2007, Reaction mechanism and kinetics of lithium ion battery cathode material LiNiO_2 with CO_2 , *Journal of Power Sources*, 173, 556-561.
- Liu, R., Zhao, S., Zhang, M., Feng, F., Shen, Q., 2015, High interfacial lithium storage capability of hollow porous Mn_2O_3 nanostructures obtained from carbonate precursors, *Chemical Communications*, 51, 26, 5728–5731.
- Liu, X., Or, S. W., Jin, C., Lv, Y., Li, W., vd., 2013, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ nanocapsules with onion-like carbon shells as anode material for lithium ion batteries, *Electrochimica Acta*, 100, 140–146.
- Liu, Z., Yu, X. Y., Paik, U., 2016, Etching-in-a-box: A novel strategy to synthesize unique yolk-shelled Fe_3O_4 @Carbon with an ultralong cycling life for lithium storage, *Advanced Energy Materials*, 6, 6, 1502318.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Lökçü, E., Toparli, C., Anık, M., 2020, Electrochemical performance of $(\text{MgCoNiZn})_{1-x}\text{Li}_x\text{O}$ high entropy oxides in lithium ion batteries, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12, 23860-23866.
- Lu, J., Chen, Z., Pan, F., Cui, Y., Amine, K., 2018, High-performance anode materials for rechargeable lithium-ion batteries, *Springer*, 1, 1, 35-53.
- Lu, Y., Wang, Y., Zou, Y., Jiao, Z., Zhao, B., vd., 2010, Macroporous Co_3O_4 platelets with excellent rate capability as anodes for lithium ion batteries, *Electrochemistry Communications*, 12, 1, 101–105.
- Lu, Y., Yu, L., Lou, X. W., 2018, Nanostructured conversion-type anode materials for advanced lithium-ion batteries, *Chem*, 4, 5, 972-996.
- Mahmood, N., Tang, T. Y., Hou, Y. L., 2016, Nanostructured anode materials for lithium ion batteries: Progress, challenge and perspective, *Advanced Energy Materials*, 6, 1600374.
- Manthiram, A., Fu, Y., Su, Y. S., 2013, In charge of the world: Electrochemical energy storage, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4, 8, 1295-1297.
- Mao, A., Quan, F., Xiang, H. Z., Zhang, Z. G., Kuramoto, K., vd., 2019, Facile synthesis and ferrimagnetic property of spinel $(\text{CoCrFeMnNi})_3\text{O}_4$ high-entropy oxide nanocrystalline powder, *Journal of Molecular Structure*, 1194, 11-18.
- Mao, A., Xiang, H. Z., Zhang, Z. G., Kuramoto, K., Yu, H., vd., 2019, Solution combustion synthesis and magnetic property of rock-salt $(\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{O}$ high-entropy oxide nanocrystalline powder, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 484, 245-252.
- Mao, A., Xiang, H. Z., Zhang, Z. G., Kuramoto, K., Zhang, H., vd., 2019, A new class of spinel high-entropy oxides with controllable magnetic properties, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 497, 165884.
- Marik, S., Singh, D., Gonano, B., Veillon, F., Pelloquin, D., vd., 2020, Long range magnetic ordering and magneto-(di)electric effect in a new class of high entropy spinel oxide, *Scripta Materialia*, 183, 107-110.
- Materials Project (2021), Bulk and shear modulus, erişim tarihi: 16.06.2021.
- Matsubara, K., Huang, S., Iwamoto, M., Pan, W., 2014, Enhanced conductivity and gating effect of p-type Li-doped NiO nanowires, *Nanoscale*, 6, 2, 688–692.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Mawdsley, J. R., Krause, T. R., 2008, Rare earth-first-row transition metal perovskites as catalysts for the autothermal reforming of hydrocarbon fuels to generate hydrogen, *Applied Catalysis A: General*, 334, 1-2, 311–320.
- Mekonnen, Y., Sundararajan, A., Sarwat, A., 2016, A review of cathode and anode materials for lithium-ion batteries, *IEEE*, 1-6.
- Moździerz, M., Dabrowa, J., Stepień, A., Zajusz, M., Stygar, M., vd., 2021, Mixed ionic-electronic transport in the high-entropy (Co,Cu,Mg,Ni,Zn)_{1-x}Li_xO oxides, *Acta Materialia*, 208, 116735.
- Musicó, B., Wriugh, Q., Ward, T. Z., Grutter, A., Arenholz, E., vd., 2019, Tunable magnetic ordering through cation selection in entropic spinel oxides, *Physical Review Materials*, 3, 104416.
- Nagpure, S. C., Bhuskan, B., Babu, S. S., 2013, Multi-scale characterization studies of aged Li-ion large format cells for improved performance: An overview, *Journal of the Electrochemical Society*, 160, A2111-A2154.
- Nguyen, T. X., Patra, J., Chang, J. K., Ting, J. M., 2020, High entropy spinel oxide nanoparticles for superior lithiation–delithiation performance. *Journal of Materials Chemistry A.*, 8, 18963-18973.
- Ni, J., Zhao, Y., Li, L., Mai, L., 2015, Ultrathin MoO₂ nanosheets for superior lithium storage, *Nano Energy*, 11, 129–135.
- Nishi, Y., 2014, Past, present and future of lithium-ion batteries: Can new technologies open up new horizons?, *Lithium-Ion Batteries*, 21-39.
- Nishikawa, S., 1915, Structure of some crystals of the spinel group, *Proceedings of the Tokyo Mathematica- Physical Society*, 8, 199-209.
- Nitta, N., Wu, F., Lee, J. T., Yushin, G., 2015, Li-ion battery materials: Present and future, *Materialstoday*, 18, 5, 252-264.
- Novak, P., Ufheil, J., Buqa, H., Krumeich, F., 2007, The importance of the active surface area of graphite materials in the first lithium intercalation, *Journal of Power Sources*, 174, 2, 1082-1085.
- Okejiri, F., Zhang, Z., Liu, J., Liu, M., Yang, S., vd., 2019, Room-temperature synthesis of high-entropy perovskite oxide nanoparticle catalysts through Ultrasonication-based method, *ChemSusChem*, 13, 1, 111-115.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Osenciat, N., Bérardan, D., Dragoe, D., Léridon, B., Holé, S., vd., 2019, Charge compensation mechanisms in Li-substituted high-entropy oxides and influence on Li superionic conductivity, *Journal of the American Ceramic Society*, 102, 6156-6162.
- Palacín, M. R., 2009, Recent advances in rechargeable battery materials: a chemist's perspective, *Chemical Society Reviews*, 38,9, 2565-2575.
- Parida, T., Karati, A., Guruvidyathri, K., Murty, B. S., Markandeyulu, G., 2020, Novel rare-earth and transition metal-based entropy stabilized oxides with spinel structure, *Scripta Materialia*, 178, 513–517.
- Park, G. D., Kim, J. H., Choi, Y. J., Kang, Y. C., 2015, Large-scale production of MoO₃-reduced graphene oxide powders with superior lithium storage properties by spray-drying process, *Electrochimica Acta*, 173, 581–587.
- Park, O. K., Cho, Y., Lee, S., Yoo, H. C., Song, H. K., vd., 2011, Who will drive electric vehicles, olivine or spinel?, *Energy & Environmental Science*, 4, 1621-1633.
- Patel, R. K., Ojha, S. K., Kumar, S., Saha, A., Mandal, P., vd., 2020, Epitaxial stabilization of ultra thin films of high entropy perovskite, *Applied Physics Letters*, 116, 7, 071601.
- Peled, E., 1979, The electrochemical behavior of alkali and alkaline earth metals in nonaqueous battery systems the solid electrolyte interphase model, *Journal of The Electrochemical Society*, 126, 2047.
- Petnikota, S., Teo, K. W., Chen, L., Sim, A., Marka, S. K., Reddy, M. V., vd., 2016, Exfoliated graphene oxide/MoO₂ composites as anode materials in lithium-ion batteries: An insight into intercalation of Li and conversion mechanism of MoO₂, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8, 17, 10884–10896.
- Poizot, P., Laruelle, S., Grugeon, S., Dupont, L., Tarascon, J. M., 2000, Nano-sized transition- metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries, *Nature*, 407, 6803, 496–499.
- Poullikkas, A., 2013, A comparative overview of large-scale battery systems for electricity storage, *Elsevier*, 27, 778-788.
- Pu, Y., Zhang, Q., Li, R., Chen, M., Du, X., vd., 2019, Dielectric properties and electrocaloric effect of high-entropy (Na_{0.2}Bi_{0.2}Ba_{0.2}Sr_{0.2}Ca_{0.2})TiO₃ ceramic, *Applied Physics Letters*, 115, 22, 223901.
- Puthusseri, D., Wahid, M., Ogale, S., 2018, Conversion-type anode materials for alkali-ion batteries: State of the art and possible research directions, 3, 4, 4591-4601.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Qiu, N., Chen, H., Yang, Z., Sun, S., Wang, Y., Cui, Y., 2018, A high entropy oxide ($\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$) with superior lithium storage performance, *Journal of Alloys and Compounds*, 777, 767-774.
- Qiu, Y., Xu, G. L., Yan, K., Sun, H., Xiao, J., vd., 2011, Morphology-conserved transformation: Synthesis of hierarchical mesoporous nanostructures of Mn_2O_3 and the nanostructural effects on Li-ion insertion/deinsertion properties, *Journal of Materials Chemistry*, 21, 17, 6346.
- Radoń, A., Hawełek, Ł., Łukowiec, D., Kuback, J., Włodarczyk, P., 2019, Dielectric and electromagnetic interference shielding properties of high entropy (Zn,Fe,Ni,Mg,Cd) Fe_2O_4 ferrite, *Scientific Reports*, 9, 20078.
- Rahn, C. D., Wang, C. Y., 2013, *Battery Systems Engineering*, WILEY, p.1-10.
- Rák, Z., Maria, J. P., Brenner, D. W., 2018, Evidence for Jahn-Teller compression in the ($\text{Mg, Co, Ni, Cu, Zn}$)O entropy-stabilized oxide: A DFT study, *Materials Letters*, 217, 300– 303.
- Rak, Z., Rost, C. M., Lim, M., Sarker, P., Toher, C., vd., 2016, Charge compensation and electrostatic transferability in three entropy-stabilized oxides: Result from density functional theory calculations, *Journal of Applied Physics*, 120, 9, 095105.
- Reddy, M. V., Subba Rao, G. V., Chowdari, B. V. R., 2013, Metal oxides and oxysalts as anode materials for Li ion batteries, *Chemical Reviews*, 113, 7, 5364–5457.
- Rost, C. M., Rak, Z., Brenner, D. W., Maria, J.P., 2017, Local structure of the $\text{Mg}_x\text{Ni}_x\text{Co}_x\text{Cu}_x\text{Zn}_x\text{O}$ ($x=0.2$) entropy-stabilized oxide: An EXAFS study, *Journal of the American Ceramic Society*, 100, 6, 2732–2738.
- Rost, C. M., Sachet, E., Borman, T., Moballegh, A., Dickey, E. C., vd., 2015, Entropy-stabilized oxides, *Nature Communications*, 6, 1.
- Sachkov, V. I., Nefedov, R. A., Amelichkin, I. V., 2019, High entropy oxide systems based on rare earth elements, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 597, 012005.
- Sandhya, C. P., John, B., Gouri, C., 2014, Lithium titanate as anode material for lithium-ion cells: A review, *Springer*, 20, 601-620.
- Sarkar, A., Djenadic, R., Usharani, N. J., Sanghvi, K. P., Chakravadhanula, V. S. K., vd., 2017, Nanocrystalline multicomponent entropy stabilised transition metal oxides, *Journal of the European Ceramic Society*, 37, 2, 747-54.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Sarkar, A., Djenadic, R., Wang, D., Hein, C., Kautenburger, R., vd., 2018, Rare earth and transition metal based entropy stabilised perovskite type oxides, *Journal of the European Ceramic Society*, 38, 5, 2318–2327.
- Sarkar, A., Loho, C., Velasco, L., Thomas, T., Bhattacharya, S. S., vd., 2017, Multicomponent equiatomic rare earth oxides with a narrow band gap and associated praseodymium multivalency, *Dalton Transactions*, 46, 36, 12167–12176.
- Sarkar, A., Wang, Q., Schiele, A., Chellali, M. R., Bhattacharya, S. S. vd., 2019, High-entropy oxides: Fundamental aspects and electrochemical properties, *Advanced Materials*, 31, 1-9.
- Schalkwijk, W. V., Scrosati, B., 2002, *Advanced in lithium ion batteries*, Springer, p. 79-103.
- Scrosati, B., 2011, History of lithium batteries, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 15, 1623-1630.
- Sen, U. K., Shaligram, A., Mitra, S., 2014, Intercalation anode material for lithium ion battery based on molybdenum dioxide, *ACS Publications*, 6, 16, 14311-14319.
- Shaju, K. M., Rao, S. R., Chowdari, B. V. R., 2002, Performance of layered $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ as cathode for Li-ion batteries, *Electrochimica Acta*, 48, 2, 145-151.
- Shan, X. Y., Zhou, G., Yin, L. C., Yu, W. J., Li, F., vd., 2014, Visualizing the roles of graphene for excellent lithium storage, *Journal of Materials Chemistry A*, 2, 42, 17808–17814.
- Sharma, Y., Musico, B. L., Gao, X., Hua, C., May, A.F., vd., 2018, Single-crystal high entropy perovskite oxide epitaxial films, *Physical Review Materials*, 2, 060404.
- Shukla, A. K., Kumar, T. P., 2008, Materials for next-generation lithium batteries, *Current Science*, 94, 3, 317-327.
- Sickafus, K. E., Wills, J. M., Grimes, N. W., 2004, Structure of spinel, *Journal of the American Ceramic Society*, 82, 12, 3279-3292.
- Skinner, S. J., Kilner, J. A., 2003, Oxygen ion conductors, *Materials Today*, 6, 3, 30–37.
- Spinner, N. S., Palmieri, A., Beauregard, N., Zhang, L., Campanella, J., vd., 2015, Influence of conductivity on the capacity retention of NiO anodes in Li-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 276, 46–53.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Stygar, M., Dabrowa, J., Mozdierz, M., Zajusz, M., Skubida, W., 2019, Formation and properties of high entropy oxides in Co-Cr-Fe-Mg-Mn-Ni-O system: novel (Cr,Fe,Mg,Mn)₃O₄ and (Co,Cr,Fe,Mg,Mn)₃O₄ high entropy spinels, *Journal of the European Ceramic Society*, 40, 4, 1644-1650.
- Su, Q., Zhang, J., Wu, Y., Du, G., 2014, Revealing the electrochemical conversion mechanism of porous Co₃O₄ nanoplates in lithium ion battery by in situ transmission electron microscopy, *Nano Energy*, 9, 264–272.
- Sun, J., Li, D., Xia, Y., Zhu, X., Zong, L., vd., 2015, Co₃O₄ nanoparticle embedded carbonaceous fibres: a nanoconfinement effect on enhanced lithium-ion storage, *Chemical Communications*, 51, 90, 16267–16270.
- Sun, Y., Hu, X., Luo, W., Xia, F., Huang, Y., 2012, Reconstruction of conformal nanoscale MnO on graphene as a high-capacity and long-life anode material for lithium ion batteries, *Advanced Functional Materials*, 23, 19, 2436–2444.
- Tsampas, M. N., Sapountzi, F. M., Vernoux, P., 2015, Applications of yttria stabilized zirconia (YSZ) in catalysis, *Catalysis Science & Technology*, 5, 11, 4884–4900.
- Valvo, M., Rehnlund, D., Lafont, U., Hahlin, M., Edström, K., vd., 2014, The impact of size effects on the electrochemical behaviour of Cu₂O-coated Cu nanopillars for advanced Li-ion microbatteries, *Journal of Materials Chemistry A*, 2, 25, 9574.
- Verma, P., Maire, P., Novak, P., 2010, A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries, *Electrochimica Acta*, 55,22, 6332-6341.
- Wan, Y., Yang, Z., Xiong, G., Luo, H., 2015, A general strategy of decorating 3D carbon nanofiber aerogels derived from bacterial cellulose with nano-Fe₃O₄ for high-performance flexible and binder-free lithium-ion battery anodes, *Journal of Materials Chemistry A*, 3, 30, 15386–15393.
- Wang, D., Liu, Z., Du, S., Zhang, Y., Li, H., vd., 2019, Low-temperature synthesis of small-size high-entropy oxide for water oxidation, *Journal of Materials Chemistry*, 7, 24211- 24216.
- Wang, G. X., Chen, Y., Konstantinov, K., Lindsay, M., Liu, H. K., vd., 2002, Investigation of cobalt oxides as anode materials for Li-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 109, 1, 142–147.
- Wang, J. G., Jin, D., Liu, H., Zhang, C., Zhou, R., vd., 2016, All-manganese-based Li-ion batteries with high rate capability and ultralong cycle life, *Nano Energy*, 22, 524–532.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Wang, J. G., Jin, D., Zhou, R., Li, X., Liu, X., vd., 2016, Highly flexible graphene/Mn₃O₄ nanocomposite membrane as advanced anodes for Li-ion batteries, *ACS Nano*, 10, 6, 6227–6234.
- Wang, L., Zhang, G., Liu, Q., Duan, H., 2018, Recent progress in Zn-based anodes for advanced lithium ion batteries, *Materials Chemistry Frontiers*, 2, 8, 1414–1435.
- Wang, Q., Sarkar, A., Li, Z., Lu, Y., Velasco, L., vd., 2019, High entropy oxides an anode material for Li-ion battery applicaitons: A practical approach, *Electrochemistry Communications*, 100, 121-125.
- Wang, Q., Sarkar, A., Wang, D., Velasco, L., Azmi, R., vd., 2019, Multi-anionic and - cationic compounds: New high entropy materials for advanced Li-ion batteries, *Energy & Environmental Science*, 12, 2433-2442.
- Wang, Y., Wang, Y., Jia, D., Peng, Z., Xia, Y., vd., 2014, All-nanowire based Li-ion full cells using homologous Mn₂O₃ and LiMn₂O₄, *Nano Letters*, 14, 2, 1080–1084.
- Wang, Y., Zhang, H. J., Lu, L., Stubbs, L. P., Wong, C. C., vd., 2010, Designed functional systems from peapod-like Co@carbon to Co₃O₄@carbon nanocomposites, *ACS Nano*, 4, 8, 4753–4761.
- Wang, Z., Zhou, L., David Lou, X. W., 2012, Metal oxide hollow nanostructures for lithium-ion batteries, *Advanced Materials*, 24, 14, 1903–1911.
- Whittingham, M. S., 1976, Electrical energy storage and intercalation chemistry, *Science*, 192, 1126-1127.
- Whittingham, M. S., 2012, History evolution and future status of energy storage, *Proceedings of the IEEE*, 100, 1518-1534.
- Winter, M., Brodd, R. J., 2004, What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?, *Chemical Reviews*, 104, 10, 4245–4270.
- Witte, R., Sarakr, A., Kruk, R., Eggert, B., Brand, R. A., vd., 2019, High entropy oxides: An emerging prospect for magnetic rare earth-transition metal perovskites, *Physical Review Materials*, 3, 034406.
- Wohlfahrt-Mehrens, M., Vogler, C., Garche, J., 2004, Aging mechanisms of lithium cathode materials, *Elsevier*, 127, 58-64.
- Wu, Y., 2015, *Lithium-Ion Batteries Fundamentals and Applications*, CRC Press Taylor & Francis Group, p. 210-217.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Wu, Z. S., Ren, W., Wen, L., Gao, L., Zhao, J., vd., 2010, Graphene anchored with Co_3O_4 nanoparticles as anode of lithium ion batteries with enhanced reversible capacity and cyclic performance, *ACS Nano*, 4, 6, 3187–3194.
- Xie, Q., Zhang, X., Wu, X., Wu, H., Liu, X., vd., 2014, Yolk-shell ZnO-C microspheres with enhanced electrochemical performance as anode material for lithium ion batteries, *Electrochimica Acta*, 125, 659–665.
- Xu, K., 2009, Secondary Batteries-Lithium Rechargeable Systems/Electrolytes:Overwiev, in *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, Elsevier:Amsterdam, p. 51-70.
- Xu, X., Liu, W., Kim, Y., Cho, J., 2014, Nanostructured transition metal sulfides for lithium ion batteries: Progress and challenges, *Nano Today*, 9, 5, 604–630.
- Yamada, A., Chung, S. C., Hinokuma, K., 2001, Optimized LiFePO_4 for lithium battery cathodes, *Journal of The Electrochemical Society*, 148, 3, A224-A229.
- Yan, C., Chen, G., Zhou, X., Sun, J., Lv, C., 2016, Template-based engineering of carbon-doped Co_3O_4 hollow nanofibers as anode materials for lithium-ion batteries, *Advanced Functional Materials*, 26, 9, 1428–1436.
- Yan, J., Wang, D., Zhang, X., Li, J., Du, Q., Liu, X., Zhang, J., Qi, X., 2020, A high-entropy perovskite titanate lithium-ion battery anode, *Journal Materials Science*, 55, 6942-6951.
- Yao, X., Guo, G., Zhao, Y., Zhang, Y., Tan, S. Y., vd., 2016, Synergistic effect of mesoporous Co_3O_4 nanowires confined by N-doped graphene aerogel for enhanced lithium storage, *Small*, 12, 28, 3849–3860.
- Yazami, R., Touzain, P., 1983, A reversible graphite-lithium negative electrode for electrochemical generators, *Journal of Power Sources*, 9, 3, 365-371.
- Yeh, J. W., Chen, S. K., Lin, S. J., Gan, J. Y., Chin, T. S., vd., 2004, Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes, *Advanced Engineering Materials*, 6, 5, 299-303.
- Yoshino, A., 2012, The birth of the lithium-ion battery, *Angewandte Chemie International Edition*, 51, 5798–5800.
- Yoshino, A., Sanechika, K., Nagajima, T., 1987, Secondary battery, United States Patent, 1-30.
- Yuan, C., Wu, H. B., Xie, Y., Lou, X. W. D., 2014, Mixed transition-metal oxides: Design, synthesis, and energy-related applications, *Angewandte Chemie International Edition*, 53, 6, 1488–1504.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Yuan, W., Xie, D., Dong, Z., Su, Q., Zhang, J., vd., 2013, Preparation of porous Co_3O_4 polyhedral architectures and its application as anode material in lithium-ion battery, *Materials Letters*, 97, 129–132.
- Yuan, W., Zhang, J., Xie, D., Dong, Z., Su, Q., vd., 2013, Porous CoO/C polyhedra as anode material for Li-ion batteries, *Electrochimica Acta*, 108, 506–511.
- Yuan, Z., Huang, F., Feng, C., Sun, J., Zhou, Y., 2003, Synthesis and electrochemical performance of nanosized Co_3O_4 , *Materials Chemistry and Physics*, 79, 1, 1–4.
- Yue, Y., Han, P., Dong, S., Zhang, K., Zhang, C., vd., 2012, Nanostructured transition metal nitride composites as energy storage material, *Chinese Science Bulletin*, 57, 32, 4111-4118.
- Zhan, L., Wang, Y., Qiao, W., Ling, L., Yang, S., 2012, Hollow carbon spheres with encapsulation of Co_3O_4 nanoparticles as anode material for lithium ion batteries, *Electrochimica Acta*, 78, 440–445.
- Zhang, H., Zhang, G., Li, Z., Qu, K., Wang, L., vd., 2016, Ultra-uniform CuO/Cu in nitrogen-doped carbon nanofibers as a stable anode for Li-ion batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, 4, 27, 10585–10592.
- Zhang, J., Yan, J., Calder, S., Zheng, Q., McGuire, M. A., vd., 2019, Long range antiferromagnetic order in a rocksalt high entropy oxide, *Chemistry of Materials*, 31, 3705-3711.
- Zhang, L., Wu, H. B., Lou, X. W. D., 2013, Iron-oxide-based advanced anode materials for lithium-ion batteries, *Advanced Energy Materials*, 4, 4, 1300958.
- Zhang, R., Liu, J., Guo, H., Tong, X., 2015, Synthesis of CuO nanowire arrays as high-performance electrode for lithium ion batteries, *Materials Letters*, 139, 55–58.
- Zhang, S. S., 2007, A review on the separator of liquid electrolyte Li-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 164, 351-364.
- Zhang, W., Bock, D. C., Pelliccione, C. J., Li, Y., Wu, L., vd., 2016, Insights into ionic transport and structural changes in magnetite during multiple-electron transfer reactions, *Advanced Energy Materials*, 6, 10, 1502471.
- Zhang, X., Qian, Y., Zhu, Y., Tang, K., 2014, Synthesis of Mn_2O_3 nanomaterials with controllable porosity and thickness for enhanced lithium-ion batteries performance, *Nanoscale*, 6, 3, 1725–1731.
- Zhang, Y., Yan, Y., Wang, X., Li, G., Deng, D., vd., 2014, Facile synthesis of porous Mn_2O_3 nanoplates and their electrochemical behavior as anode materials for lithium ion batteries, *Chemistry- A European Journal*, 20, 20, 6126–6130.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Zheng, Y., Yi, Y., Fan, M., Liu, H., Li, X., vd., 2019, A high-entropy metal oxide as chemical anchor of polysulfide for lithium-sulfur batteries, *Energy Storage Materials*, 23, 678- 683.
- Zhong, K., Xia, X., Zhang, B., Li, H., Wang, Z., vd., 2010, MnO powder as anode active materials for lithium ion batteries, *Journal of Power Sources*, 195, 10, 3300–3308.
- Zhou, S., Pu, Y., Zhang, Q., Shi, R., Guo, X., vd., 2019, Microstructure and dielectric properties of high entropy $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Sn}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Me}_{0.2})\text{O}_3$ perovskite oxides, *Ceramics International*, 46, 6, 7430-7437.
- Zhou, Z., Zhang, K., Liu, J., Peng, H., Li, G., 2015, Comparison study of electrochemical properties of porous zinc oxide/N-doped carbon and pristine zinc oxide polyhedrons, *Journal of Power Sources*, 285, 406–412.
- Zhu, C., Chao, D., Sun, J., Bacho, I. M., Fan, Z., vd., 2014, Enhanced lithium storage performance of CuO nanowires by coating of graphene quantum dots, *Advanced Materials Interfaces*, 2, 2, 1400499.
- Zhu, G. N., Wang, Y. G., Xia, Y. Y., 2012, Ti-based compounds as anode materials for Li-ion batteries, *Energy & Environmental Science*, 5, 5, 6652.
- Zou, F., Chen, Y. M., Liu, K., Yu, Z., Liang, W., vd., 2015, Metal organic frameworks derived hierarchical hollow NiO/Ni/Graphene composites for lithium and sodium storage, *ACS Nano*, 10, 1, 377–386.