

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SOL-JEL YÖNTEMİ İLE ÜRETİLEN $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (M = Ni, Co) TOZUNDAN
LAMİNASYON YÖNTEMİ İLE LİTYUM İYON PİLLER İÇİN KATOT
ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Baki Anıl ÖZKAYA

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

NİSAN 2016

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SOL-JEL YÖNTEMİ İLE ÜRETİLEN $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (M = Ni, Co) TOZUNDAN
LAMİNASYON YÖNTEMİ İLE LİTYUM İYON PİLLER İÇİN KATOT
ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Baki Anıl ÖZKAYA
506121204**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. ÖZGÜL KELEŞ

NİSAN 2016

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506121204 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Baki Anıl ÖZKAYA, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “Sol-Jel Yöntemi İle Üretilen $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (M = Ni, Co) Tozundan Laminasyon Yöntemi İle Lityum İyon Piller İçin Katot Üretilmesi Ve Karakterizasyonu” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Özgül KELEŞ**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Kürşat KAZMANLI**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Hatem AKBULUT
Sakarya Üniversitesi

Teslim Tarihi : **20 Nisan 2016**
Savunma Tarihi : **20 Nisan 2016**



*Tiger, tiger, burning bright
In the forests of the night,
What immortal hand or eye
Could frame thy fearful symmetry?*

William Blake



ÖNSÖZ

Bu günlere gelmemi sağlayan ve hayatım boyunca sevgisini benden hiç eksik etmeyen biricik aileme; annem Güner ÖZKAYA, babam Hasan ÖZKAYA, kardeşim Aral ÖZKAYA, sizlere sonsuz sevgilerimi sunarım.

Özellikle Yüksek Lisans eğitimim olmak üzere tüm üniversite hayatımda benden desteğini hiç esirgemeyen, hayatıma yön veren değerli hocam Doç. Dr. Özgül KELEŞ'e sevgi ve saygılarımı sunarım.

Yüksek Lisans tez sürecimi tamamlamamda bana yardımcı olan ve çok kez beraber çalıştığım Arş. Gör. B. Deniz Polat, Mehmet Dokur, Nagihan Sezgin, Arş. Gör. Barış Yavaş, Emre Çetintaşoğlu ve Burçin Bilici'ye teşekkürlerimi sunarım.

Karakterizasyon aşamalarında bana yardımcı olan Sevgin Türkeli ve H. Hüseyin Sezer'e teşekkürü borç bilirim.

Ayrıca tez sürecim boyunca bana yardımcı olan diğer tüm değerli hocalarıma saygılarımı sunarım.

Nisan 2016

Baki Anıl Özkaya
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xix
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI	7
2.1 Lityum İyon Pil Teknolojisi	7
2.2 Lityum İyon Pil Bileşenleri	10
2.2.1 Katot.....	10
2.2.2 Anot.....	11
2.2.3 Seperatör	11
2.2.4 Elektrolit.....	11
2.3 Katot Çeşitleri	13
2.3.1 Katmanlı geçiş metali oksitleri	15
2.3.2 Olivinler (Polianyon bileşenleri).....	18
2.3.3 Tavoritler.....	18
2.3.4 Mangan oksit spinel	19
2.4 LiMn ₂ O ₄ Üretim Yöntemleri.....	24
2.4.1 Katı faz reaksiyonları	24
2.4.2 Altlık yöntemi	25
2.4.3 Mekanokimyasal yöntem	26
2.4.4 Sol-Jel yöntemi	26
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	29
3.1 Sol-Jel.....	31
3.2 Kurutma.....	33
3.3 Kalsinasyon ve Kristalizasyon	33
3.4 Toz Karışımının Hazırlanması	33
3.5 Laminasyon, Haddeme, Zımbalama.....	34
3.6 Pil Hücresinin Oluşturulması ve Elektrokimyasal Testler	35
3.7 Analiz ve Karakterizasyon Yöntemleri	35
3.7.1 XRD analizi.....	36
3.7.2 Stereo mikroskop görüntüleri.....	36
3.7.4 SEM görüntüleri ve EDS analizi.....	36
3.7.5 Çevrimsel voltametri analizi	36

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	37
4.1 Tozların Yapısal Karakterizasyon Sonuçları.....	37
4.2 Elektrokimyasal Deneyler Öncesi Toz Boyut ve Morfolojileri	42
4.3 Laminasyon Sonrası Kaplama Yüzey Görüntüleri.....	46
4.4 Elektrokimyasal Test Sonuçları.....	47
4.5 Elektrokimyasal Deneyler Sonrası SEM ve EDS Sonuçları	55
4.6 Çevrimsel Voltametri Sonuçları	63
5. GENEL SONUÇLAR	71
6. ÖNERİLEN ÇALIŞMALAR	73
KAYNAKLAR.....	75
ÖZGEÇMİŞ.....	83



KISALTMALAR

XRD	: X-Ray Diffractometer
SEM	: Scanning Electron Microscope
EDS	: Energy Dispersive Spectroscopy
CV	: Cyclic Voltammetry
EIS	: Electrochemical Impedance Spectroscopy
SEI	: Solid Electrolyte Interface
Ni-Cd	: Nikel-Kadmiyum
Ni-MH	: Nikel Metal Hidrit
LIBOB	: Lithiumbisoxalatoborate
PS	: Polistiren
PMMA	: Polimetilmetakrilat
PVDF	: Polyvinylidene Difluoride
NMP	: N-Methylpyrrolidone
DMC	: Dimethyl Carbonate
MWCNT	: Karbon nano tüp
LCO	: Lityum kobalt oksit
NMC	: Nikel mangan kobalt oksit
NCA	: Nikel kobalt alüminyum oksit
LMO	: Lityum mangan oksit
LFP	: Lityum demir fosfat
NCM	: Nikel kobalt mangan oksit
LVP	: Lityum vanadyum fosfat
HF	: Hydrogen fluoride



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1 : Lityum iyon pillerin avantajları ve dezavantajları	3
Çizelge 2.1 : Çeşitli katotlara ait kapasite değerleri	13
Çizelge 2.2 : Li-M-O üçlü sistemin ait fazların latis parametreleri	22
Çizelge 2.3 : Katot malzemelerinin avantaj ve dezavantajları.	23
Çizelge 3.1 : Yapılan deneylerin parametreleri.	30
Çizelge 3.2 : Tozların kimyasal kompozisyonları.	31
Çizelge 4.1 : Üretilen tozların kartlarına ait latis parametreleri.	41
Çizelge 4.2 : Tozlar içerisinde bulunan metal oksitlerin stokiyometrik oranları (%).	46
Çizelge 4.3 : Lamine edilmiş folyoda yer alan malzemelerin ağırlıkları (g) ve uygulanan akım değeri (mA).	48
Çizelge 4.4 : Laminasyon numunelerinin kapasite ve kapasite korunumları.	54



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : İkincil pillerin spesifik enerji ve spesifik güç yoğunlukları	1
Şekil 1.2 : Lityum iyon pillerin kullanım alanları	2
Şekil 1.3 : Lityum iyon pil piyasasındaki talep artışı	2
Şekil 1.4 : Yıllara göre lityum iyon pil kapasitesindeki artış	3
Şekil 1.5 : Katot malzemelerinin 1995-2010 yılları arasındaki piyasa kullanım oranlarındaki değişim.....	4
Şekil 2.1 : Lityum iyon pilin çalışma prensibi.....	7
Şekil 2.2 : Lityum iyon pil alanında geliştirilmesi amaçlanan parametreler	10
Şekil 2.3 : Lityum iyon düğme pil bileşenleri	12
Şekil 2.4 : Katot malzemelerin geliştirilmesi için yapılan çalışmalar a) Tane boyutu küçültme b) Kompozit c) Katkılama d) Morfoloji kontrolü e) Kaplama f) Elektrolit modifikasyonu.....	14
Şekil 2.5 : CNT katkılı LiMn_2O_4	15
Şekil 2.6 : Farklı konstanrasyondaki katot yapısı (kırmızı: kobalt, mavi: mangan, yeşil: nikel).....	15
Şekil 2.7 : Katmanlı yapının spinel yapıya dönüşüm mekanizmaları	17
Şekil 2.8 : a) Katmanlı LiCoO_2 b) LiMn_2O_4 spinel c) Olivin LiFePO_4	19
Şekil 2.9 : Jahn-Teller Efeği	20
Şekil 2.10 : a) Katılan M içeriğinin latis parametresine etkisi b) Mangan oksidasyon seviyesinin latis parametresine etkisi c) Latis parametresine bağlı olarak kapasite kaybının değişimi	21
Şekil 2.11 : Katot çeşitlerine ait çalışma potansiyeli ve spesifik kapasite ilişkisi	24
Şekil 2.12 : Altlık yöntemi ile LiMn_2O_4 nanotüp üretimi	25
Şekil 2.13 : Şelatlayıcı olarak sitrik asit kullanıldığında oluşan jel yapısı	27
Şekil 2.14 : Kapasite değeri ve kapasite korunumuna etki eden parametreler	28
Şekil 3.1 : Deney akış şeması.	29
Şekil 3.2 : a) Lityum asetat b) Mangan asetat c) Nikel nitrat d) Kobalt nitrat e) Sitrik asit	32
Şekil 3.3 : a) Co ve Ni içermeyen çözelti b) Co içeren çözelti c) Ni içeren çözelti d) Jel yapısı	32
Şekil 3.4 : a) Aktif malzeme b) PVDF c) Karbon siyahı.....	33
Şekil 3.5 : a) Kaplama prosesinden görünüm b) Kaplanmış folyo görüntüsü.....	34
Şekil 3.6 : Lityum iyon pil hücresinin montaj parçaları	35

Şekil 4.1 : LiMn ₂ O ₄ tozuna ait (300 °C-6 saat, 800 °C-6 saat ısıt işlem) XRD verileri (* = LiMn ₂ O ₄ pikleri)	37
Şekil 4.2 : a) LiCo _{0.2} Mn _{1.8} O ₄ , b) LiCo _{0.4} Mn _{1.6} O ₄ , c) LiCo _{0.6} Mn _{1.4} O ₄ tozlarına ait (300 °C-6saat, 850 °C-8 saat ısıt işlem) XRD verileri (* = LiCo _{0.2} Mn _{1.8} O ₄ , + = LiCo _{0.4} Mn _{1.6} O ₄ , - = LiCo _{0.6} Mn _{1.4} O ₄ pikleri)	38
Şekil 4.3 : a) LiNi _{0.1} Mn _{1.9} O ₄ , b) LiNi _{0.3} Mn _{1.7} O ₄ , c) LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄ tozlarına ait (300 °C-6saat, 800 °C-12 saat ısıt işlem) XRD verileri (* = LiNi _{0.1} Mn _{1.9} O ₄ , + = LiNi _{0.3} Mn _{1.7} O ₄ , - = LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄ pikleri)	40
Şekil 4.4 : LiMn ₂ O ₄ tozuna ait elektrokimyasal deneyler öncesi SEM görüntüleri a) Genel görüntü b) Yüksek büyütmede alınan görüntü	42
Şekil 4.5 : Co içeren tozlara ait elektrokimyasal deneyler öncesi SEM görüntüleri a) LiCo _{0.2} Mn _{1.8} O ₄ genel görüntü b) LiCo _{0.2} Mn _{1.8} O ₄ yüksek büyütmede alınan görüntü c) LiCo _{0.4} Mn _{1.6} O ₄ genel görüntü d) LiCo _{0.4} Mn _{1.6} O ₄ yüksek büyütmede alınan görüntü e) LiCo _{0.6} Mn _{1.4} O ₄ genel görüntü f) LiCo _{0.6} Mn _{1.4} O ₄ yüksek büyütmede alınan görüntü	42
Şekil 4.6 : Ni içeren tozlara ait elektrokimyasal deneyler öncesi SEM görüntüleri a) LiMn _{1.9} Ni _{0.1} O ₄ genel görüntü b) LiMn _{1.9} Ni _{0.1} O ₄ yüksek büyütmede alınan görüntü c) LiMn _{1.7} Ni _{0.3} O ₄ genel görüntü d) LiMn _{1.7} Ni _{0.3} O ₄ yüksek büyütmede alınan görüntü e) LiMn _{1.5} Ni _{0.5} O ₄ genel görüntü f) LiMn _{1.5} Ni _{0.5} O ₄ yüksek büyütmede alınan görüntü	44
Şekil 4.7 : Tüm tozlara ait elektrokimyasal deneyler öncesi EDS grafikleri a) LiMn ₂ O ₄ b) LiCo _{0.2} Mn _{1.8} O ₄ c) LiCo _{0.4} Mn _{1.6} O ₄ d) LiCo _{0.6} Mn _{1.4} O ₄ e) LiMn _{1.9} Ni _{0.1} O ₄ f) LiMn _{1.7} Ni _{0.3} O ₄ g) LiMn _{1.5} Ni _{0.5} O ₄	45
Şekil 4.8 : Kaplamalara ait stereo mikroskop görüntüleri a) LiMn ₂ O ₄ b) LiCo _{0.2} Mn _{1.8} O ₄ c) LiCo _{0.4} Mn _{1.6} O ₄ d) LiCo _{0.6} Mn _{1.4} O ₄ e) LiMn _{1.9} Ni _{0.1} O ₄ f) LiMn _{1.7} Ni _{0.3} O ₄ g) LiMn _{1.5} Ni _{0.5} O ₄	46
Şekil 4.9 : 1 (LiMn ₂ O ₄), 2 (LiCo _{0.2} Mn _{1.8} O ₄), 3 (LiCo _{0.4} Mn _{1.6} O ₄), 4 (LiCo _{0.6} Mn _{1.4} O ₄) numunelerine ait spesifik kapasite-çevrim verilerinin karşılaştırılması (katılan katyon miktarının etkisi).....	49
Şekil 4.10 : 1 (LiMn ₂ O ₄), 5 (LiMn _{1.9} Ni _{0.1} O ₄), 6 (LiMn _{1.7} Ni _{0.3} O ₄), 7 (LiMn _{1.5} Ni _{0.5} O ₄) numunelerine ait spesifik kapasite-çevrim verilerinin karşılaştırılması (katılan katyon miktarının etkisi).....	50
Şekil 4.11 : 5 (LiMn _{1.9} Ni _{0.1} O ₄) numunelerine ait 25, 50, 100 mA/g akım yoğunluklarındaki spesifik kapasite-çevrim verilerinin karşılaştırılması (akım yoğunluğunun etkisi)	52
Şekil 4.12 : Kolombik verimlilik grafikleri (%) a) Numune 1-2-3-4 b) Numune 1-5-6-7 c) Numune 5 (25 mA/g)-5 (50 mA/g)-5 (100 mA/g).....	53
Şekil 4.13 : Çalışmada elde edilen spesifik kapasite değeri ile literatürdeki değerlerin karşılaştırılması.	55
Şekil 4.14 : Şarj/deşarj çevrimini tamamlamış katotların makro görüntüleri a) 1 (LiMn ₂ O ₄) b) 2 (LiCo _{0.2} Mn _{1.8} O ₄) c) 3 (LiCo _{0.4} Mn _{1.6} O ₄) d) 4 (LiCo _{0.6} Mn _{1.4} O ₄) e) 6 (LiMn _{1.7} Ni _{0.3} O ₄) f) 7 (LiMn _{1.5} Ni _{0.5} O ₄) g) 5. numune (LiMn _{1.9} Ni _{0.1} O ₄) (25 mA/g) h) 5. numune (LiMn _{1.9} Ni _{0.1} O ₄) (50 mA/g) ı) 5. numune (LiMn _{1.9} Ni _{0.1} O ₄) (100 mA/g)	55
Şekil 4.15 : 1 (LiMn ₂ O ₄) numunesine ait SEM görüntüleri a) Genel görüntü b) Yüksek büyütmede alınan görüntü	56
Şekil 4.16 : 2 (LiCo _{0.2} Mn _{1.8} O ₄) numunesine ait SEM görüntüleri a) Genel görüntü b) Yüksek büyütmede alınan görüntü	57
Şekil 4.17 : 3 (LiCo _{0.4} Mn _{1.6} O ₄) numunesine ait SEM görüntüleri a) Genel görüntü b) Yüksek büyütmede alınan görüntü	57

Şekil 4.18 :	4 ($\text{LiCo}_{0.6}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$) numunesine ait SEM görüntüleri a) Genel görüntü b) Yüksek büyütmede alınan görüntü	58
Şekil 4.19 :	5 ($\text{LiMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$) numunesine ait (koyu bölge) SEM görüntüleri a) Genel görüntü b) Yüksek büyütmede alınan görüntü	59
Şekil 4.20 :	5 ($\text{LiMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$) numunesine ait (açık gri bölge) SEM görüntüleri a) Genel görüntü b) Yüksek büyütmede alınan görüntü	59
Şekil 4.21 :	6 ($\text{LiMn}_{1.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_4$) numunesine ait SEM görüntüleri a) Genel görüntü b) Yüksek büyütmede alınan görüntü	59
Şekil 4.22 :	7 ($\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$) numunesine ait SEM görüntüleri a) Genel görüntü b) Yüksek büyütmede alınan görüntü	60
Şekil 4.23 :	5 ($\text{LiMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$) numunesine ait (50 mA/g) SEM görüntüleri a) Genel görüntü b) Yüksek büyütmede alınan görüntü	61
Şekil 4.24 :	5 ($\text{LiMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$) numunesine ait (100 mA/g) SEM görüntüleri a) Genel görüntü b) Yüksek büyütmede alınan görüntü	61
Şekil 4.25 :	EDS sonuçları a) 1 (LiMn_2O_4) b) 2 ($\text{LiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$) c) 3 ($\text{LiCo}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$) d) 4 ($\text{LiCo}_{0.6}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$) e) 5 ($\text{LiMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$) (koyu bölge) f) 5 ($\text{LiMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$) (açık gri bölge) g) 6 ($\text{LiMn}_{1.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_4$) h) 7 ($\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$) ı) 5 ($\text{LiMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$) (50 mA/g) i) 5 ($\text{LiMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$) (100 mA/g)	62
Şekil 4.26 :	1 (LiMn_2O_4) numunesine ait CV grafiği	64
Şekil 4.27 :	Co içeren tozlara ait CV grafikleri a) 2 ($\text{LiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$) b) 3 ($\text{LiCo}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$) c) 4 ($\text{LiCo}_{0.6}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$)	65
Şekil 4.28 :	Ni içeren tozlara ait CV grafikleri a) 5 ($\text{LiMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$) b) 6 ($\text{LiMn}_{1.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_4$) c) 7 ($\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$)	66



**SOL-JEL YÖNTEMİ İLE ÜRETİLEN $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (M = Ni, Co)
TOZUNDAN LAMİNASYON YÖNTEMİ İLE LİTYUM İYON PİLLER İÇİN
KATOT ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU**

ÖZET

Günümüzde tekrar şarj edilebilir depolama sistemlerinin (ikincil lityum iyon pillerin) kullanımında önemli bir artış gözlenmektedir. Tüm dünya genelinde mobil elektronik cihazların kullanımının ve elektrik ile çalışan arabaların sektörde yaygınlaşmasıyla pil sistemleri daha çok önem kazanmıştır. Hafiflik, en iyi elektrokimyasal potansiyele ve yüksek enerji yoğunluğuna sahip olma bu sistemlerin başlıca tercih nedenleri arasındadır.

İkincil lityum iyon pillerin diğer pil sistemlerine kıyasla yüksek enerji yoğunluğuna ve tekrar şarj edilebilir özelliğe sahip olması çok tercih edilmesine sebep olmaktadır. Günümüzde mevcut teknolojiyi daha ileriye götürmek adına ikincil lityum pillerin enerji yoğunluğunun ve çevrim ömrünün artırılması, güvenli kullanımlarının geliştirmesi alanında oldukça fazla çalışmalar yapılmaktadır. Mobil elektronik cihazların, elektrikli araç teknolojisinin var olmasında ikincil lityum iyon pillerin katkısı olsa da teknolojinin çok hızlı ilerlemesi lityum iyon pillerden gelen performans beklentisini de arttırmaktadır. Araştırmacılar bu beklentiye karşılamak için pil bileşenleri üzerinde (katot, anot, seperatör, elektrolit) çalışmalar yapmaktadır.

Sistem bileşenleri temel olarak negatif elektrot (anot), pozitif elektrot (katot), içerisinde lityum tuzları içeren bir elektrolit ve iki elektrodu birbirinden ayıran seperatörden meydana gelmektedir. İkincil lityum iyon pillerin çalışması esnasında elektrot yapısından kurtulan lityum iyonları pozitif ve negatif elektrotlar arasında sürekli gidip gelmektedirler. Şarj esnasında lityum iyonları pozitif elektrodun yapısından ayrılarak iki elektrodun arasında bulunan lityum iyonlarına geçirgenlik özelliği sergileyen seperatörün içerisinden geçerek negatif elektrodun yapısına girmektedir. Tersinir olarak deşarj esnasında ise lityum iyonları negatif elektrodun yapısından kurtularak seperatörün içerisinden geçerek ve pozitif elektrodun yapısına girmektedir. Aynı esnada serbest kalan elektronlar dış devreyi tamamlayarak pilin kullanıldığı sisteme enerji sağlamaktadır. Lityum iyonlarının bu hareketi esnasında kritik olan lityumun elektrot yapısına giriş ve çıkış esnasında elektrot yapısına zarar vermemesidir. Ancak bu koşullarda uzun çevrim ömürleri sağlanabilmektedir. Temel olarak araştırmacıların yoğun olarak çalıştığı konu elektrot yapısının uzun çevrimler boyunca korumak üzerinedir.

Katot malzemeleri, genellikle spinel veya tabakalı kristal yapıya sahip malzemelerden oluşmaktadır. Katotlar, yapısında çevrimler esnasında elektrolit içerisinde, elektrotlar arasında hareket eden lityum iyonlarının kaynağını oluştururlar. Dolayısı ile bir ikincil lityum iyon pilin kapasitesi ve çevrim ömrü katota çok bağlıdır. Ticari olarak LiCoO_2 , LiMn_2O_4 ve LiFePO_4 gibi katotlar kullanılmaktadır. Ticari katotların daha düşük maliyetli, çevreye daha az zararlı, daha

yüksek kapasite ve çevrim ömrüne sahip olabilmesi için çalışmalar sürdürülmektedir.

Katotların belirtilen özelliklerini geliştirmek amacıyla uygulanan bazı temel yöntemler bulunmaktadır. Bu yöntemler tane boyutu küçültme, kompozit malzeme, katkılama, morfoloji kontrolü, kaplama, elektrolit modifikasyonudur. Katot aktif malzemesinde küçük tane boyutları elde etmek katotun reaksiyon yüzey alanını ve buna bağlı olarak kapasite değerini arttıracığından dolayı uygulanmaktadır. Kompozit katotlar iki malzemenin pozitif özelliğinin tek bir yapıda toplanmak istenmesi nedeni ile tercih edilmektedir. Katkılama, ana yapıda bulunan elementin negatif etkilerini kompanse etmek amacıyla farklı elementlerin sistem içerisine düşük miktarlarda ilavesi ile işleyen bir geliştirme yöntemidir. Kapsama ile katotun yapısının çevrimler sonucu bozulmasını önlemek amacı ile yüzeyine daha dayanıklı karaktere sahip farklı bir malzeme ile film tabakası oluşturmak amaçlanır. Morfoloji kontrolü aktif malzemenin tane şekil ve homojenliğini kontrol etmek amacı ile kullanılır. Yeni elektrolit araştırmaları ise katot malzemesine zarar vermeyecek ve onun ile etkileşime girmeyecek bir sistem geliştirmek için sürdürülmektedir.

Katot malzemelerinin hazırlanma teknolojisi ve elektrokimyasal performansları konusunda çeşitli çalışmalar bulunmaktadır. Sol-Jel yöntemi oldukça fazla tercih edilen hazırlama teknolojileri arasında yer almaktadır. Sol-Jel yönteminin tercih edilmesindeki temel nedenler homojen kimyasal kompozisyon ve partikül boyutunun elde edilebilmesi, düşük sıcaklıklarda ve kısa sürelerde üretim yapılabilmesidir. Bu üretim yöntemi ile beraber katot malzemesinde kullanılan elementlerin pozitif özelliklerinin tek bir malzemede toplanması da elektrokimyasal performansı geliştirmek açısından tercih edilmektedir.

Bu çalışmada Sol-Jel yöntemi ile farklı bileşimlere sahip yedi adet aktif malzeme üretilmiştir: LiMn_2O_4 , $\text{LiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$, $\text{LiCo}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$, $\text{LiCo}_{0.6}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{1.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$. Her bir toz için 100 ml Sol-Jel çözeltisi hazırlanmış, 250 rpm karıştırma hızı, 7 pH değeri ve 80 °C çözelti sıcaklığında ve 4 saat süren proses sonucunda gel yapısı elde edilmiştir. Elde edilen gel yapıları 100 °C sıcaklıkta 24 saat kurutmaya bırakılmış, ardından belirli ısıtma rampası ile 800-850 °C sıcaklığa çıkılarak kalsinasyon ve kristalizasyon işlemi uygulanmış ve nihai krisal yapıya sahip tozlar elde edilmiştir. Bu sıcaklığın altında kalsinasyon ve kristalizasyon yapıldığında elde edilmek istenen stokiometrik bileşimin ve kristal yapının tam olarak elde edilemediği gözlenmiştir. Seçilen toz bileşimlerinin amacı ana yapı olarak LiMn_2O_4 'ya kobalt ve nikel ilavesi ile katyon miktarına bağlı olarak elektrokimyasal kapasite ve çevrim ömrünün incelenmesidir.

Üretilen farklı aktif malzemelerin şarj/deşarj performanslarının değerlendirilmesi için XRD, SEM ve EDS tekniklerinden faydalanılmıştır. XRD grafikleri incelendiğinde üretilen 7 farklı aktif malzemenin çevrimler esnasında kapasite düşüşüne neden olacak empürite fazları içermediği, temel $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ spinel fazının elde edildiği görülmüştür. SEM görüntülerinde üretilen tozların tane boyutları 100 nm-1000 nm arasında değişmektedir. Morfoloji tam küresel veya keskin köşeli olmayıp düz yüzeye sahip ve yuvarlak köşeli tanelerden oluşmaktadır. EDS grafikleri incelendiğinde tozlara ait kimyasal bileşimin başlangıçta teorik olarak hesaplanan stokiometriye uygun olarak üretilebildiği görülmektedir.

Laminasyon işlemi öncesi, tozlara bağlayıcı (%10) ve karbon siyahı (%10) eklenerek %80 aktif malzeme içeren toz karışımı oluşturulmuş ve 19 µm alüminyum folyo altlık malzemesi üzerine 500 µm kalınlığında kaplamalar yapılmıştır. Kaplamalar

için laminasyon (doctor blade) yöntemi kullanılmıştır. Bağlayıcı oranının belirlenen orandan az kullanılmasının kaplamalarda kalkmalara sebep olduğu gözlenmiştir. Ayrıca kaplamalara iki kez uygulanan haddeleme işleminin aktif tozun altlık malzemesine mekanik olarak daha iyi bağlanmasına katkı sağladığı tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra uygulanan hadde işleminin yüksek akım yoğunluklarında çevrim ömrüne katkı sağlayacağı düşünülmektedir. Kaplama görüntülerinin incelenmesi için stereo mikroskop cihazından faydalanılmıştır. Stereo Mikroskop görüntülerine bakıldığında aktif malzemeler ile yapılan kaplamaların hepsinde homojen olarak dağılmış çatlaklar görülmektedir. Ancak şarj/deşarj çevrimleri yapılan kaplamaların EDS analizlerinde altlık malzemedan gelebilecek alüminyum pikine rastlanmamıştır.

Kaplamalar lityum iyon pil hücresi ölçülerinde kesilerek yarı pil hücresi oluşturulmuş ve sırasıyla 25, 50, 100 mA/g akım yoğunluğunda katot malzemelerinin şarj/deşarj performansları incelenmiştir. Şarj/deşarj performansları incelendiğinde Ni katkılı aktif malzemesi ile daha yüksek şarj kapasite değerlerine ulaşılmıştır. $\text{LiMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$ bileşimindeki aktif malzeme ile 25 mA/g akım yoğunluğunda 126 mAsa/g spesifik şarj kapasite değerine ulaşılmıştır. Bu değer LiMn_2O_4 malzemesinin teorik kapasite değerinin (148 mAsa/g) %85'idir. Ayrıca 30 çevrim sonrasında %85 kapasite korunumu elde edilmiştir. Aynı bileşimdeki aktif malzeme en yüksek kapasite değerini gösterdiğinden dolayı 50 mA/g ve 100 mA/g akım yoğunluklarında da elektrokimyasal testlere tabi tutulmuştur. Yapılan elektrokimyasal testler sonucunda sırası ile 118 ve 68 mAsa/g'lık spesifik şarj kapasite değerleri ve 50 çevrim sonrası sırası ile %89, %99'luk kapasite korunumu elde edilmiştir. Yüksek akım yoğunluklarına ve buna bağlı olarak yüksek çevrim hızlarına çıkıldığında kapasite korunumu olarak pil hücresinin yüksek performans gösterdiği tespit edilmiştir. Bu durum pil hücresinin uzun çevrimler boyunca stabil olarak çalışması açısından olumlu bir özelliktir.

Kaplamaların şarj/deşarj performanslarının detaylı olarak incelenmesi için SEM, EDS, CV karakterizasyon yöntemlerinden faydalanılmıştır. Şarj/deşarj çevrimleri sonrası yapılan SEM analiz görüntüleri incelendiğinde yapısında daha fazla ve büyük boyutlu çatlaklar barındıran kaplamaların kapasite performanslarının daha düşük olduğu gözlenmiştir. EDS grafiklerinde şarj/deşarj çevrimleri sonucunda yapıdaki bileşimin genel olarak korunduğu görülmektedir. Sadece $\text{LiNi}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ bileşimindeki kaplamanın kompozisyonunun tüm kaplama yüzeyinde homojen olmadığı görülmektedir. Bu durum sol-jel prosesi esnasında bu bileşimdeki toz için parametrelerin iyi kontrol edilemediğini göstermektedir. Buna rağmen en yüksek kapasite değeri bu numune ile elde edilmiştir. CV testleri sonucunda katılan metal miktarı arttıkça kademeli reaksiyonların gerçekleşmediği ve kapasite değerlerinde düşüş olduğu gözlenmiştir.



$\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (M = Li, Co) CATHODE PRODUCTION VIA SOL-GEL METHOD AND CHARACTERIZATION FOR LI-ION BATTERIES

SUMMARY

Today, the usage of rechargeable storage systems (secondary lithium ion batteries) have been increased significantly. The importance of battery systems have been increased due to extensive usage of mobile electronic devices and demand for electric cars in all over the world. The basic reasons to prefer these systems are being light, having the best electrochemical potential and high energy density.

Secondary lithium ion batteries are preferred more than other battery systems due to high energy density and rechargeable property. Today, developments on current secondary lithium ion battery technology still continue. To increase energy density, cycle life and to eliminate safety issues are the key parameters that researchers work on. Mobile electronic device and electric car technology exist with lithium ion battery technology however, the performance expectations are excessive from lithium ion batteries depending on rapid development of device technology. Researchers mainly work on battery components (cathode, anode, separator, electrolyte) to overcome these expectations.

Main components of the system are negative electrode (anode), positive electrode (cathode), electrolyte that contains lithium salts and separator that separates positive and negative electrodes from each other. Lithium ions delithiate from electrodes and travel between positive and negative electrodes when lithium ion battery in operation. In state of charge, lithium ions delithiate from positive electrode structure, passes through separator that shows permeability property to lithium ions and lithiate into negative electrode structure. In state of discharge, lithium ions delithiate from negative electrode structure, passes through separator and lithiate into positive electrode structure as a reverse of charge condition. At the same time, free electrons move through outer circuit and supply energy to the device in which lithium ion battery is used. Lithiation and delithiation mechanisms damage the electrodes structure in time. To minimize this negative effect is the most critical subject of concern. Only in this way long cycle life can be achieved. Basically, researchers deal with this negative effect of lithiation and delithiation mechanisms to increase battery cycle life.

Mainly cathodes consist of spinel and layered structure materials. Cathodes are source of lithium ions that moves in electrolyte during lithium ion battery cycles. So that, lithium ion battery performance mostly depends on cathode performance. Commercially, LiCoO_2 , LiMn_2O and LiFePO_4 cathodes are used. Researches are based on to decrease cost and degree of environmental hazard, increase capacity and cycle life.

There are several methods to improve stated properties of cathode materials. These methods are to obtain small particle size, composite material, doping, morphology

control, coating, electrolyte modification. Active cathode material with smaller particle size increases cathode surface area and capacity values accordingly. Composite cathodes are manufactured to obtain two or more positive property in the same structure. Doping method is used to minimize negative behaviour of main element in cathode by integrating different elements into the system with small amounts. Coating process is used to prevent cathode structure deformation after long cycles by forming thin film layer on main structure. Morphology control is used to control particle shape and homogenization. New electrolyte researches are made to invent an electrolyte which does not react with cathode active material.

There are wide range of researches regarding preparation technology and electrochemical performance of cathode materials. Mostly, Sol-Gel method is preferred as a preparation route. The fundamental reasons to use Sol-Gel method are to obtain homogeneous chemical composition and particle size, to process at low temperatures and durations. In addition to that preparation technology, gathering positive properties of the elements, which are used as a cation element, in one cathode material is a key technique to obtain better electrochemical results.

In this study, seven active material with different stoichiometries are produced via Sol-Gel method: LiMn_2O_4 , $\text{LiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$, $\text{LiCo}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$, $\text{LiCo}_{0.6}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{1.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$. 100 ml Sol-Gel solutions are prepared for each powder, after 4 hours of process gel structure is obtained with 250 rpm stirring speed, pH value of 7 and 80 °C solution temperature. Obtained gel structure is dried at 100 °C for 24 hours. After drying process, the sample is calcined and crystallized at 800-850 °C with a certain heating ramp to obtain final crystallographic structure. Under 800-850 °C, the calcination and crystallization process is not enough to obtain exact powder stoichiometry and crystallographic structure. The reason to choose seven specific compositions are to investigate different cation effect (cobalt and nickel) and cation amount on electrochemical capacity and cycle life.

XRD, SEM, EDS techniques are used to understand the effect of active material amount to the charge/discharge performances. XRD graphs show that active powders do not contain any impurity phases which have negative effect on capacity values, instead powders contain $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ spinel phases primarily. In SEM images, powder particle size varies between 100 nm-1000 nm. Particles are not spherical or sharp edged instead have soft edges with facet structure. EDS analysis show that desired chemical compositions are obtained in accordance with theoretical stoichiometric calculations.

Before lamination process, powder mix was obtained (which contains 80% of active powder, %10 carbon black, %10 binder) by addition of binder powder and carbon black and this powder mix was laminated on 19 µm aluminium foil. Doctor Blade method was used for lamination process. Each coating thickness was adjusted to 500 µm by Doctor Blade gauge. When binder powder is used less than a certain amount, powder mix does not stick properly on the aluminium substrate. In order to get proper sticking behaviour 10% binder powder was used for powder mix. Besides, multiple rolling of the coating favors the sticking behaviour. In addition to that, rolling operation will contribute to cycle life of batteries during high current density experiments. Stereo microscope was used to obtain images of the coatings. Stereo microscope images represent that all coatings have homogenous distributed cracks. Luckily, after cycle EDS analysis do not show any aluminium (substrate) peaks.

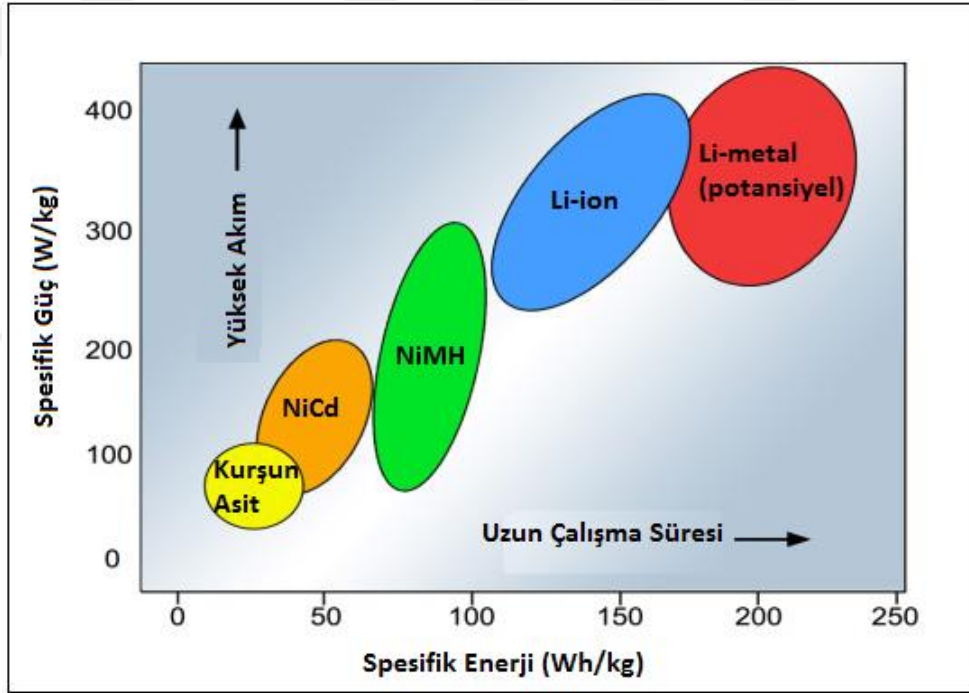
Coatings were cut according to the lithium ion cell dimensions and half lithium ion cells were assembled. Charge/Discharge performance of cathode materials were studied with 25, 50, 100 mA/g current density respectively. Charge/Discharge graphs show that, the active material with Ni additive has the highest charge capacity value. Active material with stoichiometry of $\text{LiMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$ exhibits 126 mAh/g specific charge capacity value at 25 mA/g current density. This capacity value is 85% of LiMn_2O_4 theoretical charge capacity (148 mAh/g). Additionally, 85% capacity retention was obtained after 30 cycles. Active material of same composition was tested with 50 mA/g and 100 mA/g current densities. This composition was choosed due to highest capacity value among the other compositions. Charge/discharge electrochemical graphs show that 118 and 68 mAsa/g first charge specific capacity were obtained respectively and %89, %99 capacity retentions were obtained after 50 cycles. The capacity retention values tend to increase with increasing current density (which also means high cycle speed). This behaviour is promising to have stable cell structure after many charge/discharge cycles.

SEM, EDS, CV characterization techniques were used to investigate charge/discharge performances in detail. Coatings with low capacity performances have more and oversized cracks in SEM images. EDS graphs show that composition of the structure are stable generally. However, the powder with composition of $\text{LiNi}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ does not have homogenous composition in all the surface of coating. This condition explains that sol-gel parameters were not constant during all process for this powder. Even so best electrochemical performances were obtained with that powder. CV results show that two stage reactions do not occur and capacity values get lower with increasing doping amount.



1. GİRİŞ

Elektrik enerjisi depolayan sistemler içerisinde, piller günümüzde en çok kullanılan sistemlerdir. İkincil (tekrar şarj olabilen) piller içerisinde lityum iyon piller yüksek enerji ve yüksek güç yoğunluğu nedeni ile en fazla tercih edilen sistemlerdir. Saatlerde kullanılan düğme pillerden, araçlara kadar birçok alanda kullanılmaktadırlar. Şekil 1.1’de çeşitli pillerin güç ve enerji değerleri karşılaştırılmıştır.



Şekil 1.1: İkincil pillerin spesifik enerji ve spesifik güç yoğunlukları [1].

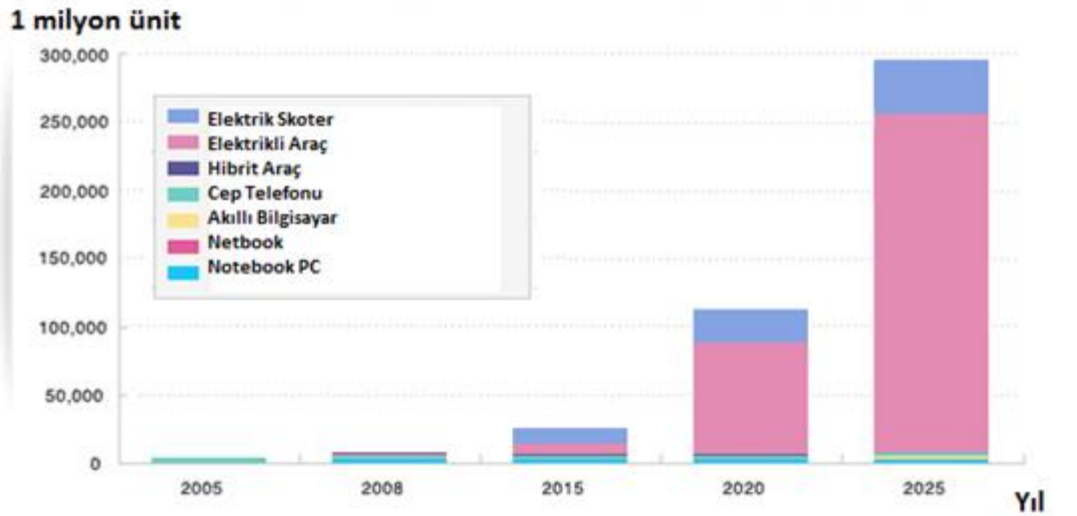
1970 yılında, enerji sektörü alanında hizmet veren şirketlerde yeniden şarj edilebilir pil teknolojisi konusunda önemli çalışmalar başlamıştır. 1967 yılında, Ford Motor Şirketi’ndeki araştırmacıların yüksek iyonik iletkenliğe sahip sodyum beta alüminayı keşfetmeleri ile lityumun tersinir olarak depolayan bileşenlerin kullanılmasına ön ayak olmuş ve lityum iyon pil teknolojisinin oluşmasına katkı sağlamışlardır [2].

Lityum iyon pillerin ticari olarak kullanılmaya başlanması 1991 yılında gerçekleşmiştir. Grafit/karbon anotların kullanılmaya başlanması ile lityumun verimsiz yeniden şarj olabilme özelliğini ortadan kaldırmıştır. Yeniden şarj

edilebilme özelliği geliştirilse de grafit/karbon anodun düşük voltajlarda çalışması bu alandaki yeni araştırmalara hız kazandırmıştır. Lityum iyon pillere olan talep özellikle cep telefonu ve dizüstü bilgisayarlar gibi taşınabilir elektronik cihazların kullanımının artması ile daha da fazlalaşmıştır. Şekil 1.2’de lityum iyon pillerin kullanım alanları ile Şekil 1.3’de lityum iyon pil piyasasındaki talep artışı gözükmemektedir [3].

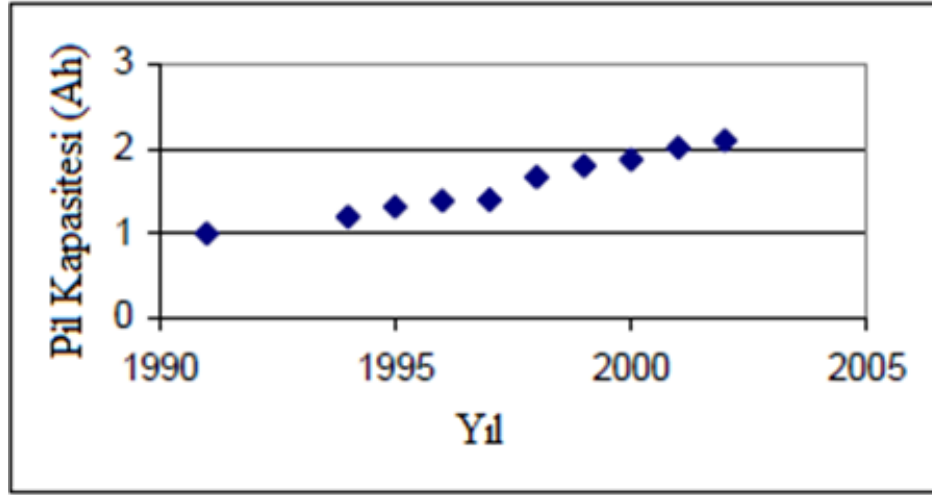


Şekil 1.2: Lityum iyon pillerin kullanım alanları [4].



Şekil 1.3: Lityum iyon pil piyasasındaki talep artışı [5].

Şekil 1.4’de lityum iyon pillerin ticarileşmesinden itibaren yapılan çalışmalarla silindirik 18650 pil hücreesindeki kapasite artışları verilmiştir. Seneler içerisindeki bu kapasite artışı yeni üretim teknolojileri, yeni seperatör, anot ve katot malzemeleri ile mümkün olmuştur. Lityum kobalt oksit, lityum mangan oksit, lityum nikel oksit, lityum demir fosfat gibi katot malzemeleri üzerinde yapılan çalışmalar sayesinde de bu kapasite değerleri yukarıya çekilmeye çalışılmıştır [3].



Şekil 1.4: Yıllara göre lityum iyon pil kapasitesindeki artış [3].

Tüm bu gelişmeler ile birlikte lityum iyon pillerin diğer enerji depolama sistemlerine göre avantajlarının çok sayıda olmasına rağmen dezavantajları da bulunmaktadır. Çizelge 1.1’de lityum iyon pillerin diğer sistemlere göre avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır [6].

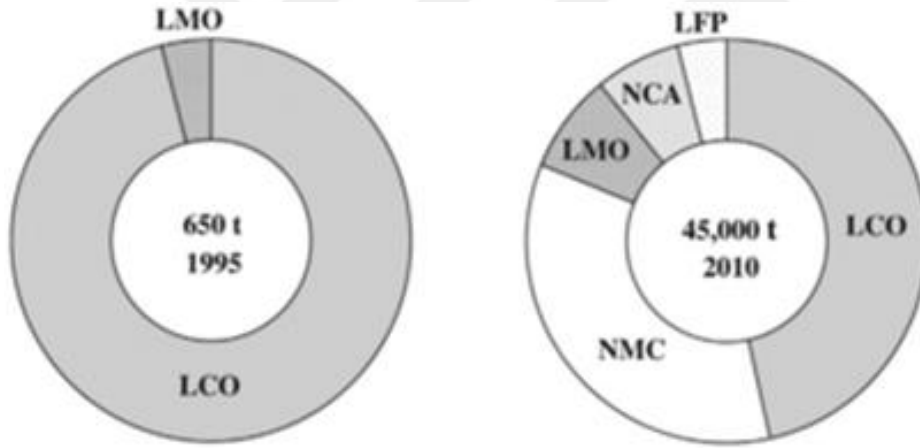
Çizelge 1.1: Lityum iyon pillerin avantajları ve dezavantajları [6].

Avantajlar	Dezavantajlar
Hafiftirler	Kullanılmasalarda 3 yıllık ömürleri vardır
Yüksek enerji yoğunluğu	Sıcaklıktan etkilenirler
Düşük şarj kayıpları	Tamamen deşarj olduğunda bozulmaları
Hafıza özellikleri yoktur	Pahalıdırlar
Uzun çevrimler boyunca çalışabilme	Alev alma riskleri vardır

Goodenough tarafından LiCoO_2 malzemesinin katot olarak lityum iyon pillerde kullanılması, bu sistemin ticari olarak gelişebilmesine ön ayak sağlamıştır. Bu malzeme halen günümüzde sıkça kullanılan katot malzemeleri arasında yer almaktadır. Bu malzemenin grafit anot ile beraber kullanılması ile birlikte ikincil lityum iyon pillerin tarihçesi gelişmeye başlamıştır [7].

1995 yılında lityum iyon pillerin seri üretimi devam etmiştir. Bu dönemde LiCoO_2 halen en dominant katot malzemesi olarak kullanılmıştır. Daha sonra geliştirilen

spinel LiMn_2O_4 katot malzemesi 650 tonluk toplam marketin bir kısmını oluşturmıştır. LCO katot malzemesinin bulunabilirlik ve maliyet açısından dezavantajı bulunmaktadır. Bu sebepten dolayı ilerleyen yıllar içerisinde kullanım oranlarında düşüş gözlenmiştir. Bulunabilirlik ve maliyet açısından yeni malzemelerin keşfedilmesi piyasadaki kullanım oranlarını değiştirmiştir. 2010 yılında LCO kullanım oranı %40 civarlarına gerilemiştir. Nikel, mangan ve kobalttan oluşan $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ üçlü sisteminin (NMC) kullanılmaya başlanması bu düşüşte etkindir. Ayrıca kullanım miktarlarının LCO kadar çok olmaması ile beraber $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA) ve LMO piyasada diğer kullanılan katot malzemeleri olmuştur. 2010 yılında katot malzemesi üretimi 650 tondan 45.000 ton civarlarına ulaşmıştır [7]. Bu durum lityum iyon pil piyasasındaki ciddi artışın ve gelişen teknoloji ile beraber bu enerji depolama sistemine olan ihtiyacın önemini göstermektedir. Şekil 1.5’de katot malzemelerinin 1995-2010 yılları arasındaki piyasadaki kullanım oranlarındaki değişimi göstermektedir.



Şekil 1.5: Katot malzemelerinin 1995-2010 yılları arasındaki piyasa kullanım oranlarındaki değişim [7].

Katot malzemelerinin genel sınıfları ve ilerleyen yıllardaki çeşitlenmeleri aşağıdaki gibidir;

- Katmanlı “Rock Salt” Yapısındaki Malzemeler (iki boyutlu)

En temel örnekleri LCO, LiNiO_2 ve LiMnO_2 ’dir. Co, Ni, Mn elementlerinin bir araya getirilmesi ile kompleks oksit yapıları da elde edilmektedir ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ve $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ gibi).

- Katmanlı LCO Serisi (iki boyutlu)
- Katmanlı LiNiO_2 Serisi Malzemeler (iki boyutlu)

- Katmanlı Mn Bileşikleri Serisi (iki boyutlu)
- Spinel Yapısındaki Malzemeler (üç boyutlu)

LMO bu gruptaki en çok kullanılan katot malzemesidir. Bu sistemde lityum iyon difüzyonu üç boyutlu olarak gerçekleşmektedir. Katmanlı yapıdaki sistemlere göre daha düşük kapasiteye sahip olmasına rağmen daha yüksek kararlılığa sahiptir. Bu sistemdeki meydana gelen mangan disproporsiyonlaşma mekanizmasını gidermek için Al, Cr, Ni, Ti, Co gibi elementlerle katkılama işlemi yapılmakta ve Li/Mn oranı arttırılmaktadır.

- Olivin Yapısındaki Malzemeler (bir boyutlu)

LFP en çok bilinen malzemedir. Lityum iyonları tek bir lineer düzlemde difüzyon gerçekleştirir. Sistemin düşük iyon mobilitesi göstermesi nedeni ile nano partikül çalışmaları yapılmaktadır. Ayrıca katot yüzeyinin karbon ile kaplanması ve sisteme niyobyum katkısı yapılması gibi çalışmalar da bulunmaktadır [7].

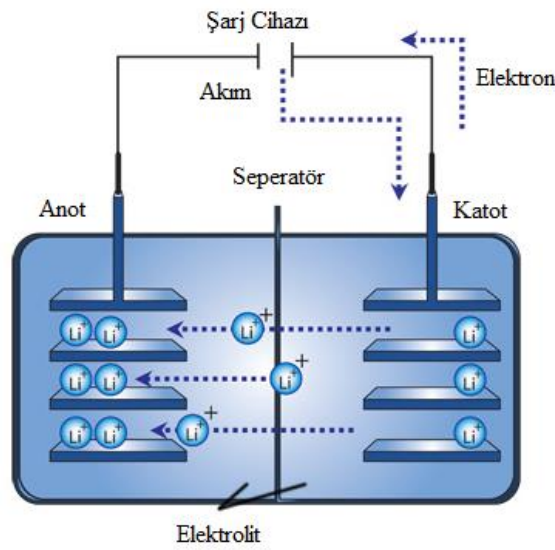
Bu çalışma LiMn_2O_4 esaslı katot malzemeleri üzerine yapılmış olup, lityum mangan oksit yapısına nikel ve kobalt gibi elementlerin katılması ile daha yüksek kapasite değerleri ve uzun çevrim sayılarının elde edilmesi hedeflenmiştir.



2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI

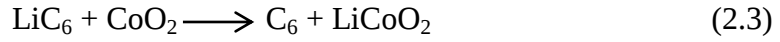
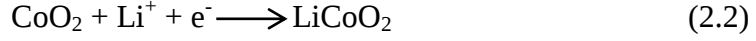
2.1 Lityum İyon Pil Teknolojisi

Lityum iyon piller enerjiyi iki yönlü olarak dönüştürme özelliğine sahiptir. Kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine (deşarj), elektrik enerjisini de kimyasal enerjiye dönüştürebilirler (şarj). Sistem iki adet elektrot ile çalışmaktadır (anot ve katot). İki farklı elektrot birbiri ile temas halinde iken lityum atomları, yüksek lityum kimyasal potansiyeline sahip elektrottan (negatif elektrot) düşük lityum kimyasal potansiyeline sahip elektroda (pozitif elektrot) doğru difüze olur. İki elektrotun arasında seperatör bulunur ve seperatör lityum iyonlarına karşı geçirgenlik özelliği gösterir ancak serbest kalan elektronları geçirmez. Pildeşarj olurken serbest kalan lityum iyonları negatif elektrottan kurtulur, elektrolit içerisinde geçer ve difüzyon yoluyla pozitif elektrotun yapısına girer. Bu esnada serbest kalan elektronlar devreyi tamamlayarak negatif elektrottan pozitif elektroda gider ve yük dengesi sağlanarak enerji üretilmiş olur. Sistem tersinir yapıya sahiptir, harici bir elektrik enerjisi yardımı ile sistem tekrar şarj edilebilir ve bahsedilen mekanizma tam tersi yönde çalışır [8]. Şekil 2.1’de lityum iyon pilin çalışma prensibi verilmiştir.



Şekil 2.1: Lityum iyon pilin çalışma prensibi [9].

Denklem 2.1, 2.2, 2.3'da sırasıyla anot, katot yarı hücre reaksiyonları ve toplam hücre reaksiyonu verilmiştir. Reaksiyonlar tersinir olup her iki yöne doğru gerçekleşebilmektedir [10].



Lityum iyon pillerin kapasite değerleri ve çevrim sayıları bazı temel etkenlerden dolayı negatif olarak etkilenmektedir;

(1) Kimyasal reaksiyonlar: Lityum iyon pillerin şarj ve deşarj reaksiyonları sırasında pilin kapasitesine negatif olarak etki gösterecek istenmeyen kimyasal reaksiyonlar gerçekleşebilmektedir. Bu reaksiyonlar aktif malzeme kayıplarına neden olabilmekte ve gerçekleşmesi istenen reaksiyonları engelleyebilmektedir. Bu durum kapasite kayıplarına yol açmaktadır. Elektrot malzemesi içerisinde bulunan empüriteler ve istenmeyen bileşikler buna neden olabilmektedir. Katot malzemesi sentezi esnasında istenilen kimyasal bileşimdeki malzemenin elde edildiğinden emin olunmalıdır.

(2) Yüksek şarj/deşarj akımları: Yüksek deşarj akım değerlerinde çalışıldığında aktif malzemenin yapısı bozulabilmekte ve stabilitesini kaybederek kalıcı aktif malzeme kayıplarına neden olabilmektedir. Kristal yapıda gerçekleşen bozulmalar, morfoloji değişiklikleri, çatlaklar meydana gelmektedir. Aynı durum şarj reaksiyonu için de geçerlidir. Yüksek akımlarda yapılan şarj işleminde lityum metali anotun yüzeyin metalik lityum olarak birikmektedir ve bir lityum tabakası oluşmaktadır. Bunun sebebi lityumun yapıya tekrar girmesi esnasında belirli bir hız limitinin olmasıdır.

(3) Disproporsiyonlaşma: Deşarj reaksiyonu sırasında katot yüzeyinde Mn^{+3} iyonlarının fazlalaşması ve bu esnada farklı iki değerliğe dönüşmesi ve dönüştüğü değerliklerden birinin elektrolit içerisinde çözünmesidir. Deşarj reaksiyonu gerçekleştiği esnada elektrot yapısı bozulduğundan dolayı lityum tersinir olarak yapıya girebileceği bir bölge bulamaz ve bu durum kapasite düşüklüklerine neden olur.

(4) Voltaj limitleri: Lityum iyon piller oluşturuldukları bileşenlere uygun voltaj aralığında çalıştırılmak zorundadırlar. Limitler dışarısında çalışılır ise geri dönüşü olmayan reaksiyonlar gerçekleşebilmektedir (elektrolitin ayrışması gibi).

(5) Mekanik gerilmeler: Lityumun aktif malzeme yapısına giriş çıkışı sırasında, aktif malzeme yapısında genleşmeler ve daralamalar meydana gelmektedir. Sürekli çevrimler sonucunda aktif malzeme yapısı zayıflayarak, yüksek mekanik gerilmeler sonucunda zarar görüp kapasite kayıplarına neden olabilmektedir.

(6) Kaplama mukavemeti: Yapılan kapmanın (kaplama yöntemi ne olursa olsun) altlık malzeme yüzeyine olan tutunma mukavemeti pilin şarj/deşarj reaksiyonları esnasında kalıcı olmalıdır. Aksi takdirde elektrot malzemesinin altlık yüzeyinden ayrılması meydana gelecektir.

(7) Pasivasyon: Pasivasyon da bir ikincil kimyasal reaksiyona örnektir. Adından anlaşıldığı üzere elektrotlar üzerinde direnç gösteren bir katman oluşarak (SEI) ve gerçekleşmesi gereken reaksiyonları önleyerek pil hücresinin akım iletimini engeller ve hücrenin iç direncinin artmasına yol açar. Bu durum genellikle pil hücresinin uzun süre saklama koşullarında meydana gelir.

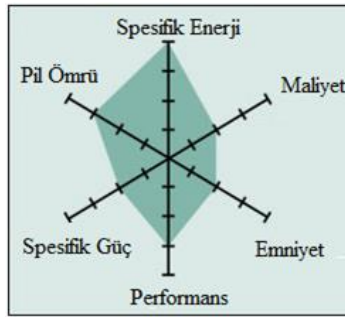
(8) Düşük elektrik iletkenliği: Elektrot malzemesinin dışarıdan akım ile uyarılması esnasında yapıda düşük elektrik iletkenliği mevcut ise özellikle yüksek akım yoğunluklarında çalışıldığında yapıda çatlaklar meydana gelebilir. Bu durum pilin uzun çevrimler çalışmasını engelleyecektir.

(9) Düşük iyonik iletkenlik: Şarj/deşarj çevrimleri esnasında sistem içerisinde lityum iyonlarının difüzyonunu engelleyebilecek mekanizmalar oluşuyor ise istenilen kapasite değerlerinin elde edilebilmesi için düşük akım yoğunluklarında çalışmak gerekebilir. Lityum iyon pillerden beklenen yüksek akım yoğunluklarında dahi yüksek ve kararlı kapasite değerleri elde edilebilmektir. Yüksek akım yoğunluklarında yüksek hızda reaksiyonlar gerçekleştiğinden dolayı lityum iyonlarının düşük difüzyon hızı nedeni ile ulaşması gerektiği elektrota bu sürede ulaşamamasından kaynaklı olarak beklenen performans elde edilemeyebilir.

Araştırmacılar ve pil üreticileri bahsedilen negatif etkileri engellemek için ve Şekil 2.2’de verilen özelliklerin sağlandığı optimum bölgeyi yakalayabilmek adına çalışmalar yapmaktadırlar. Kapasite kayıplarını engellemek için genellikle aktif malzeme içerisine farklı element katkıları yapılmaktadır. Bu sayede temel yapıyı değiştirmeden farklı bileşenlerin pozitif özelliklerinin tek bir yapıda toplanması amaçlanır (mekanik gerilmelere direnç, kristal yapının stabilitesini koruması gibi).

Bunun yanı sıra;

- (1) Elektrolit oksidasyonun azaltılıp SEI tabakasının oluşumunun azaltılması
- (2) Yüksek ve düşük sıcaklık şartlarındaki performansın iyileştirilmesi
- (3) Empedansın azaltılması
- (4) Yapıda dentrit oluşumunun engellenmesi gibi çalışmalar da yapılmaktadır [11].



Şekil 2.2: Lityum iyon pil alanında geliştirilmesi amaçlanan parametreler [12].

2.2 Lityum İyon Pil Bileşenleri

Lityum iyon pillerden yüksek performans sergileyen ve emniyetli bir yapı elde edebilmek için bir çok imalat tekniği bulunmaktadır. Bu tekniklerin ortak noktası, pilin çevre kontrollü ortamlarda ve gelişmiş ekipmanlarla yapılmasıdır [13].

Elektrotlar, aktif madde, iletken ajanlar ve bağlayıcıların sıvı bir ortamda karıştırılması ile hazırlanır. Daha sonra bu karışım ince bir metal folyo üzerine homojen olarak kaplanır, kurutulur ve hazırlanan kaplama istenilen boylarda kesilir. Anot ve katot elektrotlar aktif malzemeler birbirine bakacak şekilde üst üste yerleştirilirler. Aralarına seperatör ve elektrolit çözeltisi konur ve hücrenin pres yardımı ile kapanması işlemi ile pil hücresi oluşturulur [13].

2.2.1 Katot

Katot (pozitif elektrot), lityum iyonlarını içerisinde barındıran aktif malzemeye sahip yapıdır. Katot şarj esnasında lityum iyonlarının yapıdan çıktığı, deşarj esnasında lityum iyonlarının tekrar yapıya girdiği elektrottur. Piyasada genellikle LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 yapısındaki katot malzemeleri kullanılır [13]. Her bir katot malzemesinin farklı kimyasal özelliği bulunmaktadır. Araştırmacılar genellikle bu farklı özelliklerden faydalanmak için bu malzemelerin kombinasyonunu üretmeye çalışmakta ve optimum malzeme yapısını oluşturmaya çalışmaktadırlar [14].

2.2.2 Anot

Lityum iyon pillerde yüksek enerji yoğunluğu elde etmek amaçlandığından dolayı anot elektrotlarda yapısına fazla miktarda lityum iyonu alabilen aktif malzemeler tercih edilmektedir. Anotlarda aktif malzeme olarak genellikle karbon esaslı yapılar kullanılmaktadır [13].

2.2.3 Seperatör

Seperatörün ana görevi anot ve katotun birbirine temas etmesini engellemek, elektrolit çözeltisini üzerinde tutarak sistemin içerisinde barındırmak ve lityum iyonlarının şarj-deşarj esnasında iletimini sağlamaktır. Bir lityum iyon pilin düzgün çalışabilmesi için bir seperatörün aşağıdaki özelliklere sahip olması gerekmektedir;

- (1) Elektriksel yalıtım
- (2) Elektrolite karşı kimyasal ve termal stabilite
- (3) Elektroliti yapısında tutabilme yeteneği
- (4) Lityum iyonlarının geçişini sağlamak için geçirken bir yapı
- (5) Kalınlığının ince olması
- (6) Mekaniksel mukavemetinin olması.

Polietilen ve polipropilen porlu ince filmler genellikle bu amaçla kullanılan malzemelerdir. Bu yapılarda bulunan porlar belirli bir sıcaklığa ulaştıklarında eriyerek lityum iyonlarının geçişini engellemektedirler. Bu durum lityum iyon pillerin güvenliği açısından oldukça önemli bir katkı sağlamaktadır [13]. Seperatörün pil hücresi montajı esnasında hücre içerisine konulma şekli oldukça önemlidir. Katot ve anot malzemesinin birbirinden fiziksel temasını tamamen engellemesi gerekmektedir. Aksi halde fiziksel temas sonucu hücrede kısa devre meydana gelecektir.

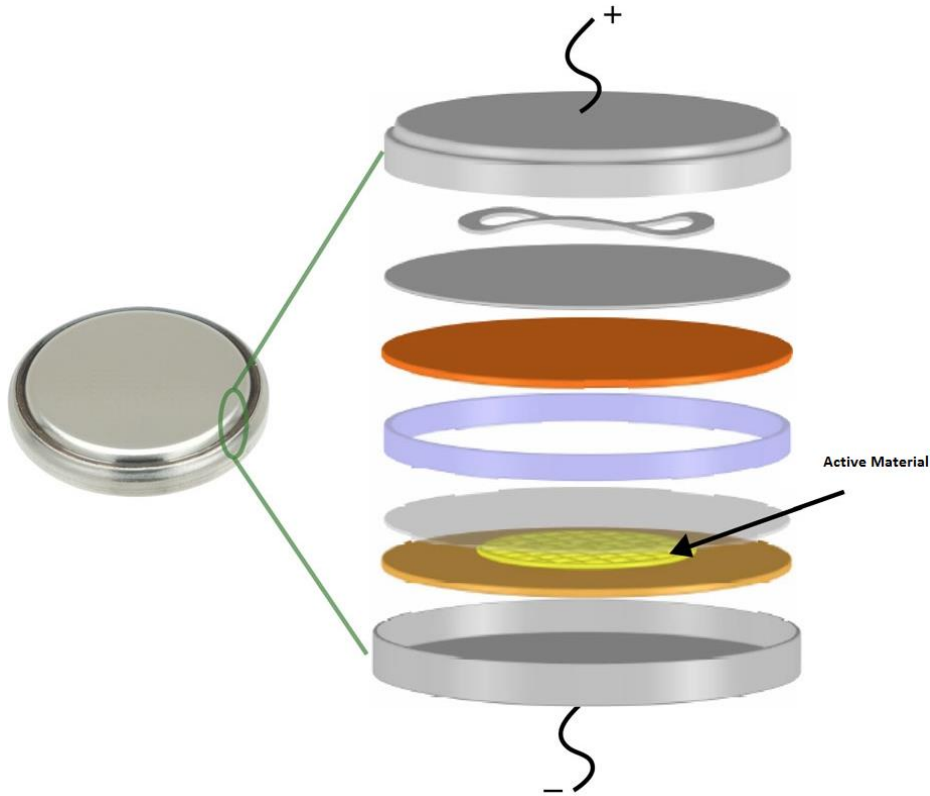
2.2.4 Elektrolit

Elektrolit lityum iyonlarının şarj-deşarj işlemleri sırasında anot ve katot arasında iletilmesini sağlayan esas bileşendir. Ni-Cd ve Ni-MH gibi ikincil pillerde su bazlı elektrolit kullanılmaktadır. Ancak ikincil lityum pillerde yüksek voltaj değerlerinde çalışıldığından dolayı bu durum suyun elektrolize uğramasına neden olmaktadır. Bundan dolayı ikincil lityum pillerde elektrolit olarak organik çözücüler içerisindeki

lityum tuzları kullanılmaktadır. Uygun bir elektrolitteki organik çözücü aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır;

- (1) Lityum iyon iletkenliğinin yüksek olması
- (2) Kimyasal kararlılık (4 V üzerindeki çalışma şartlarında)
- (3) Kimyasal ve termal kararlılık
- (4) Geniş sıcaklık aralıklarında çalışabilme.

4V üzerindeki çalışma koşullarından dolayı sınırlı çeşitlilikte solventler kullanılabilir. Etilen karbonat içeren LiPF_6 solventi genellikle kullanılan elektrolit çeşitidir [13]. Hücre montajı esnasında elektrolitin katot ve anot yüzeyini tamamen ve homojen bir şekilde kaplaması oldukça önemlidir. Bu sayede hücrenin çalışması esnasında iyonik iletkenlik yeterli olacaktır. Aksi takdirde yüksek akım yoğunluğu değerlerinde difüzyon yeterli olmadığından dolayı istenilen kapasite değerleri elde edilemeyebilir. Şekil 2.3’de lityum iyon pil hücresine ait tüm bileşenlerin şematik resmi verilmiştir.



Şekil 2.3: Lityum İyon Düğme Pil Bileşenleri [15].

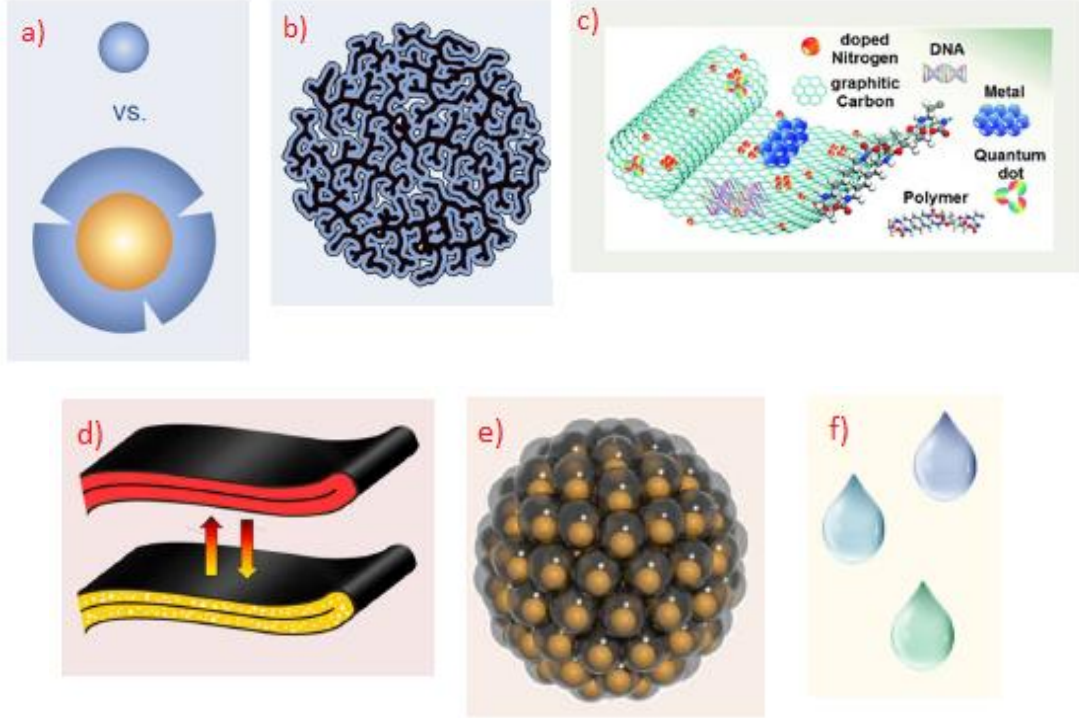
2.3 Katot Çeşitleri

Modern katot malzemeleri deşarj durumunda olan (yapısında lityum içeren) bileşenler olarak üretilmektedir. Bu sayede grafit gibi yapısında lityum içermeyen anot malzemeleri ile bir çift oluşturabilmektedirler. Katot malzemeleri genellikle oda koşullarında kararlılığını koruyabilen yapılarda imal edilmektedir ve bu durum kullanım şartlarını kolaylaştırmaktadır. Grafit anotların Li/Li^+ ’ya karşı 0,1 V hücre potansiyeline sahip olması çok önemli bir dezavantajdır. Bu dezavantajı kompanse etmek ve yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmak için katot malzemeleri Li/Li^+ ’ya karşı yüksek potansiyele sahip malzemelerden imal edilmektedirler. Yüksek kapasite gerekliliği, ilk sırada bulunan geçiş metallerinin kullanılmasını zorunlu kılmaktadır (Mn, Fe, Co, Ni). Çevresel ve toksisite kaygılarından dolayı V ve Cr içeren yapılar günümüzde tercih edilmemektedir. Günümüzde katot malzemesi olarak tercih edilen temel iki grup bulunmaktadır: Metal oksitler ve polianyonik bileşenler [16]. Çizelge 2.1’de çeşitli katotlara ait kapasite değerleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Çizelge 2.1: Çeşitli katotlara ait kapasite değerleri [17-35].

Kristal Yapı	Bileşik	Spesifik Kapasite Teorik/Deneysel (mA/g)	Voltaj (V)
Katmanlı	LiTiS_2	225/196	1.6-2.6
	LiCoO_2	274/80	2.7-4.5
	Li_2TiO_3 Kaplı-Mg Katkılı LiCoO_2	274/185	3-4.5
	LiNiO_2	275/170	2.7-4.4
	TiO_2 Katkılı LiNiO_2	275/136	2.7-4.2
	LiMnO_2	285/180	2.0-4.5
	LiMnO_2 Nanorod	285/183	2.0-4.3
	TiO_2 Kaplı Li_2MnO_3	458/212	2.0-4.8
	$\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.66}\text{O}_2$	280/249	2.5-4.7
	$\text{LiNi}_{0.22}\text{Mg}_{0.11}\text{Mn}_{0.66}\text{O}_2$	280/249	2.5-4.7
	$\text{LiNi}_{0.22}\text{Al}_{0.11}\text{Mn}_{0.66}\text{O}_2$	280/247	2.5-4.7
	$\text{LiNi}_{0.22}\text{Fe}_{0.11}\text{Mn}_{0.66}\text{O}_2$	280/249	2.5-4.7
	$\text{LiNi}_{0.22}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.66}\text{O}_2$	280/283	2.5-4.7
Spinel	$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ Kaplı LiMn_2O_4	148/110	3.3-4.3
	AlP Kaplı LiMn_2O_4	148/125	3.3-4.3
	LiMnO_4 -MWCNT Kompozit	148/145	3.5-4.5
	$\text{LiCo}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$	142/70	2.0-4.5
Olivin	LiFePO_4	170/118	2.5-4.2
	LiMnPO_4	171/168	2.5-4.6
	Fe Katkılı LiCoPO_4	167/147	2.5-4.9
Tavorit	LiFeSO_4F	151/94	2.5-4.5
	Grafen Modifiyeli LiVPO_4F	156/151	3.0-4.5

Katot sistemlerinde kapasite değerlerini yükseltmek ve sabit kapasite değerlerinde uzun çevrimler elde etmek için yapılan genel geçer çalışmaların özeti Şekil 2.4'e verilmiştir.



Şekil 2.4: Katot malzemelerin geliştirilmesi için yapılan çalışmalar a) Tane boyutu küçültme b) Kompozit c) Katkılama d) Morfoloji kontrolü e) Kaplama f) Elektrolit modifikasyonu [36].

(a) Hızlı iyon transferi, yüksek yüzey reaktivitesi, mekanik kararlılık, iç yapıda daha az gerilme özelliği sağlamaktadır.

(b) İletken bir yapı, mekanik kararlılık özelliği sağlamaktadır.

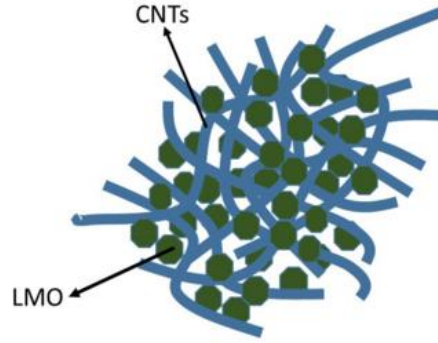
(c) Hızlı iyon ve elektrik iletkenliği, gelişmiş kimyasal ve termal kararlılık özelliği sağlamaktadır.

(d) Yapısal kararlılık, hızlı iyon ve elektrik iletkenliği, gelişmiş yüzey reaksiyonu özelliği sağlamaktadır.

(e) Aktif malzemenin elektrolitten korunması, elektrolit dekompoze olmaması, yüzey reaksiyonlarının kararlılığı, iletken bir yapı gibi özellikler sağlamaktadır.

(f) Elektrot yüzeyinde pasif tabaka oluşması, aktif malzemelerin çözünmesinin engellenmesi gibi özellikler sağlamaktadır.

Bu yöntemlerin yanı sıra, katot yapısına karbon esaslı partiküllerin katılması ile elektrik iletkenliği arttırılmaya çalışılmaktadır. Son zamanlarda karbon esaslı malzemelerden grafen ve MWCNT sıkça katkı malzemesi olarak kullanılmaktadır [37-40]. Şekil 2.5’de CNT yapısının şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.5: CNT katkılı LiMn₂O₄ [39].

Ayrıca katot malzemesinin kesiti boyunca farklı bileşimlerde elde edilmesi yeni uygulanan teknikler arasındadır. Bu yöntem ile sisteme yüksek kapasite sağlayan ancak elektrolit ile temasında istenmeyen yan reaksiyon gösteren elementlerin sistem içerisinde korunması sağlanmaktadır [40]. Şekil 2.6’da konsantrasyon farkının şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.6: Farklı konsantrasyondaki katot yapısı (kırmızı: kobalt, mavi: mangan, yeşil: nikel) [40].

2.3.1 Katmanlı geçiş metali oksitleri

LiCoO₂ ticarileşen ilk katmanlı geçiş metali oksit yapısıdır ve günümüzde halen elektronik cihazlarda kullanılmaktadır. Co ve Li yapıda, oktahedral bölgelerde bulunan, {111} düzleminde, kübik sıkı paket oksijen diziliminde alternatif katmalarda yer almaktadır ve genelde hexagonal bir kristal yapı oluşturmaktadır. Bu tarzda bir dizilim O₃ katmanlı notasyonu olarak adlandırılmaktadır ve bu her bir hücrede üç adet geçiş metalinin bulunduğu anlamına gelmektedir [16]. Şarj/deşarj

çevrimi esnasında, Li^+ iyonları tersinir olarak bu yapıya girerek ve çıkarak yapıda boşluklar oluşturur veya ortadan kaldırır. Bu boşluklar indirekt olarak elektrik iletkenliğine katkı sağlar [41]. Şekil 2.10.a'da LiCoO_2 sisteminin kristal yapısı gösterilmiştir.

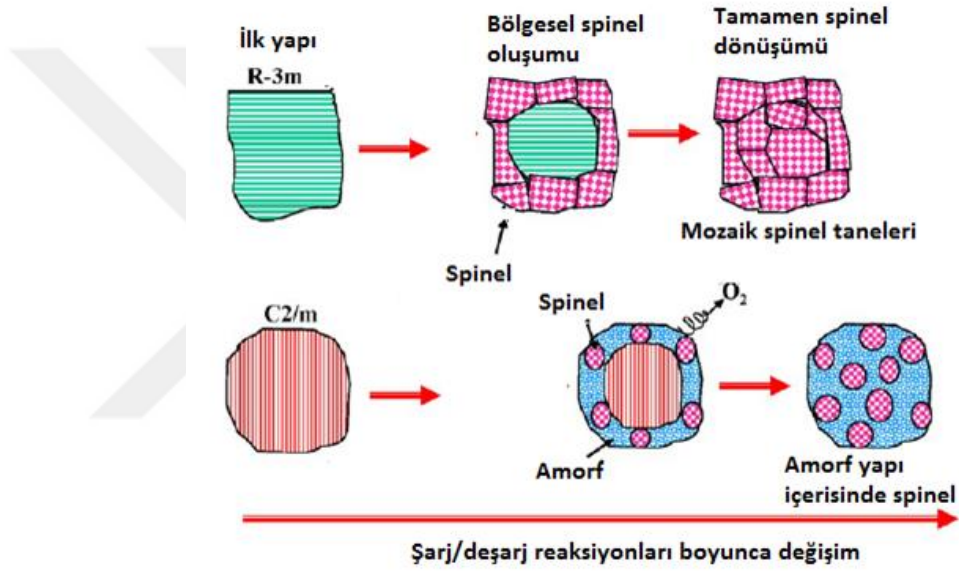
$1 \geq x \geq 0.5$ kompozisyon aralığındaki katot şarj reaksiyonları (Li_xCoO_2) tersinir reaksiyon olarak çalışabilmektedir ve pratik olarak 140 mAsa/g'lık spesifik kapasite değeri vermektedir (4,2 V Li/Li^+). Bahsi geçen bileşendeki lityumun ilk çevrimlerde yüksek spesifik kapasite elde edilmesinde etkisi olurken, ilerleyen çevrimlerde spesifik kapasitelerde düşüşlere neden olmaktadır. Bu durum hücre empedansını arttıran, yüzeyde gerçekleşen yan reaksiyonlarla ve kararlı olmayan faz dönüşümleri ile ilişkilendirilmektedir. LiCoO_2 katot malzemesinin üzerine çeşitli kaplamaların yapılması kapasite düşüşlerini bir miktar iyileştirse dahi tam olarak engellenememektedir [16].

Katmanlı yapıya sahip LiNiO_2 katot malzemesi de pil sektörü için araştırma konusu olan yapılardandır. LiCoO_2 'ye göre daha düşük maliyetli ve daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip olması araştırmaların yapılmasına etken özellikler olmuştur. Ancak kristal yapı olarak iki malzemenin aynı olmasına rağmen, LiNiO_2 malzemesi stokiyometrik olmayan bir kimyasal bileşim özelliği sergilemektedir. Malzemenin kimyasal formülü $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ olarak belirtilebilir ($0 < z < 0,2$). Stokiyometrik olmayan bu yapı, elektrokimyasal özellikleri de olumsuz yönde etkilemektedir (ilk çevrim reaksiyonunun tersinir olarak gerçekleşmemesi gibi). Daha hassas stokiyometrik yapılar elde etmek adına $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ gibi kompozisyonlarda çalışmalar yapılmaktadır. LiNiO_2 'nin termal olarak kararlı olmaması da emniyet anlamında ciddi problemler getirmektedir. Ayrıca yüksek sıcaklık değerlerinde kapasite değerlerinde de düşme gerçekleşmektedir. Chung-Hsin Lu ve arkadaşları [42] yaptıkları bir çalışmada pilin operasyon sıcaklığının kapasiteye olan etkisini incelemişlerdir (25 ve 55 °C). 25 °C'de çalışan pil 10 çevrim boyunca stabil olarak gitmekte iken 55 °C'de çalışan pilin kapasitesi 10 çevrim sonrasında 20 mAsa/g'a düşmüştür. Günümüzde ticari olarak $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA) yapısı kullanılmaktadır. Yapıdaki alüminyum termal ve elektrokimyasal özelliklere olumlu yönde katkı sağlamaktadır. Yüksek spesifik kapasitesi bu malzemenin araç sektöründe kullanılması için oldukça teşvik edicidir fakat LFP (LiFePO_4) (olivinler) yapılarına kıyasla emniyet anlamında tam olarak üstün değildir [16].

LiMnO_2 (LMO) manganın ucuz, kolay bulunabilir ve Co, Ni'ye kıyasla toksik olmaması nedeniyle umut verici bir katot malzemesidir. Ancak LMO'nun çevrim performansını etkileyen iki ana faktör bulunmaktadır;

(1) Lityumun yapıdan çıktığı esnada katmanlı yapının spinel yapıya dönmesi;

Lityum iyonlarının şarj esnasında katot yapısından ayrılması sonucunda katyonlar lityum iyonlarından boş kalan bölgelere doğru hareket etmektedir. Bunun sonucunda katmanlı yapıdan spinel yapıya dönüş gerçekleşmektedir. LiMnO_2 (R3m) ve Li_2MnO_3 (C2/m) fazlarının çevrimler sonrasında tam olarak spinel yapıya dönüşme mekanizmaları birbirinden farklıdır [43]. Şekil 2.7'de bu mekanizmalar şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.7: Katmanlı yapının spinel yapıya dönüşüm mekanizmaları [43].

(2) Manganın çevrimler sonucunda LMO yapısından kalıcı olarak ayrılması;

Mn^{+3} iyonlarının disproporsiyonlaşma reaksiyonu sonucu Mn^{+2} ve Mn^{+4} iyonlarına dönüşmesi nedeni ile sistemde kalıcı olarak Mn çözünmesine ve yapı içerisindeki Mn'nin kalıcı olarak kaybedilmesine neden olmaktadır. Disproporsiyonlaşma sonucu oluşan Mn^{+2} iyonu elektrolit içerisinde çözünmektedir. Bu durum Mn içeren tüm katot malzemelerinde gerçekleşmektedir. Bu negatif özelliği engellemek için yapıya katkılama yapmak gibi çeşitli çalışmalar yapılmaktadır [36].

Katmanlı metal oksit malzemelerinde tespit edilen dezavantajlar neticesinde araştırmacılar $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_2$ sistemini bulmuştur. NMO'nun ilk etapta ilgi çekici olmasının sebebi ucuz maliyete sahip olmasına karşın LCO ile aynı enerji yoğunluğuna sahip olmasıdır. Maliyet unsurunun yanı sıra, Ni'nin bileşimdeki varlığı yapıdan daha fazla lityumun ayrılmasını sağlaması ayrıca sistemde düşük streslere

sebeup olması sebebiyle yüksek kapasite değerlerinin elde edilmesini sağlamaktadır. NMO yapısına ayrıca Co katılması yapısal kararlılığı daha da arttırmaktadır. NCM veya NMC ($\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$) olarak adlandırılan bu katot malzemesi lityum iyon pil sektöründe kullanılmaktadır [36].

2.3.2 Olivinler (Polianyon bileşenleri)

LiFePO_4 ortorombik kafes yapısında kristalize olmaktadır. Hekzagonal sıkı yapıdaki oksijen iskeleti içermektedir. Bu iskelet içerisinde, Li^+ ve Fe^{+2} iyonları oktahedral bölgeleri doldururken, P ise tetrahedral bölgelerde bulunmaktadır. Olivinlerin kristal yapısı Şekil 2.8.c’de gösterilmiştir [41].

Araştırmacılar lityum iyon pil teknolojisinde polianyon olarak adlandırılan yeni bir sınıf malzeme keşfetmişlerdir. XO_4^{-3} polianyonlar ($\text{X} = \text{S}, \text{P}, \text{Si}, \text{As}, \text{Mo}, \text{W}$) kafes pozisyonlarını işgal ederek ve katotun redoks potansiyelini düşürerek malzemenin yapısını stabil hale getirmektedir. LiFePO_4 olivinler içerisinde en çok bilinen katot malzemesidir. Bunun sebebi LiFePO_4 ’ün aynı zamanda iyi bir termal kararlılık göstermesidir. LFP yapısının temel dezavantajları Li/Li^+ ’ya karşı düşük potansiyele sahip olması ve düşük elektrik, iyonik iletkenliğe sahip olmasıdır. Son zamanlarda yapılan bazı çalışmalar LFP sisteminin kapasite değerlerinin geliştirilmesine katkı sağlamıştır;

- (1) Aktif malzeme tane boyutunun küçültülmesi
- (2) Karbon kaplama yapılması
- (3) Sistemin farklı katyon iyonlarıyla katkılanması.

Bu geliştirmeler olumlu yönde olsa da düşük potansiyel değeri en önemli dezavantaj olarak kalmaktadır. LiMnPO_4 yapısı LFP’ye göre daha yüksek potansiyel değeri sağlasa da (0,4 V) daha düşük elektrik iletkenliği sergilemektedir. En son geliştirilen $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (LVP) sistemleri 4,0 V’a kadar potansiyel değerleri ve tatmin edici kapasite değerleri sergileyebilmektedir [36].

2.3.3 Tavoritler

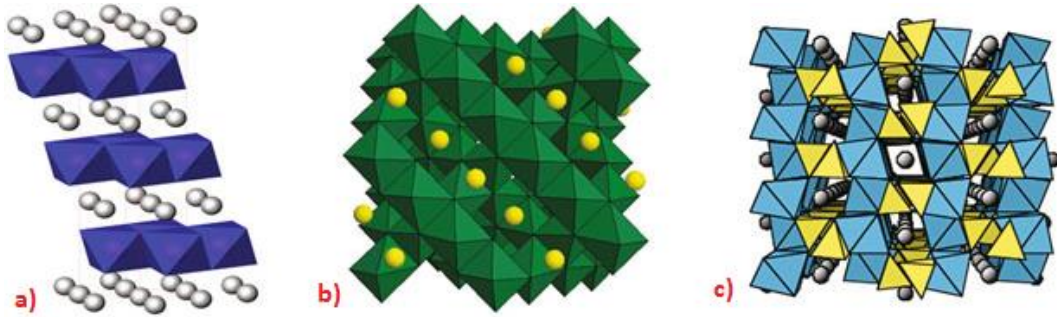
Tavoritler genel olarak $\text{AM}(\text{TO}_4)\text{X}$ formülü ile tanımlanırlar. A yerinde alkali veya toprak alkali elementi, M yerinde metal, T yerinde p-bloğu elementi, X yerinde ise O, OH veya F bulunur. Yapı, bir boyutta birbirine bağlanmış MO_4X_2 oktahedra zincir formunun TO_4 tetrahedraya bağlanması ile oluşur. X anyonları, komşu MO_4X_2

oktahedra ile paylaşılan köşe noktasında, A kanyonları ise iskelet içerisinde bir çok bölgede bulunur [44]. LiFeSO_4F , iki $\text{Fe}^{+2}\text{O}_4\text{F}_2$ oksiflorür oktahedra yapısının köşelerdeki F ile bağlanması, eksen boyunca zincir yapısı oluşturması, Li^+ iyonlarının $\langle 100 \rangle$, $\langle 010 \rangle$, $\langle 101 \rangle$ yönlerinde konumlanması ile oluşmaktadır.

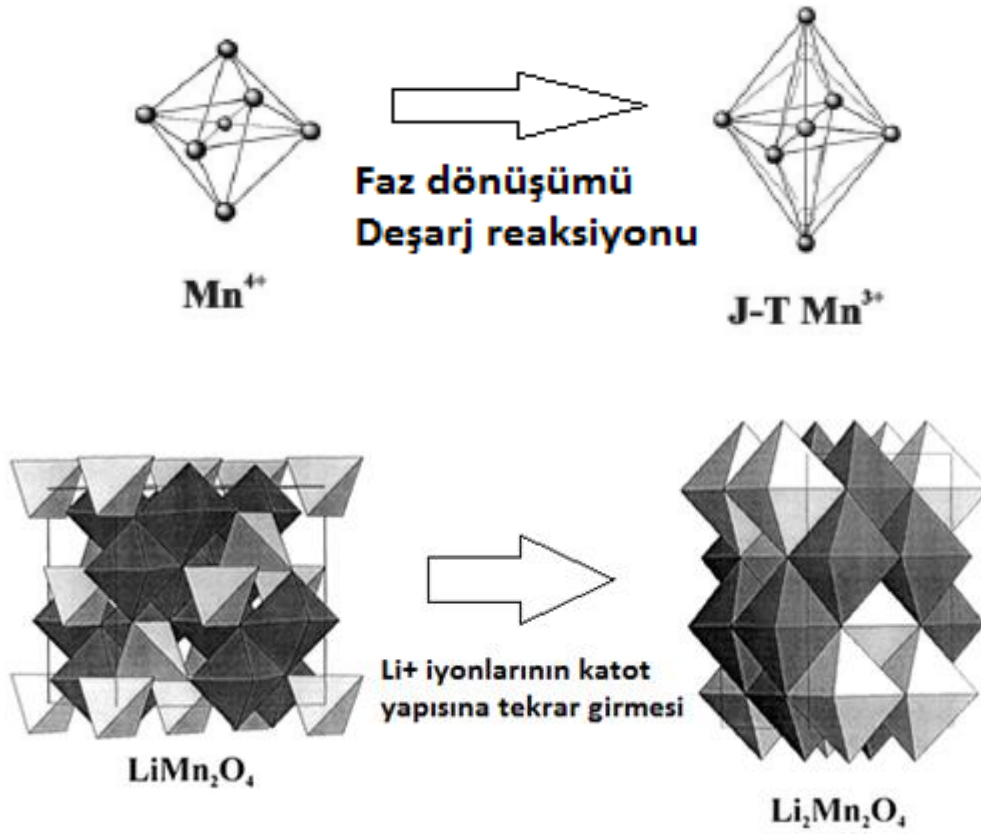
LiFeSO_4F ilgi çeken başka yapıdaki bir katot malzemesidir. Bunun sebebi yüksek çalışma voltajına ve kabul edilebilir bir kapasite değerine sahip olmasıdır. Olivin yapılarına kıyasla daha iyi elektrik ve iyonik iletkenlik sergilemektedirler ve elzem olarak karbon kaplamaya ihtiyaç duymamaktadırlar. Ancak LiVPO_4F gibi türlerinin çevreye olan etkisi ve toksik özelliğe sahip olması gibi dezavantajları vardır [36].

2.3.4 Mangan oksit spinel

Spinel LiMn_2O_4 (LMO), manganın kolay bulunabilir, ucuz ve çevre dostu bir element olması sebebi ile rakip malzemelere göre avantaj sağlamaktadır. Li tetrahedral (8a) bölgede bulunurken, Mn oktahedral (16d) bölgede bulunmaktadır. Şekil 2.8.b’de spinel yapısı gözükmektedir. Li^+ iyonları boş tetrahedral ve oktahedral bölgelere difüze olabilmektedir. Lityumun yapıdan çıkması esnasında (şarj) Mn^{+3} iyonları Mn^{+4} iyonlarına yükseltgenir (4 V’da). Lityumun tekrar yapıya girerken (deşarj) Mn tarafından kaplanmayan oktahedral bölgelere yerleşir (3 V’da Mn^{+4} iyonu Mn^{+3} iyonuna indirgenir) ve LiMn_2O_4 yapısı tekrar oluşur. Lityumun yapıya girmesi iki fazlı bir mekanizma ile meydana gelir. Bu mekanizmada kübik LiMn_2O_4 yapısının tetragonal $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ yapısına dönüşmesi meydana gelmektedir. Bu esnada latis parametrelerinde meydana gelen değişiklik (c/a oranında %16 ve hücre hacminde %5,6 değişim meydana gelir) yapıda distorsiyona sebebiyet verir [45]. Şekil 2.9’da Jahn-Teller efekti şematik olarak gösterilmiştir [46, 47].



Şekil 2.8: a) Katmanlı LiCoO_2 b) LiMn_2O_4 spinel c) Olivin LiFePO_4 [16].



Şekil 2.9: Jahn-Teller efekti [46, 47].

Uzun çevrimler sonucu yaşanan kapasite sorunlarının temel sebepleri olarak;

- (1) Elektrolit ile yan reaksiyonlar
- (2) Lityumun yapıdan ayrıldığı anlarda meydana gelen oksijen kayıpları
- (3) Mn^{+2} iyonlarının kalıcı olarak elektrolit içerisinde çözünmesi (Denklem 2.4’de disproporsiyonlaşma reaksiyonu gösterilmiştir)



- (4) Katot yüzeyinde tetragonal $Li_2Mn_2O_4$ yapısının oluşmasıdır (Jahn-Teller etkisi, Mn^{+3} iyonları).

Jahn-Teller etkisi aktif malzemenin altlık malzeme ile temasını keserek hızlı kapasite düşüşlerine neden olmaktadır. Deşarj prosesinin 4V limitlerinde tutulması Jahn-Teller etkisinin oluşmasına engel olmaktadır. 4V’a kadar yapılan deşarj işleminde kübik yapı korunarak daha iyi tersinir kapasite değerleri elde edilmektedir. $LiMn_2O_4$ ’ün teorik kapasite değeri bu bölgeye göre belirlenmiştir (148 mAh/g). Ancak bu voltaj bölgesinde tüm lityumun yapıdan çıkmamasından dolayı teorik kapasite değerine erişilememektedir [16].

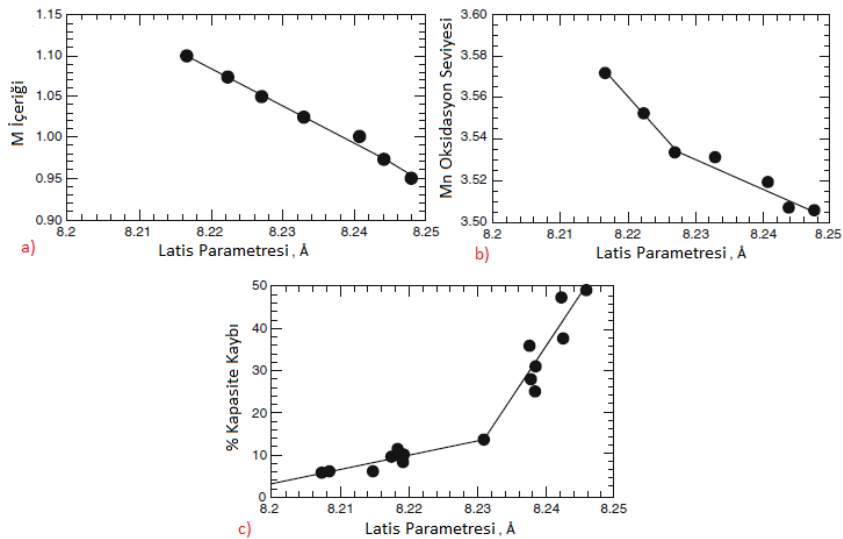
Yun-sung Lee ve arkadaşları [48] yaptıkları bir çalışmada ilk çevrimde 128 mAsa/g'lık spesifik kapasite elde etmişlerdir. Bu değer 148 mAsa/g'lık teorik spesifik kapasitenin %86'sıdır.

Bir başka çalışmada ise Xiaoxia Li ve arkadaşları [49], ilk çevrimde 138 mAsa/g spesifik kapasite elde etmişlerdir. Bu değer LiMn_2O_4 teorik spesifik kapasitesinin %93'üdür.

Nanopartikül kullanımı ile Li^+ difüzyon mesafesinin kısaltılması kapasite değerlerini olumlu yönde etkilemektedir. Bir çok araştırmacı nanotüpler ile çalışmalar yapmaktadır. Ancak nanopartiküller ile çalışılması aynı zamanda Mn^{+2} çözünmesini de arttırmaktadır. Malzemenin kapasite değerlerini geliştirmek için;

- (1) ZnO yüzey kaplamasının yapılması
- (2) Mn zengin yapıların üretilmesi
- (3) Metal katkılama
- (4) Farklı katot malzemeleri ile karıştırma
- (5) Kararlı katot SEI yapısı oluşturma gibi yöntemler kullanılmaktadır.

Yapı içerisine metal katkılama çevrimlerdeki kapasite kayıplarını ciddi şekilde azaltmaktadır ($\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$). Yapıya farklı bir metal katıldığında Mn'nin oksidasyon seviyesi artmaktadır ve yapının latis parametresinde azalma meydana gelmektedir. Bu durum oluşacak Jahn-Teller efektini engellemektedir. Şekil 2.10'da latis parametresine bağlı olarak gelişen parametreler verilmiştir.



Şekil 2.10: a) Katılan M içeriğinin latis parametresine etkisi b) Mangano oksidasyon seviyesinin latis parametresine etkisi c) Latis parametresine bağlı olarak kapasite kaybının değişimi [16].

Çizelge 2.2’de çeşitli mangan bileşikleri verilmiştir. Manganın oksidasyon seviyesinin artması Mn^{+2} iyonlarının çözünmesini de azaltmaktadır. Çünkü Mn^{+2} iyonlarının varlığı Mn^{+3} iyonlarının varlığı ile doğru orantılıdır. Disproporsiyonlaşmayacak Mn^{+3} iyonları olmaz ise Mn^{+2} iyonları oluşamayacak ve sistem içerisinde çözünemeyecektir. Mn^{+2} iyonlarının sistem içerisinde çözünmesi aktif malzeme yüzeyinde film oluşumuna, MnO ve MnF_2 fazlarının çökmesine sebep olmaktadır ve bu durum hücre empedansının artmasıyla beraber kapasite kayıplarına yol açmaktadır. Kısacası çözünen mangan iyonları anot yüzeyine ulaşarak ve buradan indirgenerek metal formunda çökebilirler. Mangan iyonlarının çözünmemesi için farklı yapıdaki elektrolitler geliştirilmeye çalışılmaktadır. Lityumbisoksalatborat (LiBOB) gibi HF üretmeyen elektrolitler ile bu negatif özellik ortadan kaldırılmaya çalışılmaktadır. Günümüzdeki tüm ticari $LiMn_2O_4$ yapılarında katkılama teknolojisi kullanılmaktadır. Enerdel, Indianapolis, IN şirketi spinel katot ve sert karbon ile araç sektöründe bu yapının kullanılması ve geliştirilmesi yönünde çalışmalar yapmaktadır [16].

Çizelge 2.2: Li-M-O üçlü sistemine ait fazların latis parametreleri [50].

Kompozisyon	Spinel Notasyon	Mn Valansı	Kristalografi (a, b, c = Å)
λ - MnO_2	$(\square_{1.0})[Mn_2]O_4$	4,00	Kübik Spinel (Fd3m) a = 8.067
$LiMn_2O_4$	$Li[Mn_2]O_4$	3,50	Kübik Spinel (Fd3m) a = 8.067 (2)
$Li_{1-x}Mn_{2-x}O_4$	$(Li_{1.0})[Li_xMn_{2-x}]O_4$	3,5-4,00	Kübik Spinel (Fd3m) a = 8.21-8.24
$Li_2Mn_2O_4$	Rock-salt	3,00	Tetragonal rock-salt (I4 ₁ /amd) a = 5.662 (2); c = 9.274 (4)
Li_2MnO_3	Rock-salt	4,00	Monoklinik rock-salt (C2/m) a = 4.937 (1); b = 8.532 (1); c = 5.03 (2)
$Li_2Mn_4O_9$	$(Li_{0.89\square_{0.11}})[Mn_{1.78\square_{0.22}}]O_4$	4,00	Kübik Spinel (Fd3m) a = 8.162
$Li_4Mn_5O_{12}$	$Li[Li_{0.33}Mn_{1.67}]O_4$	4,00	Kübik Spinel (Fd3m) a = 8.1616 (5)

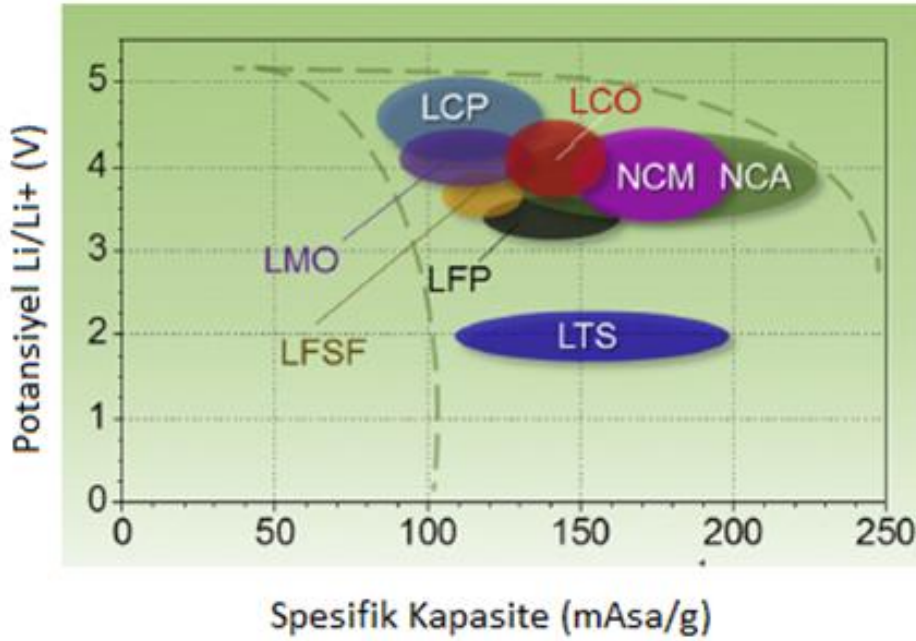
Günümüzde araştırılan ve ticari olarak kullanılan katot malzemeleri sıralandığında bir çok avantaj ve dezavantaj ortaya çıkmaktadır. Kısacası dezavantaja sahip olmayan katot malzemesi henüz bulunamamıştır. Araştırmacıların gösterdiği tüm çapa ek prosesler ile yapıya ek avantajlar sağlayarak en optimum yapıyı elde etmektir. Şekil 2.11’de çeşitli katotların kapasite ve çalışma potansiyel değerleri, Çizelge 2.3’de avantaj ve dezavantajları karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Çizelge 2.3: Katot malzemelerinin avantaj ve dezavantajları [16].

Avantaj	Dezavantaj
LMO (LiMn_2O_4 ve çeşitleri) Düşük maliyet Yüksek oranda performans Yüksek çalışma voltajı Kolay bulunabilirlik	Mn çözünme problemi Düşük kapasite
LFP (LiFePO_4 ve çeşitleri) Ortalama düşük maliyet Yüksek oranda performans Kolay bulunabilirlik Mükemmel emniyet Elektrolit ile reaksiyonun olmaması	Düşük çalışma voltajı Düşük kapasite
NMC ($\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$) ve çeşitleri Yüksek kapasite Yüksek çalışma voltajı Elektrolit ile düşük reaksiyon Ortalama güvenlik	Ni ve Co’nun yüksek maliyeti Kaynakların sınırlı olması

Çizelge 2.3 (devam): Katot malzemelerinin avantaj ve dezavantajları [16].

NCA ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$)	
Elektrolit ile düşük reaksiyon	Ni ve Co'nun yüksek maliyeti
Yüksek çalışma voltajı	Kaynakların sınırlı olması
Yüksek kapasite	
Yüksek performans	



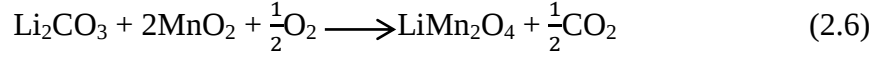
Şekil 2.11: Katot çeşitlerine ait çalışma potansiyeli ve spesifik kapasite ilişkisi [36].

2.4 LiMn_2O_4 Üretim Yöntemleri

LiCoO_2 ve LiNiO_2 'ye benzer olarak spinel LiMn_2O_4 'in hazırlanma metodu olarak genellikle katı faz reaksiyonları ile sol-jel yöntemi kullanılmaktadır. Son dönemlerde mekanokimyasal ve altlık yöntemleri ile alakalı da çalışmalar da sunulmaktadır [51].

2.4.1 Katı faz reaksiyonları

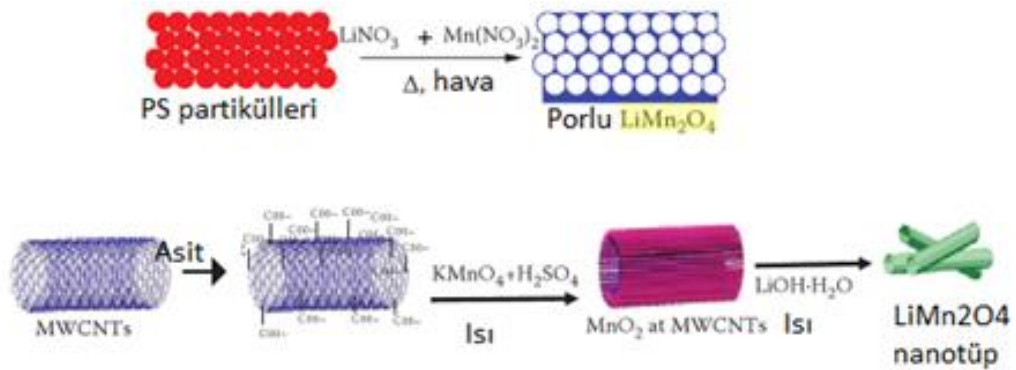
Bu yöntemde lityum hidroksit, karbonat veya nitrat ile mangan oksit, hidroksit veya karbonat karıştırılmaktadır. Hammaddeler karıştırıldıktan sonra 700-900 °C arasında belirli bir süre kadar kalsinasyon işlemi yapılmaktadır ve nihai ürün LiMn_2O_4 olarak elde edilmektedir. Denklem 2.5 ve 2.6'da örnek reaksiyon verilmiştir.



Bu yöntemin oldukça fazla dezavantajı bulunmaktadır: Homojen olmayan faz oluşumu, düzensiz kristal yapısı, büyük tane boyutları, uzun kalsinasyon süreleri. Dolayısı ile bu yöntemle üretilen LiMn_2O_4 malzemesinin elektrokimyasal özellikleri zayıf olmaktadır. Çünkü belirtilen kötü özellikler sayesinde elektrolit ile aktif malzeme arasında oldukça az bir temas olmaktadır. Eğer hammaddeler kontrollü bir şekilde karıştırılır, öğütülür ve kalsinasyon prosesi çok sıkı kontrol edilir ise daha iyi sonuçlar elde edilebilmektedir. Ancak bu yöntem ile yapılan üretimlerin süresi çok uzundur. Buna rağmen üreticiler teknolojisi basit olduğundan dolayı bu yöntemi kullanmaktadırlar. Başlangıç hammaddesi olarak düşük ergime noktasına sahip lityum tuzları kullanıldığında (LiOH veya LiF), kalsinasyon esnasında katı ve ergimiş faz bir araya gelerek karıştırma prosesi iyi olmasa dahi daha efektif reaksiyon gerçekleşmekte ve daha homojen bir yapı elde edilmektedir [51].

2.4.2 Altlık yöntemi

Altlık yöntemi daha çok nano yapıda malzemeler hazırlamak için kullanılmaktadır. Altlıklar yumuşak ve sert olmak üzere iki ana grupta toplanmaktadır. Altlıklar genellikle polistiren (PS), polimetilmetakrilat (PMMA), F108, F127 gibi polimerlerden hazırlanmaktadır. LiMn_2O_4 oluşturmak için altlık olarak en çok PS kolodial dispersiyonu veya karbon nanotüpler kullanılmaktadır [51]. Üretim akış şeması Şekil 2.12’de verilmiştir.



Şekil 2.12: Altlık yöntemi ile LiMn_2O_4 nanotüp üretimi [51].

2.4.3 Mekanokimyasal yöntem

Mekanokimyasal yöntemde MnO_2 , Mn_2O_3 , MnO ve Li_2O , $LiOH$, $LiOH.H_2O$, Li_2CO_3 hammadde olarak kullanılmaktadır. Manganın oksidasyon seviyesi mekanokimyasal reaksiyonun kinetiğini çok etkilemektedir. MnO_2 ile Li_2CO_3 tamamen reaksiyona girerek $LiMn_2O_4$ oluştururken, Mn_2O_3 , MnO ile Li_2CO_3 arasında reaksiyon gerçekleşmemektedir. Ayrıca reaksiyonlarda kullanılan lityum hammaddesinin kristal yapısı ve mekaniksel özellikleri oluşan nihai ürünün özelliklerini etkilemektedir. Bu yöntemle yapıya ekstra lityum da katılabilmektedir. Mikrometre boyutlarında elde edilen $LiMn_2O_4$ tozları bilyalı değirmende öğütüldüğüne tozlar nanometre boyutlarına inmektedir. Ancak öğütme 120 dakikadan az yapılırsa mangan iyonları yapıda oksit olarak kalmaktadır [51].

2.4.4 Sol-Jel yöntemi

$LiCoO_2$ ve $LiNiO_2$ 'de olduğu gibi sol-jel yöntemi ile $LiMn_2O_4$ 'de sentezlenebilmektedir. Bu yöntemle sentezlenen malzemede çok az empürite kalmakta, stokiyometri mükemmel şekilde kontrol edilebilmekte, elde edilen taneler küçük boyutlarda olduğundan dolayı fazla yüzey alanı elde edilmekte ve partikül boyut dağılımı homojen olmaktadır. Ayrıca tozların morfolojisi ek katkılar ile kontrol edilebilmektedir. Sol-Jel yönteminde organik veya polimerik taşıyıcılar sayesinde proses yürütülmektedir. Taşıyıcı olarak sitrik asit kullanılır ise öncelikle Mn^{+2} iyonları hidrolize olmaktadır ve $MnOH^+$ oluşmaktadır. Oluşan bu yapı sitrik asit ile şelatlanmaktadır. Bunun akabinde jeldeki Li^+ iyonları $Mn(II)$ kompleksi ile birleşmektedir. Şekil 2.13'da oluşan yapı resmedilmiştir. Şelatlayıcı malzemenin Li^+ ve Mn^{3+} iyonlarına olan oranına bağlı olarak jel yapısı değişkenlik göstermektedir (çapraz bağlanma veya çapraz olmayan bağlanma). Genellikle fazla şelatlayıcı kullanılır ve çapraz bağlanma ile oluşmuş bir jel yapısı tercih edilir. Bu sayede kalsinasyon esnasında malzeme kayıpları olmamaktadır. Bunun yanı sıra çözeltinin hazırlanma parametreleri önemlidir;

(1) pH

pH değeri 6 ve altına düştüğünde şelatlayıcının çözme kabiliyeti düşmektedir. pH 10 ve üzerine çıkarıldığında ise şelatlayıcı suyun içerisinde çözünmektedir ve aksine Li^+ , Mn^{+2} iyonları çökmektedir, dolayısı ile istenilen kompleks yapı oluşturulamamaktadır.

B.J. Hwang ve arkadaşları [52] yaptıkları çalışmada pH'ın elde edilen nihai tozun içerisinde kalan safsızlıklara etkisini incelemiştir (pH = 4, 5, 6, 6,5, 7). Sonuç olarak 6,4 pH üzerindeki değerlerde safsızlıkların kabul edilebilir olduğunu savunmuşlardır.

(2) Şelatlayıcının toplam metal iyonlarına olan mol oranı

Şelatlayıcının toplam metal iyonlarına olan molar oranı birin altında olur ise katyonların segregasyonu gerçekleşmez ve kalsinasyon sıcaklıkları LiMn_2O_4 yapısının oluşmasına engel olmaktadır. Bu oran çok fazla olur ise kalsinasyon esnasında sıcaklık lokal olarak çok yükselecek ve oksijenin kısmi gaz basıncı düşerek yapıda Mn_2O_3 safsızlığının oluşmasına neden olacaktır.

(3) Su miktarı

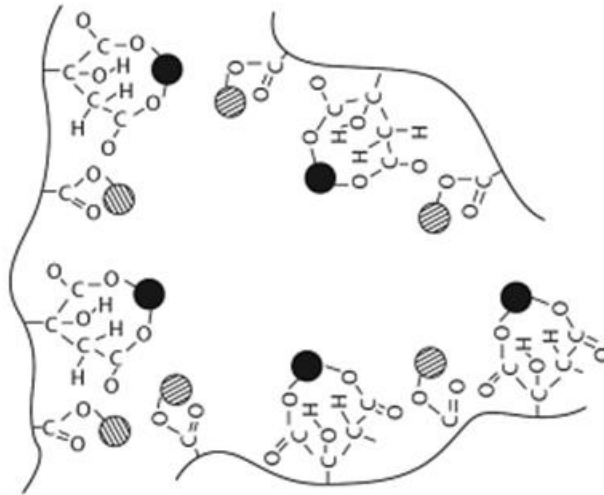
Çözeltideki su miktarı aşırı fazla olmamalıdır. Eğer fazla olur ise katyonlar suda çözünebilmekte ve ayrı ayrı lityum ile mangan oksitlerin oluşması gerçekleşir.

(4) Kalsinasyon sıcaklığı

Düşük sıcaklıklarda yapılacak kalsinasyon prosesi yapıda safsızlıkların kalmasına sebep olacaktır.

B.J Hwang ve arkadaşları [53] bir başka çalışmalarında ısıtma işlem sıcaklığının nihai tozun içerisinde kalan safsızlıklara olan etkisini incelemiştir. 300, 400, 500, 600, 700, 800 °C sıcaklıklarına yapılan ısıtma işlemlerden en iyi sonucu 800 °C vermiştir.

(5) Başlangıç malzemeleri oluşan oksidin saflığını etkilemektedir [51].



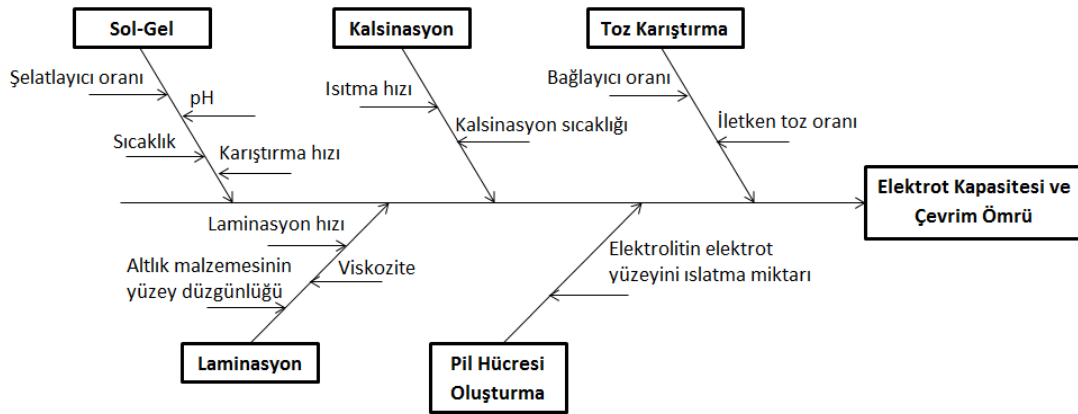
Şekil 2.13: Şelatlayıcı olarak sitrik asit kullanıldığında oluşan jel yapısı [51].

Literatürde yapılan çalışmalarda, $\text{LiM}_2\text{Mn}_{2-x}$ katot malzemelerinin kapasite değerlerini ve çevrim ömrünü arttırmak için gerçekleştirilen farklı bir katyon iyonu katkılama yöntemi umut vaat eden sonuçlar vermiştir. Farklı oranlarda ve farklı tipte katyon iyonlarının katılması değişik sonuçlar vermektedir. Yapılan bu çalışmada bu

yöntem üzerine deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar ve tartışma kısmında bu çalışmada elde edilen değerler ile literatürdeki değerler karşılaştırmalı olarak verilecektir.

Literatür çalışmalarında bulunan ortak problemlerden bir tanesi kapasite değerlerinin maksimuma yakın bir seviyeye getirilmesine rağmen çevrimlerdeki kapasite kayıplarının tam olarak önlenememesidir. Özellikle yüksek akım değerlerinde yapılarda kalkmalar ve çatlamlar meydana gelmektedir. Şekil 2.14’de kapasite değerine ve kapasite korunumuna etki eden parametreler balık kılçığı yöntemi ile belirlenmiştir.

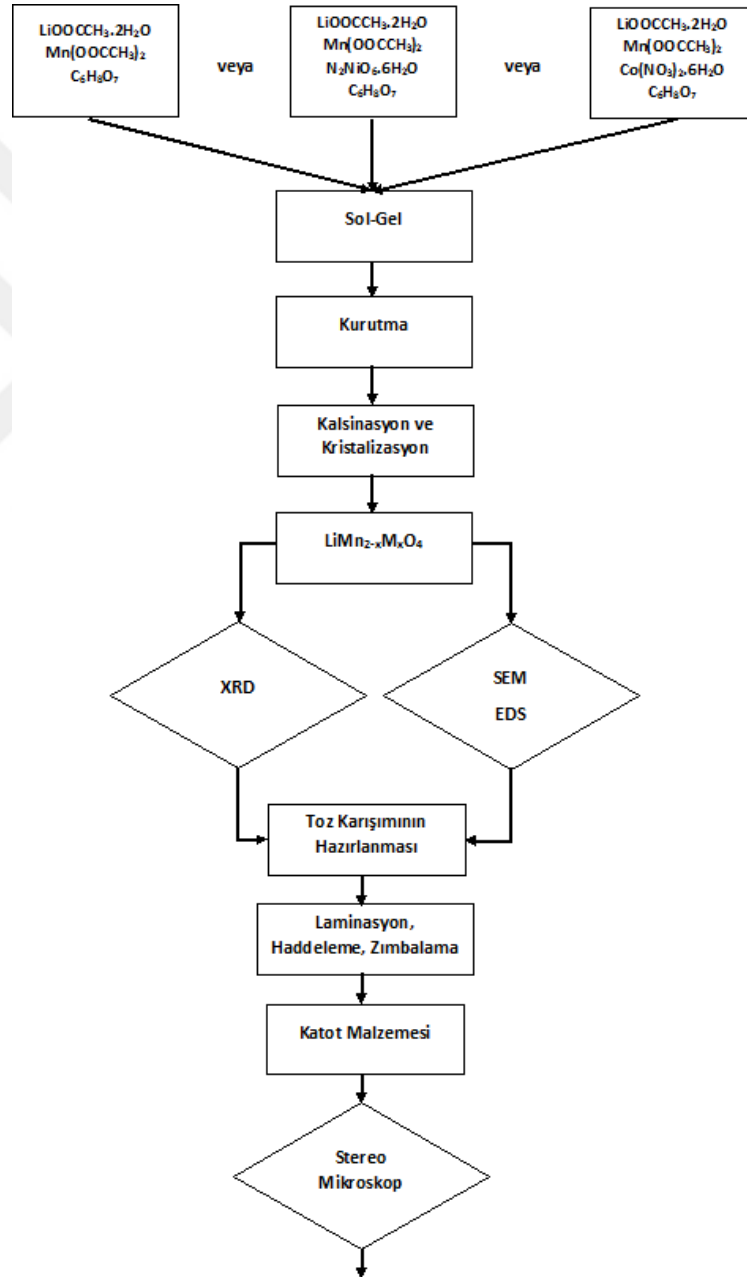
Bu çalışmada altlık folyo malzemesi ile aktif malzemenin birbirine olan mekanik bağlanma mukavemetini arttırmak ve yüksek akımlarda çalışıldığında kaplama bozulmalarını önlemek adına Turbula cihazı ile toz karışımını daha homojen bir seviyeye getirilmiş ve kaplamadan sonra manuel haddeleme işlemi ile optimum aralıkta iki kez haddeleme işlemi yapılmıştır. Buna ilave olarak en uygun toz bileşimi tespit edilerek yüksek akım yoğunluklarında yapılacak şarj/deşarj çevrimlerinde 50 çevrim sonrasında 100 mAsa/g spesifik kapasite değeri ve %85 üzeri kapasite korunumu elde edilmesi hedeflenmiştir.



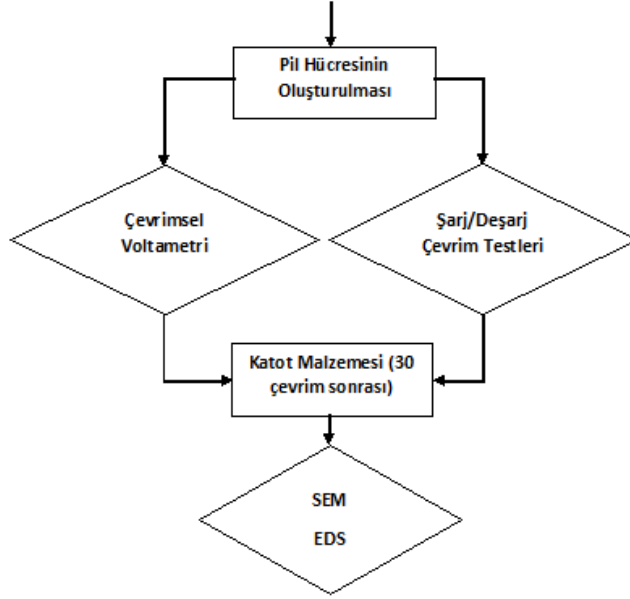
Şekil 2.14: Kapasite değeri ve kapasite korunumuna etki eden parametreler.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölümde çalışmada gerçekleştirilen deneylerin yapılışı, deney parametreleri ve karakterizasyon çalışmaları detaylı olarak verilecektir. Çalışma sürecinde gerçekleştirilen işlemlerin akış şeması Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1: Deney akış şeması.



Şekil 3.1 (devam): Deney akış şeması.

Çalışma sürecinde toplam 9 deney yapılmıştır. Yapılan deneylerin parametreleri işlem adımına göre Çizelge 3.1’de verilmiştir. Çalışmada kullanılan numuneler, elektrokimyasal testler öncesi yapılan karakterizasyon işlemlerinde toz numuneler, elektrokimyasal testler sonrası yapılan karakterizasyon işlemlerinde laminasyon numuneler olarak adlandırılmıştır.

Çizelge 3.1: Yapılan deneylerin parametreleri.

Deney No/Numune	Sol-Jel Hammadde Oranı	Isıl İşlem Sıcaklığı (°C)/Süresi (saat)	Şarj/Deşarj Testleri Yoğunluğu (mA _g)/Çevrim Sayısı	Çevrim Akım
1/1	Li/Mn: 1/2	800/6	25/30	
2/2	Li/Mn/Co: 1/1,8/0,2	850/8	25/30	
3/3	Li/Mn/Co: 1/1,6/0,4	850/8	25/30	
4/4	Li/Mn/Co: 1/1,4/0,6	850/8	25/30	

Çizelge 3.1 (devam): Yapılan deneylerin parametreleri.

5/5	Li/Mn/Ni: 1/1,9/0,1	800/12	25/30
6/6	Li/Mn/Ni: 1/1,7/0,3	800/12	25/30
7/7	Li/Mn/Ni: 1/1,5/0,5	800/12	25/30
8/5	Li/Mn/Ni: 1/1,9/0,1	800/12	50/50
9/5	Li/Mn/Ni: 1/1,9/0,1	800/12	100/50

3.1. Sol-Jel

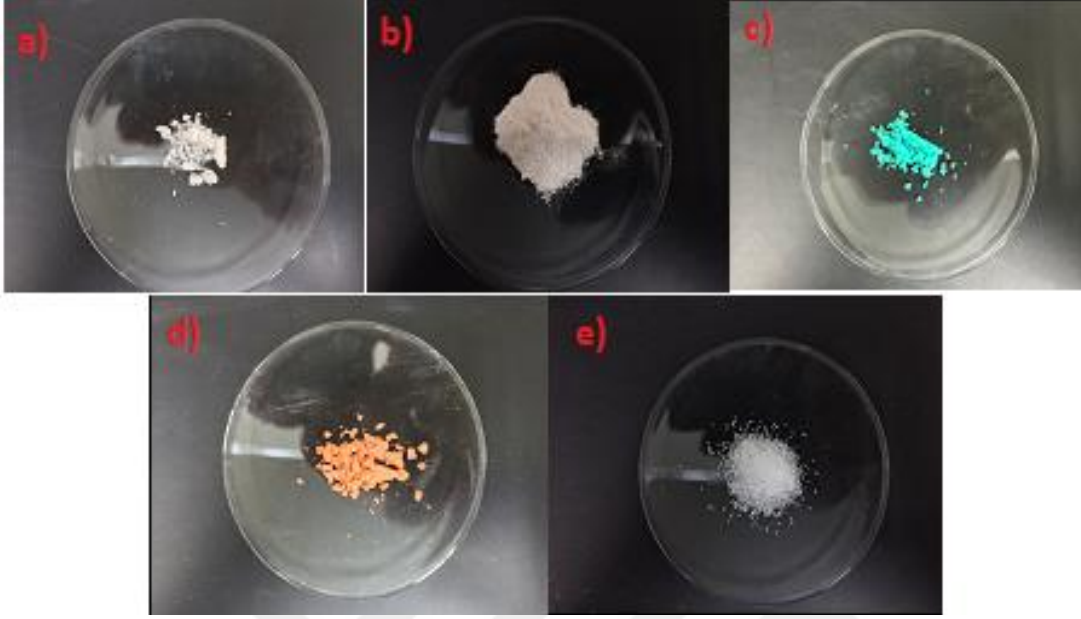
Sol-Jel yöntemi ile yedi farklı kimyasal kompozisyona sahip toz üretilmiştir. Kimyasal kompozisyonuna göre tozlara verilen numaralar Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2: Tozların kimyasal kompozisyonları.

Toz Numune	Kimyasal Kompozisyon
1	LiMn_2O_4
2	$\text{LiCo}_{0,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$
3	$\text{LiCo}_{0,4}\text{Mn}_{1,6}\text{O}_4$
4	$\text{LiCo}_{0,6}\text{Mn}_{1,4}\text{O}_4$
5	$\text{LiMn}_{1,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_4$
6	$\text{LiMn}_{1,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_4$
7	$\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$

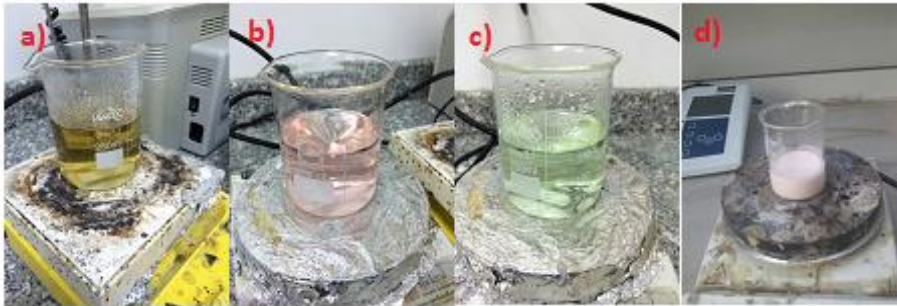
Sol-Jel çözeltileri hazırlanırken hammadde olarak lityum asetat ($\text{LiOOCCH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Alfa Aesar), mangan asetat ($\text{Mn}(\text{OOCCH}_3)_2$, Alfa Aesar), nikel nitrat ($\text{N}_2\text{NiO}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Alfa Aesar), kobalt nitrat ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Alfa Aesar), şelatlayıcı olarak sitrik asit ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, Alfa Aesar), pH ayarlayıcı olarak %32’lik amonyum solüsyonu (WMR) kullanılmıştır. Katot malzemesi olarak farklı kimyasal kompozisyona sahip malzemelerin performansının gözlenmesi amaçlandığından dolayı toz üretim parametreleri sabit tutularak sadece hammadde oranları ve cinsleri değiştirilmiştir. Şelatlayıcı oranı (Li/Asit: 1/3), çözelti hacmi (100 ml), sıcaklık (80 °C), pH (7), karıştırma hızı (250 rpm), süre (4 saat) gibi parametreler tüm deneyler için sabit tutulmuştur.

Çözeltileri hazırlamak için öncelikle 250 ml'lik beher içerisine 100 ml saf su doldurulmuştur. Isıtıcı ile saf su sıcaklığı 80 °C'ye getirildikten sonra Şekil 3.2'de verilen hammaddeler ve şelatlayıcı saf su içerisine ilave edilmiştir.



Şekil 3.2: a) Lityum asetat b) Mangan asetat c) Nikel nitrat d) Kobalt nitrat e) Sitrik asit.

Deney süresince sıcaklığın sabit kaldığından emin olmak için 15 dakika arayla termometre ile sıcaklık kontrolü yapılmıştır. Karıştırıcı 250 rpm'e ayarlanarak saf su içerisine atılan tozların çözünmesi beklenmiştir. Çözünme işlemi tamamlandıktan sonra çözeltiliye %32'lik amonyum solüsyonu eklenerek pH değeri 7'ye ayarlanmıştır. Çözeltinin pH ölçümünde WTW marka ProfiLine pH 3110 model portatif pH metre kullanılmıştır. Yaklaşık 4 saat süren işlem sonrasında jel yapıları elde edilmiştir. Şekil 3.3'de farklı numunelere ait sol-gel proses resimleri verilmiştir.



Şekil 3.3: a) Co ve Ni içermeyen çözelti b) Co içeren çözelti c) Ni içeren çözelti d) Jel yapısı.

3.2. Kurutma

Beher içerisinde jel yapısı elde edildikten sonra 120 °C sıcaklıkta, 12 saat boyunca kurutma işlemi uygulanmıştır. Kurutma işlemi Binder marka ED 53 model etüvün içerisinde yapılmıştır.

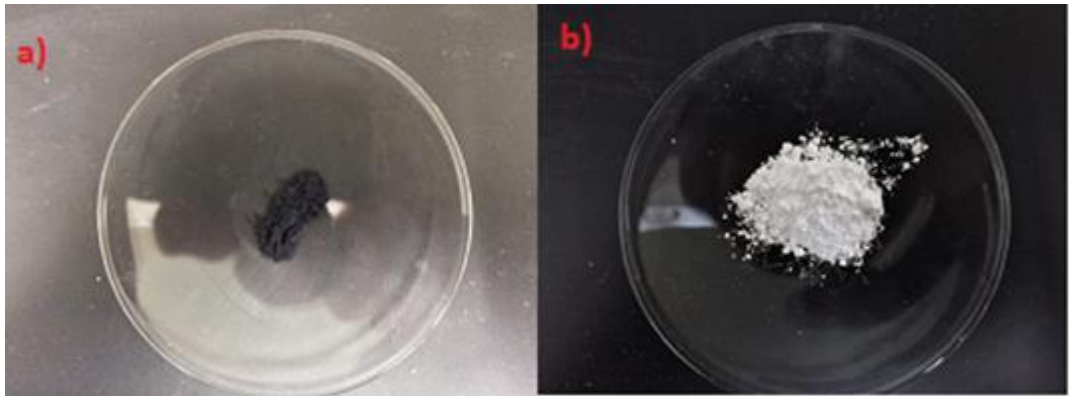
3.3. Kalsinasyon ve Kristalizasyon

Kurutma işlemi tamamlandıktan sonra toz haline gelen jel yapısı seramik küvezlerin içerisine serpilerek Nabertherm kalsinasyon fırınına konulmuştur.

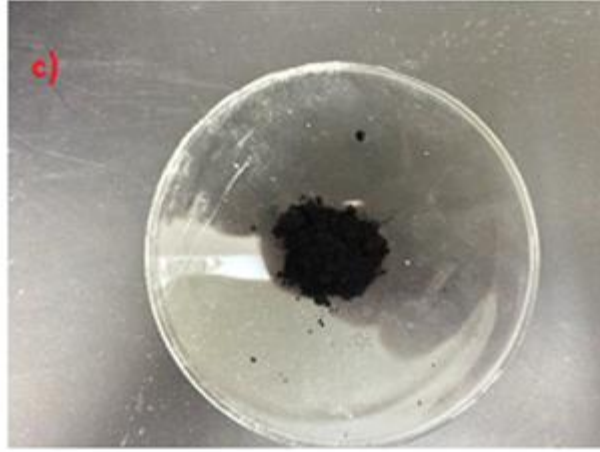
Kalsinasyon sıcaklığı 300 °C, kalsinasyon süresi 6 saat olarak seçilmiştir. Isıtma hızı tüm ısıtma işlemi boyunca 1 °C/dk olarak seçilmiştir. 800-850 °C altında yapılan ısıtma işlemlerinde yapının tam olarak kristal yapıya ulaşmadığı gözlenmiştir. Kristalizasyon sıcaklıkları ve süreleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

3.4. Toz Karışımının Hazırlanması

Kristalizasyon sonucu elde edilen tozlardan laminasyon yöntemi ile kaplama yapabilmek için aktif malzemeye iletkenlik için karbon siyahı (Alfa Aesar), ve bağlayıcılık özelliği katması için PVDF ($-\text{CH}_2\text{CF}_2$, Alfa Aesar) tozları katılmış ve karıştırılmıştır. Tozların oranları aktif malzeme/karbon siyahı/PVDF: 80/10/10 olarak ayarlanmıştır. %10’un altında bağlayıcı kullanılması laminasyon prosesinin efektif olarak gerçekleşmesini engellemektedir. Karıştırılan tüm tozlar Şekil 3.4’de verilmiştir. Hazırlanan toz karışımına 6 damla NMP (Alfa Aesar) damlatılarak toz karışımı viskoz hale getirilmiş ve homojen bir karışım olması için WAB marka Turbula cihazına konularak 3 saat boyunca karıştırılmıştır.



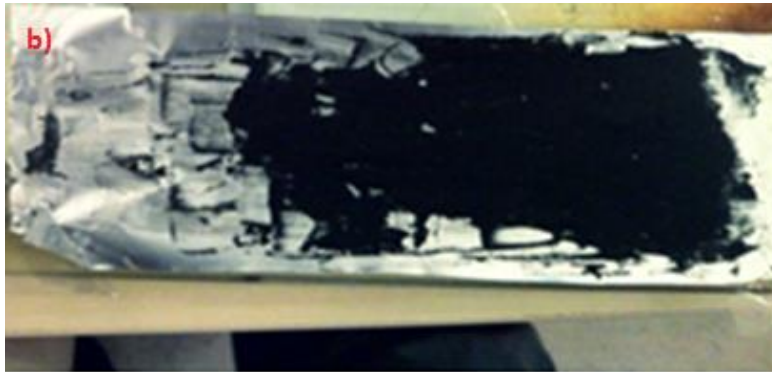
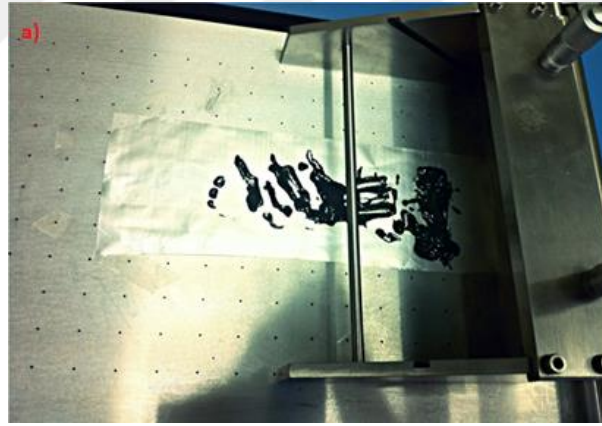
Şekil 3.4: a) Aktif malzeme b) PVDF c) Karbon siyahı.



Şekil 3.4 (devam): a) Aktif malzeme b) PVDF c) Karbon siyahı.

3.5. Laminasyon, Haddeleme, Zımbalama

Turbuladan çıkarılan homojen karışım laminasyon yöntemi ile 19 μm kalınlığındaki alüminyum altlık malzemesine kaplanmıştır. Şekil 3.5.a'da verilen Doctor Blade yardımı ile yapılan kaplama kalınlığı 500 μm olarak ayarlanmıştır. Kaplama hızı olarak 20 mm/sn seçilmiştir. Şekil 3.5.b'de verilen kaplamalar tüm alüminyum altlık yüzeyi boyunca aynı kalınlıkta ve homojen bir şekilde kaplanmıştır.



Şekil 3.5: a) Kaplama prosesinden görünüm b) Kaplanmış folyo görüntüsü.

Laminasyon işlemi tamamlandıktan sonra numuneler kuruması için 100 °C sıcaklıkta 1 saat süre boyunca etüve konulmuştur. Etüvden çıkarılan numuneler el haddesi ile iki kere haddelenmiştir. Haddelene işleminin aktif malzemenin altlık malzemesine tutunması açısından çok olumlu sonuçlar getirdiği gözlenmiştir. Haddelenen numunelerden lityum iyon pil hücresi ölçülerinde katot malzemesi zımbalanmış ve lityum iyon pil montajı için çok sayıda numune hazırlanmıştır.

3.6. Pil Hücresinin Oluşturulması ve Elektrokimyasal Testler

Pil hücresinin montaj aşamasında, CR2032 düğme pil kullanılmıştır. Pil hücresi montaj işlemleri argon atmosferi altındaki MBraun Labmaster marka 8045 model glove-box'da gerçekleştirilmiştir.

Zimba işlemi ile hazırlanan katot malzemeleri argon atmosferi içerisine alınmıştır. Pilin alt kısmına katot yerleştirildikten sonra üzerine üç damla elektrolit (Etilen karbonat-Dimetil karbonat içerisinde 1M LiPF₆) damlatılmıştır. Daha sonra araya seperatör konulup tekrar 3 damla elektrolit damlatılmıştır. Son olarak anot olarak görev yapacak olan lityum katot ölçüsünde kesilerek yerleştirilmiş ve el presi yardımı ile pil hücresi kapatılmıştır. Şekil 3.6'da lityum iyon pil hücresi bileşenleri verilmiştir.



Şekil 3.6: Lityum iyon pil hücresinin montaj parçaları.

Tüm elektrokimyasal testler MTI marka BST8-WA model Pil Analiz Cihazı ile oda sıcaklığında, 3-4,3 V voltaj aralığında ve 25, 50, 100 mAh/g akım yoğunluklarında yapılmıştır. Çizelge 3.1'de yapılan elektrokimyasal testlerin özeti verilmiştir.

3.7. Analiz ve Karakterizasyon Yöntemleri

Çalışma süresince karakterizasyon adımları üç aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada sol-jel prosesinden sonra kristalizasyon işlemi uygulanan tozların arzu edilen kristal yapıya ulaştığını tespit etmek için XRD analizi yapılmıştır. Ayrıca elektrokimyasal testlerde gerçekleşecek performanslarda etkin bir parametre olduğundan dolayı toz partikül boyularına bakılmıştır. İkinci aşamada laminasyon,

haddeleme ve zımbalama işlemi sonrası elde edilen katot malzemesinin kaplama düzgünlüğünü tespit etmek için stereo mikroskop görüntüleri alınmıştır. Son aşamada ise elektrokimyasal testleri gerçekleştirilen pillerden CV testleri yapılmış ayrıca çevrimini tamamlamış pillerin içerisi açılarak çalışmış olan katot malzemelerine SEM ve EDS analizi yapılmıştır.

3.7.1. XRD analizi

Çizelge 3.3’de verilen tüm tozlar Rigaku Miniflex marka XRD cihazı ile analiz edilmiştir. XRD analizleri $2\theta = 15^\circ-70^\circ$ aralığında ve $2^\circ/\text{dk}$ tarama hızında yapılmıştır. Analizde Cu K α radyasyonu kullanılmıştır ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$).

3.7.2. Stereo mikroskop görüntüleri

Laminasyon, hadde, zımbalama işlemi tamamlanmış olan katot malzemelerinin elektrokimyasal testlere tabi tutulmadan önceki yüzey görüntüleri Leica 2000C Stereo Mikroskop ile analiz edilmiştir. Çekimlerde 50x büyütme kullanılmıştır.

3.7.3. SEM görüntüleri ve EDS analizi

Elde edilen tozların boyut ve morfolojini incelemek için 7 farklı bileşimdeki tozdan da SEM ve EDS görüntüleri alınmıştır. Ayrıca elektrokimyasal testleri yapılan 9 adet katot malzemesinin yüzey görüntülerini elde etmek için, şarj/deşarj çevrimleri sonucunda düğme pil hücreleri açılarak katot malzemesi dışarıya çıkarılmıştır. Dışarıya çıkarılan katotların üzerindeki elektrolitin temizlenmesi için DMC çözeltisi kullanılmış ve katotlar bir gün kurumaya bırakılmıştır. Daha sonrasında bu katot malzemelerine de SEM ve EDS analizi uygulanmıştır.

SEM ve EDS analizleri JEOL-JSM-5410LV ile 15kV’da yapılmıştır. Analiz sonucu elde edilen görüntüler ve kantitatif veriler ile pil çevrim ömrü ve kapasitesi anlamında ilişkilendirme yapılmıştır.

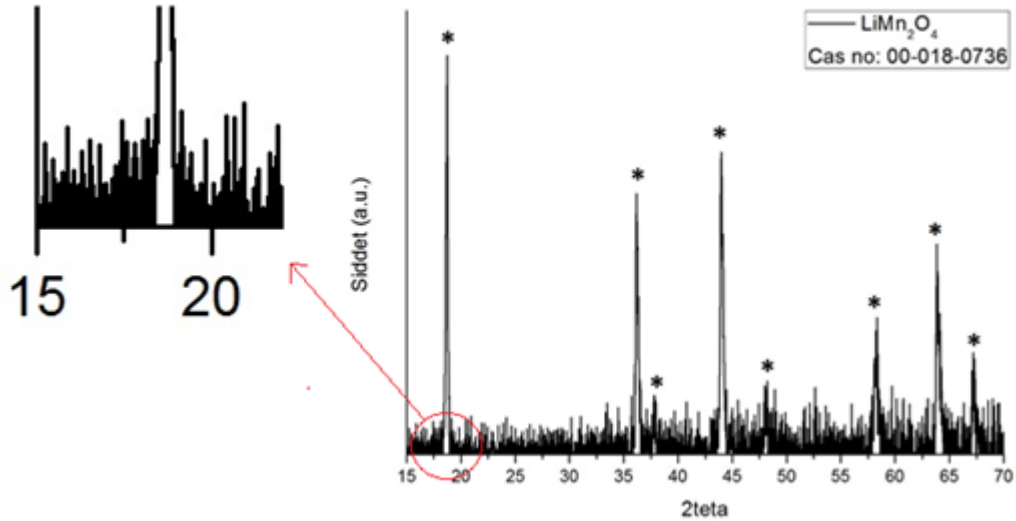
3.7.4. Çevrimsel voltametri analizi

Çevrimsel voltametri analizleri Gamry Insturements marka Interface 1000 model galvanostat/potensiyostat ile $0,02 \text{ mV/sn}$ ’lik tarama hızlarında ve 25°C ortam sıcaklığında yapılmıştır. Voltaj aralığı olarak LiMn₂O₄’in çalışma aralığı alınmıştır (3-4,3 V). Tüm çevrimsel voltametri verileri 3 çevrim için kaydedilmiştir.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

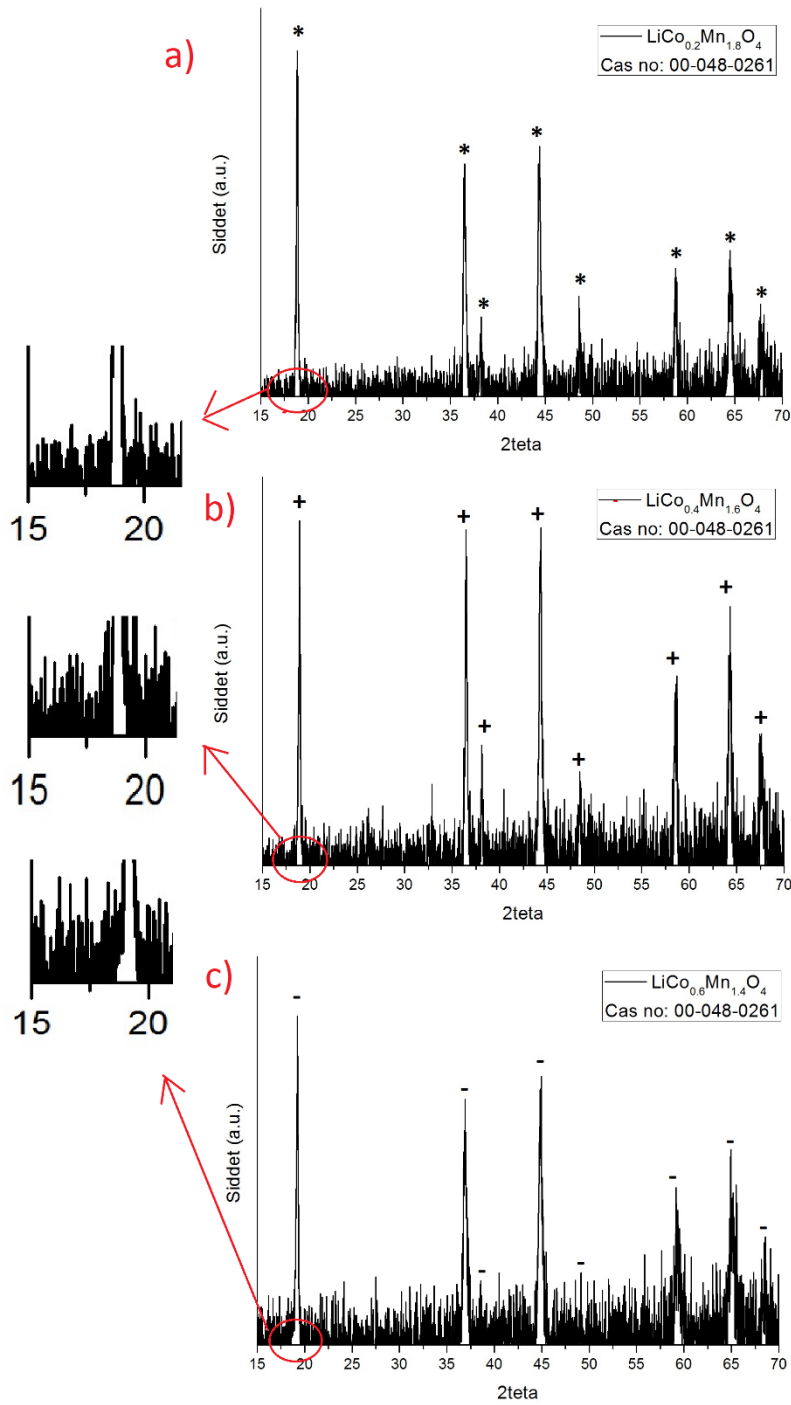
4.1. Tozların Yapısal Karakterizasyon Sonuçları

Bu çalışmada sol-jel tekniği ile farklı kimyasal bileşimlerde üretilen tozlara değişik sıcaklıklarda ısıtıl işlem uygulanmıştır. Kristalizasyon ısıtıl işlemi sonucu sentezlenmeleri tamamlanan tozlar XRD tekniği kullanılarak analiz edilmiştir. Şekil 4.1’de LiMn_2O_4 tozuna ait XRD grafiği verilmiştir.



Şekil 4.1: LiMn_2O_4 tozuna ait (300 °C-6saat, 800 °C-6 saat ısıtıl işlem) XRD verileri (* = LiMn_2O_4 pikleri).

Kalsinasyon ve kristalizasyon şartları (sıcaklık, proses süresi, ısıtılma rampası) üretilen tozların kristal yapısı için önemli etkenlere sahiptir [54, 55]. LiMn_2O_4 tozunun kalsinasyon ve kristalizasyon ısıtıl işlemi sonucu (300 °C-6saat, 800 °C-6 saat ısıtıl işlem) kübik spinel kristal yapısı elde edilmiştir ($a = b = c = 8,24 \text{ Å}$). Yapı içerisinde LiMn_2O_4 dışında Li_2CO_3 ve Mn_2O_3 gibi empürite oluşturacak herhangi bir bileşiğine rastlanmamıştır [56]. Farklı stokiometrik oranlarda Co içeren tozlara ait XRD grafikleri Şekil 4.2’de eşlemeli olarak karşılaştırılmıştır.

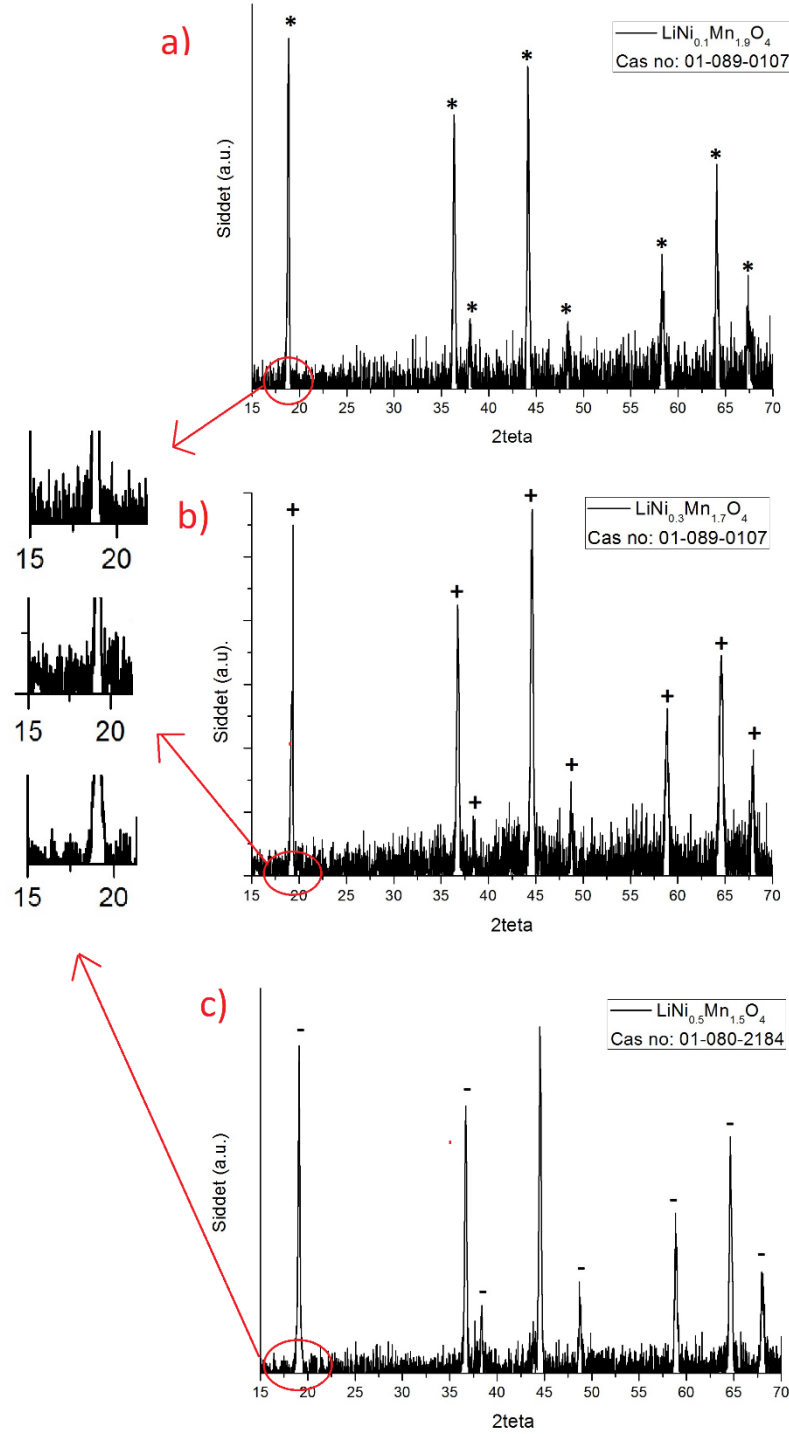


Şekil 4.2: a) $\text{LiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$, b) $\text{LiCo}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$, c) $\text{LiCo}_{0.6}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$ tozlarına ait (300 °C-6saat, 850 °C-8 saat ısıtıl işlem) XRD verileri (* = $\text{LiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$, + = $\text{LiCo}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$, - = $\text{LiCo}_{0.6}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$ pikleri).

Stokiyometrik Co içeriği 0,2-0,6 aralığında değişen tozların XRD analiz sonuçlarında Co'lu bileşiklere rastlanmamış ve LiMn_2O_4 tozunda elde edilen spinel yapı sürekliliğini korumuştur. Liu Xuewu ve arkadaşları yaptıkları çalışmada $\text{LiCo}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$ bileşiminde toz üretmişler ve bu çalışmanın sonuçlarına benzer şekilde Co bileşiklerine rastlamamışlardır [57]. Literatürde yapılan çalışmalar

LiMn_2O_4 içeren yapılara ilave edilen Co katkısının kristalografik yapıdaki etkisinin latis parametresini değiştirdiği yönündedir. LiMn_2O_4 tozuna ait XRD analizi sonucunda elde edilen grafik, kart numarası ile karşılaştırıldığında latis parametresinin $a = b = c = 8,24 \text{ \AA}$ olduğu Co katkılı tozlara ait XRD analizi sonucunda elde edilen grafik, kart numarası ile karşılaştırıldığında ise bu değer $a = b = c = 8,14 \text{ \AA}$ olduğu görülmüştür. XRD grafiğinden de görüleceği üzere ana difraksiyon pik açısı malzeme içerisindeki Co içeriği arttıkça daha yüksek değerlere doğru kaymaktadır. Bu değişim artan Co içeriği ile beraber latis parametresinin düştüğünü kanıtlamaktadır [58]. Zhao S. L. ve arkadaşları yaptıkları çalışmada $\text{LiCo}_{0,16}\text{Mn}_{1,84}\text{O}_4$ bileşiminde toz üretmişler ve difraksiyon piklerinin daha yüksek açı değerlerine kaydığını görmüşlerdir. Latis parametresindeki bu düşüşün sebebi katkı miktarı arttıkça Mn değerliğinin artmasına bağlı olarak iyon yarıçapının düşmesi ($\text{Mn}^{+3} = 0,645 \text{ \AA}$, $\text{Mn}^{+4} = 0,530 \text{ \AA}$) ve Mn-Mn, Mn-O arası atomik bağ mesafesinin kısılmasıdır [59, 60].

Mn değerliğinin artması yapı içerisinde gerçekleşecek Jahn-Teller distorsiyonunun etkisini azaltmaktadır [60]. Bunun yanı sıra Co-O arası oluşan bağ enerjisinin Mn-O arası oluşan bağ enerjisinden fazla olması sebebi ile spinel yapının stabilitesi artmaktadır ($\text{Co-O} = 1142 \text{ kJ/mol}$, $\text{Mn-O} = 946 \text{ kJ/mol}$) [61]. Bu iki özelliğin lityumun katot yapısına girip çıkma esnasında spinel yapıda daha az genleşmeye sebep olacağı, kapasite ve kolombik verimlilik değerlerine olumlu olarak katkı sağlayacağı düşünülmektedir. Farklı stokiometrik oranlarda Ni içeren tozlara ait XRD grafikleri Şekil 4.3’de eşlemeli olarak karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.3: a) $\text{LiNi}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$, b) $\text{LiNi}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$, c) $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ tozlarına ait (300 °C-6saat, 800 °C-12 saat ısıt işlem) XRD verileri (* = $\text{LiNi}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$, + = $\text{LiNi}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$, - = $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ pikleri).

Stokiyometrik Ni içeriği 0,1-0,5 aralığında değişen tozların XRD analiz sonuçlarında Ni'li bileşiklere rastlanmamış ve LiMn_2O_4 tozunda elde edilen spinel yapı sürekliliğini korumuştur. Xin Gu ve arkadaşları yaptıkları çalışmada ürettikleri $\text{LiNi}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$, $\text{LiNi}_{0.16}\text{Mn}_{1.84}\text{O}_4$ bileşimindeki tozlarda aynı sonucu bulmuşlardır

[62]. Ni katılması sonucu elde edilen XRD analiz sonuçlarında farklı bir bileşiğe ait pike rastlanılmaması Ni atomunun Mn atomunun aldığını ve farklı bir faz oluşturmadığını göstermektedir [59]. Co içerikli LiMn_2O_4 yapılar benzer olarak Ni ilavesi ile latis parametresinde değişiklikler meydana gelmektedir. LiMn_2O_4 tozuna ait XRD analizi sonucu elde edilen grafik, kart numarası ile karşılaştırıldığında latis parametresi $a = b = c = 8,24 \text{ \AA}$ iken stokiometrik olarak 0,1 ve 0,3 Ni içeren tozlara ait XRD analizi sonucu elde edilen grafik, kart numarası ile karşılaştırıldığında bu değer $a = b = c = 8,21 \text{ \AA}$, 0,5 Ni içeren toz için bu değer $a = b = c = 8,17 \text{ \AA}$ olduğu görülmüştür.. XRD grafiğinde Ni içeriği arttıkça difraksiyon pik açısının yüksek değerlere doğru kaydığı görülmektedir. Latis parametresindeki bu değişim LiMn_2O_4 içerisine katılan Ni miktarı arttıkça arttıkça Mn değerliğinin +4'e daha fazla yaklaşması ve iyon yarıçapının düşmesidir [59].

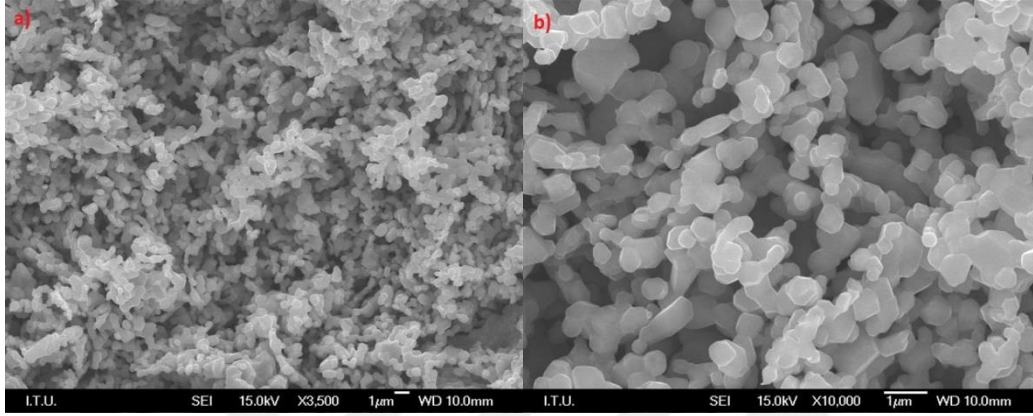
Artan Ni içeriğine bağlı olarak Mn değerliğinin artması şarj/deşarj çevrimleri sırasında disproporsiyona uğrayacak Mn^{+3} iyonlarını azalttığından Mn çözünmesi kaynaklı kapasite kayıpları azalacak ve Mn^{+3} varlığının azalması ile Jahn-Teller efekti daha az gözlenecektir. Ni-O arası bağ enerjisinin (1029 kJ/mol) Mn-O arası bağ enerjisinden (946 kJ/mol) daha fazla olması spinel yapıyı distorsiyonlara karşı daha stabil hale getirmektedir [58]. Yapıdaki bu olumlu değişim şarj/deşarj çevrimleri sırasında daha iyi elektrokimyasal sonuçların elde edilmesini sağlayacaktır. Çizelge 4.1'de üretilen tozların XRD grafikleri ile karşılaştırılan kart numaralarındaki latis parametreleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Çizelge 4.1: Üretilen tozların kartlarına ait latis parametreleri.

Toz Numune	Toz Bileşimi	Cas No:	Latis Parametresi ($a = b = c$)
1	LiMn_2O_4	00-018-0736	$8,24 \text{ \AA}$
2	$\text{LiCo}_{0,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$	00-048-0261	$8,14 \text{ \AA}$
3	$\text{LiCo}_{0,4}\text{Mn}_{1,6}\text{O}_4$	00-048-0261	$8,14 \text{ \AA}$
4	$\text{LiCo}_{0,6}\text{Mn}_{1,4}\text{O}_4$	00-048-0261	$8,14 \text{ \AA}$
5	$\text{LiMn}_{1,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_4$	01-089-0107	$8,21 \text{ \AA}$
6	$\text{LiMn}_{1,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_4$	01-089-0107	$8,21 \text{ \AA}$
7	$\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$	01-080-2184	$8,17 \text{ \AA}$

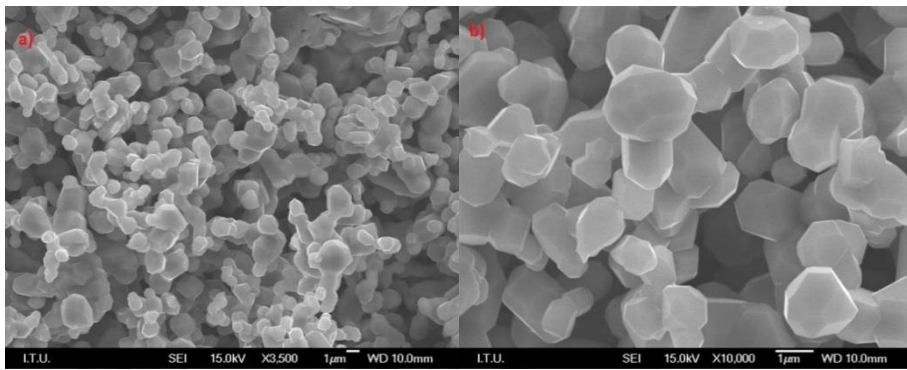
4.2. Elektrokimyasal Deneyler Öncesi Toz Boyut ve Morfolojileri

Yedi farklı kimyasal bileşime sahip tozlara uygulanan ısıtma işlemi sonucu elde edilen tane boyut ve morfolojisini incelemek için SEM ile analiz yapılmıştır. Isıtma şartları elde edilen tozun saflığı ve kristal yapısına etki ettiği gibi, tane boyutu ve morfolojisine de etki etmektedir [54]. Şekil 4.4’de LiMn_2O_4 bileşimindeki toza ait ısıtma işlem sonrası SEM görüntüleri bulunmaktadır.

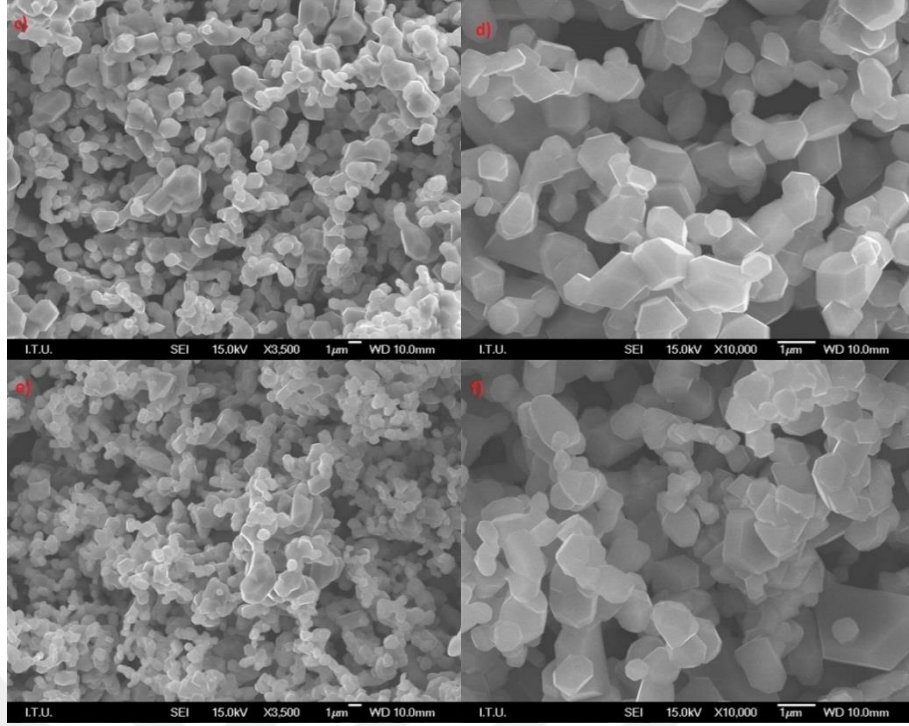


Şekil 4.4: LiMn_2O_4 tozuna ait elektrokimyasal deneyler öncesi SEM görüntüleri a) Genel görüntü b) Yüksek büyütmede alınan görüntü.

LiMn_2O_4 bileşimindeki taneler 250 nm-1000 nm arası boyutlara sahip olup, tam küresel veya kesin köşeli bir morfoloji sergilemeyip yuvarlak köşeli ve düz yüzeye sahip formda olduğu görülmektedir. Elde edilen morfoloji Xiaofeng Zhang ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada elde ettikleri sonuç ile örtüşmektedir [63]. Şekil 4.5’de farklı stokiometrik oranlarda Co içeren tozlara ait SEM görüntüleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

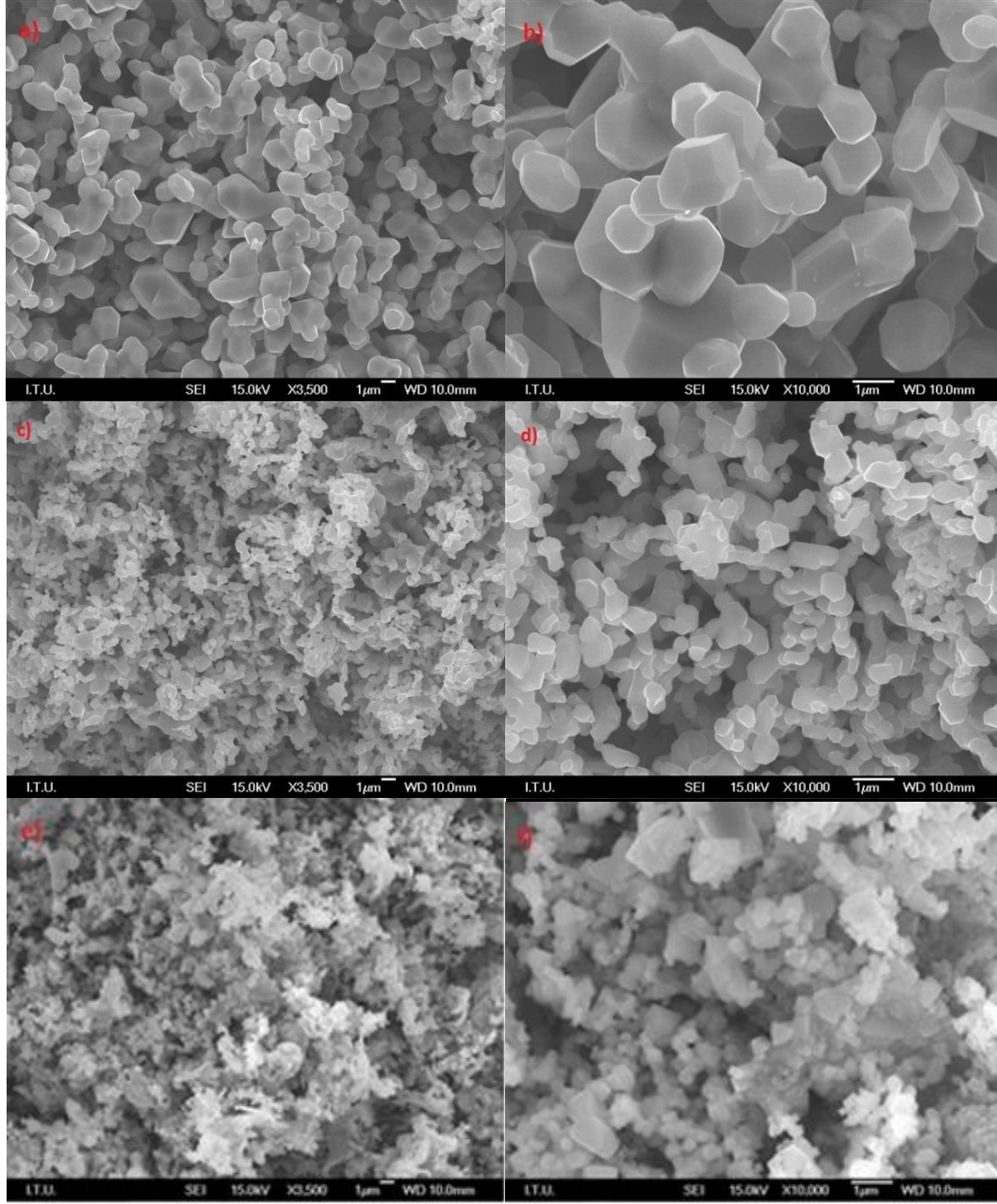


Şekil 4.5: Co içeren tozlara ait elektrokimyasal deneyler öncesi SEM görüntüleri a) $\text{LiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ genel görüntü b) $\text{LiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ yüksek büyütmede alınan görüntü c) $\text{LiCo}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ genel görüntü d) $\text{LiCo}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ yüksek büyütmede alınan görüntü e) $\text{LiCo}_{0.6}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$ genel görüntü f) $\text{LiCo}_{0.6}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$ yüksek büyütmede alınan görüntü.



Şekil 4.5 (devam): Co içeren tozlara ait elektrokimyasal deneyler öncesi SEM görüntüleri a) $\text{LiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ genel görüntü b) $\text{LiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ yüksek büyütmede alınan görüntü c) $\text{LiCo}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ genel görüntü d) $\text{LiCo}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ yüksek büyütmede alınan görüntü e) $\text{LiCo}_{0.6}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$ genel görüntü f) $\text{LiCo}_{0.6}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$ yüksek büyütmede alınan görüntü.

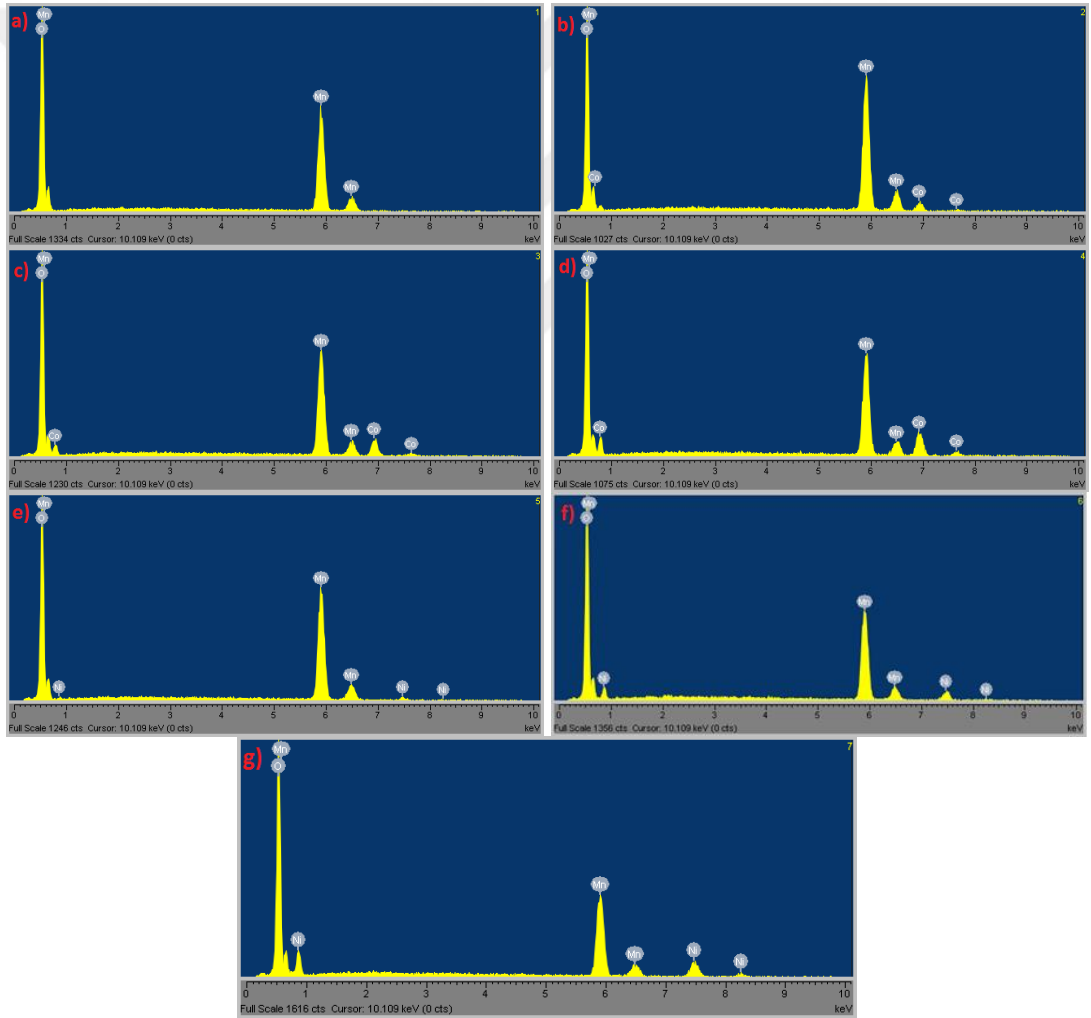
Farklı stokiometrik oranlarda Co içeren partiküller 250 nm-1000 nm arası boyutlara sahip olup LiMn_2O_4 morfolojisine benzerlik göstermektedir. Taneler tam küresel veya keskin köşeli olmayıp düz yüzeye sahip ve yuvarlak köşeli bir morfolojiye sahiptir. Zhixing Wang ve arkadaşları yayınladıkları çalışmalarında Co katılmış LiMn_2O_4 malzemesinde benzer tane morfolojileri elde etmişlerdir [64]. Co içeriğinde yüksek stokiometrik oranlara çıkıldıkça aynı ısıtma işlem şartlarının uygulanmasına rağmen tane boyutunda küçülme meydana gelmiştir. Yao Yaochun ve arkadaşları yaptıkları çalışmada stokiometrik olarak 0,12 Co oranlarına çıkmışlar ve aynı sonuçları elde etmişlerdir [65]. Küçük tane boyutuna sahip katot yapısında reaksiyon yüzeyi artmasından dolayı iyon ve elektron iletimi daha hızlı olacak, lityum iyonlarının yapıya giriş-çıkışları daha kolay gerçekleşecek ve elektrokimyasal performansa katkı sağlayacaktır [61]. Co içeriği az olan tozlara uygulanan ısıtma işlem sıcaklığı ve süresi ayarlanarak bu farklılık ortadan kaldırılabilir [66, 67]. Şekil 4.6’da farklı stokiometrik oranlarda Ni içeren tozlara ait SEM görüntüleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 4.6: Ni içeren tozlara ait elektrokimyasal deneyler öncesi SEM görüntüleri a) $\text{LiMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$ genel görüntü b) $\text{LiMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$ yüksek büyütmede alınan görüntü c) $\text{LiMn}_{1.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_4$ genel görüntü d) $\text{LiMn}_{1.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_4$ yüksek büyütmede alınan görüntü e) $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ genel görüntü f) $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ yüksek büyütmede alınan görüntü.

Farklı stokiometrik oranlarda Ni içeren partiküller 250 nm-1000 nm arası boyutlara sahip olup LiMn_2O_4 ve $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ morfolojilerine benzerlik göstermektedir. Taneler tam küresel veya keskin köşeli olmayıp düz yüzeye sahip ve yuvarlak köşeli bir morfolojiye sahiptir. Wang F. X. ve arkadaşları yaptıkları araştırmada 0,0-0,1 arası stokiometrik oranlarda Ni katkılı yapılar üretmişler ve tane boyutunda aynı küçülmeyi gözlenmişlerdir [68]. Yapı içerisindeki Ni varlığında yüksek

stokiyometrik oranlara gidildikçe Ni içerikli tozlara kendi içerisinde aynı ısıtım işlem şartları uygulanmasına rağmen tane boyutunda Co katılmış yapılara kıyasla daha fark edilir bir küçülme meydana gelmiştir. Ni elementinin yapı içerisindeki aglomerasyon önleyici faktörü daha etkin olmuştur. Guoguang Wang ve arkadaşları yaptıkları çalışmada stokiyometrik olarak 0,05, 0,1, 0,2, 0,3 Ni içeren tozlar üretmişler ve Ni içeriğinin artışına bağlı olarak aynı sonucu elde etmişlerdir [69]. Katılan metal miktarının artışına bağlı olarak partikül tane boyutunun küçülmesi katılan metalin aglomere önleyici karakteristik göstermesinden kaynaklanmaktadır. Co ve Ni periyodik tabloda geçiş elementi grubunda (8B) yan yana bulunduklarından benzer özellikler sergilemeleri olağandır. Şekil 4.7’de üretilen tozlara ait EDS grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.7: Tüm tozlara ait elektrokimyasal deneyler öncesi EDS grafikleri a) LiMn_2O_4 b) $\text{LiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ c) $\text{LiCo}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ d) $\text{LiCo}_{0.6}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$ e) $\text{LiMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$ f) $\text{LiMn}_{1.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_4$ g) $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$.

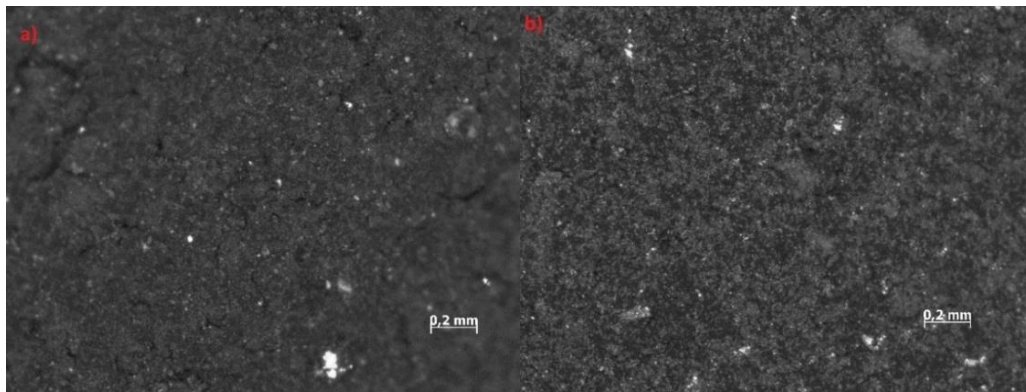
EDS grafikleri incelendiğinde sol-jel prosesi ile üretilen tozların kimyasal kompozisyonlarının başlangıçta belirlenen stokiometrik oranlara uygun olduğu görülmektedir. EDS analizinde elde edilen elementlerin içinde bulunabileceği olası bileşikler göz önüne alınarak (Mn-O, Co-O, Ni-O) detaylandırıldığında Çizelge 4.2’de bulunan oranlar elde edilmiştir. Çizelge 4.2’de bulunan oranlar sol-jel prosesi ile toz üretimi için yapılan teorik stokiometrik hesapları ile uyuşmaktadır.

Çizelge 4.2: Tozlar içerisinde bulunan metal oksitlerin stokiometrik oranları (%).

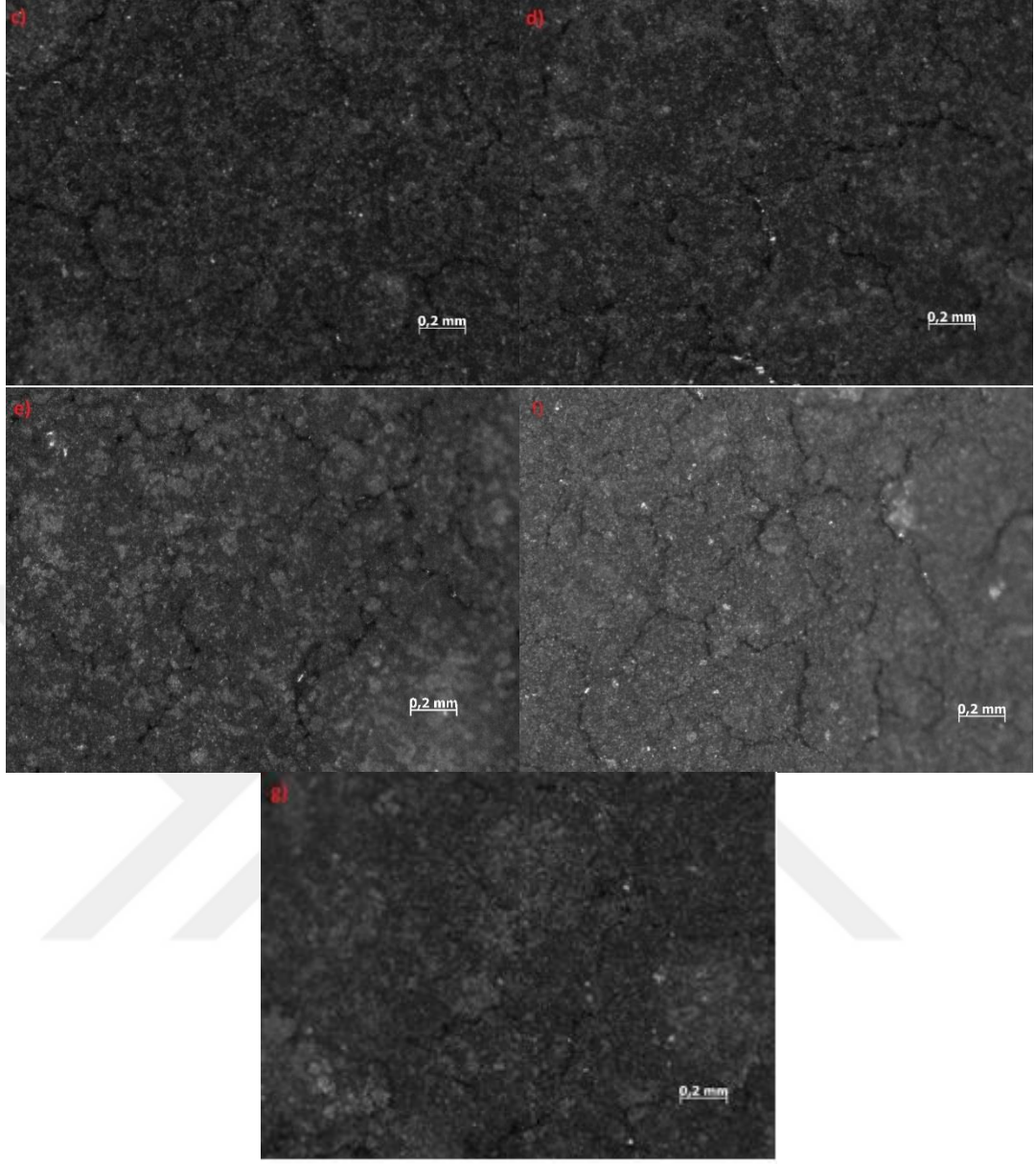
Toz numune	MnO	CoO	NiO	Toplam
1	100,00			100,00
2	91,10	8,90		100,00
3	79,40	20,60		100,00
4	70,90	29,10		100,00
5	95,53		4,47	100,00
6	83,85		16,15	100,00
7	72,16		27,84	100,00

4.3. Laminasyon Sonrası Kaplama Yüzey Görüntüleri

Yapılan tüm kapmalarda kaplama kalınlığı 500 µm olarak seçilmiştir. Şekil 4.8’de tüm tozların laminasyon sonrası yüzey görüntüleri bulunmaktadır. 50x büyütmede çekilen stereo mikroskop görüntülerinde tüm kaplamalarda bulunan bölgesel çatlaklar görülmektedir. Bu çatlaklara kaplamanın kurutulması işlemi esnasında kaplama yapısından uzaklaşan solvent neden olmuştur (NMP) [70]. Çatlaksız bir yapı oluşturmak için buharlaşarak yapıdan uzaklaşacak NMP miktarı azaltılarak toz karışımının viskozitesi artırılabilir. Ancak NMP miktarı çok fazla azaltılarak toz karışımının lamine edilecek altlık yüzeyini ıslatabilirliği engellenmemelidir [71].



Şekil 4.8: Kaplamalara ait stereo mikroskop görüntüleri a) LiMn_2O_4 b) $\text{LiCo}_{0,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$ c) $\text{LiCo}_{0,4}\text{Mn}_{1,6}\text{O}_4$ d) $\text{LiCo}_{0,6}\text{Mn}_{1,4}\text{O}_4$ e) $\text{LiMn}_{1,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_4$ f) $\text{LiMn}_{1,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_4$ g) $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$.



Şekil 4.8 (devam): Kaplamalara ait stereo mikroskop görüntüleri a) LiMn_2O_4 b) $\text{LiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ c) $\text{LiCo}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ d) $\text{LiCo}_{0.6}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$ e) $\text{LiMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$ f) $\text{LiMn}_{1.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_4$ g) $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$.

4.4. Elektrokimyasal Test Sonuçları

Lamine edilmiş tozların elektrokimyasal testleri 2032 düğme pil montajı yapılarak gerçekleştirilmiştir. Orijinal LiMn_2O_4 yapısına katılan katyon miktarının kapasite değerlerine ve pil çevrim ömrüne etkisini incelemek için farklı kompozisyona sahip yedi adet katot 3-4,3 V aralığında çeşitli akım yoğunluklarında testlere tabi tutulmuştur.

Katılan katyon miktarının elektrokimyasal performansa olan etkisini incelemek için 1, 2, 3, 4 nolu numuneler ile 1, 5, 6, 7 nolu numuneler kendi içerisinde karşılaştırılmıştır.

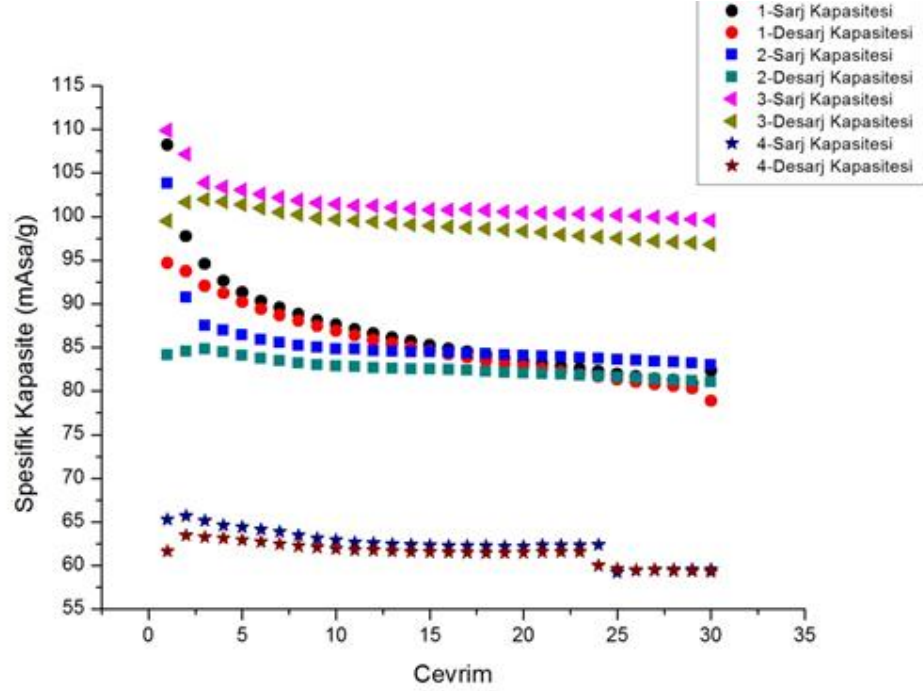
Şarj kapasite değeri en yüksek çıkan 5 numunesinin yüksek akım değerlerindeki performansının incelenmesi için bu numune 50 ve 100 mA/g akım yoğunluklarında hız testine tabi tutulmuş ve 25, 50, 100 akım yoğunluklarında elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır.

Lamine edilmiş tozlara verilen akım değerleri aktif malzeme ağırlığı ile orantılı olarak hesaplanmış ve kendi içerisinde kıyaslanan tüm katot malzemelerine aynı akım yoğunluğu verilmiştir. Sadece 5 numunesinin akım yoğunluğuna göre performansı incelenirken farklı akım yoğunlukları kullanılmıştır. Bunun sebebi en iyi şarj/deşarj performansı gösteren katot malzemesinin yüksek akım şartlarındaki performansının incelenmesidir. Ayrıca spesifik kapasite hesabının yapılması aşamasında aktif malzeme ağırlıklarından yararlanılmıştır. Çizelge 4.3'de aktif malzemelere ait ağırlık bilgileri yer almaktadır.

Çizelge 4.3: Lamine edilmiş folyoda yer alan malzemelerin ağırlıkları (g) ve uygulanan akım değeri (mA).

Laminasyon Numune	Katot ağırlığı	Al folyo ağırlığı	Toz karışım ağırlığı	Aktif malzeme ağırlığı (%80)	Akım
1	0,025	0,0102	0,0148	0,012	0,300
2	0,020		0,0098	0,0078	0,195
3					
4					
5	0,018		0,0078	0,0063	0,157
6					
7					
5					0,314
5					0,628

Şekil 4.9’da 1, 2, 3, 4 numunelerine ait şarj/deşarj spesifik kapasite-çevrim eğrileri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

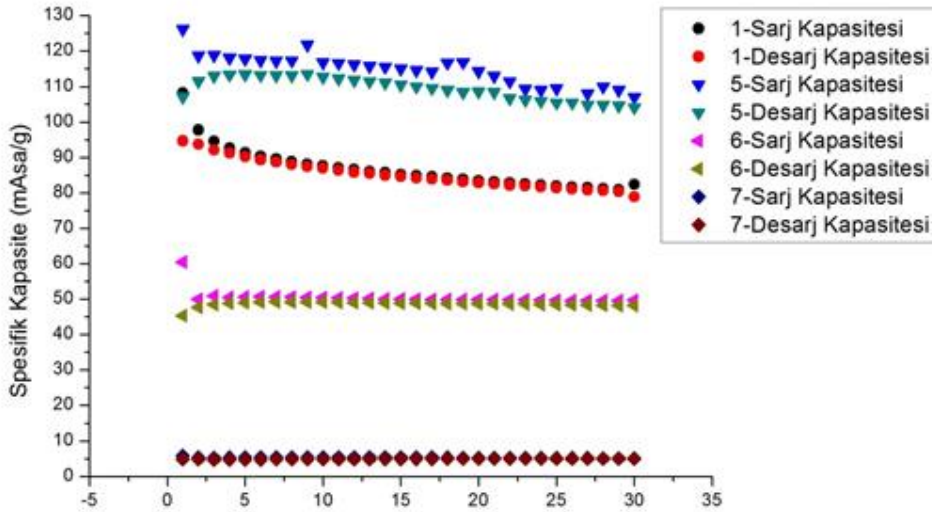


Şekil 4.9: 1 (LiMn_2O_4), 2 ($\text{LiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$), 3 ($\text{LiCo}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$), 4 ($\text{LiCo}_{0.6}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$) numunelerine ait spesifik kapasite-çevrim verilerinin karşılaştırılması (katılan katyon miktarının etkisi).

Yapılan bu karşılaştırmada LiMn_2O_4 yapısına katılan Co miktarının elektrokimyasal performansa olan etkisi incelenmiştir. 1, 2, 3, 4 numuneleri ile sırasıyla 108, 103, 110, 65 mAsa/g’lık ilk spesifik şarj kapasite değerleri ve 30 çevrim sonrasında sırasıyla %76, %80, %91, %91 kapasite korunum değerleri elde edilmiştir. LiMn_2O_4 yapısına giren Co miktarı arttıkça kapasite korunumu artmakta ancak stokiometrik olarak 0,4 Co ve daha fazla katkısı yapıldığında kapasite korunumu sabit kalmaktadır. Dong Shu ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarda Co katkısı ile kapasite korunum değeri arttırmanın bir limiti olduğunu belirtmişlerdir [72]. Yapıdaki mangan değerliğinin yükseltilmesi katot içerisindeki hacimsel genleşmeyi azaltacağından kapasite korunumu açısından pozitif bir etkidir [73]. $\text{LiMn}_{1.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_4$ bileşimindeki malzemede bahsedilen hacimsel genleşme mekanizmasının azaltılmasında doygunluk noktasına gelindiği görülmektedir. Ayrıca Co-O arası bağ kuvvetinin Mn-O bağlarına oranla daha yüksek olması spinel yapıyı daha stabil hale getirmiştir [61].

LiMn_2O_4 yapısı içerisine stokiometrik olarak 0,4’den fazla Co katıldığında kapasite korunumu aynı kalmakla beraber kapasite değerleri düşmektedir. Şekil 4.5’de verilen

SEM görüntüleri incelendiğinde tane boyutunun $\text{LiMn}_{1.4}\text{Co}_{0.6}\text{O}_4$ bileşimine doğru yaklaştıkça bir miktar küçülmesi kapasite değerlerindeki ufak artışları açıklamaktadır [74]. Ancak stokiometrik olarak 0,4 Co üzeri yapılan katkılarda işleyen farklı bir mekanizma kapasite değerlerinin düşük çıkmasına neden olmaktadır. Verilen voltaj aralığında Co elementinin pasif konumda olmasından dolayı katot yapısında Co elementine bağlı olarak bulunan tüm lityum iyonlarının yapıyı terk etmemesi nedeni ile kapasite değerleri düşük çıkmıştır. Yu Cai ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarda yüksek Co oranlarına gidildikçe aynı olumsuz etki ile karşılaşmışlardır [73]. Co katılmış katotlar içerisinde kapasite değeri ve kapasite korunumu için en uygun bileşimin $\text{LiMn}_{1.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_4$ olduğu görülmektedir. $\text{LiMn}_{1.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_4$ katot malzemesi ile LiMn_2O_4 malzemesine kıyasla elektrokimyasal performanslar optimum seviyede geliştirilebilmiştir. Şekil 4.10'da 1, 5, 6, 7 numunelerine ait şarj/deşarj kapasite-çevrim eğrileri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

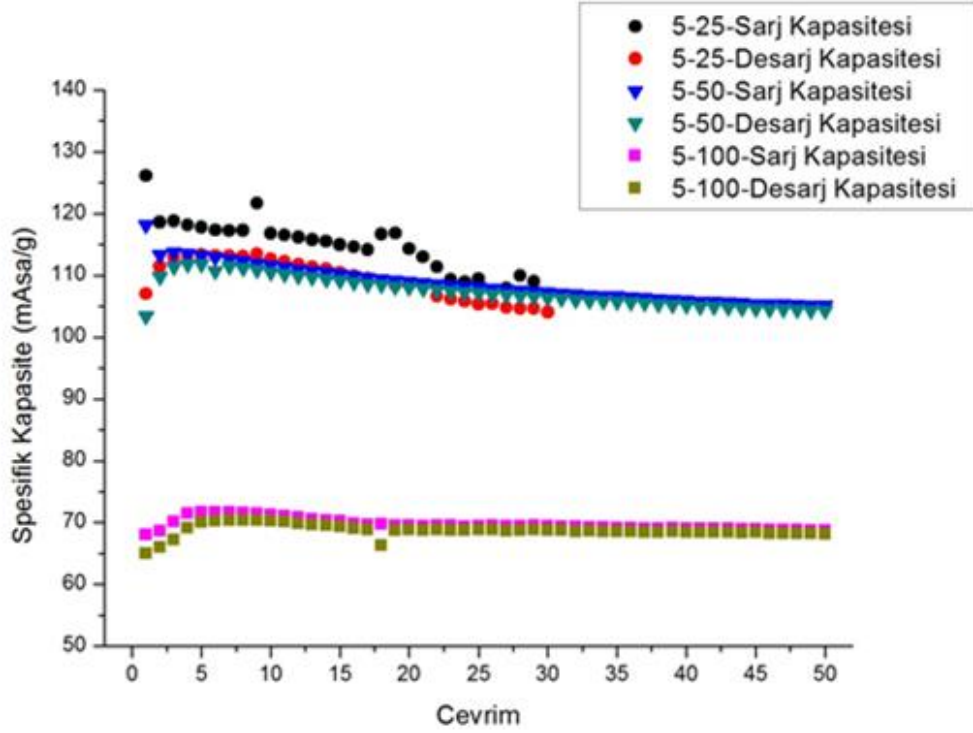


Şekil 4.10: 1 (LiMn_2O_4), 5 ($\text{LiMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$), 6 ($\text{LiMn}_{1.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_4$), 7 ($\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$) numunelerine ait spesifik kapasite-çevrim verilerinin karşılaştırılması (katılan katyon miktarının etkisi).

Bu kıyaslamada LiMn_2O_4 içerisine eklenen Ni miktarının kapasite ve kapasite korunum değerlerine olan etkisi incelenmiştir. 1, 5, 6, 7 numuneleri ile sırasıyla 108, 126, 60, 6 mAsa/g'lık ilk spesifik şarj kapasite değerleri ve 30 çevrim sonrasında sırasıyla %76, %85, %84, %88 kapasite korunum değerleri elde edilmiştir. LiMn_2O_4 yapısına giren Ni miktarı arttıkça stokiometrik olarak 0,3 Ni içeriğine kadar kapasite korunumu sabit kalmakta, bu orandan daha yukarıya gidildikçe artmaktadır. Co katkılı malzemelerdeki kapasite korunum değerlerini elde etmek için

daha fazla Ni katmak gerekmektedir. Co katkılı malzemelerde olduğu gibi Ni içeriğinin artışına bağlı olarak Mn^{+3} iyonlarının azalması ile Jahn-Teller efektinin olumsuz etkisi azaltılmıştır [59, 62]. Bunun yanı sıra Ni-O arası bağ enerjisinin Mn-O bağlarına kıyasla daha yüksek olması spinel yapının daha dayanıklı olmasını sağlamıştır [58]. Ni içeriğinin artışına bağlı olarak kapasite korunum değerlerinde dramatik bir farklılık olmamaktadır. Yüksek katkı oranlarındaki kapasite düşüşleri göz önüne alındığında $LiNi_{0.1}Mn_{1.9}O_4$ bileşimi kapasite korunumu açısından en uygun bileşim olarak gözükmektedir.

Şekil 4.4 ve Şekil 4.6'daki SEM görüntüleri incelendiğinde $LiMn_{1.9}Ni_{0.1}O_4$ bileşimindeki tozun tane boyutu ile $LiMn_2O_4$ bileşimindeki tozun tane boyutu birbirine çok yakın olmasına rağmen $LiMn_{1.9}Ni_{0.1}O_4$ bileşimindeki malzeme ile daha yüksek kapasite değeri elde edilmiştir. Kapasitedeki bu artışın sebebi Li-Li iyonları arası itme kuvvetinin Ni katkılı malzemede azaltılması ile açıklanmaktadır [68]. Li-Li arası itme kuvvetinin azalmasına bağlı olarak Li^+ iyonları yapı içerisinden aynı anda daha hızlı bir şekilde çıkabilecek ve anot yapısına ulaşabileceklerdir. Guoguang Wang ve arkadaşları yaptıkları çalışmada düşük Ni katkılı malzemelerde katkısız $LiMn_2O_4$ 'e göre daha yüksek kapasite değeri elde etmiştir [69]. Ancak artan Ni miktarı ile beraber kapasite değerlerinde dramatik bir düşüklük meydana gelmektedir. Co katkılı malzemelere benzer olarak verilen voltaj aralığında Ni elementinin pasif konumda olmasından dolayı katot yapısında Ni elementine bağlı olan tüm lityum iyonlarının yapıyı terk edememesi nedeni ile kapasite değerlerinde düşme meydana gelmektedir. Guoguang Wang ve arkadaşları aynı çalışmada stokiyometrik olarak 0,2 ve üzeri Ni oranlarında karşılaşılan benzer probleme dikkat çekmektedir [69]. Ni katılmış katotlar içerisinde kapasite değeri ve kapasite korunumu için en uygun bileşimin $LiMn_{1.9}Ni_{0.1}O_4$ katot malzemesi olduğu görülmektedir. $LiMn_{1.9}Ni_{0.1}O_4$ katot malzemesi ile $LiMn_2O_4$ malzemesine göre kapasite değerleri geliştirilebilmiştir. Katkı yapılan malzemeler içerisinde en optimum elektrokimyasal performans $LiMn_{1.9}Ni_{0.1}O_4$ bileşimindeki malzeme ile elde edilmiştir. Şekil 4.11'de 5 numunesine farklı akım yoğunluklarında uygulanan hız testlerine ait şarj/deşarj spesifik kapasite-çevrim eğrileri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

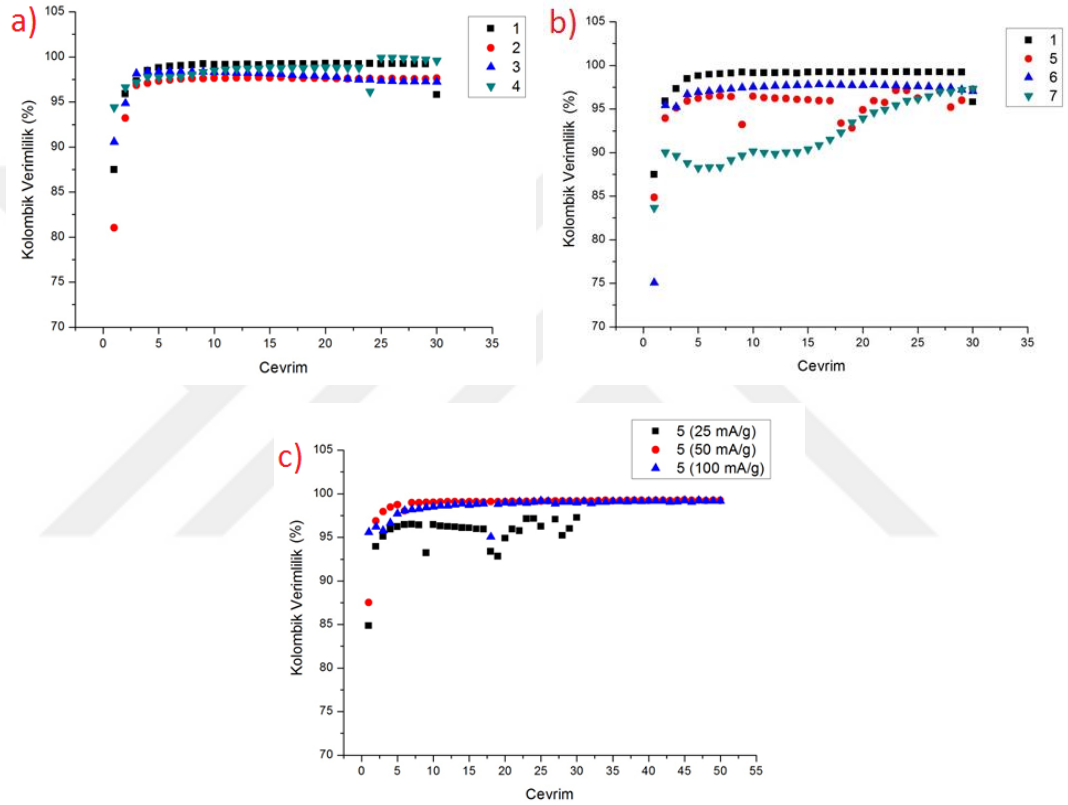


Şekil 4.11: 5 ($\text{LiMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$) numunelerine ait 25, 50, 100 mA/g akım yoğunluklarındaki spesifik kapasite-çevrim verilerinin karşılaştırılması (akım yoğunluğunun etkisi).

Akım yoğunluğunun kapasite ve kapasite korunumu üzerine etkisini görmek için en iyi performans gösteren 5 numaralı numune ($\text{LiMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$) farklı akım yoğunluklarında test edilerek, elde edilen sonuçlar kıyaslanmıştır. Numunelere sırasıyla 25, 50, 100 mA/g'lık akım yoğunluklarında hız testleri uygulanmıştır. Yüksek akım yoğunluğunda yapılan testler 50 çevrim sürdürülmüştür. Numunelerden sırasıyla 128, 118, 68 mAsa/g'lık ilk spesifik şarj kapasite değerleri elde edilmiştir. Kapasite korunumları 50 çevrim sonrasında sırası ile %85, %89 ve %99'dur. Artan akım yoğunluğu değerlerinde kapasite değerleri düşmekte ancak kapasite korunum miktarları artmaktadır. Kapasite değerlerinin düşmesi yüksek akım yoğunluğu değerlerinde yapıdaki tüm lityum iyonlarının katot yapısından çıkamadan deşarj reaksiyonun başlamasıdır [11, 75]. Bu durum pozitif etken olarak Mn disproporsiyonlaşma mekanizmasını hafifletici bir etken olarak da kabul edilebilir. Tüm lityum iyonlarının yapıyı terk etmemesi disproporsiyonlaşacak Mn iyonlarının da oluşmamasına neden olmaktadır. Xin Gu ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarda artan akım yoğunluğu değerleri ile beraber benzer sonuçlar elde etmişlerdir. Dört farklı akım yoğunluğunda test gerçekleştirmişler ve akım yoğunluğunun artışına

bağlı olarak kapasite değerinde düşüş gözlerken kapasite korunumlarında artış elde etmişlerdir [62].

Li-Li arası itme kuvvetinin Ni içeriği ile azalmasıyla birlikte yüksek akım değerlerinde dahi Li^+ iyonlarının yapı içerisindeki difüzyonu yeterli olmaktadır. Ancak 4x (100 mA/g) hız testi sonucunda (100 mA/g) Li^+ difüzyonunun yavaş kaldığı ve kapasite kaybının 2x (50 mA/g) hız testinde %8 iken 4x (100 mA/g) hız testinde %47 oranında olduğu görülmektedir. Şekil 4.12’de tüm numunelere ait kolombik verimlilik grafikleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 4.12: Kolombik verimlilik grafikleri (%) a) Numune 1-2-3-4 b) Numune 1-5-6-7 c) Numune 5 (25 mA/g)-5 (50 mA/g)-5 (100 mA/g).

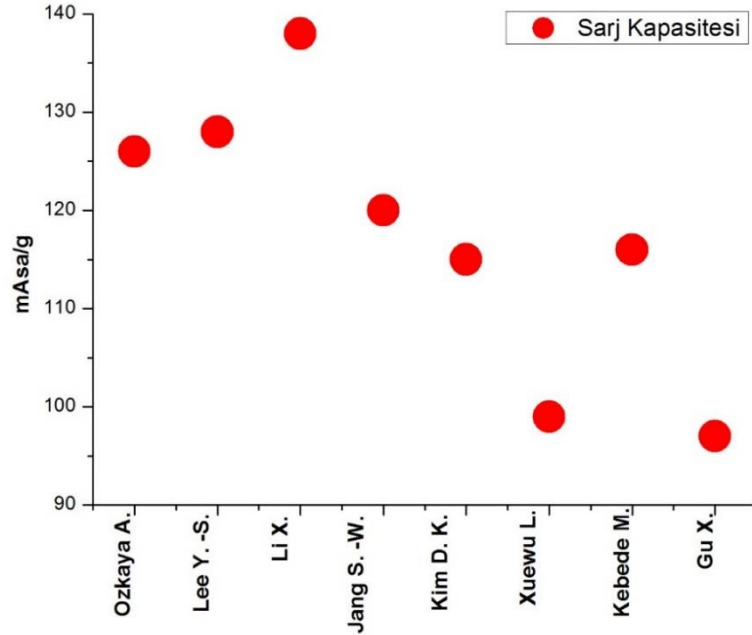
LiMn_2O_4 malzemesinin kolombik verimliliğinde 30. çevrimden sonra düşüş gözlenmektedir. Tersinir reaksiyonun yüksek verimle gerçekleşmemesi katkısız yapıdaki Mn^{+3} iyonlarının disproporsiyonlaşma reaksiyonuna bağlı olarak gerçekleştiği düşünülmektedir [76]. Yüksek katkılı Co ve Ni numunelerinde ($\text{LiCo}_{0.6}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$ ve $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$) kolombik verimlilik çevrimler ilerledikçe artmaktadır. $\text{LiCo}_{0.6}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$ için bu artış 25. çevrimde tek seferde olurken $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ için çevrimlerle sürekli ilerleyen bir artış vardır. Bu sonuç SEI tabakasının zaman içerisinde daha kalıcı olduğu anlamına gelmektedir [77]. Yüksek

Ni katkılı malzemede bu aşama sürekli olarak gerçekleşirken yüksek Co katkılı malzemede bu aşama kademeli olarak gerçekleşmektedir. Hız testi yapılan numunelerin kolombik verimlilik değerlerinde 50 çevrime kadar herhangi bir düşüş gözlenmemiştir. Tüm kolombik verimlilik eğrilerinde ilk çevrimlerde düşük olan değerler ileriki çevrimlerde artmaktadır. Bu durum ilk şarj/deşarj işlemi sırasında katot ile elektrolit arasında SEI yapısının oluşması ve bu yapının oluştuğu esnada Li^+ iyonlarının tüketilmesidir [78, 79]. SEI oluşumu katot yüzeyinin elektrot ile daha fazla reaksiyonunu engellemekte ve ileriki çevrimlerdeki elektrokimyasal performansın korunmasını sağlamaktadır [80]. Çizelge 4.4’de tüm numunelere ait kapasite değerleri ve kapasite korunumları karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Çizelge 4.4: Laminasyon numunelerinin kapasite ve kapasite korunumları.

Laminasyon Numune	Akım Yoğunluğu (mA/g)	İlk Şarj Kapasitesi (mAsa/g)	Son Şarj Kapasitesi (mAsa/g)	Kapasite Korunumu (%)
1	25	108	93	76 (30 çevrim)
2		103	82	80 (30 çevrim)
3		110	100	91 (30 çevrim)
4		65	59	91 (30 çevrim)
5		126	108	85 (30 çevrim)
6		60	50	84 (30 çevrim)
7		6	5	88 (30 çevrim)
5	50	118	105	89 (50 çevrim)
5	100	68	67	99 (50 çevrim)

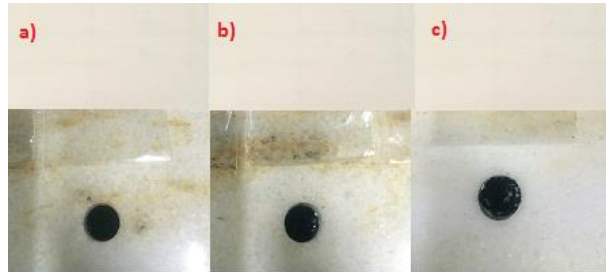
Şekil 4.13’de yapılan çalışmada elde edilen en iyi kapasite sonucu ile literatürde yapılan benzer çalışmalarda elde edilen kapasite değerleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Elde edilen değerler genel olarak bakıldığında literatür çalışmalarından daha iyi sonuç elde edildiği görülmektedir.



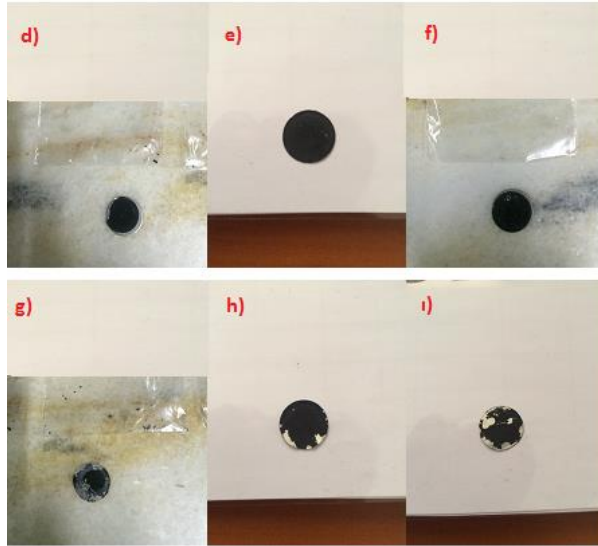
Şekil 4.13: Çalışmada elde edilen spesifik kapasite değeri ile literatürdeki değerlerin karşılaştırılması [48, 49, 57, 59, 62, 81, 82].

4.5. Elektrokimyasal Deneyler Sonrası SEM-EDS Sonuçları

Elektrokimyasal şarj/deşarj çevrimleri sonucu dışarıya çıkarılan katot malzemelerinin SEM ve EDS analizleri yapılarak kapasite ve kapasite korunum değerleri ile ilişkilendirilmiştir. SEM ve EDS analizi öncesi Şekil 4.14’da çıkarılan katotlara ait makro inceleme görüntüleri verilmiştir.

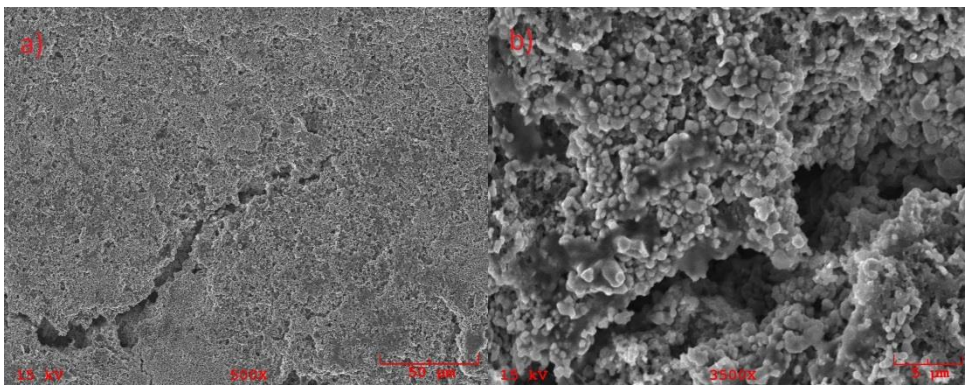


Şekil 4.14: Şarj/deşarj çevrimini tamamlamış katotların makro görüntüleri a) 1 (LiMn_2O_4) b) 2 ($\text{LiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$) c) 3 ($\text{LiCo}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$) d) 4 ($\text{LiCo}_{0.6}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$) e) 6 ($\text{LiMn}_{1.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_4$) f) 7 ($\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$) g) 5. numune ($\text{LiMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$) (25 mA/g) h) 5. numune ($\text{LiMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$) (50 mA/g) ı) 5. numune ($\text{LiMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$) (100 mA/g).



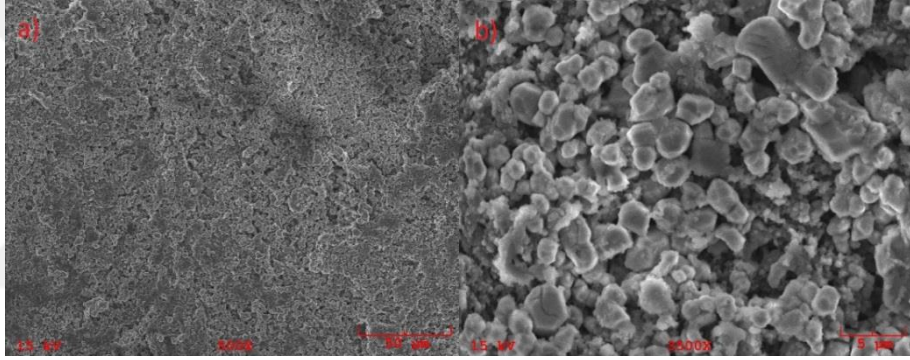
Şekil 4.14 (devam): Şarj/deşarj çevrimini tamamlamış katotların makro görüntüleri
a) 1 (LiMn_2O_4) b) 2 ($\text{LiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$) c) 3 ($\text{LiCo}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$) d)
4 ($\text{LiCo}_{0.6}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$) e) 6 ($\text{LiMn}_{1.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_4$) f) 7 ($\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$)
g) 5. numune ($\text{LiMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$) (25 mA/g) h) 5. numune
($\text{LiMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$) (50 mA/g) ı) 5. numune ($\text{LiMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$)
(100 mA/g).

Kaplamaların, şarj/deşarj çevrimleri sonrası alüminyum altlık üzerinden ayrılmadıkları genel olarak gözlenmiştir. Bu durum turbula ile karıştırma ve haddeleme işleminin kaplamanın altlık malzemesine tutunmasındaki etkinliğini göstermektedir. En yüksek kapasite değeri gösteren 5 nolu numunenin üzerinde koyu kaplamanın yanı sıra açık gri bölgelerin de varlığı tespit edilmiştir. Bu bölge işaretlenerek SEM ve EDS analizlerinde ayrıca incelenmiştir. Şekil 4.15’de 1 numunesine ait SEM görüntüleri verilmiştir.

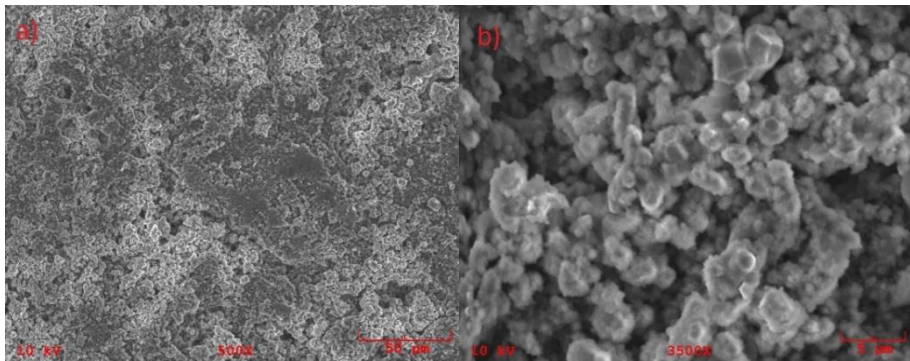


Şekil 4.15: 1 (LiMn_2O_4) numunesine ait SEM görüntüleri a) Genel görüntü b) Yüksek büyütmede alınan görüntü.

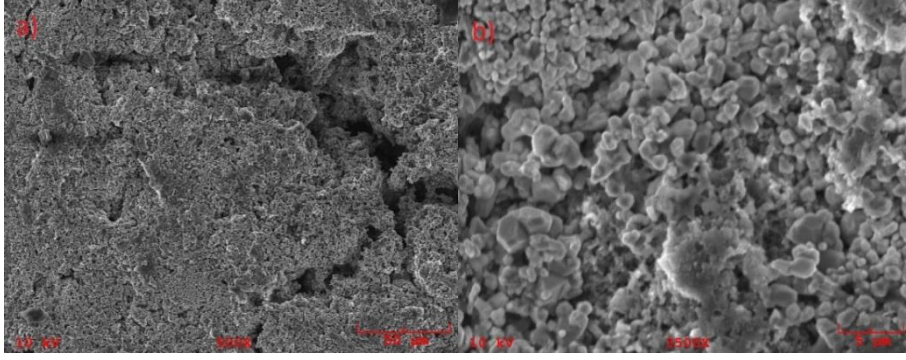
1 nolu kaplamanın yapısında 30 çevrim sonrası derin olmayan çatlaklar oluşmuştur. Bu oluşuma katkı yapılmamış LiMn_2O_4 yapısında çevrimler sonucu meydana gelen kübik-tetragonal dönüşümün neden olduğu bilinmektedir. Li^+ iyonlarının şarj esnasında katot yapısından ayrılması ile Mn^{+3} iyonları aşağıdaki reaksiyon gereğince disproporsiyonlaşmaya uğramaktadır. Mn^{+2} iyonları elektrolit içerisinde çözünerek geri dönülmez kapasite kayıplarına neden olurken, Mn^{+3} iyonları yapıda Jahn-Teller efekti adı verilen hacim genişlemesine neden olmaktadır. Deşarj esnasında genişlemeler sürekli olarak tekrarlandığından yapıda çatlaklar meydana gelmektedir ve bu durum kapasite korunum değerlerinde kayıplara neden olmaktadır [83]. Şekil 4.16, Şekil 4.17, Şekil 4.18'de Co içeren tozlara ait SEM görüntüleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 4.16: 2 ($\text{LiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$) numunesine ait SEM görüntüleri a) Genel görüntü b) Yüksek büyütmede alınan görüntü.



Şekil 4.17: 3 ($\text{LiCo}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$) numunesine ait SEM görüntüleri a) Genel görüntü b) Yüksek büyütmede alınan görüntü.

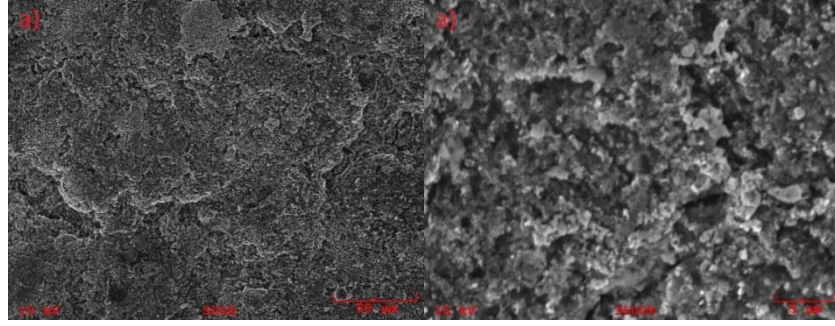


Şekil 4.18: 4 ($\text{LiCo}_{0.6}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$) numunesine ait SEM görüntüleri a) Genel görüntü b) Yüksek büyütmede alınan görüntü.

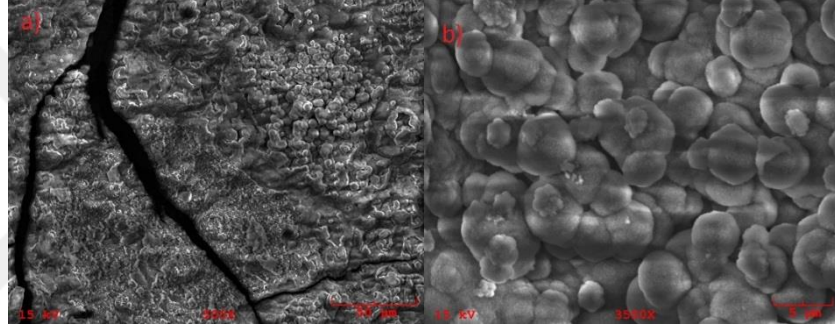
Görüntüler incelendiğinde Co içeren aktif malzemeler arasında 2 ve 3 nolu numunelerde 30 çevrim sonrasında çatlak oluşumu gözlenmediğinden yapısal olarak birbirine benzerlik göstermektedir. LiMn_2O_4 yapısı içerisine yapılan Co ilavesi ile malzemedeki Mn^{+3} oranı azaltılarak yapıda oluşan hacimsel genleşmelerin engellenmesini sağlamıştır [84].

4 numunesinin 2 ve 3 numunelerinden farkı Co içeriğinin artmasına rağmen 30 şarj-deşarj çevrimi sonucunda yapıda çatlakların meydana gelmesidir. Bu sonucun yapının iletkenliği ile alakalı olduğu düşünülmektedir. Mesfin Kebede ve arkadaşları yaptıkları çalışmada yüksek katyon katkı yaptıkça hücre empedansında yükselmeler gözlemişlerdir [59]. $\text{LiNi}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$ bileşimi ve sonrasında empedans değerlerinde ciddi artış görmüşlerdir. Yüksek Co katkılı LiMn_2O_4 malzemesinde de aynı mekanizmanın olduğu düşünülmektedir. Artan katkı miktarına bağlı olarak yapıdaki iletkenliğin düşmesinin sebebi reaksiyona girecek lityumların (reaksiyon gerçekleşecek aktif kaplama yüzey alanının) gereğinden fazla azalmasına bağlı olarak “tane sınırı direnci” adı verilen mekanizmasının oluşmasıdır [85]. Reaksiyona girecek lityumun bol olmaması sebebi ile (düşük konsantrasyon) şarj taşıyıcıların yapı içerisinde akışını sağlayacak itici güç oluşmamaktadır [85]. İletkenlik lityumun elektrostatik alana karşı gösterdiği tepki olarak bilinmektedir. Li^+ iyonları şarj/deşarj esnasında elektrotlar arasında giderken ortamda enerji kaybeder. Dolayısı ile bir elektrottan diğer elektroda daha az enerjiye sahip olarak ulaşır. Bu enerji azalması ne kadar fazla olursa iletkenliğin o derecede az olduğunu gösterir. Fazla katkı yapılmasına bağlı olarak katot yapısındaki tüm lityum şarj reaksiyonu esnasında yapıdan ayrılmadığı için şarj taşıyıcısı azdır. Az miktardaki Li^+ iyonu aynı miktardaki akımı taşıyabilmesi için daha hızlı hareket etmesi gerekir [86]. Li^+ iyonlarının olması gerekenden hızlı hareket etmeye çalışması aktif malzeme yapısı

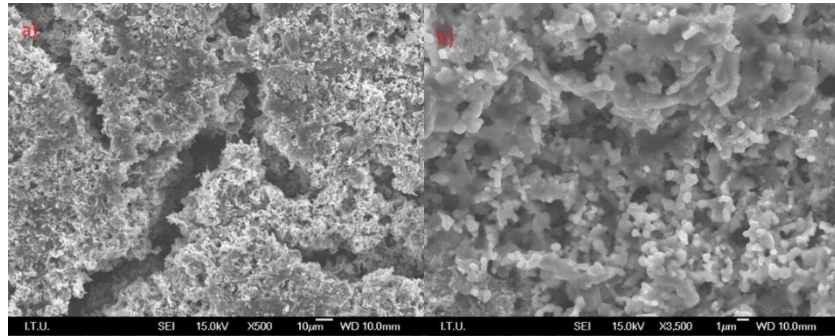
içerisine girme işlemi esnasında homojen olarak dağılmalarını engeller. Homojen olmayan bir dağılma malzeme içerisinde gerilmelere neden olmakta ve aktif malzeme yapısını bozmaktadır [87]. Şekil 4.19, Şekil 4.20, Şekil 4.21, Şekil 4.22’de Ni içeren tozlara ait SEM görüntüleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



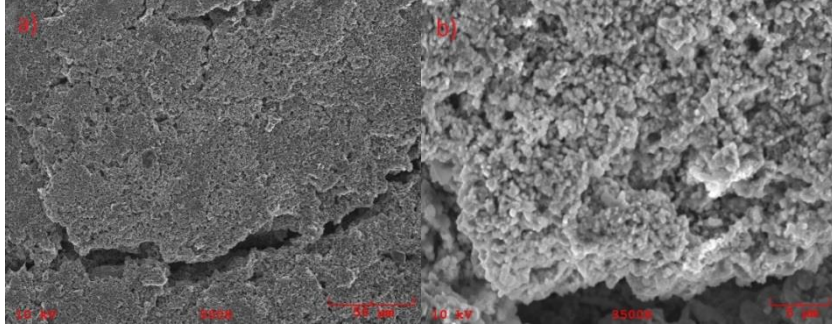
Şekil 4.19: 5 ($\text{LiMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$) numunesine ait (koyu bölge) SEM görüntüleri a) Genel görüntü b) Yüksek büyütmede alınan görüntü.



Şekil 4.20: 5 ($\text{LiMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$) numunesine ait (açık gri bölge) SEM görüntüleri a) Genel görüntü b) Yüksek büyütmede alınan görüntü.



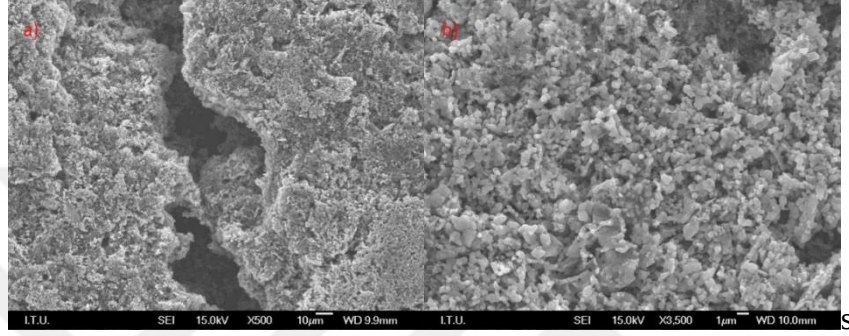
Şekil 4.21: 6 ($\text{LiMn}_{1.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_4$) numunesine ait SEM görüntüleri a) Genel görüntü b) Yüksek büyütmede alınan görüntü.



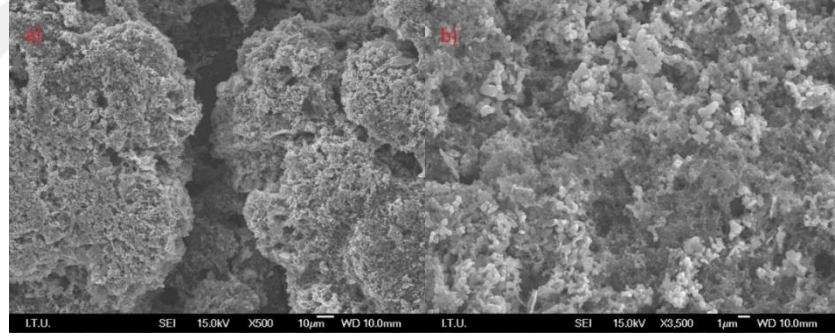
Şekil 4.22: 7 ($\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$) numunesine ait SEM görüntüleri a) Genel görüntü b) Yüksek büyütmede alınan görüntü.

5 numunesinin SEM ve EDS analizlerinde makro inceleme sonucu tespit edilen koyu ve açık gri bölge ayrı ayrı analiz edilmiştir. Şekil 4.25.e ve Şekil 4.25.f'deki EDS analizlerinde açık gri bölgenin koyu bölgeye kıyasla Ni elementince fakir olduğu görülmüştür. Buna bağlı olarak Şekil 4.10'daki kapasite-çevrim grafiğinde 5 numunesinin kapasite değerlerinde düzensizlik (artış ve azalmalar) görülmektedir. Bu durum katotun şarj/deşarj reaksiyonları sırasında kaplama kompozisyonunun tamamen homojen olmamasına bağlı olarak farklı mekanizmalar ile çalıştığını göstermektedir. Ayrıca Ni içeriği fakir olan açık gri bölgelerde katkı elementinin eksikliğinden dolayı 30 çevrim sonrasında çatlaklar meydana gelmiştir (Jahn Teller efekti) [83]. Tüm tozların (5. numuneye ait açık gri bölge hariç) elektrokimyasal test öncesi SEM görüntülerindeki tane boyutları ile elektrokimyasal test sonrası SEM görüntülerindeki tane boyutları arasında ciddi bir fark görülmemiştir. Sadece 5. numuneye ait elektrokimyasal test sonrası SEM görüntüsünde açık gri bölgede (Ni içeriği fakir bölge) tane boyutunun iki kat artarak morfolojisinin küreselleştiği ve aglomere olduğu görülmektedir. Sol-jel prosesi ile yapılan toz sentezi esnasındaki sentez parametrelerinin 5 numaralı tozu elde ederken diğer tozları elde ederkenki kadar iyi kontrol edilemediği anlaşılmaktadır. 5 nolu numunedeki kompozisyonun homojen olmaması daha yüksek kapasite değerlerinin elde edilmesinin önüne geçmiştir. 50 mA/g akım yoğunluğunda 118 mAsa/g'lık spesifik şarj kapasite değerinin elde edilebilmesi 25 mA/g akım yoğunluğunda 128 mAsa/g şarj kapasitesi değerinden daha fazla değerler elde edilebileceğini göstermektedir. Çalışma boyunca yapılan tüm analizler farklı set sol-jel üretimleriyle elde edilen tozlar ile yapılmıştır. 5 nolu numunede gerçekleşen bu farklılık analizlerin farklı set tozlar ile yapılmış olmasından kaynaklanmaktadır.

6 ve 7 nolu kaplamanın yapısında 30 çevrim sonrasında 4 nolu numunenin yapısındaki benzer çatlaklar oluşmuştur. LiMn_2O_4 yapısındaki Ni oranı stokiometrik olarak arttıkça sistem içerisinde iletkenliği azaltıcı mekanizmalar oluşmakta ve çevrimler sonucunda yapının bozulmasına neden olmaktadır [59, 86, 87]. Ni elementi sistem içerisinde Co elementine kıyasla daha fazla “tane sınırı direnci” oluşturmaktadır. Stokiometrik olarak 0,3 Ni oranlarında dahi yapıda düzensizlikler oluşmaktadır. Şekil 4.23 ve Şekil 4.24’de 5 numunesine ait (50 mA/g) SEM ve EDS sonuçları karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 4.23: 5 ($\text{LiMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$) numunesine ait (50 mA/g) SEM görüntüleri a) Gelen görüntü b) Yüksek büyütmede alınan görüntü.

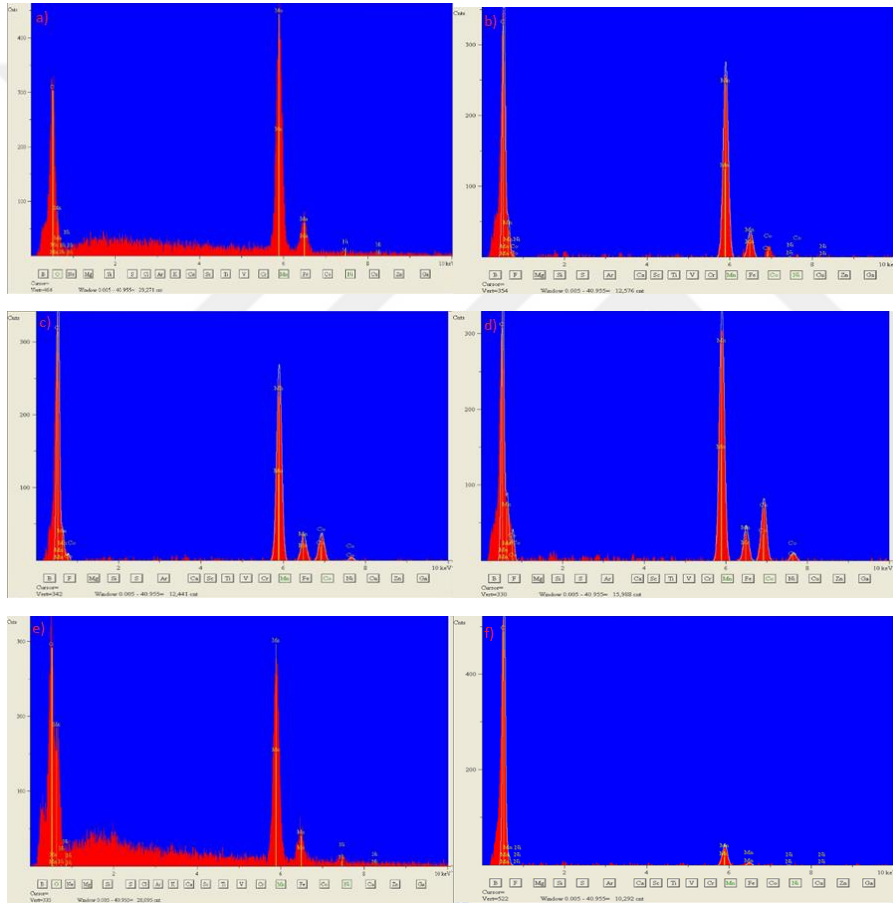


Şekil 4.24: 5 ($\text{LiMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$) numunesine ait (100 mA/g) SEM görüntüleri a) Genel görüntü b) Yüksek büyütmede alınan görüntü.

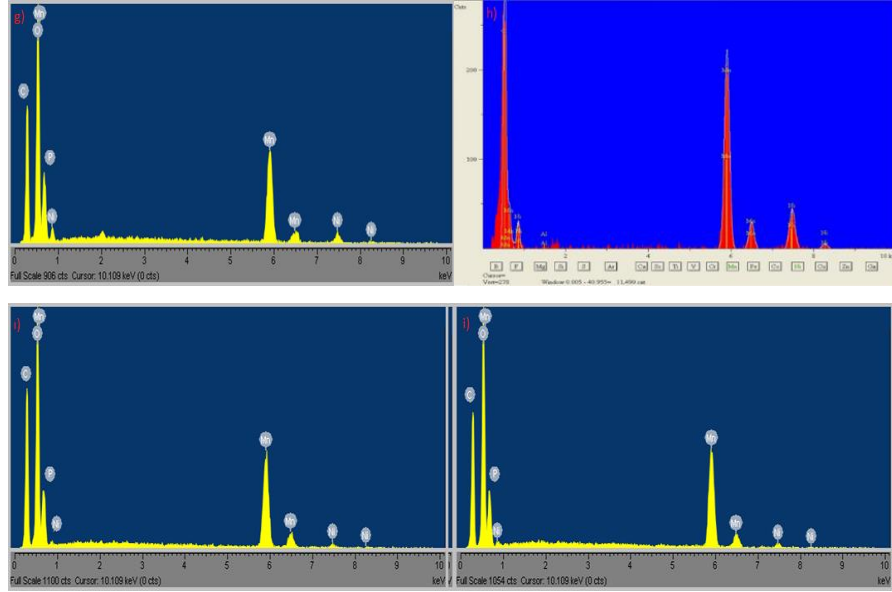
50 mA/g akım yoğunluğunda çalışan numunenin SEM görüntüleri incelendiğinde kaplama yapısında derin çatlaklar ve yüzeydeki tanelerde daha fazla yükselti farklılıkları görülmektedir. Kaplama yapısında gerçekleşen bu değişim aynı miktardaki şarj taşıyıcısının yüksek akım yoğunluğunda birim zamanda daha fazla akım taşımaları gereğince hızlı hareket etmelerinden kaynaklanmaktadır. Bu durum yapısında iletkenlik problemi olan yüksek Co ve Ni katkılı malzemelerdeki iyon hızı mekanizması ile benzer olarak açıklanmaktadır [86, 87].

100 mA/g akım yoğunluğunda çalışan numunenin SEM görüntüleri incelendiğinde ise 50 mA/g akım yoğunluğunda çalışan numuneye kıyasla çatlak oluşumunun ve

yüzeydeki topoloji farkının daha ileri seviyede olduğu görülmektedir. Bu durum artan akım yoğunluğunun etkisini desteklemektedir. Ancak bu değişim her iki numune için de 50 çevrim sonrasında dahi kapasite korunum değerlerine olumsuz bir etki yaratmamıştır. Bunun sebebi olarak yüzeydeki çatlak oluşumundan sonra alt bölgelerde açığa çıkan aktif yüzeylerin kapasite değerine katkı sağlaması gösterilebilir. Kapasite düşüşü aktif malzeme ile altlık malzeme arasındaki kontaktın ortadan kalkması ile gerçekleşir. 30 çevrim sonrasında LiMn_2O_4 malzemesinde gerçekleşen kapasite düşüşü Jahn-Teller efekti sonucu aktif malzemesinin altlık malzemesine olan temasını kaybetmesi olarak açıklanabilir. Şekil 4.25’de tüm numunelere ait EDS sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.25: EDS sonuçları a) 1 (LiMn_2O_4) b) 2 ($\text{LiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$) c) 3 ($\text{LiCo}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$) d) 4 ($\text{LiCo}_{0.6}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$) e) 5 ($\text{LiMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$) (koyu bölge) f) 5 ($\text{LiMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$) (açık gri bölge) g) 6 ($\text{LiMn}_{1.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_4$) h) 7 ($\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$) ı) 5 ($\text{LiMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$) (50 mA/g) i) 5 ($\text{LiMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$) (100 mA/g).

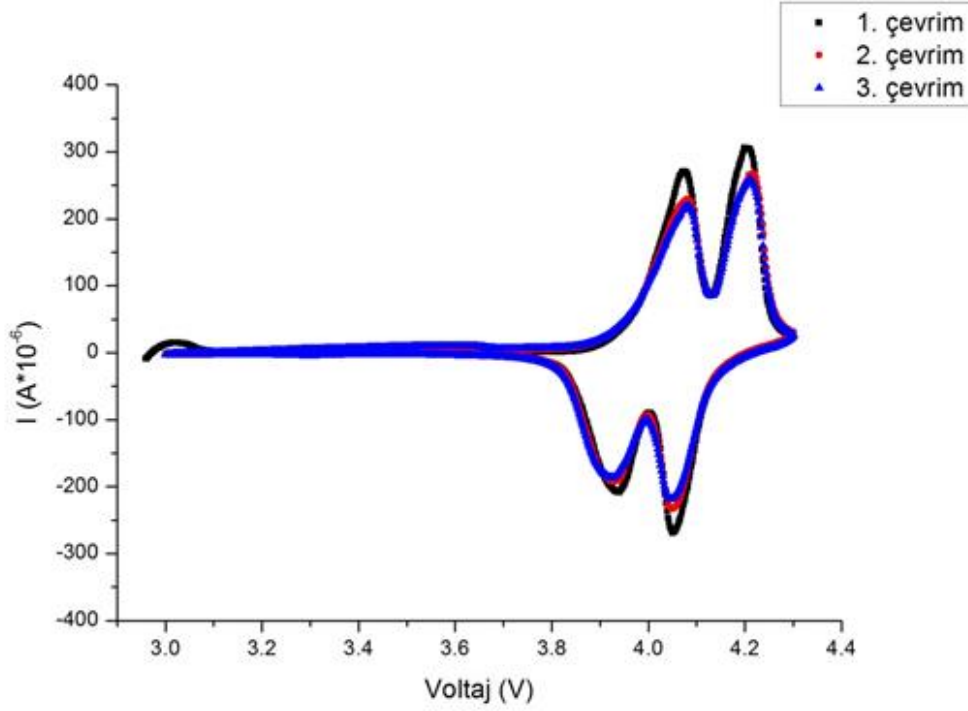


Şekil 4.25 (devam): EDS sonuçları a) 1 (LiMn_2O_4) b) 2 ($\text{LiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$) c) 3 ($\text{LiCo}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$) d) 4 ($\text{LiCo}_{0.6}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$) e) 5 ($\text{LiMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$) (koyu bölge) f) 5 ($\text{LiMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$) (açık gri bölge) g) 6 ($\text{LiMn}_{1.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_4$) h) 7 ($\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$) ı) 5 ($\text{LiMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$) (50 mA/g) i) 5 ($\text{LiMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$) (100 mA/g).

Elektrokimyasal test sonrası yapılan EDS analizlerinde 5 nolu numune hariç kompozisyon olarak bir anormallik gözükmemektedir [53]. Sol-jel parametrelerinin proses boyunca sabit tutulamamasına bağlı olarak 5 nolu numune (25 mA/g) Ni içeriği aynı olmayan iki farklı bölge oluşmuştur. Ayrıca elektrokimyasal test öncesi yapılan EDS analizlerden farklı olarak kaplama yapısında kaplama yaparken kullanılan karbon siyahı (iletkenlik amaçlı) ve elektrolit yapısından gelen fosfat görülmektedir.

4.6. Çevrimsel Voltametri Sonuçları

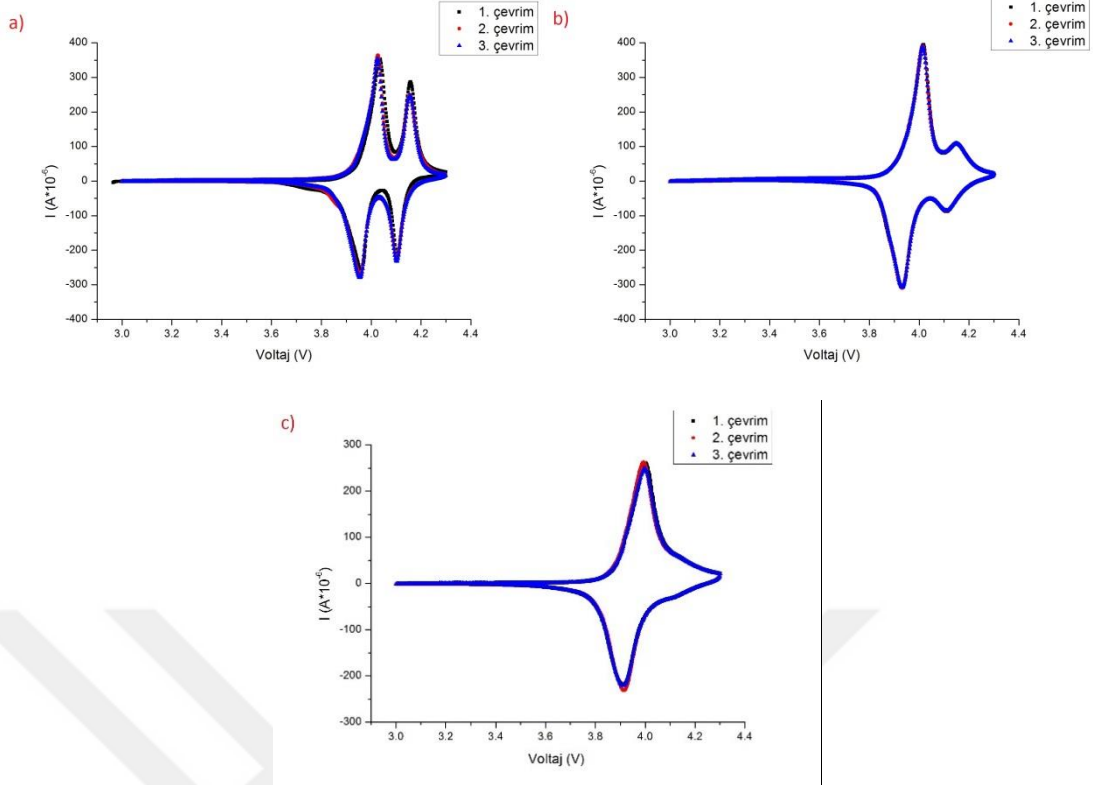
Yedi farklı numunenin çevrimsel voltametri testleri yapılarak sonuçlar şarj/deşarj çevrimleri ile ilişkilendirilmiştir. CV grafiklerinde meydana gelen pikler, şarj/deşarj çevrimleri esnasında elektrot yapısında gerçekleşen reaksiyonları temsil etmektedir. Çoğunlukla interkele ve deinterkele reaksiyonları tersinir olarak gerçekleşebilmektedir. Dolayısı ile CV grafiklerinde genellikle bir interkele pikinin karşılığında bir deinterkele piki görülmektedir. Şekil 4.26'da LiMn_2O_4 katot malzemesine ait CV grafiği verilmiştir.



Şekil 4.26: 1 (LiMn_2O_4) numunesine ait CV grafiği.

1 nolu numunenin CV grafiğine göre yapıda tersinir oksidasyon ve redüksiyon (deinterkele, interkele) reaksiyonları gerçekleşmektedir. Şarj esnasında iki adet anodik, deşarj esnasında da iki adet katodik pik mevcuttur. Bu pikler lityumun interkele ve deinterkele reaksiyonlarının iki aşamalı olarak gerçekleştiğini göstermektedir. LiMn_2O_4 içerisinde lityum iyonları tetrahedral bölgeleri (8a), Mn iyonları oktahedral bölgeleri (16d), oksijen iyonları 32e bölgelerinde bulunmaktadır ve yapı içerisinde kübik sıkı paket dizilim oluşturmaktadır. Bu sayede tetrahedral bölgedeki (8a) lityum iyonları yanlarında bulunan boş oktahedral (16c) bölgelerden üç boyutlu difüzyon boşluklarında hareket edebilmektedir [88]. Grafikteki ilk pik (4,09 V - 3,94 V) tetrahedral bölgelerin yarısındaki Li^+ iyonlarının yapıdan çıkmasını, ikinci pik (4,20 V - 4,05 V) ise geriye kalan tetrahedral bölgelerdeki lityum iyonlarının yapıdan çıkmasını temsil etmektedir [53, 88, 89].

Aynı set içerisindeki anodik ve katodik piklerin farklı voltajlarda gerçekleşmesi interkele ve deinterkele reaksiyonları esnasındaki Jahn-Teller efekti ile meydana gelen yapısal dönüşümleri açıklanmaktadır [49, 53]. Bunun yanı sıra çevrimler ilerledikçe pik akım şiddetleri azalmaktadır. Bu durum Jahn-Teller sonucu yapıda oluşan çatlaklar nedeni ile elektriksel kontaktın azalması ve buna bağlı olarak kapasite kayıplarını göstermektedir [90]. Şekil 4.27’de Co içeren katotlara ait CV grafikleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

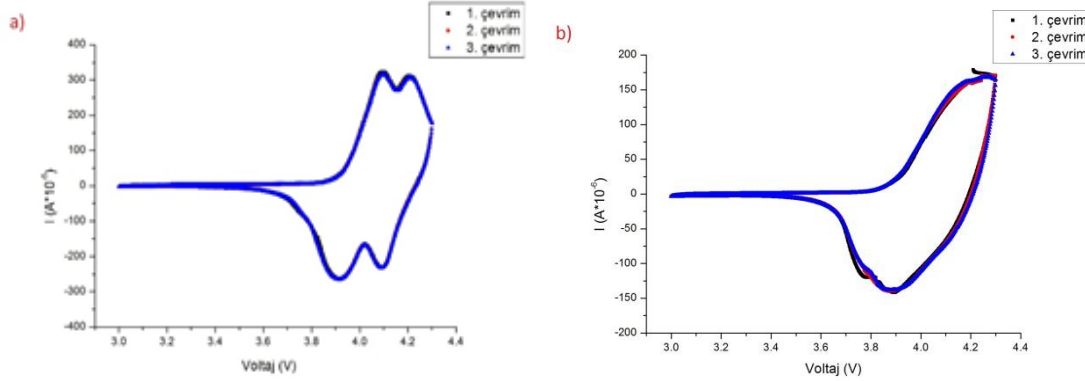


Şekil 4.27: Co içeren tozlara ait CV grafikleri a) 2 ($\text{LiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$) b) 3 ($\text{LiCo}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$) c) 4 ($\text{LiCo}_{0.6}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$).

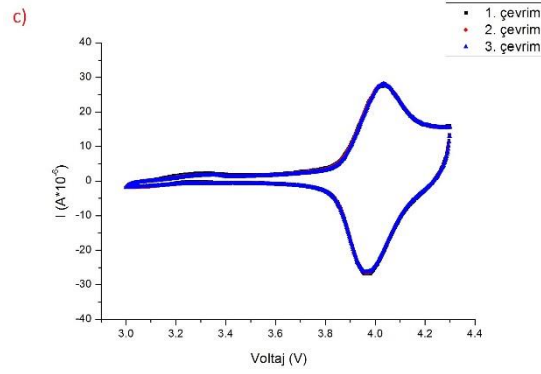
2 ve 3 nolu numunelerde reaksiyonlar iki aşamalı olarak, 4 nolu numunede ise tek aşamalı olarak gerçekleşmektedir. 2, 3 ve 4 numunelerine ait pik setleri sırasıyla 4,03 V – 3,96 V; 4,16 V – 4,11 V, 4,02 V – 3,93 V; 4,15 V – 4, 11 V, 4,00 V – 3,91 V'dur. Katılan Co içeriği arttıkça ikinci reaksiyonun gerçekleşmesinin azaldığı, 4. numunede ise gerçekleşmediği görülmektedir. Bu durum Co içeriği arttıkça ikinci reaksiyon ile yapıdan ayrılan Li atomlarının yapıda kaldığını göstermektedir. Bunun sebebi verilen voltaj aralığında Co'nun yapı içerisinde uyarılamamasıdır [73]. Kwang Joo Kim ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarda stokiyometrik olarak 0,3 Co oranlarına kadar çıkmışlar ve bu çalışmadaki 3. numuneye benzer ($\text{LiMn}_{1.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_4$) sonuç elde etmişlerdir [91]. Buna bağlı olarak Şekil 4.9'daki spesifik kapasite-çevrim grafiğinde görüldüğü üzere 4. numunede düşük spesifik kapasite değerleri elde edilmiştir. 3. numunede 1. oksidasyon pik alanı 2. numuneye kıyasla daha fazla iken (iletkenlik artışı), 2. oksidasyon pik alanı daha düşüktür (oksidasyona uğrayacak Mn iyonlarının varlığının azalması) [91]. 2. ve 3. numunede birbirine yakın spesifik kapasite değerleri elde edilmiştir. Dolayısı ile LiMn_2O_4 yapısına stokiyometrik olarak 0,25-0,30 Co katkısının yapılması daha yüksek spesifik kapasite değerleri elde etmek için optimum bileşim gibi gözükmektedir.

Li^+ iyonlarının katot yapısından çıkması veya katot yapısına girmesi sırasında meydana gelen reaksiyonların hızına göre grafitteki reaksiyon piklerinin şekli değişmektedir. Reaksiyonlarda keskin pik sergileyen yapılarda yüksek akım oranlarında çalışma yapıldığında reaksiyonların gerçekleşmesi için gerekli zamanın olmayacak ve kapasite değerlerinde düşüklükler meydana gelecektir [89]. Co içeren malzemelere ait reaksiyon pikleri oldukça keskin yapıdadır. Co içerikli katot malzemelerinin yüksek akım yoğunluğu değerlerinde fazla kapasite kayıplarına uğraması muhtemeldir.

Co katılmış numunelerde katkı yapılmayan numuneye kıyasla anodik ve katodik pikler arasındaki voltaj farkının azaldığı görülmektedir. Bu durum Jahn-Teller efektinin azaltıldığını ve elektrokimyasal test sonuçlarındaki kapasite korunumlarındaki artışı desteklemektedir [49, 53]. Kübik-tetrahedral dönüşümünün katkılama ile engellenmesinden dolayı 1 nolu numunede gözlenen pik akım şiddetindeki düşüklük Co içerikli malzemelerde gözlenmemiştir [90]. Bunun yanı sıra 4 nolu numunenin pik akım şiddetinin ilk şarj-deşarj reaksiyonundan itibaren 2 ve 3 nolu numuneye kıyasla daha düşük olduğu görülmektedir. Bu durum 4. numunede artan katkı miktarına bağlı olarak elektriksel iletkenliğin zayıfladığını göstermektedir [59]. Şekil 4.28'da Ni içeren katotlara ait CV grafikleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 4.28: Ni içeren tozlara ait CV grafikleri a) 5 ($\text{LiMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$) b) 6 ($\text{LiMn}_{1.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_4$) c) 7 ($\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$).



Şekil 4.28 (devam): Ni içeren tozlara ait CV grafikleri a) 5 (LiMn_{1.9}Ni_{0.1}O₄) b) 6 (LiMn_{1.7}Ni_{0.3}O₄) c) 7 (LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄).

5 nolu numunede reaksiyonlar iki aşamalı olarak, 6 ve 7 nolu numunelerde ise tek aşamalı olarak gerçekleşmektedir. 5, 6 ve 7 numunelerine ait pik setleri sırasıyla 4,09 V – 3,92 V; 4,21 V – 4,09 V, 4,15 V – 3,90, 4,03 V – 3,97 V'dur. LiMn₂O₄ yapısındaki Ni içeriğinin artışına bağlı olarak 6. ve 7. numunelerde ikinci reaksiyonun hiç gerçekleşmediği görülmekte ve buna bağlı olarak lityumun çoğunluğunun yapıyı terk etmediği anlaşılmaktadır. Verilen voltaj aralığında Ni elementinin pasif olması nedeniyle Şekil 4.10'daki spesifik kapasite-çevrim grafiğinde görülen düşük spesifik kapasite değerleri elde edilmiştir [92]. Yingjin Wei ve arkadaşları yaptıkları çalışmada LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ bileşimindeki malzeme ile 4,1 V'da gerçekleşen reaksiyon pikinin 11 mAsa/g'lık kapasite değeri sağladığını görmüşlerdir [92].

5. numunede reaksiyonların gerçekleştiği ve LiMn₂O₄ bileşimindeki malzemeye kıyasla spesifik kapasite değerinin arttığı gözlenmiştir. Eser miktarda Ni katılan malzemelerdeki kapasite artışı, Li-Li arası itme kuvvetlerinin azalması ile açıklanmaktadır [68].

Tüm Ni katkılı malzemelere ait CV grafiklerinde reaksiyon piklerinin şekli Co içerikli ve katkısız LiMn₂O₄ malzemelerine kıyasla daha az keskindir. Buna bağlı olarak yüksek hız ile yapılan şarj-deşarj testlerinde daha az kapasite kayıplı değerler elde etmek mümkün olmuştur (Bkz: Şekil 4.11) [89]. Wang F. X. ve arkadaşları Ni içerikli malzemelerde Li⁺ iyonlarının yapıdan daha hızlı çıkmasını da Li-Li arası itme kuvvetinin farklılığı ile açıklamaktadır [68].

Ni katılmış numunelerde katkı yapılmayan numuneye kıyasla anodik ve katodik pikler arasındaki voltaj farkı azalmış ancak Co katılmış malzemelerde olduğu kadar azalmamıştır. Şekil 4.12.a ve Şekil 4.12.b'deki Co ve Ni katılmış numunelere ait

kolombik verimlilik grafiği incelendiğinde Ni katılmış malzemelerdeki kapasite korunumunun Co katılmış malzemelere kıyasla daha az olduğu görülmektedir. Ancak buna rağmen çevrimler sonrasında pik şiddetlerinde bir düşüş gözlenmemiştir. Dolayısı ile Jahn-Teller efektinin Ni içerikli malzemelerde de azaltıldığı görülmektedir [90]. Bunun yanı sıra 6 ve 7 nolu numunelerin pik akım şiddetlerinin ilk çevrimden itibaren 5 nolu numuneye kıyasla daha düşük olduğu görülmektedir. Bu durum 4. numuneye benzer olarak katkı miktarı fazlaştıkça elektrik iletkenliğinin azaldığını göstermektedir [59].

CV sonuçları, şarj/deşarj performanslarının kıyaslanmasında aydınlatıcı olmuştur. Katkı yapılan numunelerin genelinde, katkı miktarı arttıkça belirtilen voltaj aralıklarında katılan elemente bağlı olarak oksidasyon/redüksiyon reaksiyonlarının iki aşamalı olarak gerçekleşmemesi ve buna bağlı olarak tüm lityum iyonlarının yapıdan ayrılamamasından dolayı yüksek spesifik kapasite değerleri elde edilememiştir [91-93].

Elektrokimyasal testlerde ve sonrasında yapılan karakterizasyon işlemleri sonucunda özet olarak aşağıdaki bulgular elde edilmiştir;

- Co ve Ni katkılı malzemelerde katkı miktarı arttıkça kapasite korunumu ve spesifik kapasite değeri artmaktadır (Co katkılı malzemelerde spesifik kapasite değerinde dramatik bir artış gözlenmemiştir). Katkı miktarı yükseldikçe Jahn-Teller efekti azaltılarak korunum arttırılmış ancak korunum artışı belirli bir katkı miktarından sonra sabit kalmaktadır [72, 73]. CV grafiklerinden de görüleceği gibi katkı yapılmış malzemelerde oksidasyon/redüksiyon pik voltaj değerlerinin katkısız LiMn_2O_4 malzemesine kıyasla birbirine daha çok yaklaşması (Ni katılmış malzemelerde Co içeren malzemeler kadar etkin olmamıştır ve bundan dolayı kapasite korunumları Co katılmış malzemeye göre daha düşüktür) ve ileriki çevrimlerde pik akım şiddetlerinin aynı kalması Jahn-Teller efektinin azaldığını göstermektedir [49, 53, 90]. Spesifik kapasitenin artmasında yüksek katkı oranlarına gidildikçe ufalan tane boyutu, kaplama yüzey alanını arttırarak daha fazla reaksiyona izin vereceğinden etkili olmuştur (Ni katkılı malzemelerde tane boyutu etkisi diğer mekanizmaların daha baskın olması sebebi ile tam olarak gözlenmemiştir) [74].

- Ni katkılı malzemelerde düşük katkı oranlarında Li-Li arası itme kuvvetinin azalması sayesinde spesifik kapasite artışı olmuştur [68].
- Şarj-deşarj çevrimi yapılan tüm numunelerde ilk çevrimin kolombik verimliliği düşüktür. Bunun sebebi SEI filminin katot yüzeyinde oluşması ve bu esnada bir miktar Li^+ iyonun kalıcı olarak tükenmesidir [78, 79].
- Düşük katkılı malzemelerin elektrokimyasal sonrası SEM görüntülerinde Jahn-Teller kaynaklı çatlakların engellendiği görülmektedir. Yüksek oranlarda katkı yapılmış malzemelerde ise iletkenlik nedeni ile çatlamlar meydana gelmektedir. CV grafiklerindeki düşük akım şiddeti değerleri hücrenin iletkenliğinin yüksek katkı oranlarında azaldığını göstermektedir [59]. Artan katkı oranı ile reaksiyona girecek Mn iyonlarının azalması aynı orandaki akımın daha az şarj taşıyıcı ile taşınması anlamına gelmekte ve bu iyonlar daha hızlı hareket etmek zorunda kalmaktadır. Bu hızdan ötürü lityumun katot yapısına girişi esnasında homojen olmayan durumlar meydana gelmekte ve yapıyı deforme etmektedir [86, 87].
- Yüksek katkı oranlarına gidildikçe spesifik kapasite değerlerinde dramatik düşüşler meydana gelmektedir. Bu düşüşün sebebi Co ve Ni elementlerinin verilen voltaj aralıklarında oksidasyon/redüksiyon reaksiyonlarına katkı sağlamaması ve reaksiyona girecek Mn iyonlarını azaltmalarından kaynaklanmaktadır [73, 91-93]. CV grafiklerinden de görülebileceği gibi yüksek katkı oranlarında reaksiyon piklerinin şiddetleri azalmakta veya tamamen yok olmaktadır.
- 5 nolu numunede ($\text{LiMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$) sol-jel prosesi kaynaklı kompozisyon farklılığı bulunmasına rağmen (Ni içeriğindeki bölgesel farklılık) yedi numune içerisinde en iyi performansı gösteren numune olmuştur.
- $\text{LiMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$ laminasyon numunesine yapılan hızlı şarj/deşarj testlerinde 4 kat hızlanılmasına rağmen 68 mAh/g spesifik şarj kapasite değeri elde edilebilmiştir. Ni numunelerine ait CV grafiklerinde pik keskinliği diğer numunelere kıyasla azalma göstermektedir. Bu durum yüksek hızla yapılan çevrim testlerinde kapasite sağlayan reaksiyonların nispeten daha hızlı şekilde gerçekleşerek az kapasite kayıplı sonuçlar elde edilmesini sağlamaktadır. Bu durum Ni katkılı malzemelerde düşük katkı oranlarında Li-Li arası itme kuvvetlerinin azalması ile mümkün olmaktadır. [68, 69].

- Elektrokimyasal test sonrası yapılan makro incelemede kaplamaların genel olarak katot yüzeyinden kalkmadığı görülmüştür. Laminasyon öncesi uygulanan turbula ile karıştırma işlemi (bağlayıcı toz karışımı içerisinde homojen dağıtmayı sağlamaktadır) ve laminasyon sonrası uygulanan haddeleme işlemi (mekanik olarak bağlanma kuvvetinin artması) bu duruma katkı sağlamıştır.



5. GENEL SONUÇLAR

Bu çalışmada sol-jel yöntemi ile LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, $\text{LiCo}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($x = 0,1, 0,5$) ($y = 0,2, 0,4, 0,6$) bileşiminde yedi farklı toz üretilmiştir. Tüm tozların sol-jel ve ısıtım işlem parametreleri aynı tutulmuş ve aynı mikroyapı özelliği gösteren nihai tozların sentezlenmesi amaçlanmıştır.

Tozların karakterizasyonları XRD, SEM ve EDS ile yapılmıştır. 800-850 °C’de yapılan nihai ısıtım sonucunda yapıda empürite içermeyen ve kübik spinel yapıya sahip tozlar elde edilmiştir. Üretilen tozların boyutları 100 nm-1000 nm arasında değişmektedir. Isıtım işlem parametrelerinin aynı tutulmasına karşın katılan metal miktarının değişmesi ile beraber artan katkı oranlarında tane boyutunda ufalma gözlemlenmiştir. Kompozisyon olarak sol-jel prosesi ile istenen stokiometrilere hassas olarak elde edilebilmiştir.

Üretilen tozlar laminasyon işlemi öncesi iletkenlik artırıcı ve bağlayıcı özelliği sağlayan tozlar ile karıştırılmıştır. Turbula cihazı ile toz karışım homojenliğinin artırılarak tozların etkisinin kaplama yüzeyi boyunca eşit bir şekilde dağıtılması amaçlanmıştır. Laminasyon sonrası iki kez tekrarlanan haddelendirme işlemi ile de kaplamanın altlık malzemesine olan mekanik bağlanma mukavemetinin artırılması hedeflenmiştir. Elektrokimyasal test sonrası yapılan makro yüzey incelemesinde, kaplamaların genel olarak alüminyum altlık yüzeyinden ayrılmadan durduğu görülmüştür.

Tozların elektrokimyasal performanslarının incelenmesi için 3-4,3 V aralığında çeşitli akım yoğunluklarında şarj/deşarj çevrim testleri uygulanmıştır. Katılan katyon miktarına bağlı olarak katotların elektrokimyasal performansları incelenmiştir. Şarj/deşarj çevrim sonuçlarını desteklemek için elektrokimyasal testler sonrası SEM, EDS ve CV analizi yapılmıştır.

LiMn_2O_4 , $\text{LiCo}_{0,4}\text{Mn}_{1,6}\text{O}_4$, $\text{LiNi}_{0,1}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$, bileşimindeki katot malzemeleri ile sırasıyla 108, 110, 126, mAsa/g spesifik şarj kapasite değerleri ve sırasıyla 30 çevrim sonunda %76, %91, %85’lik kapasite korunumları elde edilmiştir. $\text{LiMn}_{1,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_4$ aktif malzemesinin en iyi elektrokimyasal performans göstermesi ile beraber bu

bileşimdeki katot malzemesi 50 ve 100 mA/g'lık akım yoğunluklarında hız testlerine tabi tutulmuştur. Belirtilen akım yoğunluklarında sırasıyla 118, 68 mAsa/g spesifik şarj kapasite değerleri ve 50 çevrim sonrası sırasıyla %89, %99 kapasite korunumları elde edilmiştir. Fazla miktarda yapılan katkılarda kapasite korunum değerlerinde dramatik artış gözlenmediği gibi spesifik kapasite değerlerinde ciddi düşüşler meydana gelmektedir. Sonuç olarak $\text{LiNi}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ bileşimindeki malzeme en iyi elektrokimyasal performansı sergilemiştir.



6. ÖNERİLEN ÇALIŞMALAR

Yapılan çalışmada Ni katılan numunelerde stokiyometrik olarak 0,1 Ni bileşiminde, Co katılan numunelerde 0,4 Co bileşiminde kapasite korunumu ve spesifik kapasite değeri açısından en iyi sonuçlar elde edilmiştir. Düşük oranlarda Ni ilavesi kapasite değerlerini arttırırken, orta ve yüksek miktarlarda Co ilavesi kapasite korunum değerini arttırmaktadır. Buna bağlı olarak Mn, Ni ve Co'dan oluşan üçlü sistemdeki bir katot malzemesi ile daha yüksek performanslar elde edilebilir. Bunun yanı sıra literatürde lityum içeriğince zengin olan $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$, $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ bileşimleri ile ilgili çalışmalar da yapılmaktadır [94-96]. $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.05}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ gibi bir bileşim elektrokimyasal performans açısından incelenebilir.

Literatürde, laminasyon yapılmış malzemenin kurutulması işlemi yüksek hızlarda yapıldığında spesifik kapasite değerlerinde artış ve hücre direncinde düşüş gözlenmiştir. Kurutma işleminin hızlı yapılması NMP içinde çözünmüş PVDF'in kaplama içerisinde daha homojen dağılmasını sağlamakta ve yavaş kurutma ile oluşabilecek yan reaksiyonların oluşmasını engellemektedir [75, 97]. Toz karışımı içerisindeki NMP oranları ve kaplama kurutma hızları değiştirilerek elektrokimyasal performansa olabilecek etkileri incelenebilir.



KAYNAKLAR

- [1] Url-1, http://batteryuniversity.com/_img/content/global2.jpg, erişim tarihi: 10.10.2015
- [2] **Whittingham, M. S.** (2012). History, Evolution, and Future Status of Energy Storage. *Proceedings of the IEEE*, **100**, 1518-1534 .
- [3] Url-2, <https://www.electrochem.org/dl/ma/201/pdfs/0259.pdf>, erişim tarihi: 10.10.2015
- [4] Url-3, http://i01.i.aliimg.com/img/pb/647/203/725/725203647_500.jpg, erişim tarihi: 10.10.2015
- [5] Url-4, http://www.mitsubishicorp.com/jp/en/mclibrary/business/vol1/img/p1_img1.jpg, erişim tarihi: 10.10.2015
- [6] **Oswal, M., Paul, J., Zhao, R.** (2010). *A comparative study of Lithium-Ion Batteries – AME 578 Project Report*. Columbia: University of Southern California.
- [7] **Pistoia, G. (Ed.)**. (1997). *Lithium-Ion Batteries: Advances and Applications* (1st Edition). Amsterdam: Elsevier.
- [8] **Zhao, K.**, (2012). *Mechanics of Electrodes in Lithium-Ion Batteries*. Doctoral Dissertation, Harvard University.
- [9] Url-5, <http://s.hswstatic.com/gif/lithium-ion-battery-4.jpg>, erişim tarihi: 10.10.2015
- [10] Url-6, <http://www.naturaledgeproject.net/TNEPHighSchoolEducation.aspx>, erişim tarihi: 10.10.2015
- [11] Url-7, <http://www.mpoweruk.com/life.htm>, erişim tarihi: 10.10.2015
- [12] Url-8, http://batteryuniversity.com/learn/article/explaining_lithium_ion_chemistries, erişim tarihi: 10.10.2015
- [13] Url-9, http://www.rathboneenergy.com/articles/sanyo_lionT_E.pdf, erişim tarihi: 10.10.2015
- [14] **Warner, J.** (2015). *The Handbook of Lithium-Ion Battery Pack Design* (1st Edition). Amsterdam: Elsevier.
- [15] Url-10, https://www6.slac.stanford.edu/sites/www6.slac.stanford.edu/files/styles/lightbox_large_image/public/images/ncomms4358-f1.jpg, erişim tarihi: 10.10.2015

- [16] Brodd, R., J. (Ed.). (2013). *Batteries for Sustainability: Selected Entries from the Encyclopedia of Sustainability Science and Technology* (2013 Edition). New York: Springer.
- [17] Nakamura, E., Kondo, A., Matsuoka, M., Kozawa, T., Naito, M., Koga, H., Iba, H. (2015). Preparation of $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ composite cathode granule for all-solid-state lithium-ion batteries by simple mechanical method. *Advanced Powder Technology*.
- [18] Moon, S. -I., Kim, J. -U., Jin, B. -S., Hyung, Y. -E., Yun, M. -S., Gu, H. -B., Yo, K. (1997). Characterization of TiS_2 composite cathodes with solid polymer electrolyte. *Journal of Power Sources*, **68**, 660-663.
- [19] Kwon, N. H. (2013). The effect of carbon morphology on the LiCoO_2 cathode of lithium ion batteries. *Solid State Sciences*, **21**, 59-65.
- [20] Shim, J. -H., Lee, J., Han, S. Y., Lee, S. (2015). Synergistic effects of coating and doping for lithium ion battery cathode materials: synthesis and characterization of lithium titanate-coated LiCoO_2 with Mg doping. *Electrochimica Acta*, **186**, 201-208.
- [21] Kwon, S. N., Song, J., Mumm, D. R. (2011). Effects of cathode fabrication conditions and cycling on the electrochemical performance of LiNiO_2 synthesized by combustion and calcination. *Ceramics International*, **37**, 1543-1548.
- [22] Song, M. Y., Kim, H. U., Park, H. R. (2014). Electrochemical properties of LiNiO_2 cathode after TiO_2 or ZnO addition. *Ceramics International*, **40**, 4219-4224.
- [23] Zhou, H., Li, Y., Zhang, J., Kang, W., Yu, D. Y. W. (2016). Low-temperature direct synthesis of layered m-LiMnO_2 for lithium-ion battery applications. *Journal of Alloys and Compounds*, **659**, 248-254.
- [24] Zhao, H., Liu, S., Liu, X., Tan, M., Wang, Z., Cai, Y., Komarneni, S. (2016). Orthorhombic LiMnO_2 nanorods as cathode materials for lithium-ion batteries: Synthesis and electrochemical properties. *Ceramics International*, **42**, 9319-9322.
- [25] Kim, S. -J., Kim, M. -C., Kwak, D. -H., Kim, D. -M., Lee, G. -H., Choe, H. -S., Park, K. -W. (2016). Highly stable TiO_2 coated Li_2MnO_3 cathode materials for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, **304**, 119-127.
- [26] Zhao, W., Harada, S., Furuya, Y., Yamamoto, S., Noguchi, H. (2014). A new route for the synthesis of Li_2MnO_3 based cathode material with enhanced first cycle efficiency and cycleability for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, **261**, 324-331.
- [27] Sousa, R. E., Oliveira, J., Gören, A., Miranda, D., Silva, M. M., Hilliou, L., Costa, C. M., Lanceros-Mendez, S. (2016). High performance screen printable lithium-ion battery cathode ink based on C-LiFePO_4 . *Electrochimica Acta*, **196**, 92-100.

- [28] Fan, J., Yu, Y., Wang, Y., Wu, Q. -H., Zheng, M., Dong, Q. (2016). Nonaqueous synthesis of nano-sized $\text{LiMnPO}_4@\text{C}$ as a cathode material for high performance lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, **194**, 52-58.
- [29] Fang, L., Zhang, H., Zhang, Y., Liu, L., Wang, Y. (2016). Design and synthesis of two-dimensional prous Fe-doped LiCoPO_4 nano-plates as improved cathode for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, **312**, 101-108.
- [30] Dong, J., Yu, X., Sun, Y., Liu, L., Yang, X., Huang, X. (2013). Triplite LiFeSO_4F as cathode material for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, **244**, 716-720.
- [31] Wang, Y., Zhao, H., Ji, Y., Wang, L., Wei, Z. (2014). Long-life and high-rate $\text{LiVPO}_4\text{F}/\text{C}$ nanocrystals modified with graphene as cathode material for lithium-ion batteries. *Solid State Ionics*, **268**, 169-173.
- [32] Zhecheva, E., Stoyanova, R., Gorova, M., Lavela, P., Tirado, J. L. (2001). Co/Mn distribution and electrochemical intercalation of Li into $\text{Li}[\text{Mn}_{2-y}\text{Co}_y]\text{O}_4$ spinels, $0 < y \leq 1$. *Solid State Ionics*, **140**, 19-33.
- [33] Feng, X., Zhang, J., Yin, L. (2016). Enhanced cycling stability of $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ -coated LiMn_2O_4 cathode materials for lithium ion batteries. *Powder Technology*, **287**, 77-81.
- [34] Tang, M., Yuan, A., Xu, J. (2015). Synthesis of highly crystalline LiMn_2O_4 /multiwalled carbon nanotube composite material with high performance as lithium-ion battery cathode via an improved two-step approach. *Electrochimica Acta*, **166**, 244-252.
- [35] Feng, X., Zhang, J., Yin, L. (2016). Effect of AIP coating on electrochemical properties of LiMn_2O_4 cathode material for lithium ion battery. *Materials Research Bulletin*, **74**, 421-424.
- [36] Nitta, N., Wu, F., Lee, J. T., Yushin, G. (2015). Li-ion battery materials: present and future, *Materials Today*, **18**, 252-264.
- [37] Cetinkaya, T., Akbulut, A., Guler, M. O., Akbulut, H. (2014). A different metho for producing a flexible $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{MWCNT}$ composite electrode for lithium ion batteries. *Journal of Applied Electrochemistry.*, **44**, 209-214.
- [38] Xu, H., Cheng, B., Wang, Y., Zheng, L., Duan, X., Wang, L., Yang, J., Qian, Y. (2012). Improved Electrochemical Performance of LiMn_2O_4 /Graphene Composite as Cathode Material for Lithium Ion Battery. *Int. J. Electrochem. Sci.*, **7**, 10627-10632.
- [39] Le, T. V., Le, M. L. P., Tran, M. V., Nguyen, N. M. T., Luu, T., Nguyen, H. T. (2015). Fabrication of Cathode Materials Based on $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Cnt}$ and $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{Cnt}$ Nanocomposites for Lithium-Ion Batteries Application. *Materials Research*, **18**, 1044-1052.
- [40] Url-11, <http://www.sciencenewsline.com/news/2016011116480011.html>, erişim tarihi: 10.10.2015

- [41] Liu, Q., Wang, S., Tan, H., Yang, Z., Zeng, J. (2013). Preparation and Doping Mode of Doped LiMn_2O_4 for Li-Ion Batteries. *Energies*, **6**, 1718-1730.
- [42] Lu, C. –H., Saha, S. K. (2001). Morphology and electrochemical properties of LiMn_2O_4 powders derived from the sol-gel route, *Materials Science and Engineering B79*, 247-250.
- [43] Gu, M., Belharouak, I., Zheng, J., Wu, H., Xiao, J., Genç, A., Amine, K., Thevuthasan, S., Baer, D. R., Zhang, J. –G., Browning, N. D., Liu, J., Wang, C. (2013). Formation of the Spinel Phase in the Layered Composite Cathode Used in Li-Ion Batteries. *ACS Nano*, **7**, 760-767.
- [44] Mueller, T., Hautier, G., Jain, A., Ceder, G. (2011). Evaluation of Tavorite-Structured Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries Using High-Throughput Computing. *American Chemical Society*, **17**, 3854-3862.
- [45] Meng, Y. S., Dompablo, M. E. A. (2011). Recent Advances in First Principles Computational Research of Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries. *American Chemical Society*, **46**, 1171-1180.
- [46] Molenda, M., Dziembaj, R., Podstawka, E., Proniewicz, L. M. (2005). Changes in local structure of lithium manganese spinels ($\text{Li:Mn} = 1:2$) characterised by XRD, DSC, TGA, IR, and Raman spectroscopy. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **66**, 1761-1768.
- [47] Greedan, J. E. (2001). Geometrically frustrated magnetic materials. *J. Mater. Chem.*, **11**, 37-53.
- [48] Lee, Y. –S, Sun, Y. –K., Nahm, K –S (1998). Synthesis of spinel LiMn_2O_4 cathode material prepared by an adipic acid-assisted sol-gel method for lithium secondary batteries. *Solid State Ionics*, **109**, 285-294.
- [49] Li, Xiaoxia., Cheng, F., Guo, B., Chen, J. (2005). Template-Synthesized LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , and $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ Nanotubes as the Cathode Materials of Lithium Ion Batteries. *J. Phys. Chem.*, **109**, 14017-14024.
- [50] Eriksson, T. (2001). *LiMn_2O_4 as a Li-Ion Battery Cathode From Bulk to Electrolyte Interface*. Doctoral Dissertation, Uppsala University.
- [51] Wu, Y. (Ed.). (2015). *Lithium-Ion Batteries: Fundamentals and Applications* (1st Edition). United States: CRC Press.
- [52] Hwang, B. J., Santhanam, R, Liu, D. G. (2001). Effect of various synthetic parameters on purity of LiMn_2O_4 spinel synthesized by a sol-gel method at low temperature. *Journal of Power Sources*, **101**, 86-89.
- [53] Hwang, B. J., Santhanam, R, Liu, D. G. (2001). Characterization of nanoparticles of LiMn_2O_4 synthesized by citric acid sol-gel method. *Journal of Power Sources*, **97-98**, 443-446.
- [54] Park, Y. J., Kim, Y. G., Kim, M. K., Chung, H. T., Um, W. S., Kim, M. H., Kim, H. G. (1998). Fabrication of LiMn_2O_4 thin films by sol-gel method for cathode materials of microbattery. *Journal of Power Sources*, **76**, 41-47.

- [55] Jang, S. -W., Lee, H. -Y., Shin, K. -C., Lee, S. M., Lee, J. -K., Lee, S. -J., Baik, H. -K., Rhee, D. -S. (2000). Synthesis and characterization of spinel LiMn_2O_4 for lithium secondary battery. *Journal of Power Sources*, **88**, 274-277.
- [56] Suryakala, K., Marikkannu, K. R. M., Kalaigan, G. P., Vasudevan, T. (2008). Synthesis and Electrochemical Characterization of LiMn_2O_4 and $\text{LiNd}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$ as Cathode for Lithium Ion Battery. *Int. J. Electrochem. Sci.*, **3**, 136-144.
- [57] Xuwu, L., Xiaojuan, W., Shuhua, C., Jie, T. (2016). Supercritical hydrothermal synthesis and electrochemical performance analysis of $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$. *Materials Today: Proceedings*, **3**, 672-680.
- [58] Li, C. Y., Jing, B. W., Zheng, Y., Chao, Z. Q., Zhi, S. (2012). Electrochemical Performance Ni Doped Spinel LiMn_2O_4 Cathode for Lithium Ion Batteries. *Advanced Materials Research*, **347-353**, 290-300.
- [59] Kebede, M. , Kunjuzwa, N., Ozoemena, K., Mathe, M. (2013). Synthesis and Electrochemical Properties of Ni Doped Spinel $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$) Cathode Materials for Li-Ion Battery. *ECS Transactions*, **50**, 1-14.
- [60] Fu, Y. -P , Su, Y. -H, Lin, C. -H. (2004). Comparison of microwave-induced combustion and solid-state reaction for synthesis of $\text{LiMn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ powders and their electrochemical properties. *Solid State Ionics*, **166**, 137-146.
- [61] Zhao, S. L. , Chen, H. Y., Wen, J. B., Li, D. X. (2009). Electrochemical properties of spinel $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ prepared by sol-gel process. *Journal of Alloys and Compounds*, **474**, 473-476.
- [62] Gu, X. , Li, X., Xu, L., Xu, H., Yang, J., Qian, Y. (2012). Synthesis of Spinel $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0, 0.1, 0.16$) and Their High Rate Charge-Discharge Performances. *Int. J. Electrochem. Sci.*, **7**, 2504-2512.
- [63] Zhang, X., Zheng, H., Battaglia, V., Axelbaum, R. (2011). Electrochemical performance of spinel LiMn_2O_4 cathode materials made by flame-assisted spray technology. *Journal of Power Sources*, **196**, 3640-3645.
- [64] Wang, Z., Ikuta, H., Uchimoto, Y., Wakihara, M. (2003). Preparation and Electrochemical Properties of Stoichiometric and Nonstoichiometric $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4-\delta}$. *Journal of The Electrochemical Society*, **150**, A1250-A1254.
- [65] Yaochun, Y., Yongnian, D., Bin, Y., Wenhui, M. A., Watanabe, T. (2007). Synthesis and Characterization of $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ Cathode Materials. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci.*, **22**, 307-310.
- [66] Peng, C., Bai, H., Xiang, M., Su, C., Liu, G., Guo, J. (2014). Effect of Calcination Temperature on the Electrochemical Properties of Spinel LiMn_2O_4 Prepared by Solid-State Combustion Synthesis. *Int. J. Electrochem. Sci.*, **9**, 1791-1798.

- [67] Chen, Y., Xie, K., Pan, Y., Zheng, C. (2010). Effect of calcination temperature on the electrochemical performance of nanocrystalline LiMn_2O_4 prepared by a modified resorcinol-formaldehyde route. *Solid State Ionics*, **181**, 1445-1450.
- [68] Wang, F. X., Yiao, S. Y., Shi, Y., Liu, L. L., Zhu, Y. S., Wu, Y. P., Wang, J. Z., Holze, R. (2013). Spinel $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ as cathode material for aqueous rechargeable lithium batteries. *Electrochimica Acta*, **93**, 301-306.
- [69] Wang, G. , Wang, J., Mao, W., Zhang, J., Cao, C. (2006). Physical Properties and Electrochemical Performance of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ Cathode Materials Prepared using a Precipitation Method. *J. Mater. Sci Technol.*, **22**, 19-24.
- [70] Kayyar, A., Huang, J., Samiee, M., Luo, J. (2012). Construction and testing of coin cells of lithium ion batteries. *Journal of Visualized Experiments*, **66**, e4104.
- [71] Liu, G., Zheng, H., Battaglia, V. S. (2007). *Fabrication procedure for LiMn_2O_4 /Graphite-based Lithium-ion Rechargeable Pouch Cells*. California: Lawrence Berkeley National Laboratory.
- [72] Shu, D., Kumar, G., Kim, K. -B., Ryu, K. S., Chang, S. H. (2003). Surface modification of LiMn_2O_4 thin films at elevated temperature. *Solid State Ionics*, **160**, 227-233.
- [73] Cai, Y. , Zhao, S., Chang, Q., Zhu, J. (2011). Electrochemical Properties of nano Spinel $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ Prepared by Sol-gel Process. *Advanced Materials Research*, **148-149**, 1250-1253.
- [74] Yi, T. -F., Hu, X. -G., Dai, C. -S., Gao, K. (2007). Effects of different particle sizes on electrochemical performance of spinel LiMn_2O_4 cathode materials. *J. Mater Sci.*, **42**, 3825-3830.
- [75] Yoo, Mikyong., Frank, C. W., Mori, S., Yamaguchi, S. (2004). Interaction of Poly(vinylidene fluoride) with Graphite Particles. 2. Effect of Solvent Evaporation Kinetics and Chemical Properties of PVDF on the Surface Morphology of a Composite Film and Its Relation to Electrochemical Performance. *Chem Mater.*, **16**, 1945-1953.
- [76] Park, Y., J., Kim, J. G., Kim, M. K., Chung, H. T., Kim, H.G (2000). Preparation of LiMn_2O_4 thin films by a sol-gel method. *Solid State Ionics*, **130**, 203-214.
- [77] Wang, Q., Jin, J., Wu, X., Ma, G., Yang, J., Wen, Z. (2014). A shuttle effect free lithium sulfur battery based on a hybrid electrolyte. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 21225-21229.
- [78] Guo, Y. -G , Hu, J. -S, Wan, L. -J. (2008). Nanostructured Materials for Electrochemical Energy Conversion Storage Devices. *Adv. Mater.*, **20**, 2878-2887.
- [79] Ding, Y. -L , Xie, J., Cao, G. -S., Zhu, T. -J., Yu, H. -M., Zhao, X. -B. (2011). Single-Crystalline LiMn_2O_4 Nanotubes Synthesized Via Template-Engaged Reaction as Cathodes for High-Power Lithium Ion Batteries. *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 348-355.

- [80] Lei, J., Li, L., Kostecki, R., Muller, R., McLarnon, F. (2004). *Characterization of SEI Layers on LiMn₂O₄ Cathodes with In-situ Spectroscopic Ellipsometry – Technical Report*. Berkeley: Ernest Orlando Lawrence Berkeley National Laboratory.
- [81] Jang, S. –W., Lee, H. –Y., Shin, K. –C., Lee, S. M., Lee, J. –K., Lee, S. –J., Baik, H. –K., Rhee, D. –S. (2000). Synthesis and characterization of spinel LiMn₂O₄ for lithium secondary battery. *Journal of Power Sources*, **88**, 274-277.
- [82] Kim, D. K., Muralidharan, P., Lee, H. –W., Ruffo, R., Yang, Y., Chan, C. K., Peng, H., Huggins, R. A., Cui, Y. (2008). Spinel LiMnO Nanorods as Lithium Ion Battery Cathodes. *Nano Lett.*, **8**, 3948-3952.
- [83] Wang, Li, Zhao, Jishi., Guo, S., He, X., Jiang, C., Wang, C (2010). Investigation of SnO₂-modified LiMn₂O₄ Composite as Cathode Material for Lithium-ion Batteries. *Int. J. Electrochem. Sci.*, **5**, 1113-1126.
- [84] Prasad, R., Benedek, R., Kropf, A. J., Johnson, C. S., Robertson, A. D., Bruce, P. G., Thackeray, M. M. (2003). Divalent-dopant criterion for the suppression of Jahn-Teller distortion in Mn oxide: First-principles calculations and x-ray absorption spectroscopy measurements for Co in LiMnO₂. *Physical Review B*, **68**, 012101.
- [85] Ma, C., Chen, K., Liang, C., Nan, C. -W., Ishikawa, R., More, K., Chi, M. (2014). Atomic-scale origin of the large grain-boundary resistance in perovskite Li-ion-conducting solid electrolytes. *Energy Environ. Sci.*, **7**, 1638-1642.
- [86] Hubble, D., Powell, B., Bhatia, D., Calzada, R., Ellington, J., Smitherman, W., Compas, R., Kudlaty, N., Nguyen, H. (2013). *Analysis of Thermo-Mechano-Electrochemical Behavior in Lithium-Ion Batteries – AggIE-Challenge: Final Report*. Texas: A&M University.
- [87] Zhao, K., Pharr, M., Vlassak, J. J., Suo, Z. (2010). Fracture of electrodes in lithium-ion batteries caused by fast charging. *Journal of Applied Physics*, **108**, 073517.
- [88] Babu, K. J., Kumar, P. J., Hussain, O. M. (2013). Growth, Microstructure and Electrochemical Properties of RF Sputtered LiMn₂O₄ Thin Films on Au/Polyimide Flexible Substrates. *Materials Sciences and Applications*, **4**, 128-133.
- [89] Kiani, M. A, Mousavi, M. F., Rahmanifar, M. S. (2011). Synthesis of Nano- and Micro-Particles of LiMn₂O₄: Electrochemical Investigation and Assessment as a Cathode in Li Battery. *Int. J. Electrochem. Sci.*, **6**, 2581-2595.
- [90] Hausbrand, R., Cherkashinin, G., Ehrenberg, H., Gröting, M., Albe, K. (2015). Fundamental degradation mechanisms of layered oxide Li-ion battery cathode materials: Methodology, insights and novel approaches. *Materials Science and Engineering B*, **192**, 3-25.

- [91] Kim, K. J., Lee, J. H., Koh, T. Y., Kim, M. H. (2016). Improved cyclic stability by octahedral Co^{3+} substitution in spinel lithium manganese oxide thin-film cathode for rechargeable microbattery. *Electrochimica Acta*, **200**, 84-89.
- [92] Wei, Y., Kim, K. -B., Chen, G. (2006). Evolution of the local structure and electrochemical properties of spinel $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$). *Electrochimica Acta*, **51**, 3365-3373.
- [93] Xia, H., Lu, L., Ceder, G. (2006). Characterization of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Thin Film Cathode Prepared by Pulsed Laser Deposition. *Advanced Materials for Micro- and Nano-Systems*.
- [94] Myung, S. -T., Cho, M. H., Hong, H. T., Kang, T. H., Kim, C. -S. (2005). Electrochemical evaluation of mixed oxide electrode for Li-ion secondary batteries: $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ and $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$. *Journal of Power Sources*, **146**, 222-225.
- [95] Myung, S. -T., Hosoya, K., Komaba, S., Yashiro, H., Sun, Y. -K., Kumagai, N. (2006). Improvement of cycling performance of $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ at 60 °C by NiO addition for Li-ion secondary batteries. *Electrochimica Acta*, **51**, 5912-5919.
- [96] Li, S. -R., Qiao, Y., Sun, Y., Ge, S. -Y., Chen, Y. -M., Lieberwirth, I., Yu, Y., Chen, C. -H. (2012). Facile synthesis of micrometer $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ and its low temperature performance for high power lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, **81**, 191-196.
- [97] Kim, S. Y., Rhee, S. (2011). A Study on Improving Drying Performance of Spinel Type LiMn_2O_4 as a Cathode Material for Lithium Ion Battery. *Int. J. Electrochem. Sci.*, **6**, 5462-5469.



ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Baki Anıl ÖZKAYA

Doğum Yeri ve Tarihi: Kadıköy – 28.05.1989

E-Posta: ozkayaanil@gmail.com

Lisans: İstanbul Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği - 2012



