



**T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



**KATKILI Li_2MnO_3 KATOT NANO
MALZEMELERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Hadi BAVEGHAR

YÜKSEK LİSANS

Nanoteknoloji ve İleri Malzemeler Anabilim Dalı

**Ağustos-2019
KONYA
Her Hakkı Saklıdır**

TEZ KABUL VE ONAYI

Hadi BAVEGHAR tarafından hazırlanan “**Katkılı Li_2MnO_3 Katot Nano Malzemelerin Sentezi ve Karakterizasyonu**” adlı tez çalışması **06/08/2019** tarihinde aşağıdaki jüri tarafından **oy birliği / oy çokluğu** ile Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Nanoteknoloji ve İleri Malzemeler Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Prof. Dr. Gültekin ÇELİK

Danışman

Prof. Dr. Gültekin ÇELİK

Üye

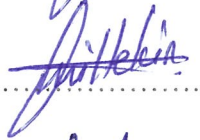
Doç. Dr. Şule ATEŞ

Üye

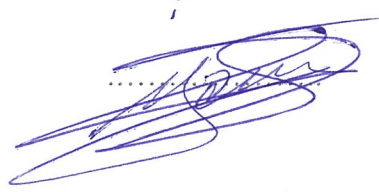
Dr. Öğr. Üyesi Yasin Ramazan EKER

İmza









Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Mustafa Yılmaz
FBE Müdürü

Bu tez çalışması BAP tarafından 19201013 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

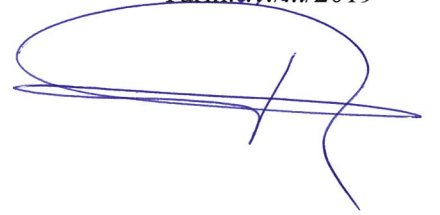
Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Hadi BAVEGHAR

Tarih: 09/08/2019



ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KATKILI Li_2MnO_3 KATOT NANO MALZEMELERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Hadi BAVEGHAR

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Nanoteknoloji ve İleri Malzemeler Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Gültekin ÇELİK

2019, 80 Sayfa

Jüri

Prof. Dr. Gültekin ÇELİK

Doç. Dr. Şule ATEŞ

Dr. Öğr. Üyesi Yasin Ramazan EKER

Bu çalışmada lityum mangan oksit (Li_2MnO_3) katot malzemesinde Mangan (Mn) yerine Alüminyum (Al), Niobyum (Nb), Bor (B), Titanyum (Ti) katkılar ve Lityum (Li) yerine Galyum (Ga) katkılanması yapılarak, bu elementlerin Li_2MnO_3 malzemenin kristal yapısına ve iletkenlik özelliklerine etkileri incelenmiştir. Gerçekleştirilen kapsamlı deneysel çalışmalarda, mekanik öğütme yöntemi kullanılarak istenilen kimyasal içeriklerde nanoyapılı katot parçacıkları başarıyla sentezlenmiştir.

Kristal yapı analizleri için X-ışını kırınım (XRD) metodu ve yapıların morfolojik incelenmeleri için ise taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. XRD verileri kullanılarak yapılan ayrıntılı kristal yapı analizlerinden, katkılanan atomların Mn veya Li atomlarının konumlarına yerleşmiş olduğu veya olmadığı görülmüştür. Üretilen malzemelerin elektriksel ölçümleri empedans analizörü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan iletkenlik ölçümleri sonucunda Li_2MnO_3 katot malzemesine yapılan katkılarının temel malzemenin iletkenliğini arttırdığı görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Elektronik/iyonik iletkenlik, Katot malzeme, Li-iyon pil, Li_2MnO_3

ABSTRACT

MS THESIS

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SUBSTITUTED Li_2MnO_3 CATHODE NANO MATERIALS

Hadi BAVEGHAR

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF
SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN DEPARTMENT OF NANOTECHNOLOGY AND ADVANCED
MATERIALS**

Advisor: Prof. Dr. Gültekin ÇELİK

2019, 80 Pages

Jury

Prof. Dr. Gültekin ÇELİK

Assoc. Prof. Dr. Şule ATEŞ

Asist. Prof. Dr. Yasin Ramazan EKER

In this study, Aluminum (Al), Niobium (Nb), Boron (B), Titanium (Ti) were substituted for Manganese (Mn) sites and Gallium (Ga) was substituted for Lithium (Li) sites in the lithium manganese oxide (Li_2MnO_3) cathode material. Influences of these substituted elements on crystal structure and conductivity properties were studied. In the comprehensive empirical studies, nanostructured cathode particles were synthesized successfully with the desired chemical contents using solid state reaction method.

For the crystal structure analysis, X-ray diffraction (XRD) method and for morphological examinations scanning electron microscope (SEM) were used. From the detailed crystal structure analysis done by using XRD data, it was recognized whether the substituted atoms located at the positions of the Mn or Li atoms. The electrical measurements of the synthesized materials were carried out using an impedance analyzer. As a result of the conductivity measurements, it has been observed that the substitution to the Li_2MnO_3 cathode material increased the conductivity of the base material.

Keywords: Electronic/ionic conductivity, Cathode material, Li-ion battery, Li_2MnO_3

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Bu çalışmada, Li_2MnO_3 katot malzemesinde Mn ve Li yerine farklı elementler farklı oranlarda katkılanarak yeni pozitif lityum elektrot malzemelerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen yeni malzemelerin kristal yapı özellikleri ve malzeme sentezine ait basamaklar XRD ölçümleri ve SEM görüntülemeleri ile incelenmiştir. Üretilen malzemelerin elektriksel ölçümleri empedans analizörü kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Öncelikle, yüksek lisans çalışmasının yürütülmesi sırasında her türlü desteğini, bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen, her zaman yanımda olan ve gerektiği zaman beni yönlendiren, gerektiğinde ise kendi kararımı almamda bana destek olan danışman hocam sayın Prof. Dr. Gültekin ÇELİK' e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca desteklerini benden hiçbir zaman esirgemeyen değerli hocalarım Doç. Dr. Osman Murat ÖZKENDİR, Doç. Dr. Şule ATEŞ ve Arş. Gör. Sevda AKTAŞ' a teşekkürü bir borç bilirim.

Beni bu günlere sevgi ve saygı kelimelerinin anlamlarını bilecek şekilde yetiştirerek getiren ve benden hiçbir zaman desteğini esirgemeyen bu hayattaki en büyük şansım olan aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Hadi BAVEGHAR
KONYA-2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Lityum İyon Piller.....	2
1.1.1. Lityum iyon pillerin bileşenleri ve elektrokimyasal prensipleri	4
1.1.1.1. Lityum iyon pillerde katot malzemesi	5
1.1.1.2. Lityum iyon pillerde anot malzemesi	14
1.1.1.3. Lityum iyon pillerde elektrolit malzemesi	18
1.1.1.4. Lityum iyon pillerde ayırıcılar	20
2. NANOPARTİKÜLLERİN SENTEZ YÖNTEMLERİ	22
2.1. Mekanik Öğütme Yöntemi	22
2.2. Asal Gaz Yoğunlaştırma Yöntemi	23
2.3. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) Yöntemi.....	23
2.4. Sol-Jel Yöntemi	24
2.5. Hidrotermal Sentez Yöntemi	25
3. KAYNAK ARAŞTIRMASI	27
4. MATERYAL VE YÖNTEM.....	32
4.1. Malzeme Karakterizasyonu	33
4.1.1. X-ışını difraktometresi (XRD).....	33
4.1.2. Taramalı elektron mikroskopu (SEM).....	35
4.1.3. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)	37
4.1.3.1. Empedans spektroskopisi verilerinin elde edilmesi.....	40
4.1.3.2 Empedans spektroskopisinin avantajları ve uygulama alanları	41
4.1.3.3. Elektriksel devre elemanları	41
4.1.3.4. Modelleme	42
5. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	44
5.1. $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ Katot Malzemeler	44
5.2. $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ Katot Malzemeler	49
5.3. $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ Katot Malzemeler	53
5.4. $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ Katot Malzemeler	57
5.5. $\text{Li}_{2-x}\text{Ga}_x\text{MnO}_3$ Katot Malzemeler.....	62
5.6. $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.8}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.1}\text{O}_3$ Katot Malzeme	67

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	71
6.1 Sonuçlar	71
6.2 Öneriler	73
KAYNAKLAR	74
ÖZGEÇMİŞ	80



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

B_p	: Süseptans, $\bar{O}$
C	: Kapasitans, F
F	: Frekans, Hz
I	: Akım, A
L	: İndüktör, H
R	: Direnç, Ω
T	: Sıcaklık, K
V	: Volt, V
Ω	: Açısal frekans, rad.s^{-1}
X_s	: Reaktans, Ω
Z	: Empedans, Ω
Φ	: Faz farkı
σ_i	: İyonik iletkenlik, S.cm^{-1}
σ_e	: Elektronik iletkenlik, S.cm^{-1}
Λ	: Dalga boyu, m

Kısaltmalar

AC	: Alternatif akım
CPE	: Sabit faz elementi
CRT	: Katot ışını tüpü
CVD	: Kimyasal buhar biriktirme
EELS	: Elektron enerji kaybı spektroskopisi
EIS	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopi
FCC	: Yüzey merkezli kübik
FWHM	: Pikin yarısındaki maksimum genişlik
ICDD	: Uluslararası Kırınım Verileri Merkezi
LCO	: Lityum kobalt oksit
LFP	: Lityum demir fosfat
LIB	: Lityum-iyon pil
LMNO	: Lityum mangan nikel oksit

LMO	: Lityum mangan oksit
LMP	: Lityum mangan fosfat
LNO	: Lityum nikel oksit
MCMB	: Mezo-karbon mikro tane
NCA	: Lityum nikel kobalt alüminyum oksit
NCM	: Lityum nikel kobalt mangan oksit
PA	: Poliamid
PE	: Polietilen
PP	: Polipropilen
PTFE	: Poli tetrafloroetilen
PVC	: Poli vinil klorür
PVDF	: Poliviniliden florür
SEI	: Katı elektrolit ara yüzü
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TM	: Geçiş metaller
XAS	: X-ışını absorpsiyon spektroskopisi
XRD	: X-ışını kırınımı

1. GİRİŞ

Dünya nüfусundaki artış, teknolojiadaki hızlı gelişmeler ve insanoğlunun hayal gücünü zorlayan istekleri nedeniyle ulaşımdan iletişime, sağlıktan savunmaya her alanda hızlı teknolojik tüketim yaşanmaktadır. Günümüzde hemen her bireyin hızlı, verimli ve kolay iletişim için taşınabilir elektronik aletlerden (bilgisayarlar, cep telefonları, kameralar, fotoğraf makinaları, MP3 çalarlar, CD çalarlar, DVD oynatıcılar, radyolar, televizyonlar, sağlık sektöründe kullanılan medikal cihazlar) en az birisine sahip olduğu bilinmektedir (Polat ve Keleş, 2012). Kullanıcıları tarafından bu tür cihazların her geçen gün artan yüksek hız ve güce sahip olması talebi daha fazla enerji ihtiyacını ortaya çıkarmaktadır. Bunun yanı sıra sıfır emisyon değerlerine sahip elektrikli araç üretimi çabaları da hem yüksek enerji hem de yüksek güç yoğunluğuna sahip şarj edilebilir enerji kaynaklarına olan ihtiyacı artırmıştır. Ayrıca ülkemizde giderek artan sanayileşmeden dolayı ihtiyaç duyulan ve üretilen elektrik enerjisi arasındaki fark gün geçtikçe büyümekte, çevreye zarar vermeyen yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılması zaruri hale gelmektedir. Gelecekte hem ülkemizin hem de diğer ülkelerin enerji ihtiyacını karşılamak ve elektrik masraflarını azaltmak için yenilenebilir enerji kaynaklarından azami ölçüde faydalanılması beklenmektedir. Yenilenebilir enerji kaynakları enerji ihtiyacını karşılayabilmek için bir alternatif olsa bile hala bu şekilde elde edilen enerjiyi depolamak ciddi bir sorun oluşturmaktadır. Enerji depolama stratejileri şu anda lityum-iyon pillerle şekillenmektedir.

Bu çalışmada Li_2MnO_3 katot malzemesine çeşitli oranlarda Al, Nb, B, Ti, Ga katkılanması yapılarak, bu elementlerin kristal yapıya ve iletkenlik özelliklerine etkileri incelenmiştir. Katot malzemeler mekanik öğütme yöntemine dayanarak katı hal tepkime tekniği ile hazırlanmıştır. Hazırlanan katkılı numuneler çeşitli sıcaklıklarda fırınlanıp tekrar öğütüldükten sonra pelet haline getirilmiştir. Pelet haline gelmeden numunelerden toz örnekler alınarak kristal yapı incelemeleri için XRD ve SEM görüntüleri alınmıştır. Pelet numuneler gümüş pastayla kaplanıp elektronik/iyonik iletkenlikleri için elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleri alınmıştır.

Çalışmanın 1. bölümünü oluşturan Giriş bölümünden (lityum iyon bataryaların yapısı ve özellikleri, nanopartiküllerin sentezlenme yöntemleri) ve 2. bölümünü oluşturan nanopartiküllerin sentez yöntemleri bölümünden ve 3. bölümünü oluşturan

Kaynak Araştırması bölümünden sonra 4. Bölümde malzeme karakterizasyon teknikleri verilmiştir.

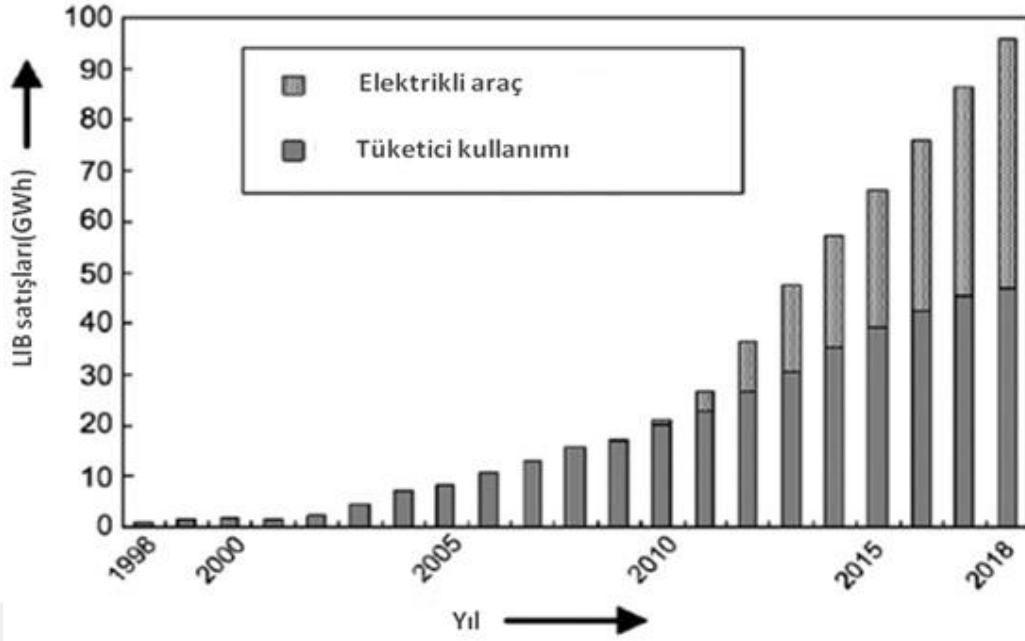
Araştırma sonuçlarının yer aldığı 5. bölümde çeşitli oranlarda katkılama yapılarak hazırlanan katot malzemelerin XRD, SEM görüntüleri ve elektrokimyasal empedans analiz sonuçları verilmiştir. Sonuçlar ve önerilerin yer aldığı 6. bölümde ise çeşitli oranlarda katılanan numunelerin kristal yapı analizleri, katılanan elementlerin katot malzemenin iletkenlik durumuna etkileri ve elde edilen sonuçların değerlendirilmesi ve geleceğe yönelik planlar yer almaktadır.

1.1. Lityum İyon Piller

Alkali metal olan Lityum, 3 olan atom numarası ile Hidrojen ve Helyum'dan sonra periyodik cetvelin en “küçük” atomudur. Bu nedenle kimyasal reaksiyonlarda Anot-Katot arasında iyon mobilitesi çok kolaydır. Lityum elementi doğada 31. sırada “en bol bulunan” element olarak bilinir. Bu özellikleri nedeniyle Lityum, özellikle şarj edilebilir (ikincil) pil teknolojilerinin en tercih edilen elementlerinden biri haline gelmiştir.

Şarj edilebilir lityum-iyon pil (LIB), 1980 yılında Oxford Üniversitesi'nde İnorganik Kimya Laboratuvarı Başkanı olarak John Bannister Goodenough tarafından dünyaya arz edilmiştir. Goodenough'un buluşunun ticari hale getirilen ilk lityum-iyon katot malzemesi, katmanlı yapıya sahip lityum kobalt oksit (Li_xCoO_2) katot malzemesiydi. 1991'de Li_xCoO_2 'in Sony tarafından ticarileştirilmesinden bu yana, LIB'ler global dikkatleri üzerine çekmeyi sürdürmektedir. Son on yıl, LIB'leri ana güç kaynağı olarak kullanan teknolojilerin patlamasına neden olmaktadır. Lityum piller birçok avantaja sahip olmasından dolayı enerji depolanmasında önemli rol oynamaktadır.

Tekrar şarj edilebilir lityum iyon piller üzerine yapılan araştırma geliştirme faaliyetleri taşınabilir elektrik ve elektronik cihazlara artan talebin yanı sıra elektrikli arabaların taşıma sektöründeki öneminin artmasıyla da gün geçtikçe değer kazanmaktadır. Lityum iyon piller sergiledikleri yüksek enerji yoğunlukları nedeniyle cep telefonu, diz üstü bilgisayarlar ve küçük ev aletlerinde ve salgıladıkları düşük seviyedeki CO_2 gazı salınımı sebebiyle de çevre bilincine sahip tasarımcılar ve tüketiciler tarafından tercih edilmektedirler. Şekil 1.1' de görüldüğü gibi Li-iyon pillere olan talep, özellikle elektrikli araçlardan gelen talep ile birlikte hızla artmaktadır.



Şekil 1.1. Son 20 yılda Li-iyon pillere olan talep (Yoshino, 2012)

Geleneksel fosil yakıtlı araçların sebep olduğu hava kirliliği probleminin çözümü için elektrikli ve hibrit araçlar çıkış yolu olarak gösterilmektedir. Bu düşüncenin yüksek enerji ve yüksek güç yoğunluklarına sahip ve yüksek şarj-deşarj hız kabiliyeti sergileyen Li-iyon pillerinin geliştirilmesi ile başarılı olabileceği kabul edilmektedir (Deng, 2015).

Taşınabilir tüm elektronik ürünlerin geliştirilen fonksiyonlarını uzun süreli ve etkin olarak idame ettirebilmeleri için temel şart yüksek enerji yoğunluğuna sahip, güvenli, uzun ömürlü, bakımı kolay, kısa sürede şarj edilebilen ve çevreye zarar vermeyen bir enerji kaynağına sahip olmalarıdır. Yapılan pek çok araştırma ise yakın gelecekte tükenmesi beklenen petrol kaynaklarından sağlanan enerjiyle çalışan birçok araca gerekli (araba, ısıtıcı, vd.) enerjinin depolanmasında lityum iyon pillerin kullanılacağını ortaya çıkarmıştır. Elektronik cihazlardaki yüksek kapasite ihtiyacı, yüksek enerji kapasitesine sahip lityum iyon piller için kullanılabilecek yeni malzemeler geliştirme çabalarını beraberinde getirmiştir. Lityum iyon piller gelecek için her ne kadar umut verici sistemler olarak görülse de halen bazı önemli sorunlarının da olduğu göz ardı edilmemelidir. Lityum iyon pillerde çok sık karşılaşılan problemlere örnek olarak, uzun dönemde pillerin hücre birimlerinin kararlılığını koruyamaması, şarj vedeşarj sırasında pil de ortaya çıkan yüksek ısının kontrolü, pillerde kullanılan bazı bileşen malzemelerin çevreye toksik etkisi ve yüksek maliyet gibi hususlar örnek olarak

verilebilir. Bu dezavantajların iyileştirilmesi maksadıyla, yeni ve daha işlevsel pil malzemelerinin tasarımı ve üretimi ile ilgili çalışmalar oldukça yoğunluk kazanmıştır.

Li-iyon pillerin bileşenleri incelendiğinde, elektrokimyasal performansı ve maliyeti belirleyen en önemli bileşenin katot malzemesi olduğu görülmektedir. Bu nedenle, yüksek performanslı katot malzemelerin geliştirilmesi çok önemlidir. Lityumca zengin Mn tabanlı katot malzemeler, yüksek çalışma voltajı (3.5 V vs Li / Li⁺), yüksek spesifik kapasitesi (250 mAh.g⁻¹), yüksek enerji yoğunluğu (1000 Wh.kg⁻¹), düşük maliyeti, toksik olmaması ve diğer birçok avantajı nedeniyle yeni nesil Li-iyon şarj edilebilir piller için gelecek vadetmektedir. Li₂MnO₃, yüksek teorik kapasitesi (458 mAh.g⁻¹), düşük maliyeti ve çevre dostu olma özelliği nedeniyle pil sektöründe yaygın çalışılan katot malzemeleri arasındadır. Bununla birlikte, düşük elektronik/iyonik iletkenlik, düşük deşarj kapasitesi, düşük hız ve çevrim kapasitesi ile ideal bir pil bileşeni için negatif özelliklere sahiptir. Li₂MnO₃' deki oksijen faaliyetlerinin malzeme içindeki iyonlar üzerine etkileri düşük iletkenliğe, düşük deşarj kapasitesine ve çevrim süresince potansiyel kaybına neden olmaktadır. Bu etkileri en aza indirmek ve aynı zamanda iyonik iletkenliği performans değerlerini artırıcı yönde değiştirmek, günümüzde yürütülen pil çalışmalarının ana hedefi durumundadır. Bununla birlikte, pil malzemelerindeki aktif metal (geçiş metali) atomlarının Li atomlarından oluşan tabakayla etkileşimleri sonucu sırasında tersinmez yapısal geçişlere sebep olduğu bilinmektedir. Bu problemi çözmenin en yaygın yolları arasında malzemeye yabancı iyonlar eklenmesi ilk sırada gelmektedir.

1.1.1. Lityum iyon pillerin bileşenleri ve elektrokimyasal prensipleri

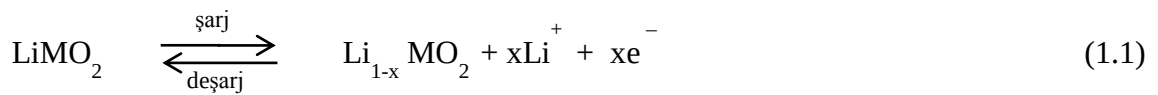
Lityum-iyon piller, en geleneksel haliyle, bir grafit anot ve bir lityum metal oksit katodundan oluşur. Lityum tuzu içeren bir elektrolit kullanıldığında, lityum iyonları pozitif ve negatif elektrot arasında yer değiştirirler. Elektrotlar arasında gerçekleşmesi muhtemel kısa devreyi önlemek için mikro gözenekli seperatör kullanılmaktadır.

Şekil 1.2, anot olarak grafit ve katot olarak lityum metal oksitten oluşan tipik bir lityum iyon pilin şemasını göstermektedir. Şarj işlemi sırasında, iki elektrot dış devre vasıtasıyla harici bir elektrik kaynağına bağlanır. Elektronlar katotta serbest bırakılmaya zorlanır ve dış devre yoluyla anoda hareket eder. Aynı anda lityum iyonları aynı yönde dahili olarak katottan anoda elektrolit yoluyla hareket eder. Bu şekilde harici enerji, bataryada farklı kimyasal potansiyelle sahip katot ve anot malzemelerinde kimyasal

enerji şeklinde, elektrokimyasal olarak depolanır. Deşarj işlemi sırasında bunun tersi gerçekleşir yani elektronlar dış devre yoluyla anottan katoda geçer ve iyonlar elektrolitte anottan katoda doğru hareket eder. Bu aynı zamanda “salınlı sandalye (*shuttle chair*)” mekanizması olarak da bilinir, burada Li-iyonları şarj ve deşarj döngüleri sırasında anot ve katot arasında karşılıklı olarak yer değiştirirler. İki elektrottaki elektrokimyasal reaksiyonlar depolanan kimyasal enerjiyi serbest bırakır (Deng, 2015). Katot ve anot malzemelerinde gerçekleşen reaksiyonlar, sırasıyla reaksiyon 1.1 ve 1.2' de görülmektedir (Andersen, 2013).



Şekil 1.2. Li-iyon pillerde şarj/deşarj işleminin şematik gösterimi



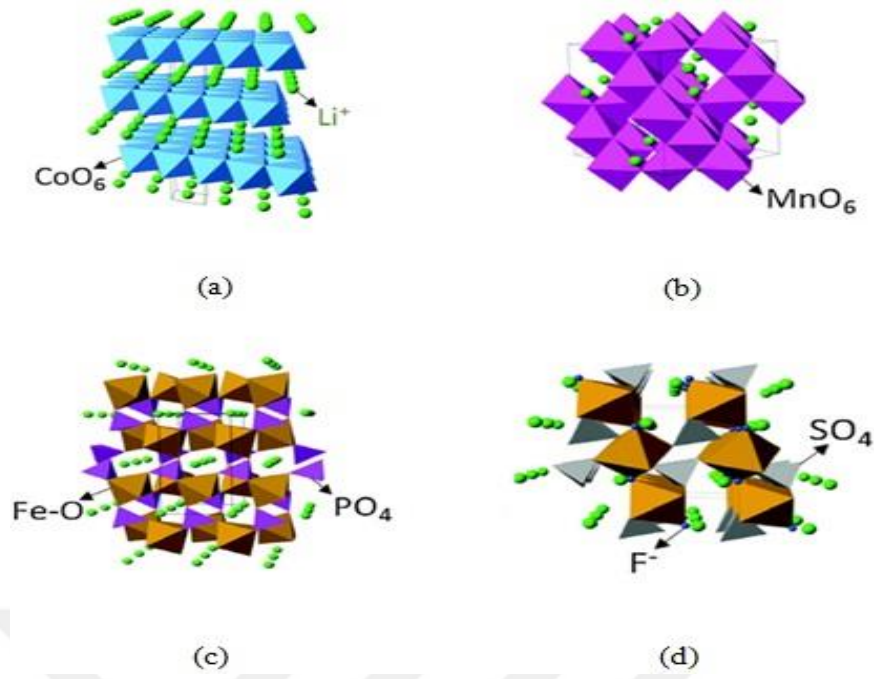
1.1.1.1. Lityum iyon pillerde katot malzemesi

Lityum iyon piller, elektrikli araçlar gibi çevre dostu taşıma için en umut verici çözümlerden biri olarak görülmektedir. Yüksek enerji yoğunluğuna sahip, düşük maliyetli ve çevre dostu pillere olan talep, yüksek kapasiteli katot malzemeleri, gelecekteki LIB' ler için aranmaktadır.

Katot malzemeleri Li-iyon pillerin ana bileşenleridir; bunlar bir hücrenin enerji yoğunluğunu, hücre voltajını ve/veya kapasitesini belirlerler. Belirli bir kimyaya sahip katot malzemesinin seçimi, hücre voltajı, kapasitesi, enerji ve güç kabiliyetleri, çevrim ömrü ve çalışma sıcaklığı gibi çeşitli faktörlere bağlıdır. Lityum iyon pillerinin elektrokimyasal performansını yükseltmenin en önemli yollarından biri katot malzemelerinin özelliklerinin iyileştirilmesidir (Hu ve ark., 2019). Zamanla, çeşitli LIB katot malzemeleri önerilmiştir, ancak ticarileşme konusunda ilerleme genellikle yavaş olmuştur. Katmanlar arasında atomların geri dönüşlü gidişi olan interkalasyon sayesinde misafir iyonları depolayabilen katot ev sahibi olarak tanımlanır. Misafir iyonlar katot malzemesine kolayca yerleşip ve ayrılabilirler. Li-iyon bataryalarda, Li^+ misafir iyondur ve metal kalkojenler, geçiş metali oksitleri ve polianyon bileşikler, ev sahibi görevindedir. Bu interkalasyon bileşikler, Şekil 1.3' te de görüldüğü gibi katmanlı, spinel, olivin ve tavorit gibi birkaç kristal yapıda olabilir.

TiS_3 ve NbSe_3 içeren metal kalkojenler, uzun zaman önce muhtemel bir katot malzemeleri olarak çalışılmıştır. Birçok farklı kalkojenit türü arasında, LiTiS_2 (LTS), uzun çevrim ömrü ve yüksek gravimetrik enerji yoğunluğu nedeniyle yaygın olarak çalışılmıştır. Bununla birlikte, güncel interkalasyon katot araştırmalarının çoğu, yüksek çalışma voltajları ve sonuçta daha yüksek enerji depolama kapasiteleri nedeniyle, geçiş metal oksidi ve polianyon bileşiklerine odaklanmıştır.

Bugün, en popüler olan LIB katot malzemeleri, tabakalı yapıya sahip olan lityum kobalt oksit (LiCoO_2), lityum nikel oksit (LiNiO_2), lityum nikel kobalt mangan oksit (NCM), lityum nikel kobalt alüminyum oksit (NCA), lityum mangan oksit (LiMnO_2 ve Li_2MnO_3), spinel yapıya sahip lityum mangan oksit (LiMn_2O_4) ve lityum mangan nikel oksit (LMNO), olivin yapısına sahip olan lityum demir fosfat (LiFePO_4 veya LFP) ve lityum mangan fosfat (LiMnPO_4) ve tavorit kristal yapıya sahip olan lityum demir sülfat florür (LiFeSO_4F) ve lityum vanadyum florofosfat (LiVPO_4F) gibi katotlardır (Nitta ve ark., 2015).



Şekil 1.3. Li-iyon pillerde kullanılan katot malzemelerinin çeşitli kristal yapılarının şematik görünüşleri; (a) tabakalı, (b) spinel, (c) olivin, (d) tavorit

Bu katot malzemelerinin bazı avantaj ve dezavantajları vardır. Dezavantajlarını iyileştirmek ve dolayısıyla performanslarını geliştirmek için, aktif maddelerin boyutlarının küçültülmesi, kompozit oluşumu, katkılama, parçacık morfolojisi kontrolü ve aktif maddelerin çevresinde kaplama veya kabuk oluşumu gibi çeşitli stratejiler kullanılmaktadır (Nitta ve ark., 2015).

Tabakalı yapıya sahip katot malzemeler genellikle bozuk bir kaya tuzu yapısı olan $\alpha\text{-NaFeO}_2$ katmanlı yapıya sahiptir ve katyonlar alternatif olarak (111) düzlemlerinde yer almaktadırlar. Bu dizilim $R\bar{3}m$ uzay grubu olarak da bilinen trigonal bir yapı ile tanımlanmaktadır. Bu yapılarda, oksijen atomları yüzey merkezli kübik şeklinde düzenlenir ve lityum atomları, oksijen katmanları arasındaki boşlukta bulunurlar. Bu yapı, şarj ve deşarj döngüleri sırasında lityum iyonlarının yerleşme ve yapılardan ayrılma interkalasyon işlemini destekler (Paravasthu, 2012; Ebin, 2013; Nitta ve ark., 2015).

Lityum Kobalt Oksit (LCO), tabakalı geçiş metal oksit katotlarının ilk ve ticari olarak en başarılı formuydu. 1991 yılında Sony tarafından ilk katot malzemesi olarak ticarileştirildi ve günümüzde hala ticari Li-iyon pillerin çoğunda kullanılmaktadır. LCO, 274 mAh.g^{-1} lik nispeten yüksek teorik spesifik kapasitesi, 1363 mAh.cm^{-3} lük yüksek teorik volumetrik kapasitesi, düşük kendi kendine boşalma oranı, yüksek deşarj voltajı

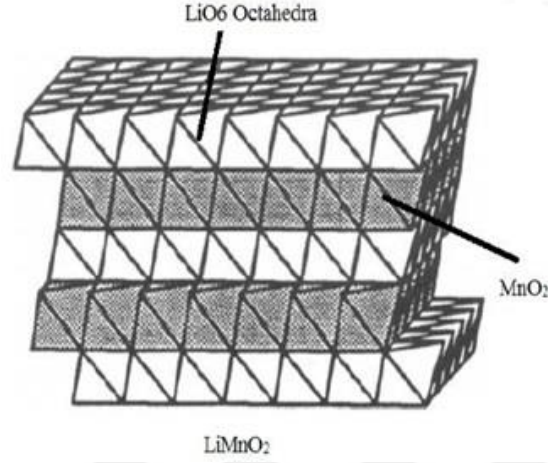
ve iyi döngü performansı özellikleri nedeniyle çok çekici bir katot malzemesidir. Oktahedral bölgelerde bulunan Co ve Li, alternatif katmanları işgal eder ve hegzagonal simetri oluşturur. Bu katot malzemesinin en büyük kısıtlamaları yüksek maliyeti (Co dolayı), düşük termal stabilitesi ve yüksek akım oranlarında hızlı kapasite kaybıdır. (Paravasthu, 2012; Nitta ve ark., 2015).

Tabaka yapılı lityum nikel oksit (LiNiO_2 veya LNO), 275 mAh.g^{-1} 'lik teorik spesifik kapasiteye sahiptir. Bu malzemenin rombohedral simetrisinde $R\bar{3}m$ uzay grubu ile kristalleştiği bilinmektedir. Kobalt bazlı malzemelere kıyasla nispeten yüksek enerji yoğunluğu, düşük toksisite ve düşük maliyeti, araştırmaların itici güçleridir. Bununla birlikte, saf LNO katotları uygun değildir, çünkü Ni^{2+} iyonları sentez sırasında lityumun yerlerini değiştirme eğilimindedir ve lityumun difüzyon yollarını bloke eder. LNO ayrıca hızlı kapasite kaybından muzdariptir ve LCO' dan termal olarak daha kararsızdır. Ni'nin Co ile kısmi ikame edilmesinin, katyonik bozukluğunun azaltılmasında etkili olduğu ve ayrıca az miktarda Al eklenmesi ile hem termal kararlılığın hem de elektrokimyasal performansı artırılabilirdiği kanıtlanmıştır (Majee ve ark., 2019; Yoon ve ark., 2018; Nitta ve ark., 2015).

Tabaka yapılı lityum nikel kobalt alüminyum oksit (NCA), nispeten yaygın ticari kullanım bulan bir katot malzemesidir. $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, 279 mAh.g^{-1} lik bir teorik kapasiteye sahip olan yaygın NCA' dır. NCA, geleneksel Co-bazlı oksit katotlarına kıyasla yüksek kullanılabilir deşarj kapasitesine ($\sim 200 \text{ mAh.g}^{-1}$) sahiptir. NCA bazlı piller, yüksek enerji yoğunluğu gerektiren orta orandaki uygulamalarda kullanım için en uygundur. Ancak, katı elektrolit ara yüzü (SEI) büyümesi ve tane sınırlarındaki mikro çatlakların oluşumu nedeniyle, yüksek sıcaklıkta ($40\text{-}70^\circ\text{C}$) kapasite kaybının şiddetli olabileceği bildirilmiştir (Purwanto ve ark., 2018; Nitta ve ark., 2015).

Tabaka yapılı lityum mangan oksit (LiMnO_2 veya LMO) katot malzemesinde Mn, Co veya Ni ile karşılaştırıldığında daha ucuz ve daha az toksik olması nedeniyle ümit verici bir katot malzemesidir. LiMO_2 , $R3m$ uzay grubu simetrisi ile bir trigonal kristal sistemine aittir (Daniel ve ark., 2014). Tabakalı LiMnO_2 bileşikleri, yüksek teorik kapasiteye (285 mAh.g^{-1}) sahiptir, ancak bu katot malzemeleri, termodinamik olarak stabil değildir; çünkü Li iyonları elektrokimyasal ayrılma ve yerleştirilme sırasında kolayca spinel benzeri bir yapıya dönüşmektedir ve böylece kapasite kaybına neden olmaktadır. LMO' nun katyonik katkılama yoluyla kararlılığı hem deneysel hem de teorik olarak gerçekleştirilmiştir, ancak yine de LMO' nun (özellikle yüksek sıcaklıklarda) zayıf döngü kararlılığı bu katot malzemesinin yaygın olarak

ticarileşmesini engellemektedir. LiMnO_2 katot malzemesinin kristal yapısı Şekil 1.4'te gösterilmektedir (Xiang ve Wu, 2018; Nitta ve ark., 2015; Ebin, 2013).

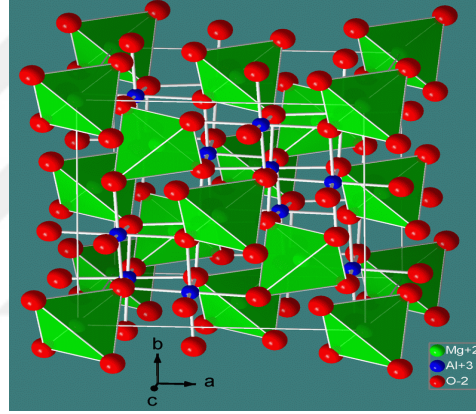


Şekil 1.4. Tabaka yapılı LiMnO_2 katot malzemesinin kristal yapısı (Paravasthu, 2012)

Li_2MnO_3 ve LiMO_2 'nin ($M = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}$) her ikisi de tabakalı kaya tuzu yapılarında kristalleşir, ancak birim hücredeki iyonların düzenlenişine bağlı olarak uzay grubu simetrilerinde farklılık gösterir. Li_2MnO_3 , $C2/m$ uzay grubu simetrisine sahip monoklinik bir kristal sistemine aittir (Daniel ve ark., 2014; Yidi ve ark., 2015). Bu malzeme grubuna, LiMnO_2 tabakalı yapıya kıyasla, ekstra Li iyonu nedeniyle lityum bakımından zengin tabakalı oksit bileşiği adı verilmiştir. Lityumca zengin Mn tabanlı tabakalı bileşikler, 4.5V üzerinde şarj edildiğinde yüksek geri dönüşümlü kapasiteye sahip olduğu ($> 200\text{mAh.g}^{-1}$), yüksek enerji yoğunluğu (1000 Wh.kg^{-1}), düşük maliyeti, toksik olmaması ve diğer birçok avantajlarından dolayı gelecekteki Li-iyon piller için en umut vaat eden katot malzemelerden biri olarak düşünülmüştür. Bu avantajlardan dolayı bu tezde, Li_2MnO_3 'ün katot materyali olarak kullanımına ve incelenmesine odaklanılmıştır. Bununla birlikte Mn tabanlı Li katot malzemeler, mükemmel bir başlangıç kapasitesi sergilerken gerilim düşmesi, yüksek empedans gibi özelliklerinden muzdariptirler. Li_2MnO_3 bileşeninin, pillerin yüksek kapasiteye katkıda bulunduğu açık olmakla birlikte kimyasal ve yapısal bozunumunun yanı sıra malzemenin iyonik iletkenliği çok iyi değildir (Xiang ve Wu, 2018; Nitta ve ark., 2015). Lityumca zengin oksitlerin elektrokimyasal performanslarını iyileştirmek için, yüzey modifikasyonu, element katkılama ve nano boyutlu materyallerin hazırlanması, geniş olarak incelenmiştir. Lityumca zengin tabakalı oksitin yapısı ve elektrokimyasal reaksiyon

mekanizması açıkça anlaşılmamasına rağmen, yüksek kapasitesi nedeniyle, elektrikli ve hibrit araçlarda gelecekteki uygulamalar için ilgi çekmektedir (Yidi ve ark., 2015).

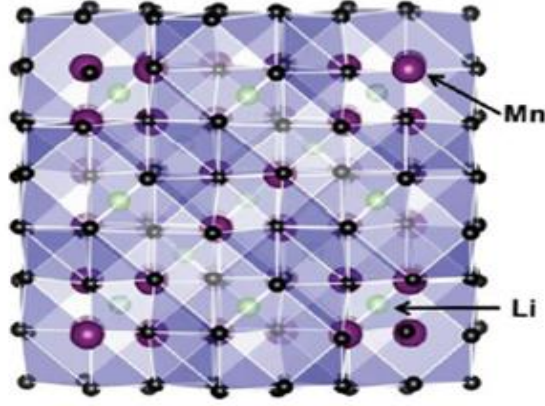
Spinel grubunun mineralleri jeosferde yaygın olarak bulunan bileşiklerdir ve sadece jeolojide değil, diğer birçok disiplinde de önemlidir. İki değerlikli katyon A ve üç değerlikli katyon B, II-III spinel oksitler ve dört değerlikli katyon A ve iki değerlikli katyon B, IV-II spinel oksitler, AB_2O_4 genel formülüne sahip spinel oksitlerin çoğunluğunu oluşturur. Spinel yapısında, oksijen atomları temel olarak sıkı paketlenmiş yüzey merkezli bir kübik (fcc) alt yapı oluşturur (Seko ve ark., 2010). Son yıllarda, özellikle, $LiMn_2O_4$ ve $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ gibi Li içeren spineller, lityum iyon ikincil pillerde katot malzemeleri olarak büyük ilgi çekmiştir. Spinellerin büyük çoğunluğu $Fd\bar{3}m$ uzay grubunda kristalleşmektedir (Redhammer ve Tippelt, 2016).



Şekil 1.5. Doğal olarak bulunan $MgAl_2O_4$ spinel yapısının şematik görünümü

Lityum mangan oksit, $LiMn_2O_4$ kimyasal formülüne sahip spinel oksitler ilk olarak 1980'lerin başında Michael Thackeray tarafından LIB oksit katodu için önerilmiştir (Daniel ve ark., 2015). Çeşitli ticari katot malzemeleri arasında spinel $LiMn_2O_4$, düşük maliyetli, çevre dostu, yüksek çalışma voltajı ve içsel termal stabilite gibi önemli avantajlarından dolayı özel ilgi çekmiştir. Ek olarak, tabakalı $LiCoO_2$, $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ ve olivin tipi $LiFePO_4$ ile karşılaştırıldığında spinel $LiMn_2O_4$, MnO_2 yapısından dolayı, açık üç boyutlu lityum difüzyon yoluna sahiptir, böylece lityum iyonlarının kolayca yerleştirilmesine ve ayrılmasına katkıda bulunmaktadır. $LiMn_2O_4$ 'ün yapısı, Şekil 1.6' da gösterilmiştir. $LiMn_2O_4$ 'teki üç boyutlu difüzyon yolu, mükemmel hız kabiliyeti sağlar, ancak yüksek sıcaklıkta döngü sırasında ciddi kapasite kaybına maruz kalır (Lu ve ark., 2016; Daniel ve ark., 2015). Bu tip kristal yapıya sahip

piller yüksek hızla boşaltılması nedeniyle yüksek hızlı uygulamalarda kullanım için en uygun pillerdir.

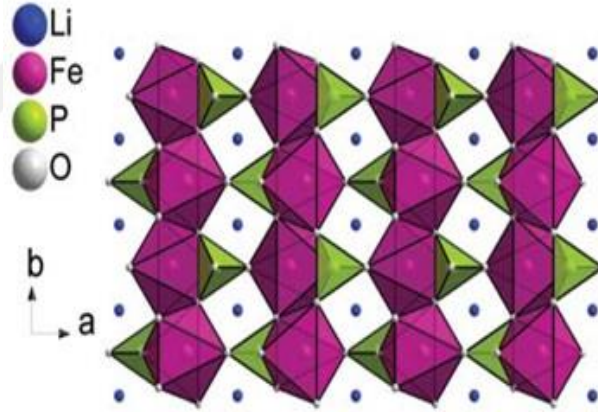


Şekil 1.6. LiMn_2O_4 'ün kristal yapısının şematik görünümü

Katot malzemelerin spesifik enerjisini artırmak, daha yüksek kapasite ve/veya hücre voltajı gerektirir. $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ gibi yüksek potansiyele sahip katot materyali, lityum-iyon pillerin performansını artırmak için önemlidir. Bununla birlikte, saf spinel fazlı $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 'ün sentezlenmesi zordur, çünkü $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ gibi safsızlık genellikle yüksek sentetik sıcaklıklarda oksijen kaybı reaksiyonu nedeniyle oluşur ve bu durum katot malzemenin kapasite kaybına neden olur (Yidi ve ark., 2015). Lityum mangan nikel oksit ($\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$) spinel yapılı katot malzemesi, $\sim 4.7\text{V}$ çalışma voltajı ve $\sim 135\text{mAh.g}^{-1}$ kapasite ile yüksek güç kabiliyeti sunması nedeniyle gelecek nesil lityum iyon piller için umut verici bir katot adayıdır. Yüksek potansiyeli nedeniyle, LMNO bazlı piller, lityum kobalt oksit ve lityum demir fosfat ile karşılaştırıldığında daha yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir ve yüksek hızlı uygulamalarda kullanılmaktadır. Ek olarak, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ yüksek voltajlarda ciddi kapasite kaybına eğilim göstermektedir.

Yeni katot malzemelerini araştırırken, araştırmacılar polianyonlar adı verilen yeni bir bileşik sınıfı geliştirdiler. Büyük XO_4^{3-} ($\text{X} = \text{S}, \text{P}, \text{Si}, \text{As}, \text{Mo}, \text{W}$) polianyonları örgü pozisyonlarını işgal eder ve yapısını kararlı hale getirirken katot redoks potansiyelini de artırır. Olivin tipi LiMPO_4 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$ ve Ni) malzemeler son zamanlarda hem düşük maliyetinden hem de yüksek termal/kimyasal kararlılıklarından hem organik hem de sulu lityum-iyon piller için alternatif katot malzemeleri olarak ilgi kazanmıştır (Chiu ve ark., 2017; Nitta ve ark., 2015).

Goodenough' un grubu, 1990'larda Austin'deki Teksas Üniversitesinde lityum içeren polianyon katotlara odaklandı. Bu da, 1997'de olivin yapısında kristalleşen LiFePO_4 'ün tanımlanmasına yol açtı. Bu katot malzemesi lityum iyon hücrelerinde bir karbon anot ile birleştirilebilmektedir. LiFePO_4 potansiyel bir katot olarak tanımlanmasından bu yana, hem bilimsel hem de teknolojik açıdan yoğun çalışmalar yapıldı (Manthiram, 2009). Lityum kobalt oksit gibi bir çok katot malzemesine kıyasla, LiFePO_4 'ün spesifik kapasitesi daha yüksektir ($\sim 170 \text{ mAh.g}^{-1}$). LiFePO_4 katodunun önemli dezavantajları, nispeten düşük ortalama potansiyeli ve düşük elektriksel ve iyonik iletkenliğidir. Karbon kaplama ve katyonik katkılamının, malzemenin partikül boyutunun küçültülmesinde performansın arttırmasında etkili olduğu tespit edilmiştir. Düşük maliyetli oluşu, düşük toksisitesi, uzun süreli kararlılığı ve iyi tanımlanmış performansı nedeniyle, LFP tabanlı piller elektrikli araçlarda ve yedek güç uygulamalarında kullanılmaktadır (Öz, 2015; Muzhikara ve ark., 2019). Tek boyutlu lityum difüzyon kanallarına sahip olivin LiFePO_4 'ün kristal yapısı Şekil 1.7' de gösterilmiştir.



Şekil 1.7. LiFePO_4 katot malzemesinin kristal yapısı

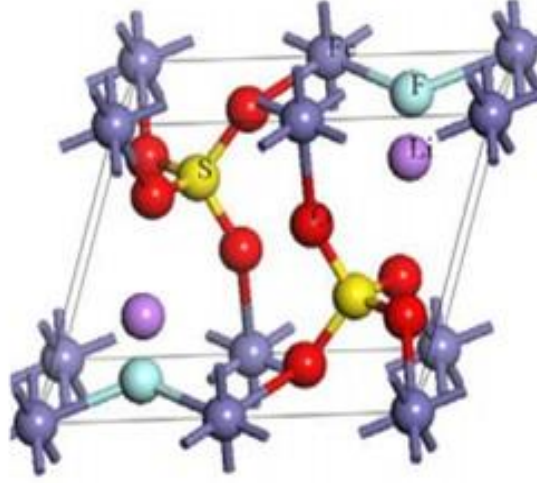
Olivin yapılı lityum mangan fosfat (LiMnPO_4 veya LMP), yüksek çalışma voltajı ($4.1\text{V} - \text{Li/Li}^+$, LFP'den 0.65V daha yüksek) ve yüksek teorik enerji yoğunluğu (701 Wh.kg^{-1} , LFP' nin 1.2 katı) nedeniyle, LIB' lerde umut vaat eden bir aday katot materyali olarak kabul edilmiştir. Ne yazık ki, LMP' nin yüksek elektronik direnci, bu malzemenin çok zayıf bir elektrokimyasal aktivitesine sebep olmaktadır. Düşük elektronik ($<10\text{--}12 \text{ S.m}^{-1}$) ve iyonik iletkenliğine sahip olması malzemenin yük taşıma ve Li^+ yerleşme ve ayrılma oranlarını ciddi şekilde sınırlamaktadır. Elektronik iletkenliği arttırmak için parçacıkların nano boyutuna indirilmesi, iletken yüzey

kaplanması, ve katkılama gibi farklı yöntemler geliştirilmiştir (Wang ve ark., 2017; Tan ve ark., 2016; Jung, 2017; Sgroi ve ark., 2017).

Tavorit bileşikler genellikle LiMPO_4F moleküler formülüne sahiptir ve olivin bileşiklerinin türevleri olarak tanımlanmaktadır. Diğer katot oksitlerle karşılaştırıldığında tavoriteler, fosfor ve oksijen arasındaki güçlü bağ nedeniyle iyi termal kararlılığa sahiptir. Tavoritlerdeki lityum iyonları, TM oktahedra bölgelerde, fosfat tetrahedra bölgelerde bulunur ve flor atomu lityum difüzyonu için tek boyutlu iyonik yollar sağlar (Daniel ve ark., 2014). Tavorit yapı katot malzemelerin, materyallerin florosülfat ve florofosfat gruplarının en yüksek ve oksisülfat grubunun en az umut verici olduğu rapor edilmiştir (Nitta ve ark., 2015).

Lityum vanadyum florofosfat (LiVPO_4F) katot malzemeleri, Barker ve ark. (2000) tarafından başarılı bir şekilde sentezlenmesinden sonra yoğun ilgi görmüştür. LiVPO_4F katot malzemeleri 140 mAh.g^{-1} 'lik deneysel deşarj kapasitesine, 4.3V'lik yüksek çalışma potansiyeline ve iyi hız kabiliyetine sahiptir. LiVPO_4F , vanadyum ve flor arasındaki güçlü iyonik bağ nedeniyle çok iyi termal kararlılık gösterir ve yapısal kararlılığını 175°C 'ye kadar korunmaktadır. Bununla birlikte, LiVPO_4F 'nin elektronik iletkenliği son derece düşüktür ve bunun nedeni florofosfat grubunun yüksek indüktif etkisinden dolayı elektronların bileşik içinde kolayca hareket edememesidir bu nedenle kullanılması ciddi şekilde kısıtlamaktadır (Yang ve ark., 2019; Hu ve ark., 2019; Daniel ve ark., 2015; Satish ve ark., 2016).

Elektrokimyasal olarak aktif lityum demir florosülfat ilk olarak 2010 yılında J.M. Tarascon grubu tarafından rapor edildi (Sobkowiak, 2015). LiFeSO_4F , triklinik kristal sistemine ait olup ve $P\bar{1}$ uzay grubu simetrisine sahiptir. Bu katot malzemesi 152 mAh.g^{-1} teorik kapasiteye ve 2.75 V (vs. Li/Li^+) redoks voltajına sahiptir (Zhang ve ark., 2018). LiFeSO_4F 'nin çok kararlı olduğu ve iyonik iletkenliğinin LiFePO_4 'ünkinden yaklaşık 1000 kat daha fazla olduğu bildirilmiştir. Böylece partiküllerin nano boyuta indirilmeden yüksek hız kabiliyetleri elde etmeyi mümkün kılar. LiFeSO_4F 'nin kristal yapısının şematik gösterimi Şekil 1.8' de verilmiştir (Yi ve ark., 2014).



Şekil 1.8. LiFeSO₄F'nin kristal yapısının şematik gösterimi

Bahsedilmiş olan tüm katot malzemelerin kendi sınırlamaları vardır. Bu katot malzemelerin bazıları için performans karşılaştırması Çizelge 1.1' de listelenmiştir. Bu nedenle, günümüzde araştırmacılar, yüksek enerji yoğunluğu, mükemmel hız kabiliyeti, kararlı çevirim performansı, yüksek güvenlik ve düşük maliyet özelliklerine sahip olan katotların elde edilmesi için yoğun çalışmalar yapmaktadırlar.

Çizelge 1.1. Güncel ticari katot malzemelerinin karşılaştırılması

Malzeme kategorisi	LiCoO₂	LiNiO₂	LiFePO₄	LiMn₂O₄
Maliyet	Yüksek	Orta	Düşük	Düşük
Güvenlik	Orta	Zayıf	İyi	Orta
Çevirim ömrü	Orta	Zayıf	İyi	Zayıf
Enerji	İyi	İyi	Zayıf	Orta

1.1.1.2. Lityum iyon pillerde anot malzemesi

Anot, LIB' lerin performansını etkileyen önemli bir bileşendir (Roy ve Srivastava, 2014). Anot, birincil pillerde negatif elektrottur, ikincil pillerde ise deşarj durumunda iken negatif, şarj durumunda iken pozitifdir. Şarj edilebilir lityum-iyon pil için, anot olarak metalik lityum, güvenlik sorunları nedeniyle hızlı bir şekilde karbonlu materyal ile değiştirildi. Lityum-iyon pilin ticarileşmesinin ilk fazında kok, anot malzemesi olarak kullanılmıştır, ancak Mezo-karbon mikro tane (MCMB) kısa sürede

daha yüksek spesifik kapasite (300 mAh.g^{-1}) ve daha üstün güvenlik özellikleri nedeniyle tercih edilmiştir.

Son zamanlarda, lityum-iyon piller için yeni anot malzemelerinin geliştirilmesi söz konusudur. LIB' lerin daha da geliştirilmesi için daha yüksek güvenlik, düşük maliyet, daha yüksek enerji yoğunluğu ve uzun çevrim ömrü sunan malzemeler gereklidir (Andersen, 2013). Anot materyallerinin lityum-iyon pil imalatına uygun olması için aşağıdaki gereksinimleri karşılaması gerekmektedir:

- Uygun gözeneklilik ve iletkenlik
- Mukavim ve hafif olması
- Düşük maliyetli
- Tercih edilen katot malzemesi ile voltaj uyumlu

Lityum aktif malzemelerin inaktif elementlerle alaşımlanması, nano yapılı/nano gözenekli elektrotların yapılması, kaplama gibi farklı stratejiler, elektrot mukavemetinin artırılması için kullanılmaktadır.

Aktif olmayan malzemelerle Lityum aktif malzemelerin alaşımlanmasının, pilin çevrim ömrünü saf aktif maddeye kıyasla önemli ölçüde iyileştirdiği gösterilmiştir. İnaktif madde, lityasyondaki aktif maddenin büyümesi için bir tampon görevi görür. Bu gibi alaşımlı malzemeler, saf bir malzemeye kıyasla mekanik kararlılığında gelişme göstermektedir. Aynı zamanda alaşımlama, elektrotun, saf aktif madde elektrotuna kıyasla daha düşük enerji yoğunluğuna neden olmaktadır (Winter ve Besenhard, 1999).

Malzemelerin seçimi, kristal yapılarına, fiziksel özelliklerine (spesifik kapasite, elektriksel iletkenlik, mekanik stabilite vb.), kimyasal özelliklere (interkalasyon, tersinirlik) ve diğer birçok faktöre bağlıdır. Malzemelerin yapısı ve özellikleri dışında, malzemelerin boyutu ve şekli de LIB' lerin performansını etkilemektedir. Nano yapılı elektrotlar, kütleli benzerlerine kıyasla gelişmiş mekanik kararlılık gösterirler. Her ne kadar nano yapılı malzemelerin, özellikle sıfır boyutlu nano parçacıkların, LIB' lerde çok etkili olduğu kanıtlanmış olsa da, performansları çeşitli faktörlerle sınırlıdır. Örneğin, Li^+ iyonlarının birkaç döngü boyunca eklenmesi ve çıkarılmasından dolayı nano parçacıkların hacminin artması ve kırılması, çevrimsel dayanıklılığı ve dolayısıyla pil ömrünün azaltılması, bunların önemli sorunlarından. Nano parçacıklar arasındaki tane sınırları ve boşlukları pil performansını sınırlayarak elektriksel iletkenliğini azaltır. Nano parçacıklar daha büyük yüzey alanına sahip olmaları nedeniyle, elektrot ile elektrolit ara yüzeyinde elektrolit ayrışması ve katı elektrolit interfaz (SEI) filmleri oluşumu meydana gelir. Gözenekli geçiş metal oksitleri, kütle malzeme benzerlerine

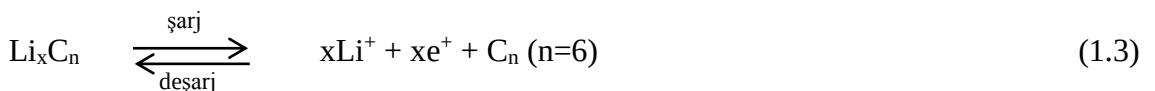
kıyasla çevrim ömrü performansında gelişmeler göstermektedir. Bir gözenekli malzeme, elektrot malzemesinin, batarya reaksiyonlarında lityum iyonlarının girişi sırasında, genişlemesini sağlayabilir ve bu nedenle diğer malzemelere göre daha karardır. Nano yapılı elektrotlar, daha kısa difüzyon yolu sağlar ki bu da yüksek güçlü piller için avantajlıdır.

LIB' lerde anot malzemesi olarak nano partiküllerin kullanımı, nano partiküller arasındaki zayıf bağlantılar ve zayıf elektronik veya iyonik taşınma gibi dezavantajları, akım toplayıcıda elektron toplama verimliliğini sınırlamaktadır. Nanolifler, nanoteller ve nanotüpler gibi tek boyutlu nano yapılar, yönelimli elektronik/iyonik taşıma nedeniyle yüksek elektron toplama verimliliğine yol açar, dolayısıyla nano parçacıklardan daha üstün olarak kabul edilir (Roy ve Srivastava, 2015).

Elektrot dayanıklılığı ayrıca SEI' nin kararlılığına da bağlıdır. SEI stabilizatörleri, vinilen karbonat ve vinil etilen karbonat gibi elektrolit katkı maddeleri daha stabil bir SEI oluşturmak için kullanılabilir. Yüzey modifikasyonları ve yüzey kaplamalar (metaller, metal oksitler ve iletken polimerler gibi malzemeler ile) pilin performansında artış göstermiştir (Fu ve ark., 2006). Ayrıca, karbon siyahı gibi iletken katkı maddeleri ve poliviniliden florür (PVDF) gibi kimyasal bağlayıcıların, pilin çevrim ömrünün artırılmasında etkili olduğu söylenmiştir (Deshpande, 2011).

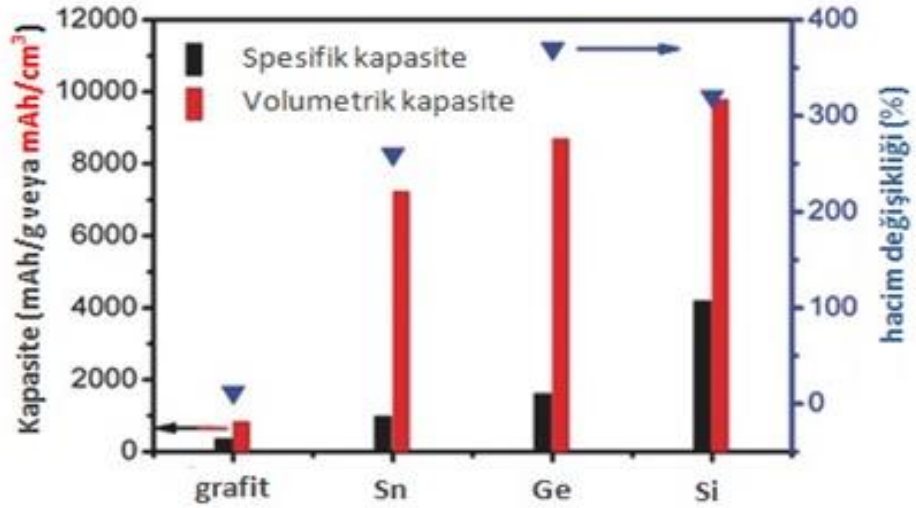
Yüksek performanslı anot için hem karbon hem de karbonlu olmayan malzemeler yoğun bir şekilde araştırılmıştır (Lu ve ark., 2016).

Karbon ilk olarak 1973' te bir anot malzemesi olarak, önerilmiştir. Grafit, grafitleştirilebilir karbon (yumuşak karbon) ve grafitleştirilemeyen karbon (sert karbon), lityum iyon ikincil piller için anot malzemeleri olarak incelenmiştir (Yao, 2008). Bu anot malzemesi 372 mAh.g⁻¹'lik teorik spesifik kapasiteye sahiptir. Grafit mevcut lityum-iyon pillerde uzun çevrim ömrü, düşük çalışma potansiyeli, bol malzeme kaynağı ve nispeten düşük maliyeti nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Grafit katmanlı bir yapıya sahiptir ve Li bakımından zenginleştirilmiş interkalasyonu, LiC₆ stokiometrisine sahiptir. Lityum grafit interkalasyon bileşiklerini oluşturmak için grafit lityum ile birleştirilir. Bu interkalasyon işlemi denk. (1.3)' teki geri dönüşümlü bir reaksiyon ile gösterilebilir. Anot boşaltıldığında, lityum grafitten ayrılıp ve lityum iyonları elektrolit içinde çözülür ve anot şarj edildiğinde, lityum, grafit katmanları arasına yerleşmektedir (Nishi, 2000).



Metal oksit anotlar çeşitli kimyasal ve fiziksel özellikleri, kolayca sentezlenebilmesi ve yüksek geri dönüşümlü kapasiteleri nedeniyle şarj edilebilir LIB'ler için potansiyel anot malzemeleri olarak araştırılmıştır. Metal oksitler tipik olarak şarj işlemi sırasında lityum ile karışmaz. Bununla birlikte, metal oksitlerin kullanımı, temel olarak düşük elektrik iletkenlikleri ve düşük döngü kararlılığı ile sınırlandırılmıştır. Bu zorlukların üstesinden gelmek için nano yapıları metal oksitler ve grafen gibi gelişmiş karbon malzemeleri içeren kompozitleri, iyonik ve elektronik taşımayı artırarak kapasitelerini arttırmak için kullanılabilir (Mustain ve ark., 2015).

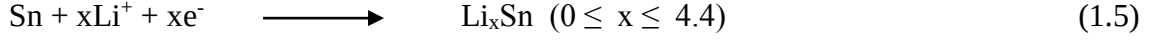
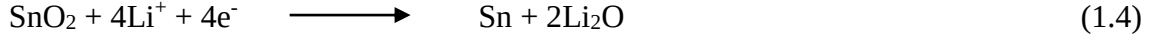
Karbonun yanı sıra, diğer IVA grubu elementleri (özellikle Si, Ge ve Sn), ultra yüksek teorik kapasiteleri nedeniyle büyük ilgi çekmiştir. Şekil 1.9, IVA grubu elementlerin kapasite ve hacim değişim karşılaştırmasını gösterir. Sn'nin teorik spesifik kapasitesi diğerlerine kıyasla yüksek olmasa da, volumetrik spesifik kapasitesi Si ve Ge'ninkine oldukça yakındır. Sn ve Sn bazlı bileşikler, düşük maliyet ve yüksek elektriksel iletkenlik özellikleri nedeniyle yoğun bir şekilde araştırılmıştır. Sn, lityum iyon ve sodyum iyon bataryalarda anot olarak oldukça yüksek spesifik kapasiteler sağlayabilir (Ying ve Han, 2017).



Şekil 1.9. IVA grup elementlerinin kapasite ve hacim değişim karşılaştırması

SnO_2 , en önemli metal oksitlerden biridir. İlk şarj döngüsü boyunca Li, SnO_2 'deki oksijene bağlanır ve denk. (1.4)'teki alaşım mekanizmasında görüldüğü gibi Li_2O ve saf kalay oluşturur. Mekanizma denk. (1.5)'ten görülebileceği gibi, toplam 4.4 lityum iyon, teorik olarak Sn-bileşiğine yerleştirilebilir ve böylece grafitten çok daha

büyük bir teorik kapasiteye yol açabilir. SnO_2 'nin teorik kapasitesi 781 mAh.g^{-1} , grafitin iki katıdır.



LIB'lerde anot materyali olarak SnO_2 kullanmanın en büyük dezavantajı, lityum iyonu ile reaksiyonun geri dönüşlü olmamasıdır ki bu da başlangıçta büyük kapasite kaybına neden olur (Roy ve Srivastava, 2015).

Lityum ile alaşımlı olabilen farklı elementler arasında silikon, yüksek spesifik kapasitesi, dünya genelinde bol miktarda bulunması, düşük maliyetli, 370 mV (vs. Li/Li^+)'lik düşük deşarj potansiyeli ve toksik olmayan özelliklerinden dolayı çok umut vericidir (Ladam ve ark., 2017). Her bir Si atomunun etrafında 4.4 lityum atomu yerleşebilir, bu da çok yüksek bir teorik spesifik kapasite değeri sağlayan (4212 mAh.g^{-1}) $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ alaşımını oluşturur, geleneksel grafitten onbir kat daha yüksektir. Bununla birlikte, litasyon–delitasyon işlemi sırasında yüksek hacim genişlemesi ($>400\%$) ve düşük potansiyelde SEI tabakasının oluşumu nedeniyle silikon kullanımı hala sınırlıdır. Si' nin hacim genişlemesi, zayıf tersinirliğe ve kapasitenin hızla düşmesine neden olmaktadır. Malzemenin içindeki stresi en aza indirmek için, diğer bir malzeme ile alaşımlama yapılarak veya bir boyutlu bir Si nano yapısı üreterek çalışmalar yapılmıştır (Roy ve Srivastava, 2015).

1.1.1.3. Lityum iyon pillerde elektrolit malzemesi

Elektrolit, pozitif lityum iyonlarının, katot ve anot arasında taşınmasında ana rol oynamaktadır. Yüksek saflıkta elektrolitler, Li-iyon pillerin temel bir bileşenidir. En yaygın kullanılan elektrolit, organik bir çözeltideki LiPF_6 gibi lityum tuzundan oluşur. Ayrıca, elektrolit çözeltisine, gereken özellikleri vermek için bu lityum tuzuna bazı katkıları ilave edilmesi gerekir. Bu Li-iyon pilinin elektrolit katkı maddeleri, dendrit oluşumunu ve çözelti bozulmasını önler. Spesifik elektrolit formülasyonu, kullanılan spesifik anot ve katot malzemelerine bağlı olarak değişmektedir, ancak spesifik katkı

maddeleri, özellikle yüksek enerji yoğunluğuna sahip otomotiv pil uygulamalarında, pilin performansını etkilemektedir.

İdeal bir elektrolit geniş sıcaklık aralığında yüksek Li^+ iletkenliği, elektrot parçacıkları hacmini değiştirdiğinde döngü süresince elektrot/elektrolit ara yüzünü koruması, iyi kimyasal ve termal kararlılık, güvenli, düşük toksisite ve düşük maliyet gibi özelliklere sahip olmalıdır. Li-iyon pillerde sıvı ve katı elektrolitler kullanılmaktadır (Bhoi, 2012).

Lityum-iyon pillerdeki sıvı elektrolitler, etilen karbonat, dimetil karbonat ve dietil karbonat gibi bir organik çözücü içinde LiPF_6 , LiBF_4 veya LiClO_4 (Srivastava ve Misra, 2016) gibi lityum tuzlarından oluşur. Sıvı bir elektrolit, deşarj sırasında negatif elektrotlardan pozitif elektrotlara geçen katyonların hareketi için iletken bir yol sağlar. Sıvı elektrolitin oda sıcaklığında ($20\text{ }^\circ\text{C}$ ($68\text{ }^\circ\text{F}$)) tipik iletkenliği, 10 mS.cm^{-1} civarındadır, $40\text{ }^\circ\text{C}$ ' de ($104\text{ }^\circ\text{F}$) ise %30-40 artar ve $0\text{ }^\circ\text{C}$ ' de ($32\text{ }^\circ\text{F}$) hafifçe düşer.

Organik çözücüler şarj sırasında negatif elektrotlarda kolayca ayrışır. Elektrolit olarak uygun organik çözücüler kullanıldığında, çözücü ilk şarjda ayrışır ve katı elektrolit ara yüzey interfazı (SEI) olarak adlandırılan katı bir katman oluşturur ki bu katman elektriksel olarak yalıtkan ve iyonik olarak iletkenidir. SEI, ikinci şarjdan sonra elektrolitin daha fazla ayrışmasını önler.

Pil teknolojisindeki son gelişmeler, katı elektrolit malzemesinin kullanılması üzerinedir. Bunlardan en umut verici olanı, seramiklerdir. Katı seramik elektrolitler çoğunlukla lityum metal oksitlerdir. Metal oksitler, Li^+ iyonlarının katı madde içerisinden daha kolay taşınmasını sağlar. Katı elektrolitlerin önemli avantajları, sıvı elektrolit içeren piller için ciddi bir güvenlik sorunu olan sızıntı riskini ortadan kaldırmasıdır (Li ve ark., 2019).

Sıvı elektrolit kullanan mevcut lityum iyon pil sistemlerinin dezavantajları vardır. SEI sürekli büyümesi, lityum dendrit büyümesi, hacim genişlemesi ve benzeri, bu kusurlardan bazılarıdır ki bunlar lityum iyon piller için ciddi potansiyel güvenlik sorunlarına neden olabilmektedir. Sıvı elektrolitin katı elektrolitle değiştirilmesi, lityum iyon pilin güvenlik problemini temelden çözmesi için etkili bir tekniktir (Zhang ve ark., 2019). Katı elektrolitler düşük maliyetli, iyi termal ve mekanik kararlılık, yüksek Li-iyon iletkenliği, düşük elektronik iletkenlik gibi avantajlara sahiptirler (Yamamoto ve ark., 2019; Li ve ark., 2019).

Üç önemli katı elektrolit türü yoğun olarak çalışılmıştır: polimerler, camlar ve kristalli elektrolitler. Polimer elektrolitler, camsı veya kristal katı elektrolitlere göre

kolay işlenebilirlik ve esneklik avantajına sahiptir. Bununla birlikte, mekanik mukavemetleri nispeten düşüktür ve kimyasal stabiliteleri yüksek çalışma sıcaklıklarında bir sorun olabilmektedir. Kristalli katı elektrolitler polimer elektrolitlere göre, yüksek sıcaklıklarda genellikle daha karardır (Hood ve Chi, 2019).

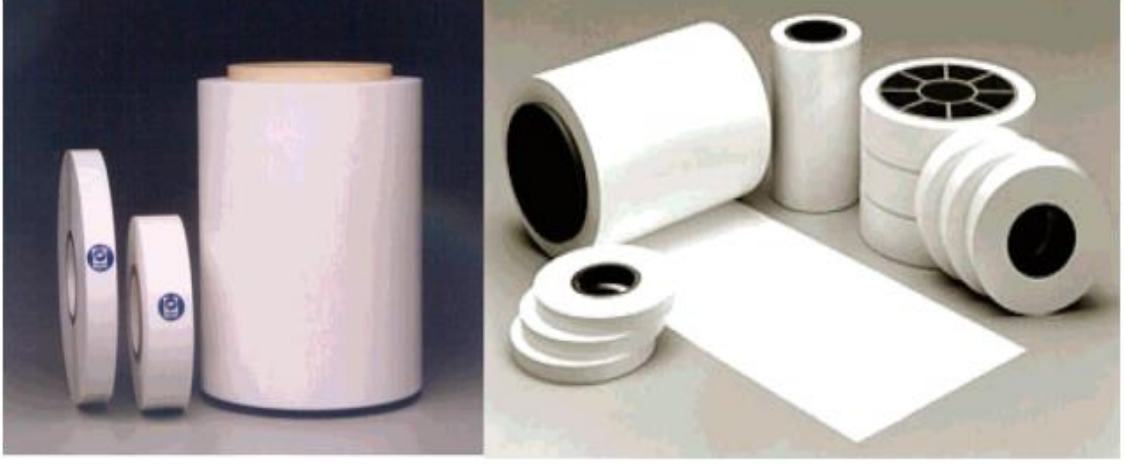
1.1.1.4. Lityum iyon pillerde ayırıcılar

Bataryalarda yıllar boyunca çeşitli ayırıcılar kullanılmıştır. Piller için ayırıcılar, fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak farklı tiplere ayrılabilir. Ayırıcılar selülozik kağıtlardan ve sefondan, dokusuz kumaşlara, köpüklere, iyon değiştirici membranlarına ve polimerik malzemelerden yapılmış mikro gözenekli membranlara kadar imal edilmiştir. Ayırıcıların temel görevi, elektriksel kısa devreleri önlemek için pozitif ve negatif elektrotları ayrı tutmak ve aynı zamanda bir elektrokimyasal hücrede akımın geçişi sırasında devreyi tamamlamak için gereken iyonik yük taşıyıcılarının hızlı taşınmasına izin vermelidir.

Belirli bir pil ve uygulama için en iyi ayırıcıyı seçerken bir dizi faktör göz önünde bulundurulmalıdır. Ayırıcı seçiminde önemli ve etkili olan hususlar şunlardır: (Li ve ark., 2010; Arora ve Zhang., 2004; Daniel, 2008)

- Elektriksel olarak yalıtkan
- Minimum iyonik direnç
- Mekanik ve boyutsal kararlılık
- Elektrolit, safsızlıklar ve elektrot reaktanları ile bozulmaya karşı kimyasal direnç
- Elektrolit ile kolayca ıslanması
- Kalınlıkta ve diğer özelliklerde üniform olması

Mikro gözenekli ayırıcılar çeşitli inorganik, organik ve doğal olarak oluşan malzemelerden üretilirler ve genellikle çapı 50-100 Å'dan büyük olan gözeneklere sahiplerdir. Dokusuz lifler (örneğin naylon, pamuk, polyester, cam), polimer filmler (örneğin polietilen (PE), polipropilen (PP), poli tetrafloroetilen (PTFE), poli vinil klorür (PVC) gibi malzemeler) ve doğal olarak üretilen maddeler (örneğin kauçuk, asbest, ahşap) düşük sıcaklıklarda (<100 °C) çalışan pillerdeki mikro gözenekli ayırıcılar için kullanılmaktadır. Mikro gözenekli poliolefinler (PP, PE veya PP ve PE laminetları), lityum bazlı sulu olmayan pillerde yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Arora ve Zhang, 2004).



Şekil 1.10. Lityum-iyon pillerde kullanılan poliolefin ayırıcılar

Dokusuz kumaşlar, fiberden üretilen tekstil ürünleridir. Fiberler doğal veya yapay kökenli olabilir. Dokusuz kumaşlar, çeşitli pil tipleri için ayırıcı olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Selüloz, polivinil alkol ve diğer elyaflardan yapılan dokusuz kumaşlar, çeşitli ebatlardaki popüler birincil alkali hücreler için ayırıcılar olarak kullanılmaktadır. Ayrıca NiCd pillerde de ayırıcı olarak başarıyla kullanılmaktadır. Dokusuz kumaşlarda kullanılan malzemeler, tek poliolefin veya polietilen (PE), polipropilen (PP), poliamid (PA), poli tetrafloroetilen (PTFE), polivinilidin florür (PVDF) ve poli vinil klorür (PVC) gibi bir poliolefin kombinasyonunu içerir. Bununla birlikte, lityum-iyon hücrelerinde mikro gözenekli filmler, dokusuz kumaşlardan daha fazla kullanılmaktadır.

İyon değiştirici membranlar genellikle 20 Å'dan küçük çaplı gözenekler içeren polimerik malzemelerden üretilir (Arora ve Zhang, 2004). İyon değiştirici membranları genellikle anyonik ve/veya katyonik sabit yüklere sahip yoğun ve gözenekli olmayan yüklü zar olarak tanımlanır. İyon değiştirme membranları, malzeme, yapı ve mikroyapı ve içerdiği fonksiyonlara göre çeşitli şekillerde sınıflandırılırlar (Sata, 2004).

- Katyon değiştirici membranlar
- Anyon değiştirici membranlar
- Amfoterik iyon değiştirici membranlar (membranlar boyunca rastgele hem katyon hem de anyon değişim grupları vardır)
- İki kutuplu iyon değiştirici membranlar (katyon değiştirici ve anyon değiştirici iki katmanı bulunmaktadır)
- Mozaik iyon değiştirici membranlar

2. NANOPARTİKÜLLERİN SENTEZ YÖNTEMLERİ

Nanomalzemelerin basit, düşük maliyet ve yüksek verimle sentezlenmesi nanobilimin büyük ilgisini çekmiştir. Nanomalzemelerin ticari üretimi için şimdiye kadar çeşitli yöntemler geliştirilmiştir (Yadav ve ark., 2012).

2.1. Mekanik Öğütme Yöntemi

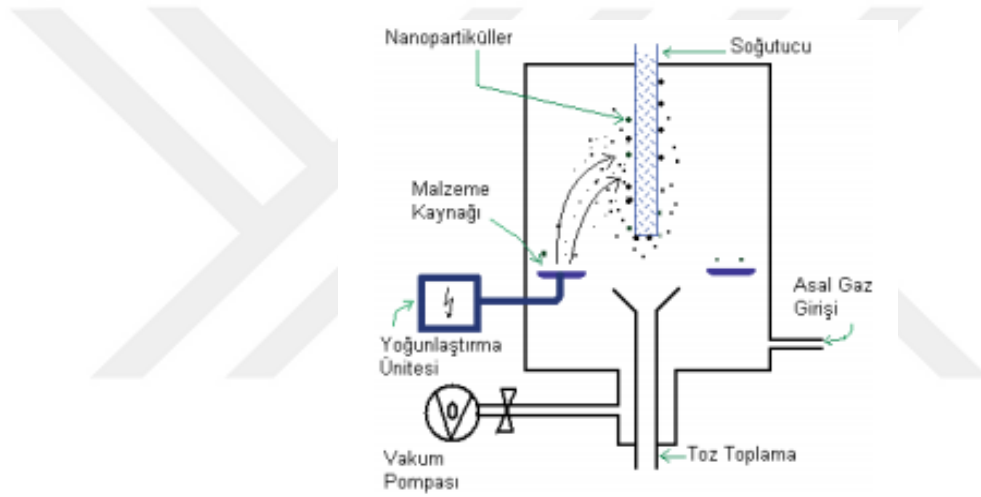
Toz malzemelerin yüksek enerjili bilyalı öğütme ile sentezi, ilk olarak John Benjamin ve arkadaşları tarafından 1960'ların sonlarında geliştirilmiştir (Benjamin, 1970). Bilyeli öğütme, çeşitli nanomalzemelerin, nanotaneciklerin ve nano kompozitlerin sentezi için yaygın olarak kullanılmaktadır. Mekanik öğütme işlemi (MM), yüksek enerjili öğütücüye uygun toz malzemesi (tipik olarak elemental karışımı) yerleştirilir. Öğütmenin amacı, parçacık boyutunu küçültmek ve parçacıkların yeni fazlarda karıştırılmasını sağlamaktır. Titreşimli öğütücü, gezegen öğütücü, aşındırıcı öğütücü vb. gibi farklı bilyeli öğütme tipleri, nanomalzemelerin sentezi için kullanılabilir. Nano boyutlu tanecik üretimi için, mekanik öğütme daha ekonomik yöntemdir. Mekanik öğütmenin veya alaşımlamanın kinetiği, öğütme sırasında bilyalardan toz malzemeye aktarılan enerjiye bağlıdır. Enerji aktarımı, öğütmenin türü, öğütme hızı, bilyelerin boyutu, kuru ya da ıslak ortam, sıcaklık ve öğütme süresi gibi birçok parametreye bağlıdır (Yadav ve ark., 2012; Dhand ve ark., 2015).



Şekil 2.1. Gezegen bilyalı öğütücü

2.2. Asal Gaz Yoğunlaştırma Yöntemi

Gaz yoğunlaştırması nanokristalin metalleri ve alaşımlarını sentezlemek için kullanılan ilk tekniktir. Önce sistem vakum içerisinde 1–50 mbar asal gaz ile doldurulduktan sonra buharlaştırılır. Gaz buharlaşmasında, yüksek gaz basıncı ortaya çıkar ve gaz fazı çarpışması sonucunda ultra ince parçacıkların (100 nm) oluşmasına neden olur. Bu yöntem için 3 mPa' dan (10 torr) daha büyük gaz basınçları gereklidir. Buharlaştırma kaynakları, dirençli ısıtma, yüksek enerjili elektron ışınları, düşük enerjili elektron ışınları olabilir. Bu yöntemde Ar ve He gibi asal gazlar kullanılmaktadır (Gürmen ve Ebin, 2008; Dhand ve ark., 2015; Rajput, 2015).

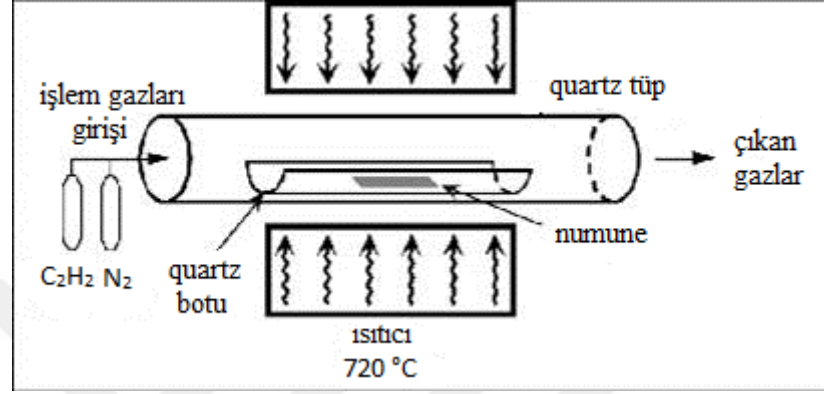


Şekil 2.2. Asal gaz yoğunlaştırma yönteminin şematik görünümü

2.3. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) Yöntemi

Kimyasal buhar biriktirme (CVD), yaygın olarak kullanılan malzeme üretim tekniğidir. Bu yöntem genel olarak, yüzeylere katı ince film kaplamak için kullanılmaktadır, ancak aynı zamanda yüksek saflıkta kütle malzemeler, tozlar, metalik/yarı iletken nanotüpler ve nanorotlar üretmek için de kullanılır (Dhand ve ark., 2015). CVD, bir veya daha fazla öncül gazın, kaplanacak olan bir veya daha fazla ısınan alttaş içeren bir odaya akışı ile gerçekleşir. Sıcak yüzeylerin üzerinde ve yakınında kimyasal reaksiyonlar meydana gelir böylece yüzeyde ince film birikmesine neden olur. Kimyasal buhar biriktirme fırınının şematik diyagramı Şekil 2.3' te gösterilmiştir.

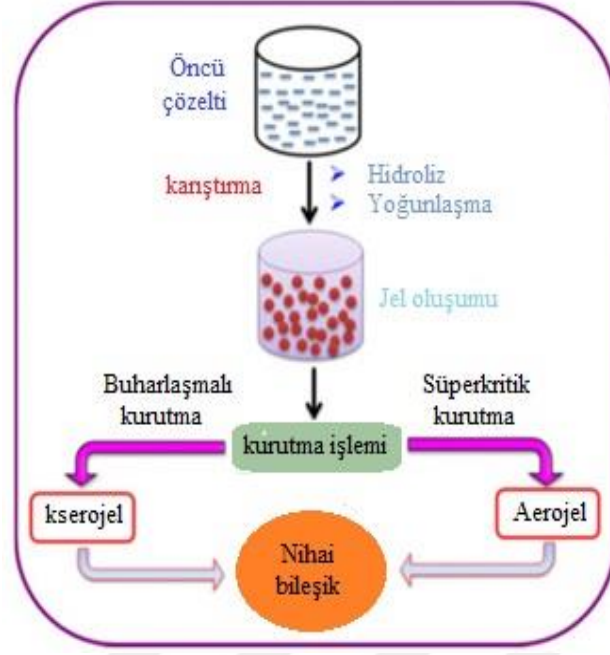
CVD'nin avantajı, biriktirilebilecek çok çeşitli malzemelere ek olarak, çok yüksek saflıkta biriktirilebilmeleridir. CVD'nin ayrıca dezavantajları öncü gazların özelliklerine dayanmaktadır. CVD öncü malzemeleri ayrıca toksik ($\text{Ni}(\text{CO})_4$), patlayıcı (B_2H_6) veya aşındırıcı (SiCl_4) olabilmektedir. CVD reaksiyonlarının sonucunda üretilen yan ürünler de tehlikeli olabilmektedir (CO veya HF). Son olarak öncüller maliyetli olabilmektedir.



Şekil 2.3. Kimyasal buhar biriktirme fırınının şematik diyagramı

2.4. Sol-Jel Yöntemi

Sol-jel yöntemi, yüksek derecede yapısal ve bileşimsel homojenliğe sahip metal ve metal okside dayanan gelişmiş katalitik formülasyonların tasarımında cazip sentetik tekniktir. Ayrıca seramikler ve organik-inorganik hibritler dahil olmak üzere gelişmiş malzemeler yapmak için de kullanılan çok yönlü bir yöntemdir. Genel olarak, sol-jel işlemi, bir çözelti sisteminde, sıvı "sol" dan, katı "jel" fazına geçişini içerir. Sol, çözücü içinde, kolloidal partiküllerin veya polimerlerin stabil bir dağılımıdır. Parçacıklar amorf veya kristal olabilir. "Sol" un hazırlanmasında kullanılan başlangıç maddeleri genellikle inorganik metal tuzları veya metal alkoksitler gibi metal organik bileşikleridir (Sajjadi, 2005). Sol-jel yöntemi genellikle çok yüksek sıcaklıklar gerektiren cam ve seramik üretimi için de kullanılır. Şekil 2.4, sol-jel yönteminin şematik diyagramını göstermektedir ve aşağıdaki gibi özetlenebilir: (Toygun ve ark., 2013; Esposito,2019)



Şekil 2.4. Sol-Jel yöntemiyle metal oksit nanoyapıların üretiminin diyagramı (Rao ve ark., 2017)

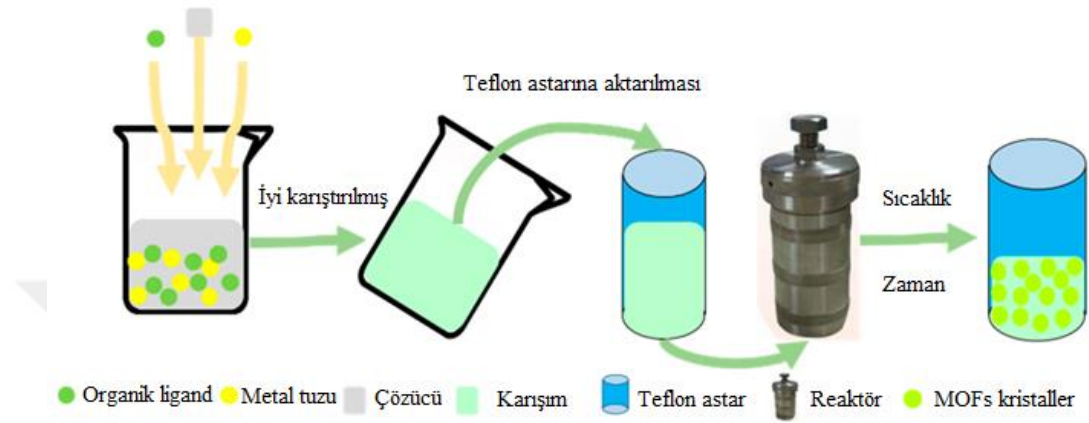
- Prekürsör çözeltisinin hazırlanması
- "Sol" oluşturmak için alkoksitlerin hidrolizi ve kısmi yoğunlaşması
- Hidrolize prekürsörlerin polikondensasyonu yoluyla jelin oluşumu
- Kurutma. Jel, çözücünün buharlaşmasının sonucunda yoğun "kuru jel" (*xerogel*) veya süper kritik kurutma yoluyla *aerojel* oluşturulur
- Mekanik olarak stabil malzemeler elde etmek için kalsinasyon

2.5. Hidrotermal Sentez Yöntemi

Hidrotermal sentez, enerji hasadı uygulamaları için kontrollü özelliklere sahip nanoyapılı malzemelerin elde edilmesi için yüksek potansiyele sahip kimyasal yöntemdir. Farklı basınç ve sıcaklık koşulları kullanarak süper kritik suyun özelliklerini değiştirerek ve partiküllerin özelliklerini kontrol altında tutarak, metal oksit, demir oksit ve lityum demir fosfat nano partiküllerini farklı kristal yapılarda ve morfolojilerde imal edilmesi için kullanılır (Dhand ve ark., 2015; Nadimpalli ve ark., 2018). Hidrotermal yönteminin temel avantajı, yapısal ve morfolojik homojenliği etkilemeden çok sayıda bileşen ve dopant içeren kompleks sistemlerde çekirdeklenme ve büyümeyi kontrol edebilme yeteneğidir (Piticescu ve ark., 2015). Hidrotermal reaksiyonu kısaca;

- Yeni bileşiklerin sentezi veya stabilizasyonu

- Tek kristallerin büyümesi
 - Belirli bir büyüklüğe ve morfolojiye sahip mikrokristalitlerin hazırlanması
 - Metal ekstraksiyonunda cevherlerin filtrasyonu
 - Ayırma, modifikasyon, korozyon, dağlama
- için kullanılmaktadır (Ece, 2012).



Şekil 2.5. Hidrotermal sentez yönteminin şematik diyagramı (Bian ve ark., 2018)

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Mn tabanlı Li katot malzemeler yüksek bir başlangıç kapasitesi sergilerken gerilim düşmesi, yüksek empedans ve yetersiz kapasiteden muzdariptirler. Li_2MnO_3 (LMO) bileşeninin malzemenin yüksek kapasiteye katkıda bulunduğu açık olmakla birlikte kimyasal ve yapısal bozunumunun yanı sıra malzemenin doğal iyonik iletkenliği net değildir. Xiang ve Wu (2018) tarafından Al-katkılı Li_2MnO_3 ($\text{Li}_2\text{Mn}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_3$) lityum açısından zengin katmanlı oksit, lityum-iyon pilleri için katot malzemesi olarak hazırlanıp ve araştırılmıştır. X-ışını kırınımı (XRD) ve taramalı elektron mikroskopu-enerji dağılımlı spektrometre (SEM-EDS) analizleri ile Al elementinin homojen olarak numunede dağılmış olduğu ifade edilmiştir. Al-LMO örneği, LMO örneğine kıyasla kapasite oranı ve döngü kararlılığı üzerinde büyük bir gelişme göstermiştir. Diferansiyel kapasiteye karşı diferansiyel voltaj (dQ/dV) sonuçları ile Al katkılamanın tabakalı fazdan kübik spinel benzeri faza ilk şarj fazı transformasyonunu engellediğini ve ayrıca döngüdeki dönüşüm oranını yavaşlatmış olduğunu göstermiştir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) sonuçları, Al katkılamanın yük transfer direncini azalttığını ve elektrokimyasal reaksiyon kinetiğini geliştirdiğini doğrulamışlardır.

Yuge ve arkın. 2017 yılında yapmış oldukları araştırmaya göre, şarj ve deşarj durumundaki Li-zengin katmanlı katodun ($\text{Li}_{1.23}\text{Fe}_{0.15}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.46}\text{O}_2$) yapısal değişimi ve şarj mekanizması araştırılmıştır. Seçilen alan elektron kırınım analizi, deşarj durumunda, monoklinik tabakalı kaya tuzunun tek bir fazından oluşan başlangıç yapısının altıgen katmanlı kaya tuzu ve spinel benzeri yapıların karışımına dönüştüğünü ortaya koymuştur. Şarj durumunda, geçiş metali iyonları göç ederken, spinel benzeri fazın baskın hale geldiği gözlemlenmiştir. Fe-57 Mössbauer spektroskopisi, X-ışını absorpsiyon spektroskopisi (XAS) ve Soft-XAS, şarj/deşarj sırasında Mn^{+4} iyonlarının değerlilikleri değişmezken Fe ve Ni iyonlarının değerliliklerinin yaklaşık olarak Fe^{3+} 'dan $\text{Fe}^{3.2+}$ 'ya ve Ni^{2+} 'dan, $\text{Ni}^{3.5+}$ 'ya arttığı göstermişlerdir. Şarj durumunda süperoksit, peroksit ve hol durumu gibi oksit iyonlarının çeşitli oksidasyon durumları da tespit edilmiştir. Gerçek deşarj kapasitesinin 255 mAh.g^{-1} olduğunu göz önüne alındığında, Fe ve Ni iyonlarının değerlik değişiminden yük telafisine katkısı son derece küçüktü ve sadece toplam kapasitenin yaklaşık üçte birine katkıda bulunmuş olduğu tespit edildi. Bu nedenle, yüksek kapasiteli $\text{Li}_{1.23}\text{Fe}_{0.15}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.46}\text{O}_2$ katodu üreten mekanizmanın, oksit iyonlarının redoks reaksiyonuna şiddetle bağlı olduğu belirlenmiştir. Dahası, şarj-

deşarj döngüsü sırasında kapasitenin azalması esas olarak Mn, Fe ve oksit iyonlarının geri dönüşümsüz redoks reaksiyonuna bağlı olduğu görülmüştür.

Hoang (2017) yaptığı çalışmada, Li_2MnO_3 katot malzemesinde Mn yerine en uygun elementin Al, Fe, Mo, ve Ru katkılarının olduğunu ifade etmektedir. Ni katkılanması için ise malzemelerin hazırlanma koşullarına göre Ni' nin örgü içerisindeki dağılımının ayarlanabileceği görülmektedir. Örgü şekli, katkılanan malzemenin yük, spin durumları, elektronik yapı ve ayrıştırma mekanizması arasında güçlü bir etkileşim vardır. Hesaplanan elektronik yapı ve voltaj profili Ni, Mo veya Ru katkılı Li_2MnO_3 ' te oksidasyonun ayrıştırma işlemi sırasında oksijen üzerinde bulunmadan önce elektrokimyasal olarak aktif geçiş metali iyonu/oksitleri üzerinden oluştuğunu göstermiştir.

Yuzer ve Ozkendir (2016) Li_2MnO_3 yapısına, $\text{Li}_2\text{Mn}_x(\text{Nd, Ce, Yb})_{1-x}\text{O}_3$ genel formülüyle nadir-toprak elementleri Nd, Ce ve Yb ikamelerinin, kristal yapı geçişlerine ve elektronik yapı özellikleri üzerinde etkilerine göre incelemişlerdir. X-ışını kırınımı modellerinin sonuçlarını, koordinasyon içerisinde elektron yapısındaki özellikleri ile birlikte, X-ışını soğurma yakın kenar spektroskopi tekniği ile incelemişlerdir. Malzemelerde verimli fiziksel olaylar üreten ilginç ilişkileri nedeniyle 4f seviyeleri temel seviye olarak seçilmiştir ki buda çok fazla çalışmada rapor edilmiştir.

Li_2MnO_3 , geniş teorik kapasitesi ile oldukça dikkat çekmektedir fakat uygulamada, düşük kapasite ve zayıf döngü kararlılığı ile yetersiz kalmaktadır. Zhao ve ark. (2016), Li_2MnO_3 'ün geleneksel katı hal tepkimesi ile elektrokimyasal performansını artırmak için kısmi lityum yerine, magnezyum katkılandırımlardır. Sadece %1 magnezyum içeriğine sahip numune 307.5 mAh g^{-1} 'lik büyük bir başlangıçdeşarj kapasitesi vermiştir ki 241.9 mAhg^{-1} 'lik bozulmamış Li_2MnO_3 'ündeşarj kapasitesinden çok daha üstün olduğu gözlemlenmiştir. Bununla birlikte döngü performansı iyileştirilmiştir. $\text{Li}_{1.98}\text{Mg}_{0.01}\text{MnO}_3$ kapasite tutma oranının %84. 5 olmasına rağmen 0.1C 'de 30 döngüden sonra bozulmamış karşı taraf için yalnızca % 77. 7 dir. Mg-katkılama ile elde edilen bu sonuçlar ile Li_2MnO_3 ' ü yeni nesil lityum iyon piller için umut verici katot malzemesi haline getirilmesi önerilmiştir.

Matsunaga ve ark., 2016 yılında yapmış oldukları araştırmaya göre bileşiklerin yapısı ve elektrokimyasal performansı arasındaki ilişkiyi aydınlatmak için, nötron ve sinkrotron X-ışını toz difraksiyon analizlerini kombinasyonunda kullanarak, $\text{Li}_2(\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x})\text{O}_3$ (-delta) ($x = 0, 1/10, 1/6$ ve $1/4$) kristal yapılarını incelemişlerdir. Araştırmalarında, kristallerin çok sayıda yığın hatası içerdiğini ve geçiş metal

katmanlarında önemli katyon karışımını sergilediği ortaya koyulmuşlardır; Ni konsantrasyonunda bir artış ile katyon karışımının önemli hale geldiği gözlemlenmiştir. Şarj deşarj ölçümleri, Mn'nin Ni ile değiştirilmesinin şarj plato potansiyelini düşürdüğünü ve daha yüksek şarj-deşarj kapasitelerine yol açtığını göstermiştir. Kristallerdeki atomik düzenlemesine topolojik açıdan bakıldığında, Li_2MnO_3 içindeki Mn'nin Ni ile ikame edilmesinin pürüzsüz Li perkolasyon yollarının oluşumunu yükselttiğini ve dolayısıyla aktif Li iyonlarının sayısının arttırıldığı ve şarjın boşalma kapasitesinin de arttırıldığı sonucuna varılmıştır.

Wang ve arkının. (2016) yapmış oldukları araştırmaya göre Li_2MnO_3 ve Li-zengin mLi_2MnO_3 merkez nokta nLiMO_2 (M-Mn, Ni, Co) katı eriyik malzemelerinin Li iyon piller için önemli yüksek kapasiteli katotlardır. Li_2MnO_3 katotlarının geniş bir şekilde uygulanmasını engelleyen döngü sırasında gerçek düşük elektrik iletkenliği ve zayıf yapısal kararlılık olmak üzere iki faktörün olduğu vurgulanmıştır. F-katkılamanın ve O'yu değiştirmenin, Li_2MnO_3 ' de polaron durumu oluşturabileceği, ancak bu polaron durumlarının F atomları katkılanması ile sıkıştığı ve elektrik iletkenliğine çok az katkıda bulunduğu bildirilmiştir. Bu çalışmada, daha fazla polaron durumunun P-katkılama yoluyla oluşturulacağı ve P atomunun katkılanması ile polaron durumlarının tuzaklama etkisinin F-katkılama durumunda meydana geleninden daha zayıf olduğu ortaya konulmuştur. P katkılı Li_2MnO_3 'teki polaron göç yolları optimize edilmiş ve göç enerji bariyerleri farklı yollar için 0.17-0.48 eV aralığında olduğu söylenmiştir. P-katkılanması O yük eksikliğini bastırdığı ve böylece yüksek potansiyellere şarj edildikten sonra O_2 oluşumunu ve serbest bırakılmasının önlediği bulunmuştur. Ayrıca, P-katkılama, Li_2MnO_3 'un yapısal kararlılığı için de faydalı olduğu, katmanlı yapıdan spinel yapısına geçiş fazının "itici gücünü" azaltmasından kaynaklandığı tahmin edilmiştir.

Kang ve ark. (2016), Li_2MnO_3 katot malzemesinin elektrokimyasal performansını arttırmak için, Cr ve V havanın ısıtılması ile sulu bir indirgeme reaksiyonu yoluyla Mn ile ikame ettiler. Hazırlanan $\text{Li}_2 [\text{Mn}_{1-2x}\text{Cr}_x\text{V}_x] \text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$) numunelerindeki Li_3VO_4 ve Li_2CrO_4 safsızlıkları, deiyonize (DI) su ile yıkanarak çıkarılmıştır. Yıkanmış numunelerde eksik metal içerikleri olmasına rağmen, monoklinik katmanlı yapılar elde etmişlerdir. $\text{Li}_{1.596} [\text{Mn}_{0.806}\text{Cr}_{0.181}\text{V}_{0.013}] \text{O}_3$, Li_2MnO_3 merkez nokta LiCrO_2 merkez nokta LiVO_2 merkez noktası $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 'nin kompozit fazına sahip olduğu ve 10 mA.g^{-1} 'de 2.5 V(vs. Li) üzerinde 225 mAh.g^{-1} 'den fazla deşarj kapasitesi sağlayabileceği açıklanmıştır. Oksijen kaybına bağlı yapısal değişiklikler en aza indirilmiş ve yüksek çevrim performansı ve oran kapasitesi elde edilmiştir.

Tabuchi ve ark. (2015) yapmış oldukları çalışmada, Mn kaynaklarının Fe-katkılanmış ve Ni-katkılanmış Li_2MnO_3 'ün $(\text{Li}_{1+x}(\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6})_{1-x} \text{O}_2, 0 < x < 1/3)$ elektrokimyasal etkileri incelemiştir. İki çeşit manganez kaynağı seçilmiş: MnCl_2 ve KMnO_4 . Aynı hazırlama koşulları dikkate alındığında, iki numunenin kimyasal bileşimi, geçiş metali dağılımı ve elektrokimyasal özellikleri karşılaştırılmıştır. KMnO_4 'ten elde edilen örnek, yüksek oranlı deşarj özellikleri haricinde, MnCl_2 'den elde edilenden daha iyi elektrokimyasal performans göstermiştir. Farklı elektrokimyasal performansın kökeninden sorumlu bilinmeyen faktörü belirlemek için tartışılmıştır. Tam-hücre performansı, tek katmanlı bir laminat hücre ve mezo-karbon mikro tane (MCMB) anot kullanılarak değerlendirilmiştir.

Lityum zengin katmanlı yapıli oksitler $x\text{Li}_2\text{MnO}_2$ merkez nokta $(1-x) \text{LiMO}_2$ ($0 < x < 1, M = \text{Mn, Ni, Co, vs.}$) yüksek enerji yoğunluğuna sahip lityum iyon piller için ilginç ve potansiyel katot malzemeleridir. Bununla birlikte, Li_2MnO_3 içinde O_2 tarafından sağlanan karakteristik yük telafisi, daha sonraki döngüde yüksek voltaj ve voltaj düşmelerinde ilk Li^+ iyon çıkarma sırasında oksijenin evrilmesine yol açmaktadır. Ma ve ark. (2014) yaptıkları bu çalışmada bir başka elektron verici temini ve Li_2MnO_3 tabanlı katot materyallerinin elektrokimyasal aktivitesini arttırmak için molibden ikamesi yapılmıştır. X-ışını kırınımı ve adsorpsiyon çalışmaları, Mo^{5+} ikamesinin, kristal kafes içindeki birim hücreyi genişlettiğini ve Li-O ve Mn-O bağlarını zayıflattığını ve aynı zamanda Li_2MnO_3 'ün aktivitesini yapının küçülme potansiyelini azaltarak ve oksijenin salınmasını bastırarak arttırdığını göstermiştir. Ek olarak, molibden ikameli Li_2MnO_3 'teki O_2 iyonlarının kimyasal ortamı, döngü esnasında, ikame edilmemiş numunede olduğundan daha geri dönüşümlü olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle, molibden ikamesinin, Li_2MnO_3 tabanlı lityum zengin katot materyallerinin performanslarını geliştirmesi beklenmektedir.

Li_2MnO_3 bileşiği, lityum iyon piller için Li-zengini katı çözelti katot malzemesinin ($m\text{Li}_2\text{MnO}_3$) merkez nokta $n\text{LiMO}_2$, ($M = \text{Mn, Ni, Co, vs.}$) önemli bir bileşenidir. Elektronik yapının içsel yalıtkan doğası, Li_2MnO_3 bileşiğinin elektronik iletkenliğinin düşük olduğunu saptamaktadır, bu da pilin hızlı şarj/deşarj performansına elverişsiz olduğunu göstermektedir. Wang ve ark. (2014), F katkısının, Li_2MnO_3 örgüsünde polaron durumları oluşturabileceğini göstermişlerdir. Li_2MnO_3 kafesindeki küçük polaron göç enerjisi bariyeri yaklaşık 0.27 eV' dir. Ayrıca, polaron durumunun F atomu tarafından çok güçlü bir şekilde tutulduğu gözlemlenmiştir böylece katkı ile güçlendirilmiş elektronik iletkenliğin verimi azaltmıştır.

Akita ve ark. (2014), karbotermal indirgemededen önce ve sonra %40-titanyum ikameli Li_2MnO_3 ($\text{Li}_{1+x}(\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.6})_{1-x}\text{O}_2$, $0 < x < 1/3$), halka şeklindeki karanlık alan taramalı elektron mikroskobu (ADFSTEM) ve elektron enerji kaybı spektroskopisi (EELS) ile ön redüksiyon işlem etkilerini araştırmışlardır. Monokromatör kullanarak yüksek enerji çözünürlüğüne sahip EELS spektrumları ile, indirgeme işleminden sonra Mn iyonlarının görünümü açıkça ortaya konulmuştur. İndirgenmiş fazın uzaysal dağılımı, Mn L-kenar enerji kaybı yakın-kenar yapısı (ELNES) kullanılarak multi-lineer en küçük kareler (MLLS) uydurma yöntemi ile görselleştirilmiştir. Bir birincil parçacığın morfoloji değişimi, Mn indirgeme fazı etrafında gözlemlenmiştir.



4. MATERYAL VE YÖNTEM

Li-iyon pillerde katot malzemesi olarak kullanıma uygun nanoyapılı partiküllerin araştırılması amacıyla Li_2MnO_3 , $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x = 0.05, 0.10, 0.15$ ve 0.20), $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ($x = 0.10, 0.15$ ve 0.20) $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ ($x = 0.10$ ve 0.20), $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x = 0.05, 0.10, 0.15$ ve 0.20), $\text{Li}_{2-x}\text{Ga}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.05, 0.10, 0.15$ ve 0.20) ve $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x-y}\text{Al}_x\text{B}_y\text{O}_3$ ($x = 0.10$ ve $y = 0.10$) partikülleri katı hal tepkime tekniği ile yüksek saflıkta olan ($> 99.99\%$) Li_2O , MnO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 , TiO_2 ve Ga_2O_3 toz bileşikleri kullanılarak üretilmiştir.

Yukarıda bahsi geçen 20 numunenin sentezi 6 aşamada gerçekleşmiştir. İlk aşamada, toz halinde olan materyaller stokiometrik oranlarda tartılmış ve 6 saat boyunca bilyeli öğütücü RETSCH PM 100 de 200 rpm ile öğütülmüştür. İkinci aşamada öğütülen numuneler 400°C ' de (673 K) 6 saat tavlansmıştır. 400°C ' de fırınlamanın nedeni, MnO_2 malzemenin aktifliğinden dolayıdır. Çünkü MnO_2 elementi 530°C civarında diğer malzemelerle güçlü bir etkileşime girmeden eriyebilir. Ayrıca Bor oksitin erime noktası (B_2O_3) yaklaşık 450°C ' dir. Üçüncü aşamada elde edilen numuneler tekrar 2 saat öğütülüp, dördüncü aşamada 6 saat boyunca 750°C 'de (1023 K) fırınlansmıştır. Beşinci aşamada ise numuneler 2 saat boyunca tekrar öğütülüp bu toz numunelerin bir kısmı empedans ölçümleri için pelet yapıldıktan sonra diğer toz halinde kalan malzemeler ile beraber 850°C ' de (1123 K) 12 saat tavlansmıştır.

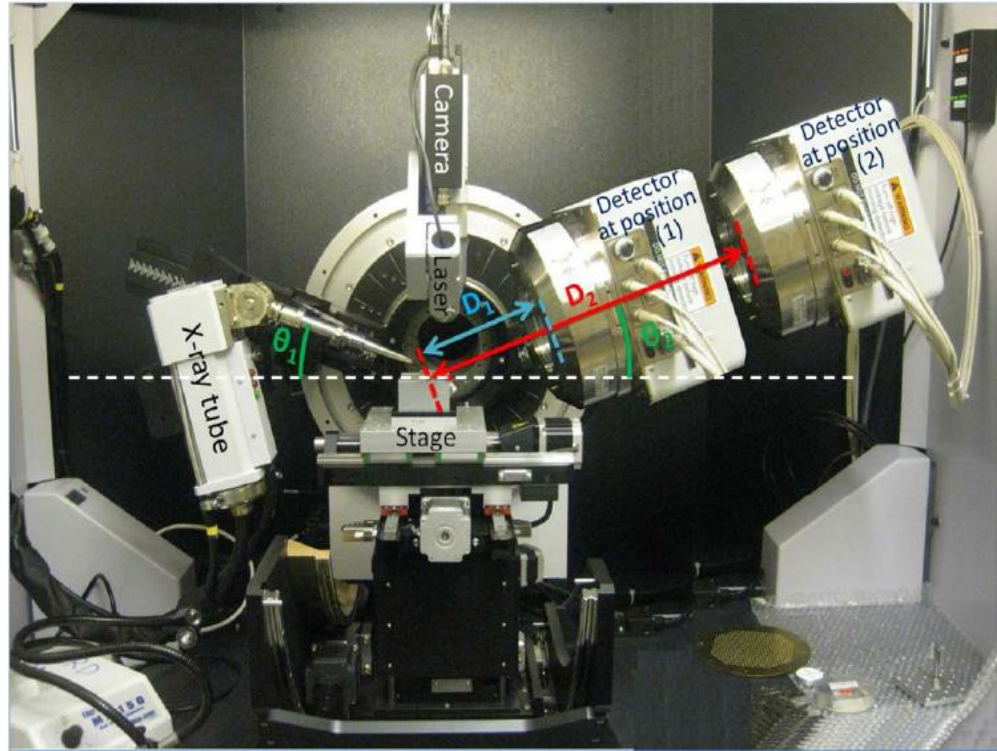
Hazırlanan katot malzemelerin morfolojik özelliklerini incelemek için SEM görüntüleri, S.Ü. İL TEK' de bulunan Zeiss/EVO LS10 görüntüleme cihazı ile alınmıştır. Numunelerde uygun fazın elde edilip edilmediğini belirlemek için ve aynı zamanda kristal yapılarını incelemek amacıyla, X-ışını kırınımı S.Ü. İL TEK de bulunan CuK_α radyasyonlu ($=1.54059\text{ Å}$) Bruker D8 Advance X-ışını Difraktometre ile alınmıştır. XRD ile elde edilen veriler kullanılarak ayrıntılı kristal yapı analizi Rietveld metoduna dayalı kırınım ve yansıma analiz kodu olan MAUD yazılımı ile yapılmıştır. Malzemelerin elektriksel özellikleri elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile incelenmiştir. Elektronik ve iyonik iletkenlik ölçümü için kullanılan peletler, toz numune presleme kalıbı ile 7.5 Bar (750 kPa) basınç uygulayarak hazırlanmıştır ve daha sonra, ölçüm almak için kullanılacak olan hücre ile pelet arasında iyi bir elektriksel temas sağlamak için her iki yüzey Ag iletken pasta ile kaplanmıştır. Peletlerin boyutu, yaklaşık 12 mm çapında ve 1 mm kalınlığında olacak şekilde hazırlanmıştır. İletkenlik

ölçümleri, oda sıcaklığında 10mV AC sinyaliyle ve 0.1 Hz-100 kHz frekans aralığında Gamry PC14 / 750 Potansiyostat ile yapılmıştır.

4.1. Malzeme Karakterizasyonu

4.1.1. X-ışını difraktometresi (XRD)

X- ışını kırınımı, metaller, mineraller, polimerler, katalizörler, farmasötikler, ince film kaplamalar, seramikler ve yarı iletkenler dahil olmak üzere çok çeşitli malzemeleri analiz etmek için yüksek teknoloji ve tahribatsız tekniktir. X-ışınları 1895' te W.C. Röntgen tarafından keşfedildi. XRD yapılar, fazlar, tercih edilen kristal yönelimleri ve ortalama tanecik boyutu, kristalinite ve kristal kusurları gibi diğer yapısal parametreler hakkında bilgi sağlar. Sonuç olarak, X-ışını kırınım modeli, belirli bir malzemedeki periyodik atomik düzenlemelerin parmak izidir. Yani karışımlarda, her bir madde, modelini diğerlerinden bağımsız olarak üretir. Tipik XRD cihazı, Şekil 4.1' de gösterildiği gibi, X-ışını tüpü, numune tutucu ve X-ışını detektörü olarak üç temel bileşenden oluşur (Bunacı ve ark., 2015; Sharma ve ark., 2012).

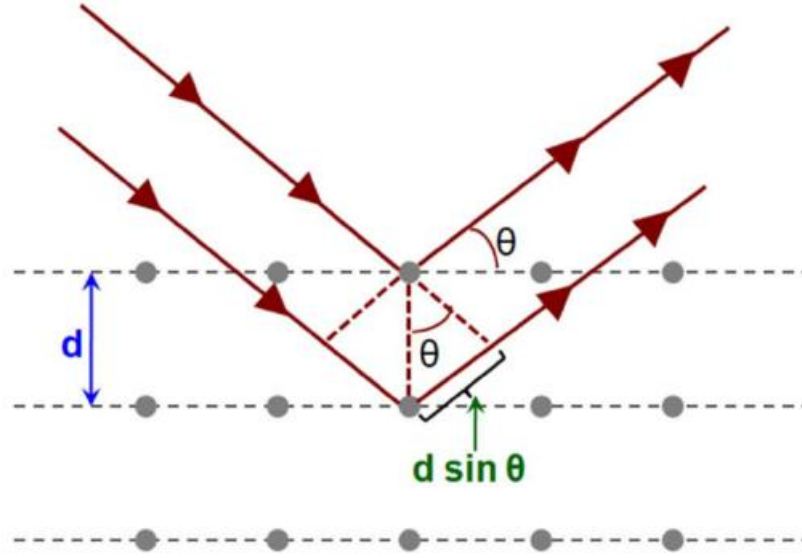


Şekil 4.1. X-ışını kırınımı (XRD) cihazı (Allahkarami ve Hanan, 2014)

X-ışınları bir katot ışını tüpü tarafından üretilir, monokromatik radyasyon üretmek için filtre edilir, konsantre olmak üzere toplanır ve numuneye doğru yönlendirilir. Katot ışını tüpü (CRT), bir veya daha fazla elektron tabancası ile fosforesans içeren ve ekran görüntüsü için kullanılan elektron tüpüdür. Katot ışını tüpü elektron demetlerini modüle ederek, hızlandırarak ve saptırarak ekran görüntüsünü oluşturur. Elektronlar, hedef malzemenin iç kabuk elektronlarını yerinden çıkarmak için yeterli enerjiye sahip olduğunda, karakteristik X-ışını spektrumları üretilir. Bakır, CuK_α radyasyonu ($= 1.5418\text{\AA}$) ile tek kristalli kırınım için en yaygın hedef malzemedir. X-ışınları paralel hale getirilerek numuneye yönlendirilir. Numune ve dedektör döndürüldüğü zaman, yansıyan X-ışınlarının şiddeti kaydedilir. θ değeri denk. (4.1) deki Bragg yasasına uyarsa, X-ışınları malzeme ile aynı fazda olup ve keskin pikler meydana gelecektir. Bu pikler malzemenin yapısını analiz etmek, örgü parametrelerini ve saf faz oluşumunu belirlemek için kullanılır. En önemlisi, gözlemlenen kırınım verileri Uluslararası Kırınım Verileri Merkezi (ICDD) tarafından sağlanan veri tabanı ile karşılaştırarak bilinmeyen herhangi bir maddenin varlığını belirlemek için kullanılır. Pik şiddetleri, örgü içindeki atomların dağılımı ile belirlenir ve numunede bulunan her fazın miktarı ile ilgilidir (Bunaciu ve ark., 2014; Paravasthu, 2012). X-ışınlarının kristallerle kırınımı Bragg Yasası ile tanımlanmaktadır.

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (4.1)$$

λ yansıyan X-ışınının dalga boyunu, d atomik düzlemler arasındaki mesafeyi, θ numunenin düzlemleri ile X-ışını kaynağı arasındaki açıyı temsil eder ve n bir tamsayıdır. Gelen ve kırılan ışınların arasındaki açı her zaman 2θ 'ye eşit olacaktır.

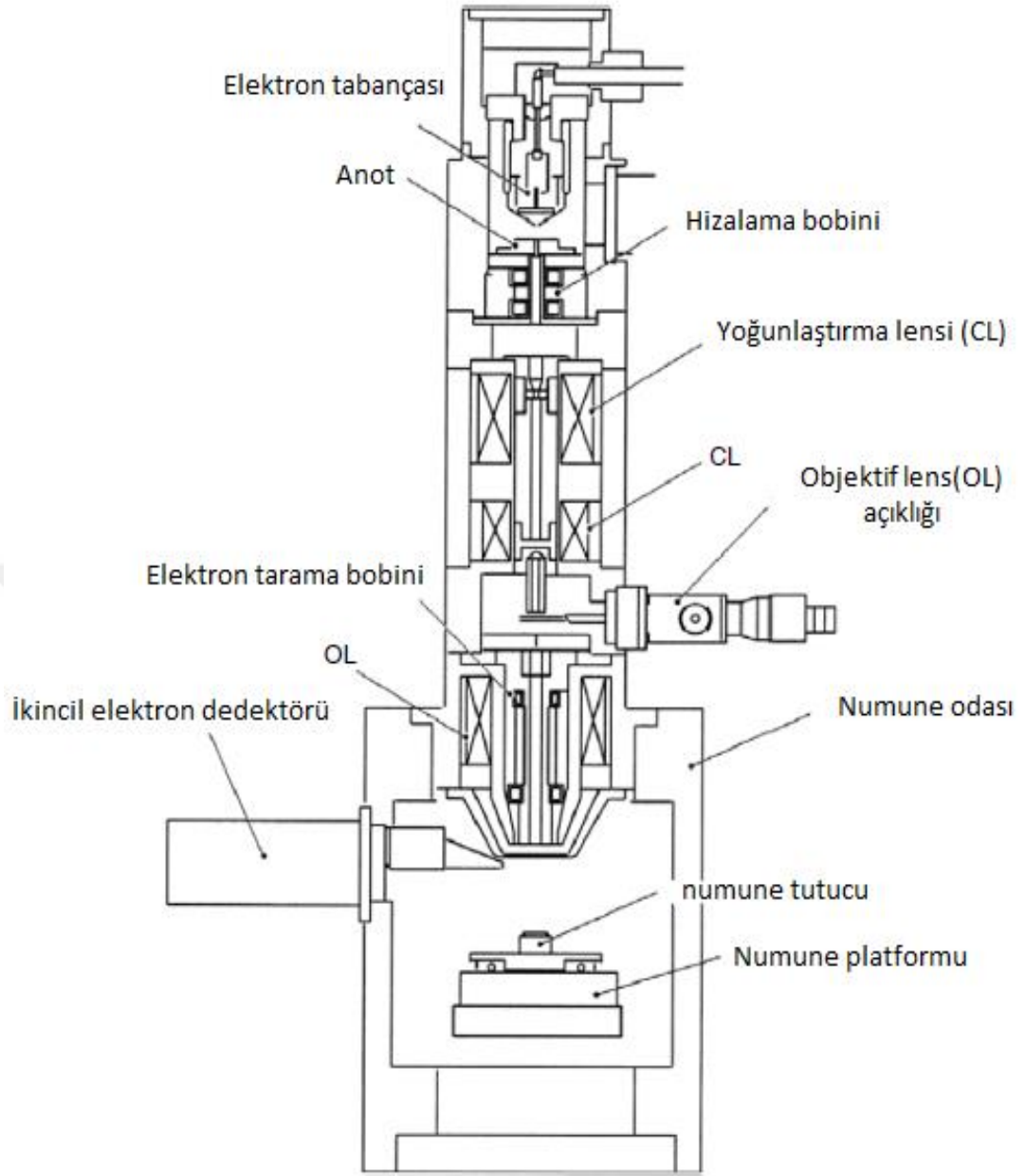


Şekil 4.2. Bragg yasası'nın yansıması

Muhtemel kırınımın yönleri, malzemenin birim hücresinin boyutuna ve şekline bağlıdır. Kırılan dalgaların yoğunluğu, kristal yapısındaki atomların türüne ve düzenine bağlıdır (Sharma ve ark., 2012).

4.1.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), mikroyapı morfolojisi ve kimyasal bileşim karakterizasyonlarının incelenmesi ve analizi için kullanılan çok yönlü enstrümandır. SEM' deki görüntü oluşumu, elektron ışını ve numune etkileşimlerinden üretilen sinyallerin alınmasına bağlıdır. Şekil 4.3, SEM' in yapısını göstermektedir. Kolon üstünde bulunan elektron tabancası, elektronları üretir ve yüksek gerilim uygulandığında anot plakası elektronları 0.1-30 keV enerji seviyesine kadar hızlandırır. Tungsten tabancası tarafından üretilen elektron demetinin çapı, yüksek çözünürlüklü bir görüntü oluşturmak için çok büyüktür. Bu nedenle, ince elektron demeti elde etmek için yoğunlaştırıcı mercekler ve demeti numune üzerinde odaklamak için objektif merceği kullanılmaktadır. Bu işlem, elektronların boyutunu (bir tungsten filament için ~ 50 µm) gereken son nokta boyutuna kadar (1-100 nm) küçültür. Elektronun havada yayılmadan dolaşmasına izin veren yüksek vakumlu bir ortam gerekir. Platform, elektron demeti tarama bobinleri, sinyal algılama ve işleme sistemi, numune yüzeyinin gözlemini ve görüntü kaydını sağlar (Zhou ve Wang, 2007).



Şekil 4.3. Taramalı elektron mikroskopunun şematik diyagramı

Taramalı elektron mikroskobu kullanılırken gerekli bilgilerin elde edilmesinde uygun numune hazırlama, önemli rol oynamaktadır. Numunenin boyutu, şekli ve iletkenlik özelliklerinin göz önünde bulundurulması gerekmektedir. Numune, SEM cihazında numune platformuna yüklenmeden önce aşağıdaki şartları yerine getirilmektedir: (Ayub ve ark., 2017)

- Numune yüzeyinin temizlenmesi (Numune temiz, tozsuz, lekesiz ve yağsız olmalıdır.)
- Numunenin stabilize edilmesi (Numunenin yapısal detaylarını korumak için)
- Numunenin durulanması (Aşırı sabitleştiricinin çıkarılması için)
- Numune dehidratasyonu (sabit dokudaki serbest suyu çıkarmak için)
- Numunenin kurutulması
- Örneklerin numune kabına monte edilmesi
- Numunenin kaplanması (iletkenliğini artırmak ve numune üzerinde yüksek voltaj yükü oluşmaması için)

4.1.3. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)

Empedans spektroskopisi (IS), malzemelerin elektriksel özelliklerini ve bunların elektronik olarak iletken elektrotlarla olan ara yüzeylerini karakterize etmek için kullanılan güçlü bir yöntemdir. Her türlü katı veya sıvı malzemenin (iyonik, yarı iletken, elektronik-iyonik ve hatta yalıtkanlar (dielektrikler), kütle veya ara yüzey bölgelerinde sabit veya hareketli yüklerin dinamiklerini araştırmak için kullanılabilir. Empedans spektroskopisinde genel yaklaşım, elektrotlara elektriksel uyarıcı (voltaj veya akım) uygulamak ve buna karşılık yanıtı (elde edilen akım veya voltaj) gözlemlemektir.

Empedans spektroskopisinde (IS)' de kullanılan üç farklı tipte elektriksel uyarıcı vardır. Birincisi, geçici ölçümlerde, $t=0$ 'da sisteme voltajın bir basamaklı fonksiyonu ($V(t) = V_0$, $t > 0$ için, $V(t) = 0$, $t < 0$ için) uygulanabilir ve zamanla değişen akım $i(t)$ ölçülür. $V_0/i(t)$ oranına, genellikle empedans veya zamanla değişen direnç denir. İkinci bir teknik ise, arayüzeye rastgele gürültüden oluşan bir sinyal $V(t)$ uygulayarak ortaya çıkan akımı ölçmektir. Üçüncü yaklaşım; en yaygın ve standart olanı, ara yüzeye bir tek frekanslı voltaj veya akım uygulayarak, bu frekansta yanıtın analog devre veya hızlı Fourier dönüşümü analizlerini kullanarak ortaya çıkan akımın faz kayması ve genliğini veya gerçek ve sanal kısımlarını ölçerek $|z|$ empedansı belirlemektir.

IS spektrumundan türetilen parametreler genellikle iki kategoriye ayrılır:

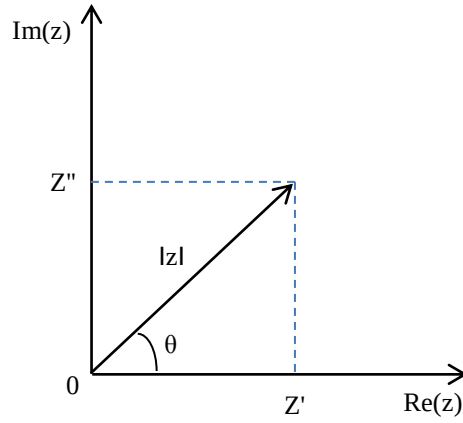
(a) iletkenlik, dielektrik sabiti, yük hareketleri ve üretim-rekombinasyon oranları gibi sadece malzemeye ilişkin olanlar;

(b) ara yüz bölgesinin kapasitansı gibi elektrot-malzeme ara yüzüyle ilgili olanlar.

Sinyal işleme teorisinde veriler farklı parametrelerle gösterilebilir. IS' de, bu parametrelerden ikisi, zaman ve frekanstır. Parametreler arasında geçiş yapmak için Fourier dönüşümü kullanılır, zaman verisine göre eşdeğer frekans verisi oluşturulur. Ters Fourier dönüşümü, frekans verisini zaman verisine değiştirir.

Tek bir frekans $f = \omega/2\pi$ 'yi içeren monokromatik bir sinyal $v(t) = V_m \sin(\omega t)$, bir hücreye uygulanır ve elde edilen kararlı durum akımı $i(t) = I_m \sin(\omega t + \phi)$ ölçülür. Burada ϕ , voltaj ve akım arasındaki faz farkıdır ve tamamen dirençli davranış için sıfırdır. Sistem özellikleri ile periyodik voltaj veya akım sinyalinin yanıtı arasındaki ilişki zaman parametresinde çok karmaşıktır. Genel olarak, bir diferansiyel denklem sisteminin çözümü gereklidir. Kapasitif ve indüktif elemanların yanıtı, sırasıyla $i(t) = [dv(t)/dt]C$ ve $v(t) = [di(t)/dt]L$ şeklinde verilir ve bunlar gibi birçok elemanların kombinasyonu, kompleks bir sorun oluşturabilir (Barsoukov ve Macdonald, 2005).

Fourier dönüşümünün kullanımı bu sistemleri, önemli ölçüde basitleştirebilir ve yukarıdaki diferansiyel denklemler $I(j\omega) = jC\omega \cdot V(j\omega)$ ve $I(j\omega) = V(j\omega)/(j \cdot L \cdot \omega)$ 'ye dönüştürülebilir. Burada $j = \sqrt{-1}$ dir. Yukarıdaki voltaj $V(j\omega)$ ve akım $I(j\omega)$ uyarma sinyallerinin Fourier dönüşümleri sırasıyla $V_m \pi$ ve $I_m \pi \cdot \exp(j\theta)$ olur. Frekans parametresinde voltaj/akım ilişkilerinin, dc akımın Ohm kanununa benzer bir formata yeniden düzenlenebileceği kolayca görülebilir: $I(j\omega) = V(j\omega)/Z(j\omega)$ ve ayrıca kompleks kapasitans için $Z(j\omega) = 1/(jC\omega)$ ve indüktans için $Z(j\omega) = jL\omega$ 'dır. Kompleks $Z(j\omega)$ "empedans fonksiyonu" olarak tanımlanır ve bunun belirli bir frekanstaki değeri, elektrik devrenin "empedansı" dır. Basit olması için, $Z(j\omega)$ genellikle sadece $Z(\omega)$ olarak yazılır (Barsoukov ve Macdonald, 2005). Empedans $Z(\omega) = Z' + jZ''$ bir vektör miktarıdır ve Şekil 4.4' te gösterildiği gibi bir kartezyen veya kutupsal koordinatlarla çizilebilir.



Şekil 4.4. Kutupsal koordinatı kullanarak Empedans Z' nin bir düzlemsel vektör olarak çizilmesi

İki kartezyen koordinat değerleri

$$\text{Re}(Z) \equiv Z' = |Z| \cos(\theta) \text{ ve } \text{Im}(Z) \equiv Z'' = |Z| \sin(\theta) \quad (4.2)$$

$$\theta = \tan^{-1}(Z''/Z') \quad (4.3)$$

$$|Z| = [(Z')^2 + (Z'')^2]^{1/2} \quad (4.4)$$

Kutupsal formda, empedans Z

$$Z(\omega) = Z \exp(j\theta) \quad (4.5)$$

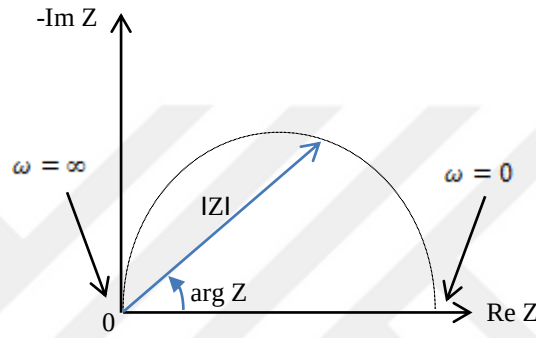
şeklinde yazılabilir. Bu da Euler denklemi

$$\exp(j\theta) = \cos(\theta) + j \sin(\theta) \quad (4.6)$$

kullanımıyla kartezyen forma dönüştürülebilir (Barsoukov ve Macdonald, 2005).

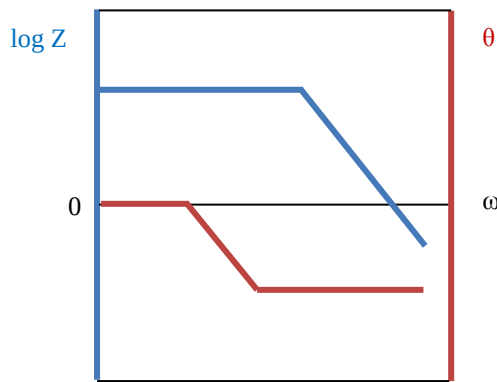
4.1.3.1. Empedans spektroskopisi verilerinin elde edilmesi

IS verileri, kompleks düzlem (Nyquist) grafiği veya Bode grafiği ile sunulabilir. Empedans, reel ve sanal kısımlardan oluşmaktadır. Eğer empedansın reel kısmını x-ekseni üzerine ve sanal kısmını y-ekseni üzerine çizilirse Nyquist grafiği Şekil 4.5' te olduğu gibi elde edilir. Nyquist grafiğinde her bir nokta belirli bir frekansa ait olan bir empedanstır. $\theta=0$ iken $Z(\omega) = Z'(\omega)$ ve bu durumda empedans tamamen frekanstan bağımsızdır yani $Z' = R$.



Şekil 4.5. Nyquist grafiği

Bode grafiğinde empedans log frekans ile x eksenine üzerine ve hem empedansın mutlak değeri ve hem de faz kayması ile y eksenine Şekil 4.6' da görüldüğü gibi çizilir. Bode grafiği, Nyquist grafiğinin aksine frekans hakkında bilgi sağlar.



Şekil 4.6. Bode grafiği

IS'de empedansla ilgili önemli rol oynayan başka ölçülmüş veya türetilmiş parametreler vardır. Bunlar genel olarak immitans olarak adlandırılabilir. Bunlardan biri admitans'dır.

$$Y \equiv Z^{-1} \equiv Y' + jY'' \quad (4.7)$$

i, V ve Z 'nin karmaşık olduğu karmaşık bölgede $V = Zi$ veya alternatif olarak $i = YV$ yazılabilir. Ayrıca IS' de geleneksel olarak Z ve Y direnç ve kapasitans bileşenleri açısından $Z = R_s(\omega) - jX_s(\omega)$ ve $Y = G_p(\omega) + jB_p(\omega)$ olarak ifade edilmektedir, burada $X_s \equiv [\omega C_s(\omega)]^{-1}$ reaktans ve $B_p \equiv \omega C_p(\omega)$ süseptans olarak tanımlanır (s ve p indisleri sırasıyla seri ve paralel göstergeleridir).

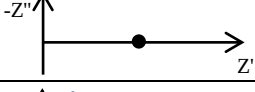
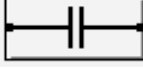
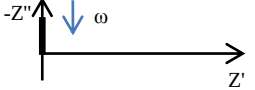
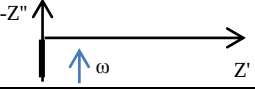
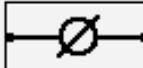
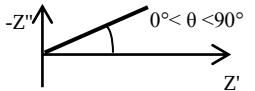
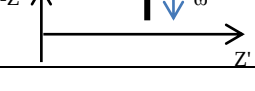
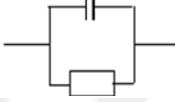
4.1.3.2 Empedans spektroskopisinin avantajları ve uygulama alanları

IS, malzeme araştırması ve geliştirmesinde popüler bir analitik araç haline gelmiştir, çünkü nispeten basit elektriksel ölçümler içermektedir. IS korozyon çalışmaları, metal kaplama çalışmaları, yarı iletken elektrotların özelliklerinin incelenmesi, biyosensör, iletken polimer özelliklerinin incelenmesi, biyolojik sistemler, ince organik film özelliklerinin tespiti, bataryalarda ve yarı iletken polimerlerin özelliklerinin incelenmesi gibi birçok uygulama alanına sahiptir (İnce, 2008). İyonik iletkenliğin belirlenmesi, empedans spektroskopisinin en yaygın ve basit uygulamasıdır.

4.1.3.3. Elektriksel devre elemanları

Malzemelerin ve sistemlerin elektriksel ve elektrokimyasal özelliklerini araştıran bir araç olarak empedans spektroskopisinin en çekici yönlerinden biri, gerçek bir sistemin davranışı ile ayrık elektrik bileşenlerinden oluşan ideal bir model devrenin arasında var olan doğrudan bağlantıdır. Araştırmacılar tipik olarak, empedans verilerini, incelenmekte olan sistemde gerçekleşen fiziksel süreçleri temsil eden eşdeğer bir devre ile karşılaştırılıp fit etmektedirler. Devre elemanları genellikle rezistör R_Ω , kapasitör C_F , ve indüktör L_H gibi standart elektriksel bileşenlerdir.

Çizelge 4.1. Eşdeğer elektriksel devrede kullanılan elemanların sembolleri, empedansları ve onlara ait olan Nyquist grafikleri

Devre Elemanları	Devre Sembolü	Empedans	Nyquist Grafiği
Rezistör R_Ω		$Z=R_\Omega$	
Kapasitör C_F		$Z=1/(i.\omega.C_F)$	
İndüktör L_1		$Z=i.\omega.L_1$	
Sabit faz elementi (CPE)		$Z=Z_0 \times 1/(i.\omega)^\alpha$	
Warburg W_1		$Z=Z_0 \times 1/(i.\omega)^{0.5}$	
Seri bağlantı RC elementi		$Z=Z_1+Z_2$	
Paralel bağlantı RC elementi		$Z=(1/Z_1 + 1/Z_2)^{-1}$	

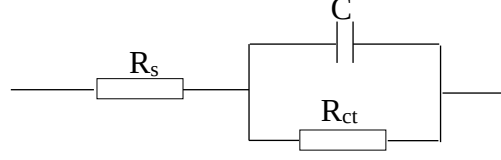
CPE'nin empedansındaki α değeri [0-1] arasında değişebilmektedir. $\alpha=0$ olduğunda CPE, rezistör gibi, $\alpha=1$ olduğunda, kapasitör gibi ve $\alpha=0.5$ olduğunda ise warburg elemanı gibi davranmaktadır.

4.1.3.4. Modelleme

Herhangi bir modelleme durumunda, ilk önce göz önüne alınan fiziksel koşullar belirtilmelidir. Sistem dengede mi yoksa kararlı durumda mı? Elektrotlar arasındaki malzeme homojen (sıvı veya tek kristalli) midir, yoksa değil midir (şekilsiz veya çok kristalli) Çok kristalli durumda, kristalitler arasındaki ara yüzlerde hangi sınır koşulları kullanılmalıdır? Her durumda, ne tür elektrotlar varsayılır ve dolayısıyla elektrot-malzeme ara yüzlerinde uygun sınır koşulları nelerdir?

Ölçüm hücresindeki herhangi bir elektrot-malzeme sistemi, geometrik kapasitansa ($C_{geo.}$) ve buna paralel olarak kütle direncine (R_{bulk}) sahiptir. Elektrokimyasal sistemlerin davranışını açıklamak ve istenen özelliklere sahip sistemlerin tasarımını yönlendirmek için birçok teorik model geliştirilmiştir. Basitleştirilmiş Randles' in eşdeğer devre modeli en yaygın hücre modellerinden biridir.

Bu eşdeğer devre modeli bir çözelti direnci, bir çift tabakalı kapasitör ve bir yük transfer direnci (veya polarizasyon direnci) içerir. Çift tabakalı kapasitans, yük transfer direncine paraleldir. Randles hücresi için eşdeğer devre, Şekil 4.7' de gösterilmiştir.



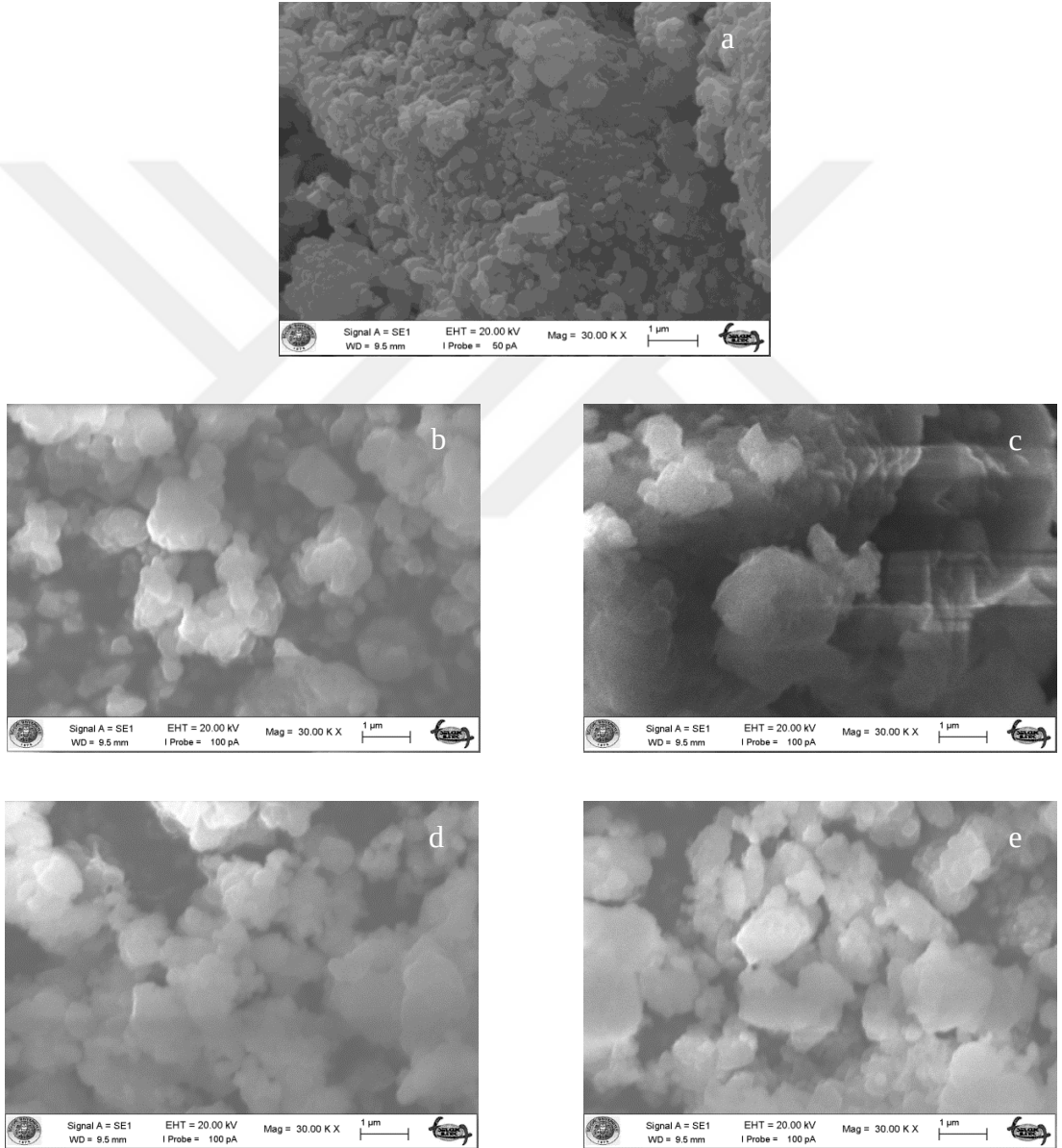
Şekil 4.7. Randles eşdeğer devre modeli

Deneyisel empedans verileri $Z_e(w)$, ideal dirençler, kapasitörler, belki indüktörlerden oluşan eşdeğer bir devrenin empedansı $Z_{ec}(w)$ ile ifade edilebilir. Böyle bir devrede direnç iletken bir yolu temsil eder ve bir malzemenin kütle iletkenliğini açıklayabilir. Benzer şekilde, kapasitanslar ve indüktanslar genel olarak bir elektrottaki spesifik adsorpsiyon ve elektro-kristalizasyon süreçleriyle ilişkilendirilmektedir.

5. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

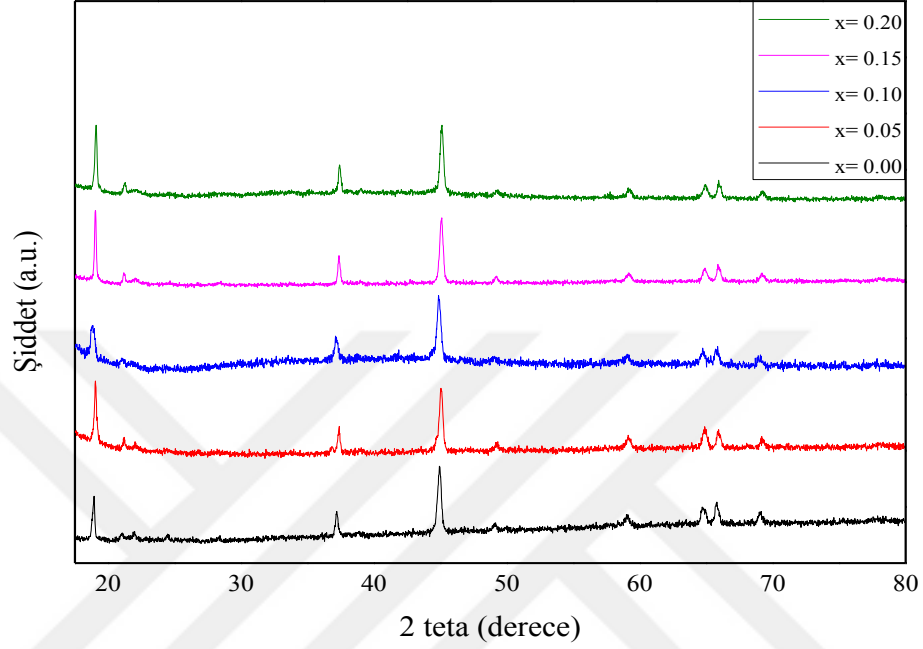
5.1. $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ Katot Malzemeler

Mekanik öğütme yöntemiyle üretilmiş $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15$ ve 0.20) numunelerin SEM görüntüleri ve XRD grafikleri sırasıyla Şekil 5.1 ve 5.2' de verilmiştir.



Şekil 5.1. $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ katot malzemelerine ait SEM görüntüleri; (a) $x = 0.00$, (b) $x = 0.15$, (c) $x = 0.10$, (d) $x = 0.15$, (e) $x = 0.20$

Al katkılı Li_2MnO_3 katot malzemelerine ait SEM görüntülerinde, tüm numunelerin benzer morfolojilere sahip oldukları Şekil 5.1' de görülmektedir. Görüntülerde tüm numuneler için kümeli yapı göze çarparken, numuneler genellikle katkılama miktarı ile artan keskin kenar geometrisi ile dikkat çekmektedirler.



Şekil 5.2. $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ katot malzemelerine ait XRD grafiği

Şekil 5.2' ye bakıldığında, katkısız ($x=0.00$) ve Al katkılı ($x=0.05, 0.10, 0.15$ ve 0.20) numunelerin aynı yansıma piklerine sahip oldukları ayrıca $x=0.20$ Al katkılı numunede çok kristal yapı oluşumunu gösteren fazla pikler görülmektedir.

Kristal yapılarını detaylı incelenmesi için Rietveld metoduna dayalı kırınım ve yansıma analiz kodu olan MAUD yazılımı kullanılarak Çizelge 5.1 deki sonuçlar elde edilmiştir.

Çizelge 5.1. $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ katot malzemelerin ayrıntılı kristal yapı analiz sonuçları

Katkı	Kristal	α	β	γ	a	b	c	Geometri	Uzay Grubu
$\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$									
$x=0.00$	Li_2MnO_3	90	99.50	90	4.92	8.53	9.60	Monoklinik	C2/c:b1
$x=0.05$	Li_2MnO_3	90	99.77	90	4.93	8.55	9.64	Monoklinik	C2/c:b1
$x=0.10$	Li_2MnO_3	90	99.86	90	4.93	8.54	9.63	Monoklinik	C2/c:b1
$x=0.15$	Li_2MnO_3	90	99.59	90	4.93	8.55	9.64	Monoklinik	C2/c:b1
$x=0.20$	Li_2MnO_3	90	99.99	90	4.94	8.54	9.66	Monoklinik	C2/c:b1
	LiAlO_2	90	90	90	5.15	5.15	6.25	Tetragonal	P41212

Li_2MnO_3 ve $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ katot partikülleri C2/c:b1 uzay grubunu sergileyen monoklinik tabakalı kristal yapılarına sahiptirler. Katkılı partiküllerin %100 oranında Li_2MnO_3 kristal yapıya sahip oldukları görüldüğünden bu yapılarda Al katkı elementinin, Mn koordinatlarına yerleştiği söylenebilir.

Malzemelerin iletkenliğini etkileyen kristalite boyutu x- ışını kırınımı verileri kullanılarak denk.(5.1) ile verilen Scherrer formülü yardımı ile elde edilip ve sonuçlar Çizelge 5.2' de sünülmüştür.

$$D = K \cdot \lambda / \beta \cdot \cos\theta \quad (5.1)$$

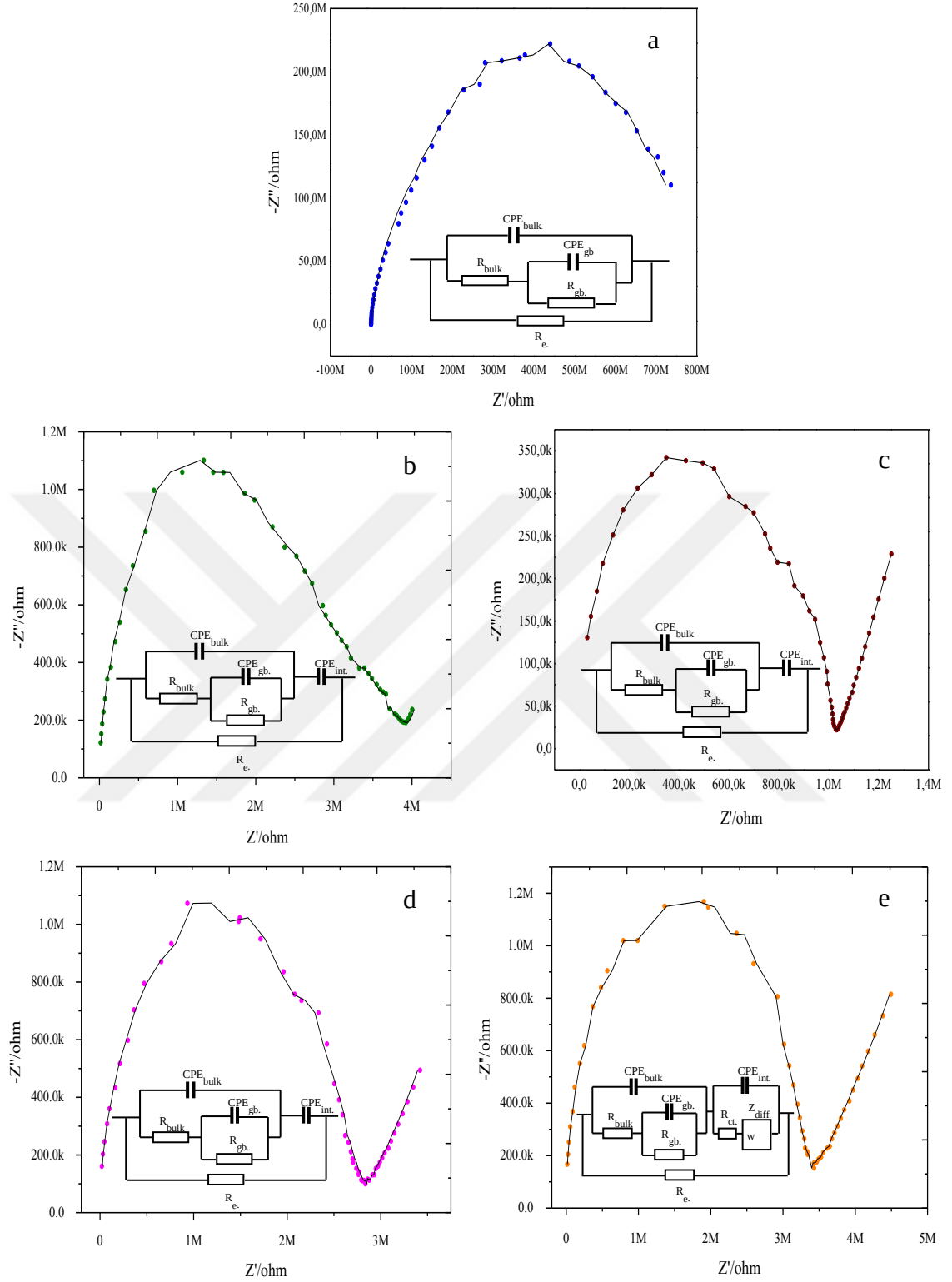
Burada D, kristalite boyutu; K, kristal biçimine bağlı bir sabit, genellikle 0.89 alınır. β , pikin yarısındaki maksimum genişlik (FWHM); θ ise dikkate alınan pikin açısıdır.

Çizelge 5.2. $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ katot malzemelerin kristalite boyutları

Numune	Kristal	Ortalama Kristalite Boyutu (nm)
x= 0.00	Li_2MnO_3	34.45
x= 0.05	Li_2MnO_3	38.74
x= 0.10	Li_2MnO_3	23.56
x= 0.15	Li_2MnO_3	39.81
x= 0.20	Li_2MnO_3	36.57
	LiAlO_2	-

Elde edilen sonuçlara göre x= 0.10 katkılı numune en küçük kristalite boyutuna sahiptir. Diğer taraftan LiAlO_2 fazına ait pikler küçük olduğu için kristalite boyut hesabı yapılmamıştır.

Saf ve Al katkılı malzemelerin elektriksel özellikleri AC empedans spektroskopisi ile incelenmiştir. Empedans verilerinin Nyquist grafikleri ve onlara ait eşdeğer devreleri Şekil 5.3' te gösterilmektedir.



Şekil 5.3. (a) Li_2MnO_3 , (b) $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_3$, (c) $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_3$, (d) $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.85}\text{Al}_{0.15}\text{O}_3$ ve (e) $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_3$ katot malzemelerinin Nyquist grafikleri ve onlara ait olan eşdeğer devrelerinin şematik gösterimi

Eşdeğer devrelerdeki R_{bulk} ; tane içindeki direnci, R_{gb} ; taneler arasındaki direnci, R_e ; elektronik direnci ve R_{ct} ; yük transfer direnci ifade etmektedir. CPE_{bulk} ; tane içerisinde meydana gelen yük ayrışımından kaynaklı bir kapasitansı, CPE_{gb} ; taneler arasında oluşan yük ayrışımından kaynaklanan kapasitansı ve CPE_{int} ; numune ve gümüş kaplama arasında oluşan kapasitansı vermektedir. Difüzyon, Warburg empedans olarak bilinir. χ^2 standart sapmanın karesidir. Empedans verilerinin analizinin fit sonuçları, eşdeğer devrelerini kullanılarak hesaplanmış ve Çizelge 5.3' te verilmiştir.

Çizelge 5.3. $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ katot partikülleri için empedans verilerinin fit sonuçları

Numune	$R_{\text{bulk}} (\Omega)$	$\text{CPE}_{\text{bulk}} (\text{Ss}^n)$	$R_{\text{gb}} (\Omega)$	$\text{CPE}_{\text{gb}} (\text{Ss}^n)$	$\text{CPE}_{\text{int}} (\text{Ss}^n)$	$R_e (\Omega)$	Warburg	$R_{\text{ct}} (\Omega)$	χ^2
Li_2MnO_3	3.52×10^7	1.97×10^{-11}	7.83×10^8	3.19×10^{-10}	-	1.67×10^{12}	-	-	1.65×10^{-2}
%5 Al	9.43×10^1	2.18×10^8	1.85×10^9	1.64×10^{-8}	4.48×10^{-3}	4.38×10^6	-	-	5.78×10^{-4}
%10 Al	9.46×10^5	2.18×10^{-11}	8.79×10^5	1.64×10^{-9}	1.21×10^{-6}	2.40×10^6	-	-	1.93×10^{-4}
%15 Al	1.03×10^6	9.58×10^{-12}	4.43×10^6	7.18×10^{-10}	2.67×10^{-7}	5.86×10^6	-	-	3.76×10^{-4}
%20 Al	1.86×10^6	9.81×10^{-12}	3.74×10^6	2.39×10^{-10}	8.32×10^{-9}	8.37×10^6	1.92×10^{-7}	3.30×10^5	3.90×10^{-4}

Toplam Li^+ iyon ve elektronik iletkenliği, Denk. (5.2) kullanılarak hesaplanıp ve sonuçlar Çizelge 5.4' te verilmiştir.

$$\sigma = (1/R)(l/a) \quad (5.2)$$

Burada l peletin kalınlığı ve a elektrodun alanıdır.

Çizelge 5.4. $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ katot partikülleri elektronik ve iyonik iletkenlikleri

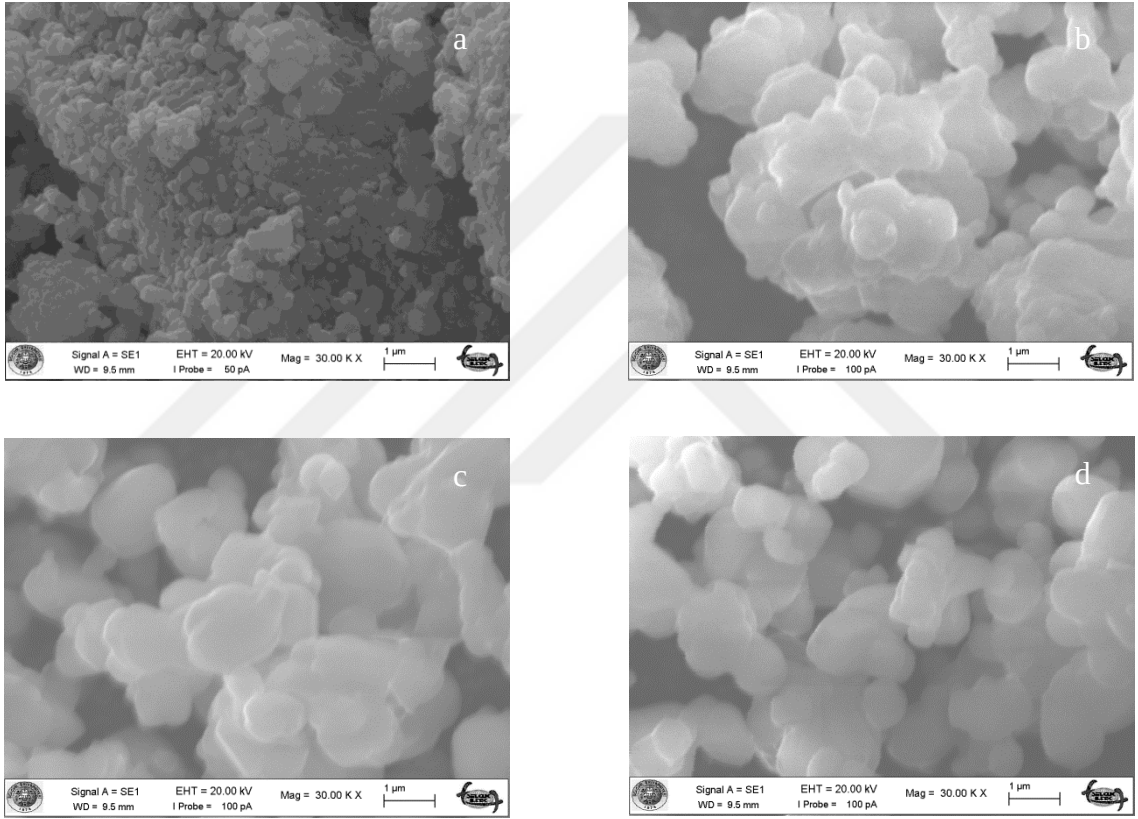
Numune	İyonik iletkenlik $\sigma_i (\text{S/cm})$	Elektronik iletkenlik $\sigma_e (\text{S/cm})$	Sıcaklık $T (^\circ\text{C})$
Li_2MnO_3	1.40×10^{-10}	6.90×10^{-14}	Oda sıc.
$\text{Li}_2\text{Mn}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_3$	7.50×10^{-11}	3.10×10^{-8}	Oda sıc.
$\text{Li}_2\text{Mn}_{0.90}\text{Al}_{0.10}\text{O}_3$	6.01×10^{-8}	4.60×10^{-8}	Oda sıc.
$\text{Li}_2\text{Mn}_{0.85}\text{Al}_{0.15}\text{O}_3$	2.50×10^{-8}	2.40×10^{-8}	Oda sıc.
$\text{Li}_2\text{Mn}_{0.80}\text{Al}_{0.20}\text{O}_3$	2.30×10^{-8}	1.60×10^{-8}	Oda sıc.

Scherrer denklemi ile elde edilen sonuçlara göre %10 Al katkılı numune en düşük kristalite boyutuna sahiptir. Diğer taraftan yine aynı numune en yüksek iyonik ve elektronik iletkenliğe sahip olduğu için kristalite boyutunun iletkenlik ile ters orantılı

olduğu görülmektedir. Diğer bir değişle kristalite boyutu küçüldükçe iletkenlik değeri yükselmiştir.

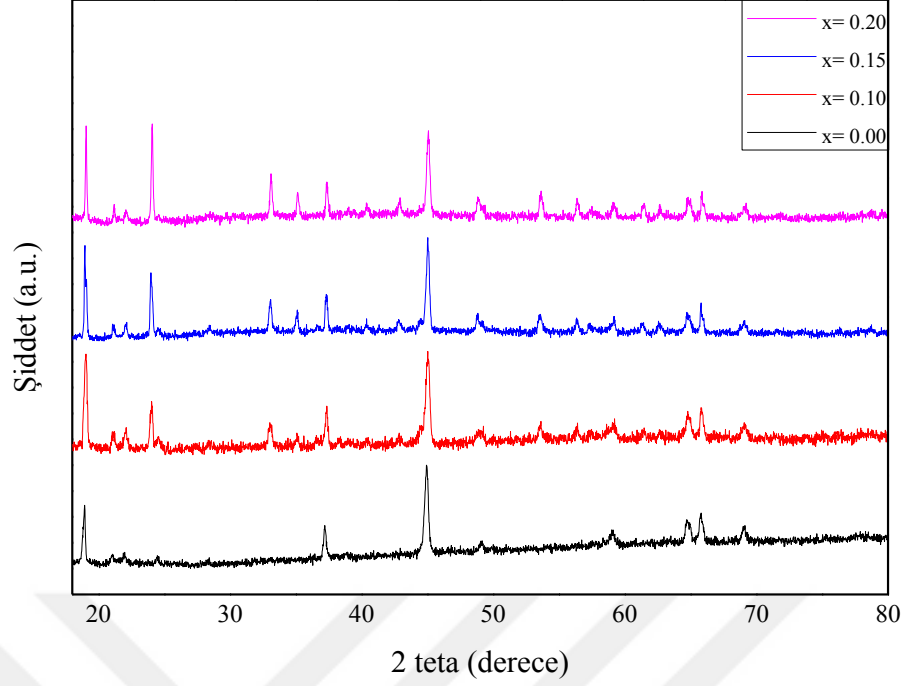
5.2. $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ Katot Malzemeler

$\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ($x = 0.10, 0.15$ ve 0.20) katot malzemelerinin SEM görüntüleri ve XRD grafikleri sırasıyla Şekil 5.4 ve Şekil 5.5'te verilmiştir.



Şekil 5.4. $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ katot malzemelerine ait SEM görüntüleri; (a) $x = 0.00$, (b) $x = 0.10$, (c) $x = 0.15$ ve (d) $x = 0.20$

Bu numunelere ait SEM görüntülerinde, benzer morfoloji dikkat çekmekle birlikte katkılama miktarının artmasıyla, numunelerde topaklama miktarı azalıp ve ayrık görüntüye sahip oldukları söylenebilir.



Şekil 5.5. $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ katot malzemelerine ait XRD grafiği

Şekil 5.5 teki XRD grafiğine bakıldığında; Nb katkılı tüm numuneler benzer güçlü yansıma desenleri vermekle birlikte çoklu kristal yapı oluşumunu gösteren, katkısız malzemeye ait XRD deseninde bulunmayan pikler dikkat çekmektedir ve bu pikler şiddetleri katkı oranının artması ile birlikte büyümektedir.

Numunelerin kristal yapı özelliklerini detaylı olarak belirlemek için MAUD yazılımı kullanılmış olup her numune için yapılan analizlerin sonuçları Çizelge 5.5' te sunulmuştur.

Çizelge 5.5. $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ katot malzemelerin ayrıntılı kristal yapı analiz sonuçları

Katkı	Kristal	α	β	γ	a	b	C	Geometri	Uzay Grubu
$\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$									
x= 0.00	Li_2MnO_3	90	99.50	90	4.92	8.53	9.60	Monoklinik	C2/c:b1
x= 0.10	Li_2MnO_3	90	99.62	90	4.94	8.55	9.64	Monoklinik	C2/c:b1
	LiNbO_3	90	90	120	5.16	5.16	13.88	Hegzagonal	R3c:H
x= 0.15	Li_2MnO_3	90	99.61	90	4.93	8.55	9.64	Monoklinik	C2/c:b1
	LiNbO_3	90	90	120	5.16	5.16	13.87	Hegzagonal	R3c:H
x= 0.20	Li_2MnO_3	90	99.61	90	4.93	8.55	9.64	Monoklinik	C2/c:b1
	LiNbO_3	90	90	120	5.16	5.16	13.85	Hegzagonal	R3c:H

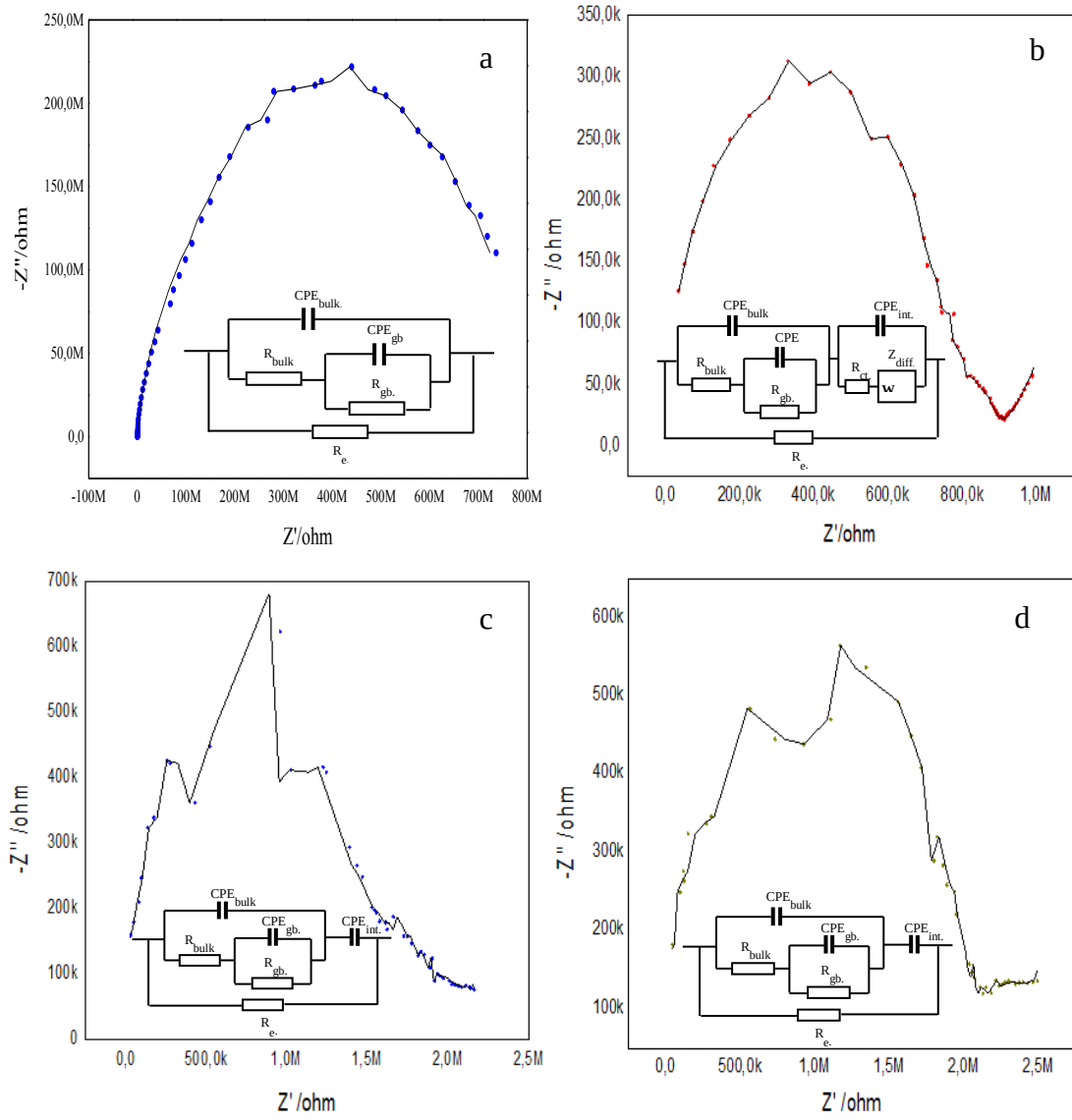
Denk. (5.1)' i kullanarak katkısız ve Nb katkılı malzemelerin kristalite boyutları hesaplanıp ve Çizelge 5.6' da verilmiştir.

Çizelge 5.6. $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ katot malzemelerin kristalite boyutları

Numune	Kristal	Ortalama Kristalite Boyutu (nm)
x= 0.00	Li_2MnO_3	34.45
x= 0.10	Li_2MnO_3	31.37
	LiNbO_3	26.25
x= 0.15	Li_2MnO_3	33.85
	LiNbO_3	34.76
x= 0.20	Li_2MnO_3	36.97
	LiNbO_3	48.86

Hesap sonuçlarına göre kristalite boyutunun Nb katkılamanın oranının artması ile büyüdüğü görülmüştür.

Li_2MnO_3 katot malzemesine Nb ilavesinin iyonik ve elektronik iletkenlik üzerindeki etkisi için, ölçümler sonucunda elde edilen empedans verilerinin Nyquist grafikleri ve analiz için kullanılan eşdeğer devreleri Şekil 5.6' da gösterilmektedir.



Şekil 5.6. (a) Li_2MnO_3 , (b) $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_3$, (c) $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.85}\text{Nb}_{0.15}\text{O}_3$ ve (d) $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$ katot malzemelerinin Nyquist grafikleri ve onlara ait olan eşdeğer devrelerinin şematik gösterimi

Empedans verilerinin analizinin fit sonuçları, eşdeğer devrelerini kullanılarak hesaplanmış ve Çizelge 5.7' de verilmiştir.

Çizelge 5.7. $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ katot partikülleri için empedans verilerinin fit sonuçları

Numune	$R_{\text{bulk}} (\Omega)$	$\text{CPE}_{\text{bulk}} (\text{Ss}^n)$	$R_{\text{gb}} (\Omega)$	$\text{CPE}_{\text{gb}} (\text{Ss}^n)$	$\text{CPE}_{\text{int}} (\text{Ss}^n)$	$R_e (\Omega)$	Warburg	$R_{\text{ct}} (\Omega)$	χ^2
Li_2MnO_3	3.52×10^7	1.97×10^{-11}	7.83×10^8	3.19×10^{-10}	-	1.67×10^{12}	-	-	1.65×10^{-2}
%10 Nb	1.52×10^6	4.55×10^{-11}	1.11×10^6	1.17×10^{-8}	4.35×10^{-11}	1.29×10^6	6.30×10^{-7}	2.39×10^5	2.03×10^{-4}
%15 Nb	8.28×10^5	1.04×10^{-11}	1.09×10^7	3.93×10^{-9}	1.68×10^{-10}	2.17×10^6	-	-	3.90×10^{-3}
%20 Nb	1.28×10^6	2.48×10^{-11}	7.70×10^6	3.64×10^{-10}	1.36×10^{-8}	2.52×10^6	-	-	2.16×10^{-3}

Denklem 5.2 kullanarak $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ katot partiküllerin iyonik ve elektronik değerleri Çizelge 5.8' de olduğu gibi elde edilmiştir.

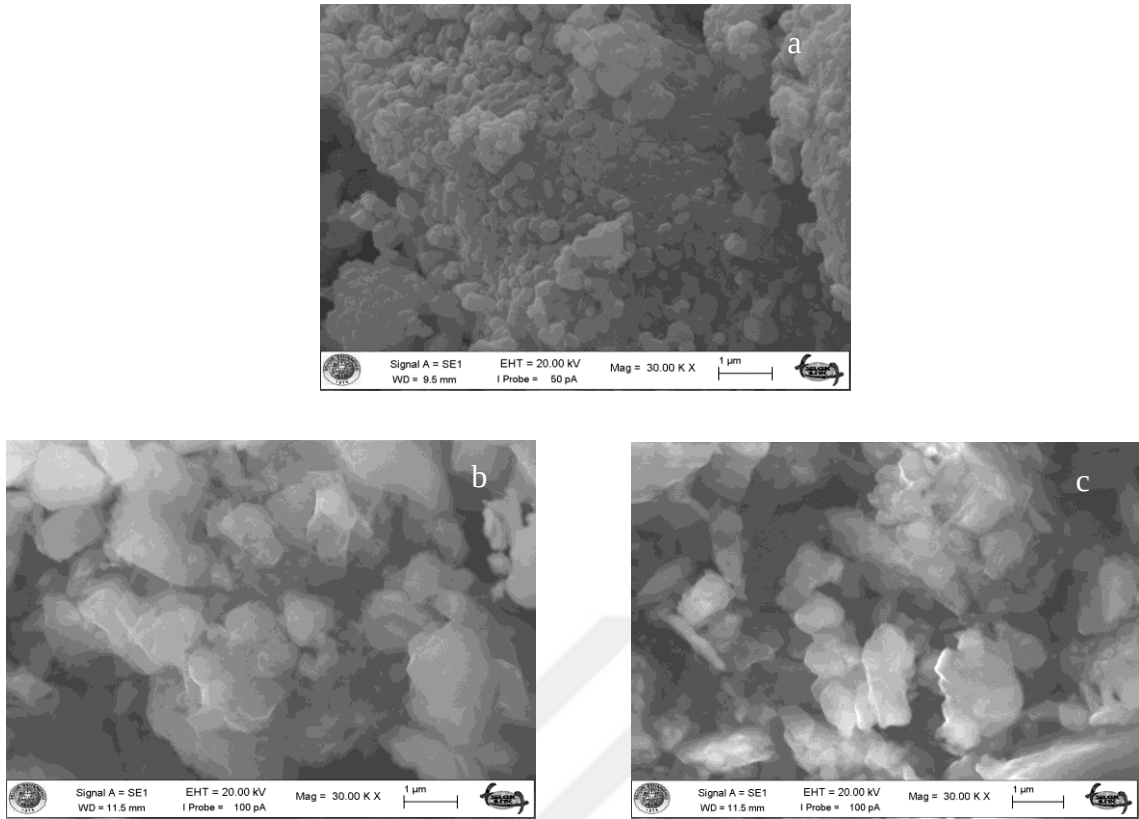
Çizelge 5.8. $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ katot partikülleri elektronik ve iyonik iletkenlikleri

Numune	İyonik iletkenlik $\sigma_i (\text{S/cm})$	Elektronik iletkenlik $\sigma_e (\text{S/cm})$	Sıcaklık T ($^{\circ}\text{C}$)
Li_2MnO_3	1.40×10^{-10}	6.90×10^{-14}	Oda sıc.
$\text{Li}_2\text{Mn}_{0.90}\text{Nb}_{0.10}\text{O}_3$	5.63×10^{-8}	1.14×10^{-7}	Oda sıc.
$\text{Li}_2\text{Mn}_{0.85}\text{Nb}_{0.15}\text{O}_3$	1.27×10^{-8}	6.91×10^{-8}	Oda sıc.
$\text{Li}_2\text{Mn}_{0.80}\text{Nb}_{0.20}\text{O}_3$	1.61×10^{-8}	5.55×10^{-8}	Oda sıc.

Scherrer denklemi ile elde edilen sonuçlara göre %10 Nb katkılı numune en düşük kristalite boyutuna sahiptir. Ayrıca bu numune en yüksek iyonik ve elektronik iletkenliğe sahip olduğu görülmektedir.

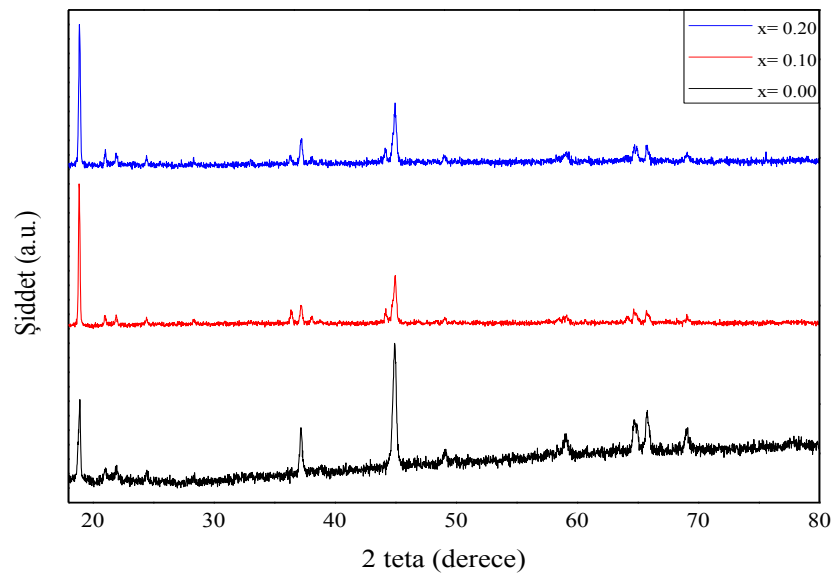
5.3. $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ Katot Malzemeler

$x = 0.10$ ve $x = 0.20$ Bor katkılı Li_2MnO_3 numunelerine ait SEM görüntüleri Şekil 5.7 'de ve XRD grafikleri ise Şekil 5.8 'de verilmiştir.



Şekil 5.7. $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ katot malzemelerine ait SEM görüntüleri; (a) $x=0.00$, (b) $x=0.10$ ve (c) $x=0.20$

Alınan SEM görüntüleri, her iki katkı miktarı ile hazırlanan bor katkılı numuneler için benzer görüntüler elde edilmiştir. Bu durum numunelerin aynı ya da benzer kristal yapıya sahip olacaklarını düşündürmektedir.



Şekil 5.8. $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ katot malzemelerine ait XRD grafiği

Şekil 5.8' de, katkısız numunenin ($x = 0.00$) kırınım modeli, monoklinik Li_2MnO_3 kristal yapısının tipik yansıma piklerine sahiptir. B katkılı numunelerin, katkısız numunede bulunmayan başka piklere de sahip oldukları görülmektedir.

Numunelerin kristal yapı özelliklerini detaylı olarak belirlemek için MAUD analizi yapılmış ve her numune için yapılan analizlerin sonuçları Çizelge 5.9' da sunulmuştur.

Çizelge 5.9. $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ katot malzemelerinin ayrıntılı kristal yapı analiz sonuçları

Katkı	Kristal	α	β	γ	A	b	c	Geometri	Uzay Grubu
$\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$									
x= 0.00	Li_2MnO_3	90	99.50	90	4.92	8.53	9.60	Monoklinik	C2/c:b1
x= 0.10	Li_2MnO_3	90	99.57	90	4.94	8.53	9.63	Monoklinik	C2/c:b1
	LiMn_2O_4	90	90	90	8.23	8.23	8.23	Kübik	Fd-3m:1
	LiBO_2	90	115.12	90	5.84	4.35	6.45	Monoklinik	P21/c:b1
x= 0.20	Li_2MnO_3	90	99.33	90	4.93	8.54	9.62	Monoklinik	C2/c:b1
	LiMn_2O_4	90	90	90	8.24	8.24	8.24	Kübik	Fd-3m:1
	LiBO_2	90	86.81	90	4.26	4.14	6.63	Monoklinik	P21/c:b1

Bor ikamesi ile birlikte numunelerde LiMn_2O_4 kristal yapı oluşumları belirlenmiştir.

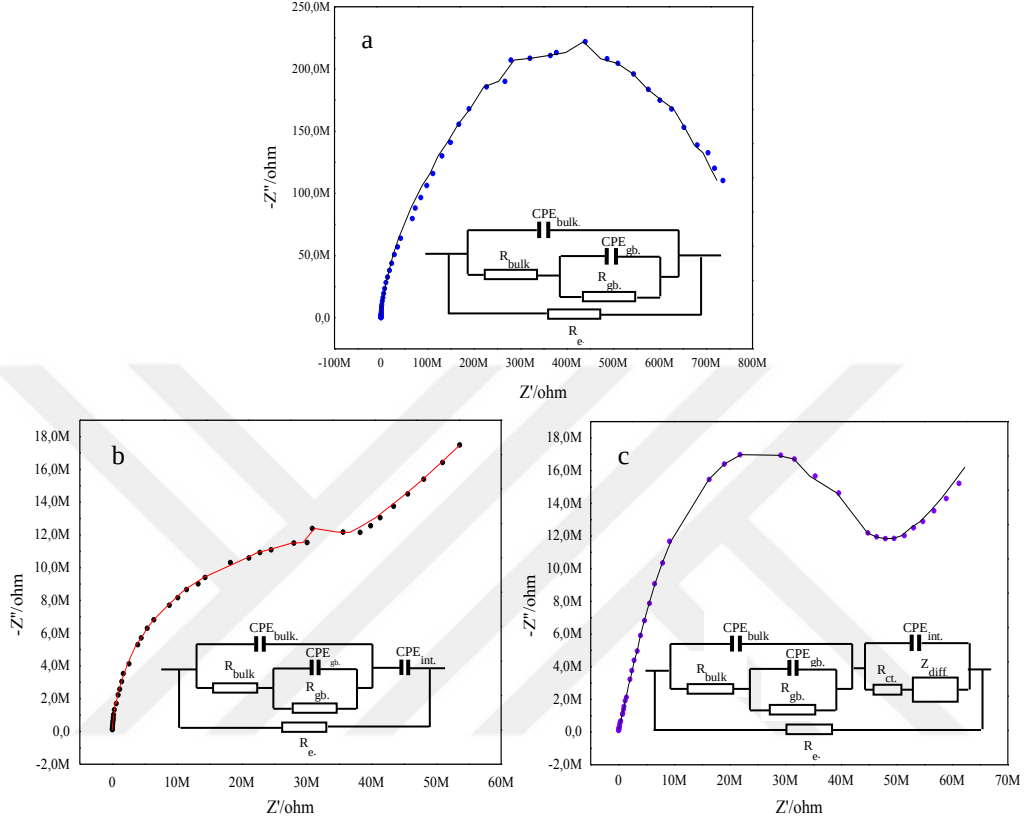
Denk. (5.1)' i kullanarak katkısız ve B katkılı malzemelerin kristalite boyutları hesaplanıp ve Çizelge 5.10' da verilmiştir.

Çizelge 5.10. $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ katot malzemelerin kristalite boyutları

Numune	Kristal	Ortalama Kristalite Boyutu (nm)
x= 0.00	Li_2MnO_3	34.45
x= 0.10	Li_2MnO_3	38.40
	LiMn_2O_4	48.81
	LiBO_2	-
x= 0.20	Li_2MnO_3	35.17
	LiMn_2O_4	46.98
	LiBO_2	-

Numunelerde katkı miktarının artması ile birlikte kristalite boyutları küçülmektedir. Diğer taraftan LiBO_2 fazına ait pikler küçük olduğu için kristalite boyut hesabı yapılmamıştır.

$\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ katot malzemelerinin iyonik ve elektronik özellikleri AC empedans spektroskopisi ölçümleri sonucunda elde edilen Nyquist grafikleri, eşdeğer devreleri ve fit çizgileri Şekil 5.9' da verilmiştir.



Şekil 5.9. (a) $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.9}\text{B}_{0.1}\text{O}_3$ ve (b) $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.8}\text{B}_{0.2}\text{O}_3$ katot malzemelerinin Nyquist grafikleri ve onlara ait olan eşdeğer devrelerinin şematik gösterimi

Empedans veri analizi sonucunda, eşdeğer devreleri kullanarak elde edilen fit sonuçları Çizelge 5.11 'de verilmiştir.

Çizelge 5.11. $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ katot partikülleri için empedans verilerinin fit sonuçları

Numune	$R_{\text{bulk}} (\Omega)$	$\text{CPE}_{\text{bulk}} (\text{Ss}^n)$	$R_{\text{gb}} (\Omega)$	$\text{CPE}_{\text{gb}} (\text{Ss}^n)$	$\text{CPE}_{\text{int}} (\text{Ss}^n)$	$R_e (\Omega)$	Warburg	$R_{\text{ct}} (\Omega)$	χ^2
Li_2MnO_3	3.52×10^7	1.97×10^{-11}	7.83×10^8	3.19×10^{-10}	-	1.67×10^{12}	-	-	1.65×10^{-2}
%10 B	7.95×10^6	4.83×10^{-11}	9.83×10^7	1.84×10^{-9}	1.46×10^{-9}	6.80×10^7	-	-	8.92×10^{-4}
%20 B	5.55×10^7	5.93×10^{-10}	7.15×10^{-1}	1.42×10^{-11}	8.89×10^{-11}	1.20×10^8	9.54×10^{-9}	6.59×10^5	3.58×10^{-4}

Bu iki numunenin iyonik ve elektronik iletkenlikleri, Şekil 5.9 'da verilen eşdeğer devrelere dayanarak ve denklem (5.2)'i kullanarak hesaplandı ve Çizelge 5.12'de özetlendi.

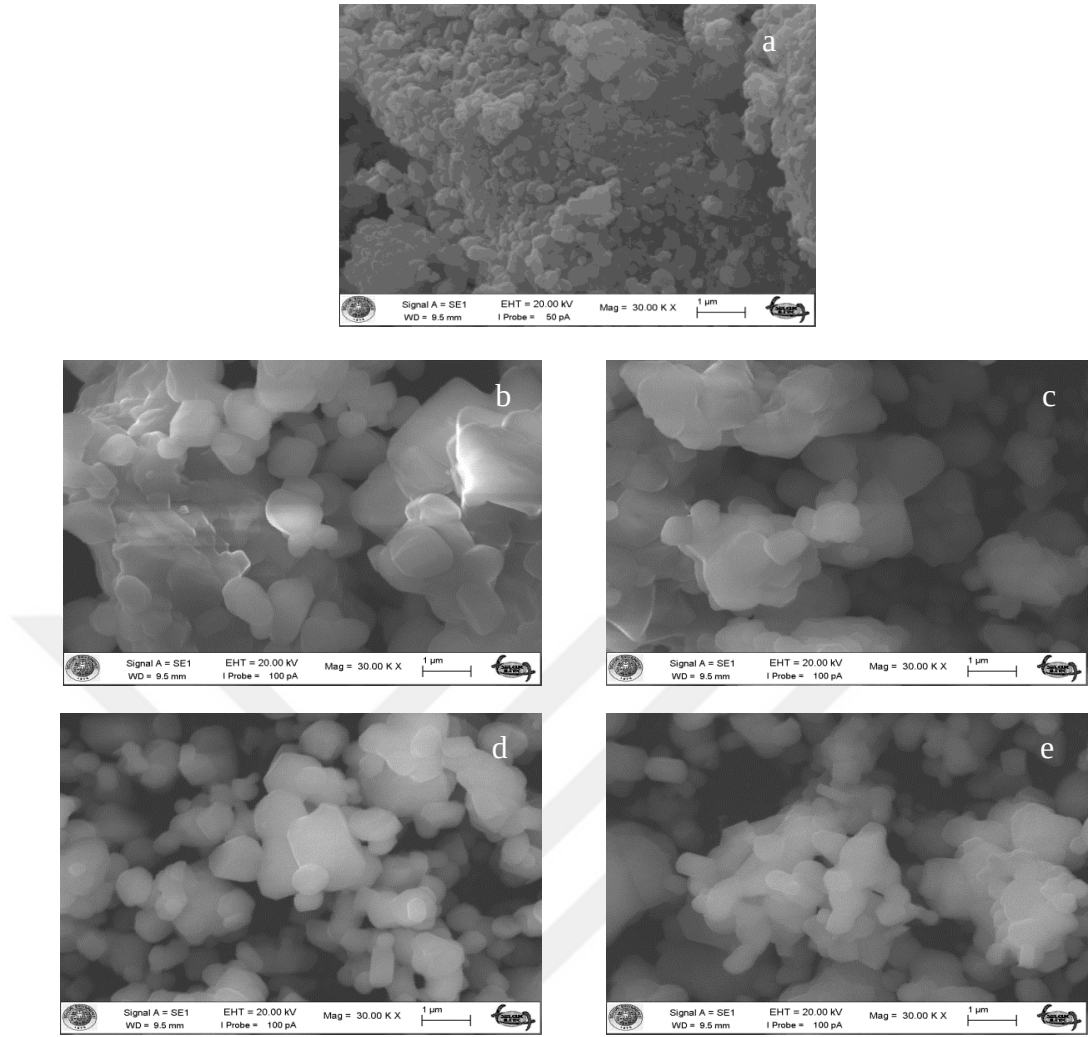
Çizelge 5.12. $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ katot partikülleri elektronik ve iyonik iletkenlikleri

Numune	İyonik iletkenlik σ_i (S/cm)	Elektronik iletkenlik σ_e (S/cm)	Sıcaklık T (°C)
Li_2MnO_3	1.4×10^{-10}	6.9×10^{-14}	Oda sıc.
$\text{Li}_2\text{Mn}_{0.90}\text{B}_{0.10}\text{O}_3$	1.57×10^{-9}	1.26×10^{-6}	Oda sıc.
$\text{Li}_2\text{Mn}_{0.80}\text{B}_{0.20}\text{O}_3$	3.31×10^{-9}	1.48×10^{-9}	Oda sıc.

Sonuçlara göre $x = 0.10$ B katkılı numune en yüksek elektronik iletkenliğe sahip olduğu görülmektedir.

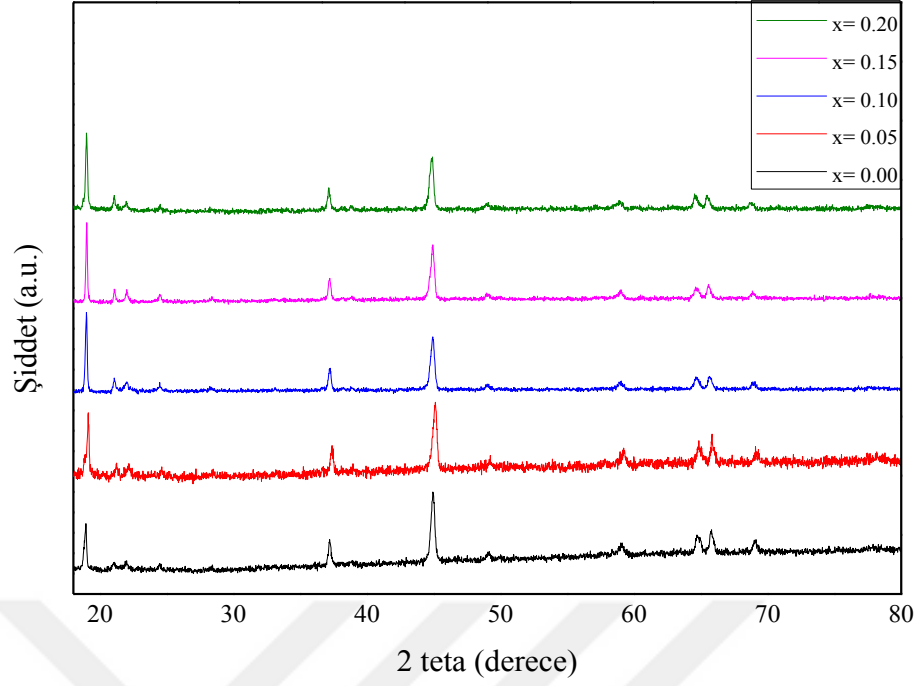
5.4. $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ Katot Malzemeler

$\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ katot malzemelerinin kristal yapı özelliklerini ve morfolojilerini incelemek amacıyla SEM görüntüleri ve XRD ölçümleri alınıp ve sırasıyla Şekil 5.10 ve Şekil 5.11' de verilmiştir.



Şekil 5.10. $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ katot malzemelerine ait SEM görüntüleri; (a) $x=0.00$, (b) $x=0.05$, (c) $x=0.10$, (d) $x=0.15$ ve (e) $x=0.20$

Ti katkılamam oranının artmasıyla birlikte numuneler daha keskin kenarlı tanelere sahip oldukları gözlemlenmiştir. Tüm katkılı numunelerin SEM görüntülerinde benzer topaklanmalar görülmektedir.



Şekil 5.11. $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ katot malzemelerine ait XRD grafiği

XRD deseni, hazırlanan $\text{Ti-Li}_2\text{MnO}_3$ katot malzemelerinin faz olarak saf olduğunu göstermektedir. XRD desenlerinde kırınım pikleri, Ti ikamesinden sonra çok düşük açılı kayma göstermektedir. Bu da Ti katkılama sonucunda, Örgü birim boyutlarında değişim meydana geldiğini göstermektedir. Numunelerin kristal yapı özelliklerini detaylı olarak belirlemek için MAUD yazılımı ile incelenmiş ve her numune için yapılan analizlerin sonuçları Çizelge 5.13' te sunulmuştur.

Çizelge 5.13. $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ katot malzemelerin ayrıntılı kristal yapı analiz sonuçları

Katkı	Kristal	α	β	γ	a	B	c	Geometri	Uzay
$\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$									Grubu
x= 0.00	Li_2MnO_3	90	99.50	90	4.92	8.53	9.604	Monoklinik	C2/c:b1
x= 0.05	Li_2MnO_3	90	99.51	90	4.94	8.56	9.64	Monoklinik	C2/c:b1
x= 0.10	Li_2MnO_3	90	99.57	90	4.95	8.56	9.65	Monoklinik	C2/c:b1
x= 0.15	Li_2MnO_3	90	99.55	90	4.95	8.57	9.65	Monoklinik	C2/c:b1
x= 0.20	Li_2MnO_3	90	99.59	90	4.96	8.59	9.66	Monoklinik	C2/c:b1

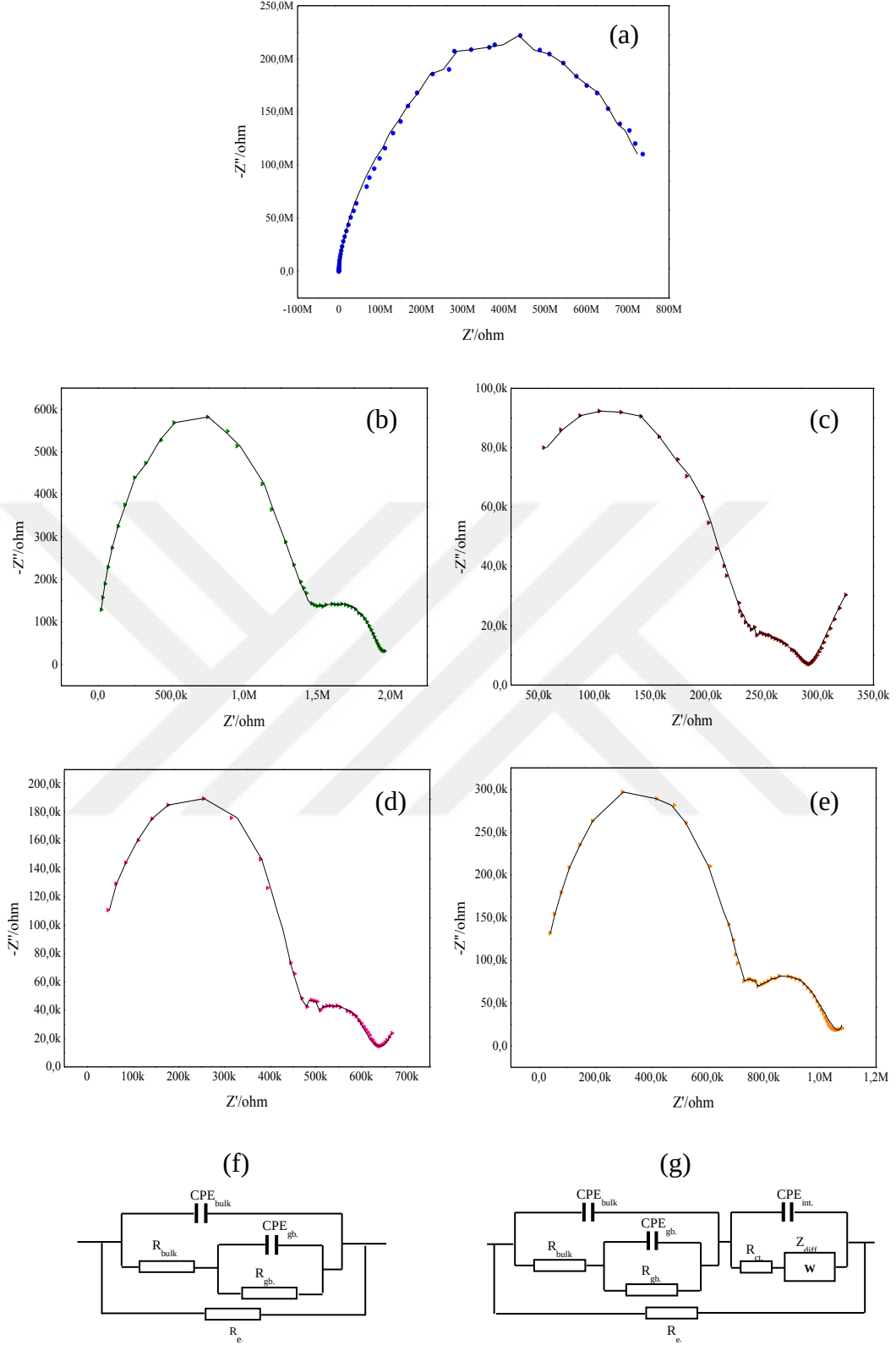
Denk. (5.1)' i kullanarak katkısız ve Ti katkılı malzemelerin kristalite boyutları hesaplanıp ve Çizelge 5.14' te verilmiştir.

Çizelge 5.14. $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ katot malzemelerin kristalite boyutları

Numune	Kristal	Ortalama Kristalite Boyutu (nm)
x= 0.00	Li_2MnO_3	34.45
x= 0.05	Li_2MnO_3	37.09
x= 0.10	Li_2MnO_3	37.29
x= 0.15	Li_2MnO_3	41.60
x= 0.20	Li_2MnO_3	40.34

Sonuçlara göre x= 0.05 ve 0.10 Ti katkılı numuneler en küçük ortalama kristalite boyutlarına sahip oldukları görülmektedir.

$\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ katot malzemelerinin iyonik ve elektronik özellikleri AC empedans spektroskopisi ölçümleri sonucunda elde edilen Nyquist grafikleri, eşdeğer devreleri ve fit çizgileri Şekil 5.12 'de verilmiştir.



Şekil 5.12. (a) Li_2MnO_3 , (b) $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$, (c) $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.90}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_3$, (d) $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.85}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_3$, (e) $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.80}\text{Ti}_{0.20}\text{O}_3$ katot malzemelerinin Nyquist grafikleri, (f) Li_2MnO_3 ve (g) Ti katkılı numunelere ait olan eşdeğer devrelerinin şematik gösterimi

Empedans veri analizi sonucunda, eşdeğer devreleri kullanarak elde edilen fit sonuçları Çizelge 5.15' te verilmiştir.

Çizelge 5.15. $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ katot partikülleri için empedans verilerinin fit sonuçları

Numune	$R_{\text{bulk}} (\Omega)$	$\text{CPE}_{\text{bulk}} (\text{Ss}^n)$	$R_{\text{gb}} (\Omega)$	$\text{CPE}_{\text{gb}} (\text{Ss}^n)$	$\text{CPE}_{\text{int}} (\text{Ss}^n)$	$R_e (\Omega)$	Warburg	$R_{\text{ct}} (\Omega)$	χ^2
Li_2MnO_3	3.52×10^7	1.97×10^{-11}	7.83×10^8	3.19×10^{-10}	-	1.67×10^{12}	-	-	1.65×10^{-2}
%5 Ti	1.62×10^5	6.34×10^{-11}	1.86×10^3	1.64×10^{-6}	3.03×10^{-11}	1.99×10^6	1.36×10^{-8}	3.64×10^6	1.49×10^{-4}
%10 Ti	6.52×10^5	1.00×10^{-10}	1.02×10^6	3.95×10^{-8}	1.30×10^{-6}	3.57×10^5	6.65×10^{-7}	4.79×10^5	1.44×10^{-4}
%15 Ti	2.37×10^6	1.10×10^{-8}	1.89×10^8	3.09×10^{-3}	5.08×10^{-11}	6.97×10^5	9.41×10^{-8}	1.19×10^6	3.15×10^{-4}
%20 Ti	2.18×10^5	6.11×10^{-11}	3.25×10^7	3.42×10^{-5}	2.35×10^{-11}	1.09×10^6	2.19×10^{-8}	1.59×10^6	2.99×10^{-4}

Ti-LMO malzemelerinin toplam iyonik ve elektronik iletkenlikleri, Çizelge 5.16' da olduğu gibi, denklem (5.2) ile kütle ve tane sınırı dirençlerinin toplamaları kullanılarak hesaplandı.

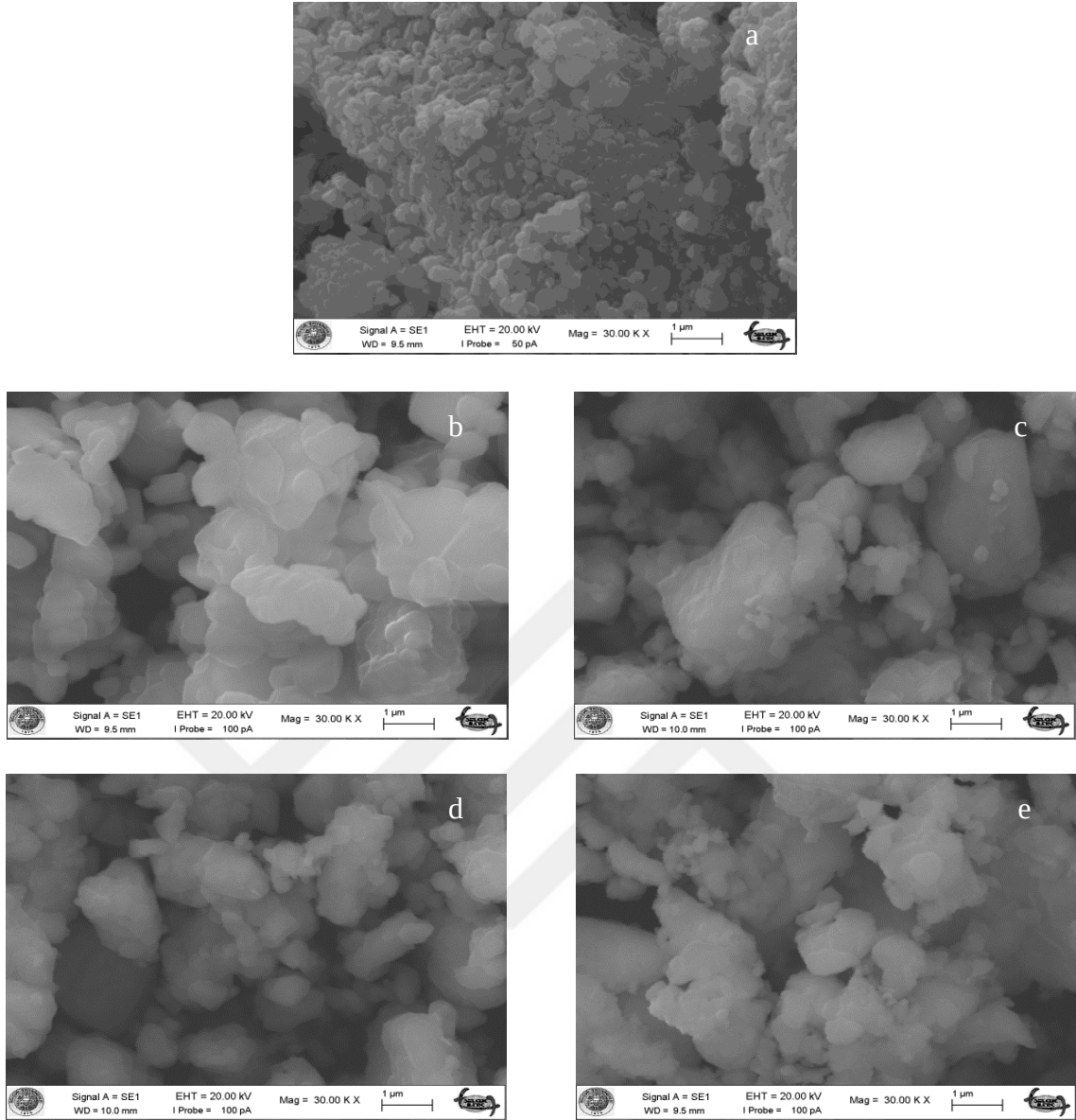
Çizelge 5.16. $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ katot partikülleri elektronik ve iyonik iletkenlikleri

Numune	İyonik iletkenlik $\sigma_i (\text{S/cm})$	Elektronik iletkenlik $\sigma_e (\text{S/cm})$	Sıcaklık T (°C)
x= 0.00	1.4×10^{-10}	6.9×10^{-14}	Oda sıc.
x= 0.05	8.28×10^{-7}	6.81×10^{-8}	Oda sıc.
x= 0.10	7.93×10^{-8}	3.71×10^{-7}	Oda sıc.
x= 0.15	7.06×10^{-10}	1.93×10^{-7}	Oda sıc.
x= 0.20	4.54×10^{-9}	1.36×10^{-7}	Oda sıc.

Scherrer denklemi ile elde edilen sonuçlara göre %5 ve %10 Ti katkılı numuneler en düşük kristalite boyutlarına sahiptir. Diğer taraftan yine aynı numuneler en yüksek iyonik ve elektronik iletkenliğe sahip oldukları için kristalite boyutunun iletkenlik ile ters orantılı olduğu görülmektedir. Diğer bir değişle kristalite boyutu küçüldükçe iletkenlik değeri yükselmıştır.

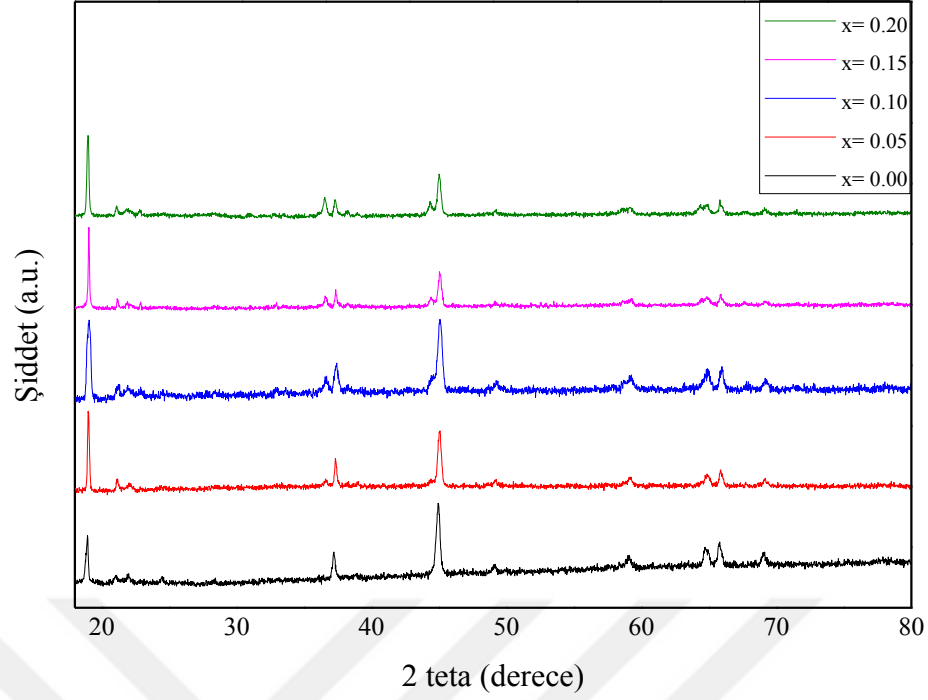
5.5. $\text{Li}_{2-x}\text{Ga}_x\text{MnO}_3$ Katot Malzemeler

$\text{Li}_{2-x}\text{Ga}_x\text{MnO}_3$ katot malzemelerinin kristal yapı özelliklerini ve morfolojilerini incelemek amacıyla SEM görüntüleri ve XRD ölçümleri alınıp ve sırasıyla Şekil 5.13 ve Şekil 5.14' te verilmiştir.



Şekil 5.13. $\text{Li}_{2-x}\text{Ga}_x\text{MnO}_3$ katot malzemelerine ait SEM görüntüleri; (a) $x=0.00$, (b) $x=0.05$, (c) $x=0.10$, (d) $x=0.15$, ve (e) $x=0.20$

Numunelerin tümünde benzer morfoloji izlenmekle birlikte $x=0.10$ Ga katkılı numunede daha küçük tanelerin oluşu dikkat çekmektedir.



Şekil 5.14. $\text{Li}_{2-x}\text{Ga}_x\text{MnO}_3$ katot malzemelerine ait XRD grafiği

XRD sonuçlarına göre tüm sistemlerde çoklu kristal yapı oluşumunu gösteren farklı şiddetlerde farklı piklerin olduğu görülebilmektedir. Ayrıca katkı ile birlikte piklerin şiddetlerinde de değişiklik görülmektedir. Numunelerin kristal yapı özelliklerini detaylı olarak belirlemek için MAUD yazılımı ile yapıp ve her numune için yapılan analizlerin sonuçları Çizelge 5.17' de sunulmuştur.

Çizelge 5.17. $\text{Li}_{2-x}\text{Ga}_x\text{MnO}_3$ katot malzemelerinin ayrıntılı kristal yapı analiz sonuçları

Katkı	Kristal	α	β	γ	a	b	c	Geometri	Uzay Grubu
$\text{Li}_{2-x}\text{Ga}_x\text{MnO}_3$									
x= 0.00	Li_2MnO_3	90	99.50	90	4.92	8.53	9.60	Monoklinik	C2/c:b1
x= 0.05	Li_2MnO_3	90	99.68	90	4.93	8.54	9.64	Monoklinik	C2/c:b1
	LiGaO_2	90	90	90	5.46	6.48	4.99	Ortorombik	Pna21
x= 0.10	Li_2MnO_3	90	99.93	90	4.94	8.54	9.66	Monoklinik	C2/c:b1
	LiGaO_2	90	90	90	5.40	6.42	5.01	Ortorombik	Pna21
x= 0.15	Li_2MnO_3	90	99.57	90	4.93	8.54	9.63	Monoklinik	C2/c:b1
	LiGaO_2	90	90	90	5.39	6.36	5.00	Ortorombik	Pna21
x= 0.20	Li_2MnO_3	90	99.67	90	4.93	8.53	9.63	Monoklinik	C2/c:b1
	LiGaO_2	90	90	90	5.39	6.36	5.00	Ortorombik	Pna21

$x = 0.05-0.20$ Ga-katkılı katot malzemelerinin, Li_2MnO_3 kristal yapısının yansıya Pna21 uzay gurubundaki ortorombik LiGaO_2 kristal yapıya da sahip oldukları MAUD analizi sonucunda elde edilmiştir.

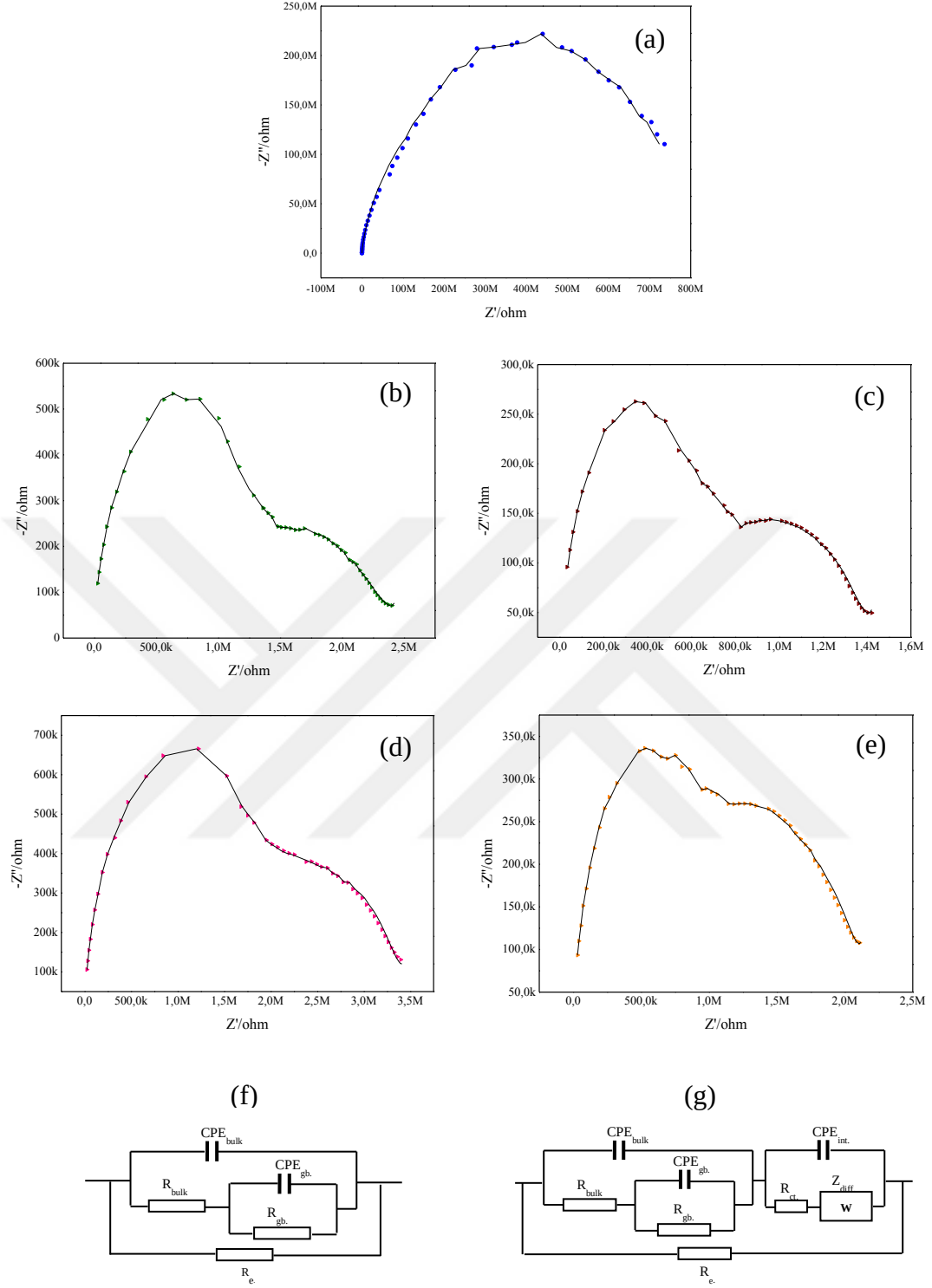
Denk. (5.1)' i kullanarak katkısız ve Ga katkılı malzemelerin kristalite boyutları hesaplanıp ve Çizelge 5.18' de verilmiştir.

Çizelge 5.18. $\text{Li}_{2-x}\text{Ga}_x\text{MnO}_3$ katot malzemelerin kristalite boyutları

Numune	Kristal	Ortalama Kristalite Boyutu (nm)
$x = 0.00$	Li_2MnO_3	34.45
$x = 0.05$	Li_2MnO_3	40.95
	LiGaO_2	31.24
$x = 0.10$	Li_2MnO_3	23.39
	LiGaO_2	23.43
$x = 0.15$	Li_2MnO_3	54.29
	LiGaO_2	36.44
$x = 0.20$	Li_2MnO_3	37.67
	LiGaO_2	31.86

$x = 0.10$ katkılı numune en küçük kristalite boyutuna sahip olduğu görülebilmektedir.

$\text{Li}_{2-x}\text{Ga}_x\text{MnO}_3$ katot malzemelerinin iyonik ve elektronik özellikleri AC empedans spektroskopisi ölçümleri sonucunda elde edilen Nyquist grafikleri, eşdeğer devreleri ve fit çizgileri Şekil 5.15' te verilmiştir.



Şekil 5.15. (a) Li_2MnO_3 , (b) $\text{Li}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{MnO}_3$, (c) $\text{Li}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{MnO}_3$, (d) $\text{Li}_{0.85}\text{Ga}_{0.15}\text{MnO}_3$ ve (e) $\text{Li}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{MnO}_3$ katot malzemelerinin Nyquist grafikleri, (f) Li_2MnO_3 ve (g) Ga katkılı numunelere ait olan eşdeğer devrelerinin şematik gösterimi

Empedans veri analizi sonucunda, eşdeğer devreleri kullanarak elde edilen fit sonuçları Çizelge 5.19' da verilmiştir.

Çizelge 5.19. $\text{Li}_{2-x}\text{Ga}_x\text{MnO}_3$ katot partikülleri için empedans verilerinin fit sonuçları

Numune	$R_{\text{bulk}} (\Omega)$	$\text{CPE}_{\text{bulk}} (\text{Ss}^n)$	$R_{\text{gb}} (\Omega)$	$\text{CPE}_{\text{gb}} (\text{Ss}^n)$	$\text{CPE}_{\text{int}} (\text{Ss}^n)$	$R_e (\Omega)$	Warburg	$R_{\text{ct}} (\Omega)$	χ^2
Li_2MnO_3	3.52×10^7	1.97×10^{-11}	7.83×10^8	3.19×10^{-10}	-	1.67×10^{12}	-	-	1.65×10^{-2}
%5 Ga	2.74×10^5	5.75×10^{-11}	2.50×10^6	9.41×10^{-9}	4.44×10^{-11}	2.51×10^6	2.45×10^{-8}	1.97×10^6	4.53×10^{-4}
%10 Ga	5.00×10^5	1.36×10^{-10}	6.90×10^7	3.42×10^{-5}	2.60×10^{-10}	1.46×10^6	3.27×10^{-8}	1.00×10^6	4.87×10^{-4}
%15 Ga	8.47×10^5	1.10×10^{-11}	1.52×10^7	3.58×10^{-6}	8.06×10^{-11}	3.52×10^7	1.47×10^{-8}	2.51×10^6	3.88×10^{-4}
%20 Ga	3.86×10^5	4.59×10^{-11}	1.38×10^6	5.68×10^{-9}	5.84×10^{-11}	2.20×10^6	2.57×10^{-8}	6.50×10^4	2.60×10^{-4}

Ga-LMO malzemelerinin toplam iyonik ve elektronik iletkenlikleri, Çizelge 5.20' de olduğu gibi, Denk. (5.2) ile kütle ve tane sınırı dirençlerinin toplamaları kullanılarak hesaplanmıştır.

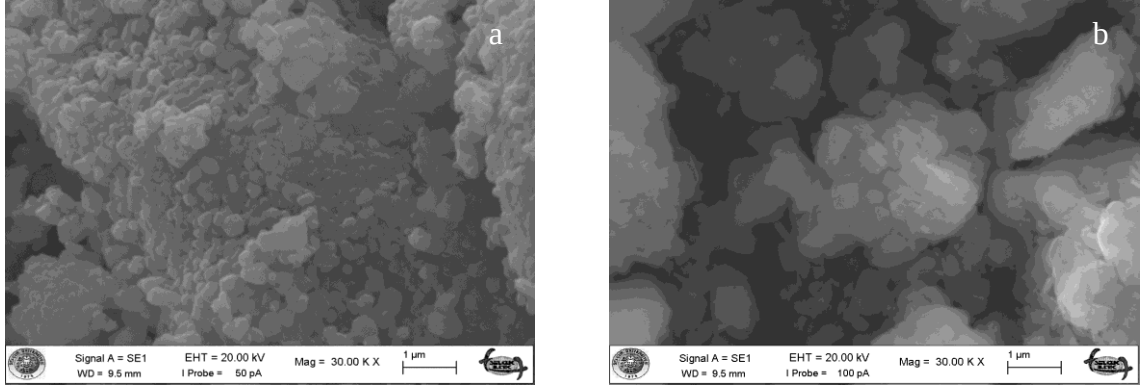
Çizelge 5.20. $\text{Li}_{2-x}\text{Ga}_x\text{MnO}_3$ katot partiküllerinin elektronik ve iyonik iletkenlikleri

Numune	İyonik iletkenlik $\sigma_i (\text{S/cm})$	Elektronik iletkenlik $\sigma_e (\text{S/cm})$	Sıcaklık T (°C)
Li_2MnO_3	1.4×10^{-10}	6.9×10^{-14}	Oda sıc.
x= 0.05	5.16×10^{-8}	5.70×10^{-8}	Oda sıc.
x= 0.10	1.95×10^{-9}	9.26×10^{-8}	Oda sıc.
x= 0.15	8.84×10^{-9}	4.03×10^{-9}	Oda sıc.
x= 0.20	8.23×10^{-8}	6.60×10^{-8}	Oda sıc.

Elde edilen sonuçlara göre x= 0.10 Ga katkılı numune en yüksek elektronik iletkenliğe ve ayrıca x= 0.20 Ga katkılı numune en yüksek iyonik iletkenliğe sahiptir.

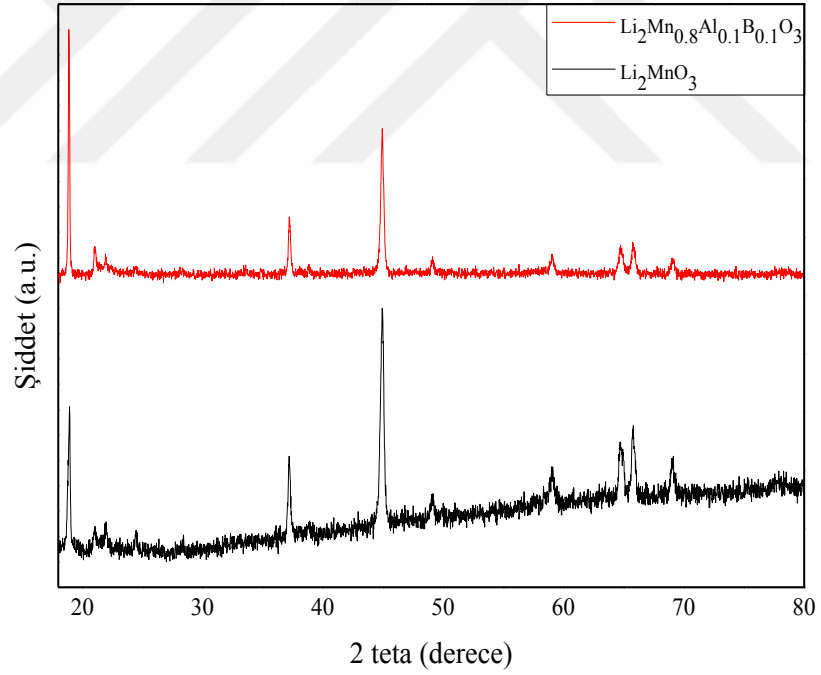
5.6. $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.8}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.1}\text{O}_3$ Katot Malzeme

Li_2MnO_3 katot malzemesine Al ve B katkıları yapıldığında özellikle %10 katkılama durumunda hem elektronik hem de iyonik iletkenliğin arttığı görülmüştür. Bu nedenle bu iki element birlikte Li_2MnO_3 malzemesine katkılanmıştır. Li_2MnO_3 ve $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.8}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.1}\text{O}_3$ katot malzemelerinin kristal yapı özelliklerini ve morfolojilerini incelemek amacıyla SEM görüntüleri ve XRD ölçümleri alınıp sırasıyla Şekil 5.16 ve Şekil 5.17' de verilmiştir.



Şekil 5.16. (a) Li_2MnO_3 ve (b) $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.8}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.1}\text{O}_3$ katot malzemelerine ait SEM görüntüleri

Saf numunenin SEM görüntüsüne kıyasla katkılı numunede parçacıkların birbirinden ayrılıp aralarında boşluk olduğu görülmektedir. Katkısız numunede taneler daha yuvarlak iken katkılı numunede tanelerin keskin kenarlı oldukları gözlemlenmektedir.



Şekil 5.17. Saf ve $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.8}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.1}\text{O}_3$ katot malzemelerine ait XRD grafiği

Şekil 5.17' de katkılı numune katkısız numunedeki yansıma pikler yansıma çoklu kristal yapı oluşumunu gösteren başka piklere de sahip olduğu görülmektedir. Tane ebatları hakkında bilgi sağlayan pik şiddetlerinde farklılık vardır. Numunenin hangi

kristal yapıda oluştuğunu, örgü parametreleri, kristal geometrileri ve uzay gruplarını belirlemek için MAUD yazılımı kullanılmış ve sonuçlar Çizelge 5.21' de verilmiştir.

Çizelge 5.21. Saf ve $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.8}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.1}\text{O}_3$ katot malzemelerinin ayrıntılı kristal yapı analiz sonuçları

Numune	Kristal	α	β	γ	a	b	C	Geometri	Uzay Grubu
Li_2MnO_3	Li_2MnO_3	90	99.50	90	4.92	8.53	9.60	Monoklinik	C2/c:b1
$\text{Li}_2\text{Mn}_{0.8}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.1}\text{O}_3$	Li_2MnO_3	90	99.63	90	4.93	8.54	9.64	Monoklinik	C2/c:b1
	LiAlO_2	90	90	90	5.17	5.17	6.29	Tetragonal	P41212
	LiBO_2	90.20	90.10	89.48	4.16	4.23	6.53	Triklinik	P1

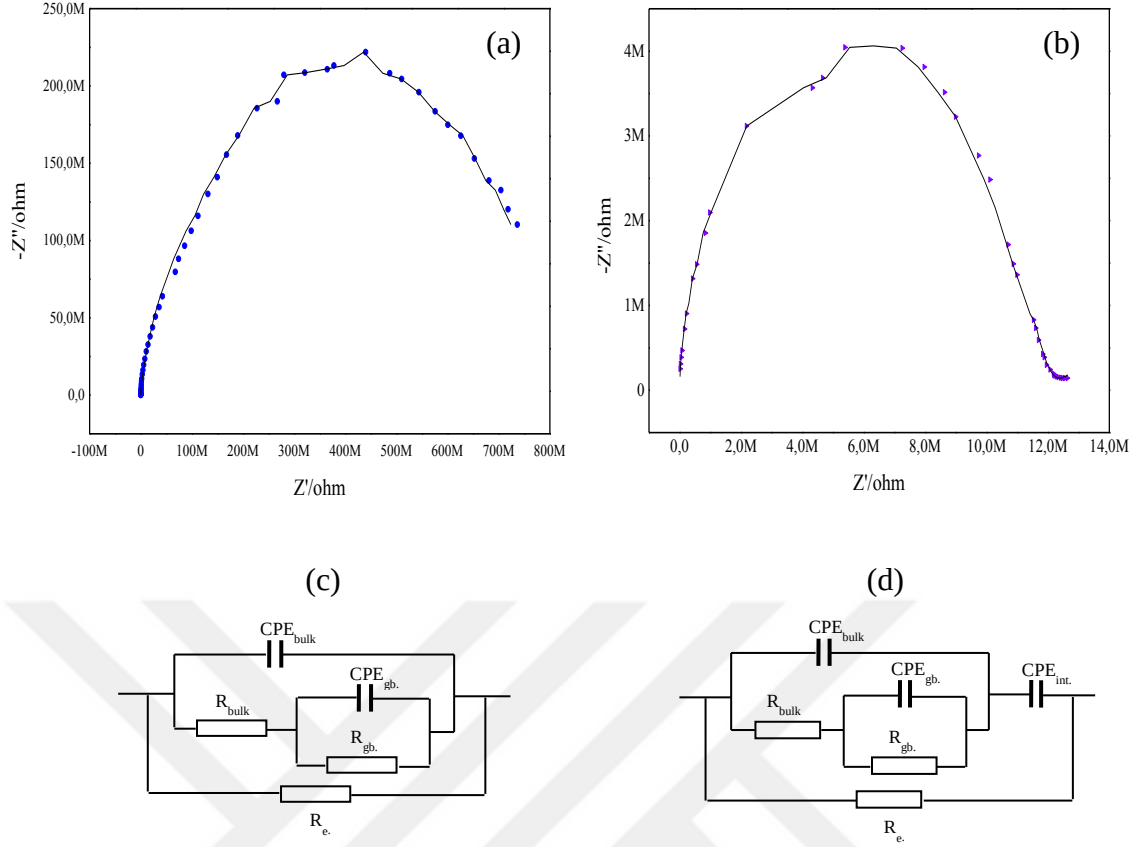
Denk. (5.1)' i kullanarak Saf ve $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.8}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.1}\text{O}_3$ katkılı malzemelerin kristalite boyutları hesaplanıp ve Çizelge 5.22' de verilmiştir.

Çizelge 5.22. Saf ve $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.8}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.1}\text{O}_3$ katot malzemelerin kristalite boyutları

Numune	Kristal	Ortalama Kristalite Boyutu (nm)
x= 0.00	Li_2MnO_3	34.45
$\text{Li}_2\text{Mn}_{0.8}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.1}\text{O}_3$	Li_2MnO_3	33.89
	LiAlO_2	-
	LiBO_2	-

Burada LiAlO_2 ve LiBO_2 fazına ait pikler küçük olduğu için kristalite boyut hesabı yapılmamıştır.

Saf ve $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.8}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.1}\text{O}_3$ genel formüllü katot malzemelerin iyonik ve elektronik özellikleri AC empedans spektroskopisi ölçümleri sonucunda elde edilen Nyquist grafikleri, eşdeğer devreleri ve fit çizgileri Şekil 5.18' de verilmiştir.



Şekil 5.18. (a) Li_2MnO_3 ve (b) $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.8}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.1}\text{O}_3$ katot malzemelerinin Nyquist grafikleri ve (c) ve (d) sırasıyla onlara ait olan eşdeğer devrelerinin şematik gösterimi

Empedans veri analizi sonucunda, eşdeğer devreleri kullanarak elde edilen fit sonuçları Çizelge 5.23' te verilmiştir.

Çizelge 5.23. $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.8}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.1}\text{O}_3$ katot partikülleri için empedans verilerinin fit sonuçları

Numune	$R_{\text{bulk}} (\Omega)$	$\text{CPE}_{\text{bulk}} (\text{Ss}^n)$	$R_{\text{gb}} (\Omega)$	$\text{CPE}_{\text{gb}} (\text{Ss}^n)$	$\text{CPE}_{\text{int}} (\text{Ss}^n)$	$R_e (\Omega)$	χ^2
Li_2MnO_3	3.52×10^7	1.97×10^{-11}	7.83×10^8	3.19×10^{-10}	-	1.67×10^{12}	1.65×10^{-2}
$\text{Li}_2\text{Mn}_{0.8}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.1}\text{O}_3$	2.94×10^6	1.05×10^{-11}	9.41×10^6	4.70×10^{-10}	1.89×10^{-6}	7.86×10^8	5.32×10^{-4}

Denklem (5.2)'e göre, Li_2MnO_3 ve $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.8}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.1}\text{O}_3$ numunelerin toplam Li^+ iyon iletkenlikleri sırasıyla $\sigma_i = 1.40 \times 10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$ ve $\sigma_i = 1.39 \times 10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$ olarak ve elektronik iletkenlikleri sırasıyla $\sigma_e = 6.9 \times 10^{-14} \text{ S.cm}^{-1}$ ve $\sigma_e = 2.18 \times 10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$ bulunmuştur.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1 Sonuçlar

Bu tez çalışmasında ele alınan Li-iyon pil katot malzemeleri için SEM, XRD, MAUD ve AC empedans analizleri yapılmış ve elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir.

$\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ katot malzeme için elde edilen verilere ve kristal yapı analizlerine göre; katkısız ve Al katkılı tüm numunelerde her bir desendeki tüm büyük pikler C2/c:b1 uzay gruplu monoklinik geometrideki Li_2MnO_3 tabakalı kristal yapıya indekslenebilir. Ayrıca $x=0.20$ Al katkılı numunenin, P41212 uzay gruplu tetragonal geometrideki LiAlO_2 kristal yapıya sahip olduğu görülmektedir. Bu da bize, $x=0.05$, 0.10 ve 0.15 katkılı numunelerde, Mn lokasyonlarına Al atomlarının yerleşmiş olduğunu göstermektedir. Ayrıca, Li_2MnO_3 bileşiğinin de üyesi olduğu lityumca zengin Mn-tabanlı tabakalı bileşiklerin karakteristiği olan XRD profillerindeki 20° ve 30° arasındaki süperörgü pikleri, geçiş metal tabakalarındaki Li/Mn katyon dizilim düzeni sebebiyledir. İlave, 20° ile 30° arasındaki süperörgü pik şiddeti Al-katkılama ile azaltılır, bu da geçiş metal katmanındaki Li/Mn'nin diziliminin Al-katkılama ile bozulduğunu gösterir (Xiang ve Wu , 2018). $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x=0.00, 0.05, 0.10, 0.15$ ve 0.2) katot malzemelerine ait empedans spektroskopisi analiz sonuçlarından elde edilen Çizelge 4.3'te verilen değerlere bakıldığında, saf ve Al katkılı Li_2MnO_3 katot malzemelerinin iyonik ve elektronik iletkenlikleri birbirleriyle kıyaslandığında sırasıyla yaklaşık 10^2 kat ve 10^6 kat artış gösterdikleri görülmektedir. Yani Li_2MnO_3 katot malzemeye Al katkılanması ile birlikte hem iyonik hem de elektronik iletkenlik artmıştır. Elde edilen bu sonuçlar doğrultusunda, saf Li_2MnO_3 katot malzemesine %10 Al katkılanması yapılan $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_3$ genel formüllü katot malzeme, diğerlerine kıyasla en iyi iyonik ve elektronik iletkenlik değeri vermiştir.

Katkısız ve Nb katkılı $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ genel formüllü katot malzemeleri için alınan XRD görüntüleri ve yapılan MAUD analizine göre, saf malzemeye ait yansıma pikleri ile karşılaştırıldığında Nb katkılı numunelerin, katkısız numune ile aynı piklere sahip olmalarının yansıma, çoklu kristal yapı oluşumunu gösteren farklı şiddetlerde, R3c:H uzay grubuna ve hekzagonal LiNbO_3 kristal yapısına ait başka piklere de sahip oldukları görülmektedir. $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ katot malzemesi için alınan empedans spektroskopisi analiz grafiklerinden ve eşdeğer devre verilerinden elde edilen sonuçlar incelendiğinde, katkısız Li_2MnO_3 malzemesinin iyonik ve elektronik iletkenliklerine kıyasla Nb katkılı Li_2MnO_3 numunelerinin iyonik iletkenliklerinin 10^2 kat ve elektronik

iletkenlik değerlerinin 10^6 - 10^7 kat artış gösterdikleri görülmektedir. Özellikle, $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_3$ katot malzemesinin iyonik ve elektronik iletkenlik değerleri, diğer oranlardaki katkılı numunelere göre daha yüksektir.

Genel formülü $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ olan $x=0.10$ ve 0.20 bor katkılı Li_2MnO_3 katot numunelerine ait SEM, XRD ve MAUD analizlerinden elde edilen sonuçlara göre, Mn koordinatlarındaki bor ikamesi ile birlikte, $2\theta = 36.39^\circ$ ve 44.18° 'de yeni iki yansıma pik ortaya çıkmıştır. Bor, Li ve Mn'den daha yüksek elektronegatifliğe sahip olduğundan diğer metallerden daha güçlü bağlar kurabilmektedir. İkame edilmiş numunelerde kübik LiMn_2O_4 yapısının, monoklinik Li_2MnO_3 kristali ile varlığı sonucunda, kararlı katot özelliklerine sahip $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_2\text{O}_4$ genel formülüne sahip bileşiği oluşturulmuştur.

Bu numuneler için yapılan empedans spektroskopisi analizi neticesinde de, bor katkılı malzemelerin değerleri katkısız malzemenin değeri ile karşılaştırıldığında, katkıyla birlikte iyonik ve elektronik iletkenliklerinde, özellikle $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.9}\text{B}_{0.1}\text{O}_3$ katot malzemenin elektronik iletkenliğinde $\sigma_e = 1.26 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ değeri ile önemli ölçüde artış gözlemlenmiştir.

$\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ genel formüllü katot malzemeler için yapılan SEM, XRD MAUD analizleri ile elde edilen sonuçlara göre, Ti katkılı malzemelerin, Li_2MnO_3 malzemesi ile aynı monoklinik geometriye ve C2/c:b1 uzay grubuna sahip oldukları görülmüştür. Katkılı numunelere ait bu analizlerde ekstra yansıma pikine rastlanmamıştır. Bu malzemelerin iyonik ve elektronik iletkenlik değerlerini elde etmek amacıyla yapılan empedans analizleri göstermiştir ki; Ti katkılı malzemeler arasında $x=0.05$ en yüksek iyonik ve en düşük elektronik iletkenlik değerlerine sahipken, $x=0.10$ katkılı malzemenin en yüksek elektronik iletkenliğe sahip olmaktadır.

Diğer incelenen malzemelerden farklı genel formüle sahip olan $\text{Li}_{2-x}\text{Ga}_x\text{MnO}_3$ katot malzemeler için, SEM görüntüleri ile uyumlu XRD ve MAUD analiz sonuçları elde edilmiştir. Bu sonuçlar, Li_2MnO_3 'e $x=0.05$ - 0.20 Ga katkısının mevcut kristal yapıyı değiştirdiği ve çoklu kristal yapı oluşturduklarını göstermektedir. Katkısız numune monoklinik geometrilili ve C2/c:b1 uzay gruplu Li_2MnO_3 kristal yapısına sahip olurken, % 5-% 20 Ga katkılı numunelerde C2/c:b1 uzay gruplu monoklinik Li_2MnO_3 kristal yapısının yanı sıra Pna21 uzay gruplu ve ortorombik geometrilili ikinci bir kristal yapı olan LiGaO_2 kristal yapısının da oluşumu dikkat çekmektedir. Dolayısıyla bu sonuca göre, Ga katkılı numunelerde Galyumun Li lokasyonlarına oturmayıp yeni bir kristal yapı

(LiGaO₂) daha oluşturduğu göze çarpmaktadır. Li_{2-x}Ga_xMnO₃ katot malzemeleri için elde edilen Nyquist grafikleri, eşdeğer devre ve fit sonuç analizleri neticesinde, farklı oranlardaki Ga-katkılı numuneler arasında $x=0.15$ ve $x=0.20$ Ga katkılı olanların sırasıyla $\sigma_i = 8.84 \times 10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$ ile en düşük ve $\sigma_i = 8.23 \times 10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$ değeri ile en yüksek iyonik iletkenliğe sahip oldukları, $x=0.10$ ve $x=0.15$ Ga katkılı malzemelerin sırasıyla $\sigma_e = 9.26 \times 10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$ ile en yüksek ve $\sigma_e = 4.03 \times 10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$ ile en düşük elektronik iletkenlik değerlerine sahip oldukları sonuçlarına varılmıştır.

Son olarak katkısız ve Li₂Mn_{0.8}Al_{0.1}B_{0.1}O₃ genel formüllü Mn yerine aynı anda %10 Al ve %10 B katkılanan katot malzemeler için XRD ve MAUD sonuçları göstermiştir ki; Al ve B katkılı numune saf numunede olduğu gibi C2/c:bluzay grubundaki monoklinik geometriye sahip Li₂MnO₃ kristal yapı yansıra tetragonal LiAlO₂ ve triklinik LiBO₂ kristal yapılarından oluşmuştur. Bu sonuçtan hareketle Al ve B atomlarının Mn koordinatlarına oturdukları söylenebilir. Katkısız ve katkılı numunelere ait empedans analizleri ve yapılan hesaplamalar ile Li₂MnO₃ ve Li₂Mn_{0.8}Al_{0.1}B_{0.1}O₃ numunelerin toplam Li⁺ iyon iletkenliklerinin sırasıyla $\sigma_i = 1.40 \times 10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$ ve $\sigma_i = 1.39 \times 10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$ olduğu ve elektronik iletkenliklerinin sırasıyla $\sigma_e = 6.9 \times 10^{-14} \text{ S.cm}^{-1}$ ve $\sigma_e = 2.18 \times 10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$ olduğu görülmüştür. Dolayısıyla Li₂MnO₃ katot malzemesine yapılacak %10 luk Al ve B katkılanması ile bu katot malzemenin hem iyonik hem de elektronik iletkenlikleri geliştirilebilir.

6.2 Öneriler

Çalışmada göz önüne alınan temel katot malzeme Li₂MnO₃'e yapılan tüm katkılamlar neticesinde, katkısız (saf) ve katkılı Li₂MnO₃ katot malzemelerine ait iyonik ve elektronik iletkenlikler kıyaslandığında, genel olarak katkılı numunelerin iyonik iletkenlik değerlerinin yaklaşık 10¹-10⁴ kat ve elektronik iletkenlik değerlerinin 10⁵-10⁸ kat artış gösterdiği görülmüştür. Katkılı nanomalzemelerin bu değerleri kendi aralarında da kıyaslandığında, Al, Nb, Ti, Ga katkılı ve özellikle B katkılı Li₂MnO₃ katot malzemelerin sahip oldukları yüksek iyonik ve elektronik iletkenlik değerlerinden dolayı bu katot malzemelerin Li-iyon pil bileşeni olarak pil üretiminde kullanılıp Li-iyon pil performansını artırıp arttırmayacaklarının test edilmesi önerilmektedir.

Daha sonraki yapılacak olan çalışmalarda sentezlenen bu katot malzemeler ile Li-iyon pil üretilip bu pillerin performansları (şarj-deşarj süreleri, çevrim oranları, kapasite değerleri, enerji yoğunlukları,...vs.) değerlendirilmelidir.

KAYNAKLAR

- Akita, T., Tabuchi, M., Nabeshima, Y., Tatsumi, K., Kohyama, M., 2014, Electron microscopy analysis of Ti-substituted Li_2MnO_3 positive electrode before and after carbothermal reduction, *Power Sources*, Vol. 254, 39-47.
- Allahkarami, M., Hanan, J.C., 2014, Three-dimensional x-ray diffraction detection and visualization, *Measurement Science and Technology*, Vol. 25, 055604.
- Andersen, H.F., 2013, New Materials For Lithium-ion Batteries, Doktora, *Silikat Araştırmaları için Fraunhofer Enstitüsü ISC*, Würzburg.
- Arora, P., Zhang, Z., 2004, Battery Separators, *Chemical Reviews*, Vol. 104, 4419-4462.
- Ayub, B., Wani, H., Shoukat, S., Para, P.A., Ganguly, S., Ali, M., 2017, Specimen preparation for electron microscopy: an overview, *Environment and Life Sciences*, Vol. 2, 85-88.
- Barker, J., Saidi, M.Y., Swoyer, J., 2000, LITHIUM METAL FLUOROPHOSPHATE MATERIALS AND PREPARATION THEREOF, Patent No.: US 6,387,568 B1.
- Barsoukov, E., Macdonald, J.R., 2005, Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications, *John Wiley & Sons, Inc.*, America, 595.
- Benjamin, J.S., 1970, Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying, *Metallurgical Transactions*, Vol. 1, 2943-2951.
- Bhoi, S., 2012, SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYMER GEL ELECTROLYTE, Yüksek lisans, *Ulusal Teknoloji Enstitüsü Fizik bölümü*, Hindistan.
- Bian, Y., Xiong, N., Zhu, G., 2018, Technology for the Remediation of Water Pollution: A Review on the Fabrication of Metal Organic Frameworks, *Processes*, Vol. 6, 608022.
- Bunaciu, A.A., Udriştioiu, E.G., Enein, H.Y., 2015, X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, Vol. 45, 289-299.
- Chiu, T.M., Barraza, J.I., Castaneda, H., 2017, Comprehensive Interfacial Mechanisms of LiMnPO_4 -MWCNT Composite ratios in Acidic Aqueous Electrolyte, *Electrochimica Acta*, Vol. 253, 93-103.
- Daniel, C., 2008, Materials and Processing for Lithium-ion Batteries, *JOM*, Vol. 60, 43-48.
- Deng, d., 2015, Li-ion batteries: basics, progress, and challenges, *Energy Science and Engineering*, Vol. 3, 385-418.

- Deshpande, RD., 2011, UNDERSTANDING AND IMPROVING LITHIUM ION BATTERIES THROUGH MATHEMATICAL MODELING AND EXPERIMENTS, Doktora, *Fen bilimleri enstitüsü*, Kentucky.
- Dhand, C., Dwivedi, N, Loh, XJ., Ying, ANJ., Verma, NK., Beuerman, RW., Lakshminarayanan, R., Ramakrishna, S., 2015, Methods and strategies for the synthesis of diverse nanoparticles and their applications: a comprehensive overview, *RSC Advances*, Vol. 5, 105003–105037.
- Ebin, B., 2013, Lityum iyon pilleri için nanoyapılı ve yüksek kapasiteli katot malzemelerinin aerosol tekniği ile üretimi, Doktora, *Fen bilimleri enstitüsü*, İstanbul.
- Daniel, C., Mohanty, D., Li, J., Wood, DL., 2014, Cathode Materials Review, *AIP Conference Proceedings*, Vol.1597, 26-43.
- Ece, Ö., 2012, HYDROTHERMAL SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF OPEN-FRAMEWORK METAL PHOSPHATES TEMPLATED WITH ORGANIC DIAMINES, Yüksek lisans, *Fen bilimleri enstitüsü*, İzmir.
- Esposito, S., 2019, “Traditional” Sol-Gel Chemistry as a Powerful Tool for the Preparation of Supported Metal and Metal Oxide Catalysts, *materials*, Vol. 12, 668.
- Fu, LJ., Liua, H., Li, C., Wua, YP., Rahmb, E., Holzeb, R., Wua, HQ., 2006, Surface modifications of electrode materials for lithium ion batteries, *Solid State Sciences*, Vol. 8, 113-128.
- Gürmen, S., Ebin, B., 2008, Nanopartiküller ve Üretim Yöntemleri, *Metalurji*, İ.T.Ü., 31-38.
- Hoang, K., 2017, Doping Li-rich cathode material Li_2MnO_3 : Interplay between lattice site preference, electronic structure, and delithiation mechanism, *Phys. Rev. Materials*, Vol. 1, 075404.
- Hood, ZD., Chi, M., 2019, Mechanistic understanding and strategies to design interfaces of solid electrolytes: insights gained from transmission electron microscopy, *Materials Science*, Vol. 54, 10571-10594.
- Hu, G., Gan, Z., Cao, Y., Peng, Z., Lu, Y., Du, K., 2019, Multi-level carbon co-modified LiVPO_4F cathode material for lithium batteries, *Alloys and Compounds*, Vol. 788, 1146-1153.
- İnce, A., 2008, Ferrosen bulunduran bazı tiyofasfanat türevlerinin elektrokimyasal davranışlarının ve yüzey adsorbsiyonlarının incelenmesi, Yüksek lisans, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 61.

- Jung, YH., Park, WB., Pyo., M, Sohn, KS., Ahn, D., 2017, A multi-element doping design for a highperformance LiMnPO_4 cathode via metaheuristic computation, *Materials Chemistry A*, Vol. 5, 8773-9422.
- Kang, KW., Jeong, YU., Lee, YJ., 2016, Synthesis and electrochemical properties of Cr and V-substituted Li_2MnO_3 as cathodematerials for secondary lithium batteries, *Ceramic Processing Research*, Vol. 17, 54-58.
- Ladam, A., Bibent, N., Morthe, CC., Aldon, L., 2017, One-pot ball-milling synthesis of a Ni-Ti-Si based composite as anode material for Li-ion batteries, *Electrochimica Acta*, Vol. 245, 497-504.
- Li, X., Li, R., Chu, S., Liao, K., Cai, R., Zhou, W., 2019, Rational design of strontium antimony co-doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ electrolyte membrane for solid-state lithium batteries, *Alloys and Compounds*, Vol. 794, 347-357.
- Lu, J., Zhou, C., Liu, Z., Lee, KS., Lu, L., 2016, LiMn_2O_4 cathode materials with large porous structure and radial interior channels for lithium ion batteries, *Electrochimica Acta*, Vol. 212, 553-360.
- Ma, J., Zhou, YN., Gao, YR., Kong, QY., Wang, ZX., Yang, XQ., Chen, LQ., 2014, Molybdenum Substitution for Improving the Charge Compensation and Activity of Li_2MnO_3 , *Chemistry - A European Journal*, Vol. 20 , 8723-8730.
- Majee, M.K., Nigam, A.K., Bhobe, P.A., 2019, Comparison of local crystal structure and magnetic properties of cation substituted LiNiO_2 compositions, *Materials Research Bulletin*, Vol 116, 143-152.
- Manthiram, A., 2009, Phospho-Olivine Cathodes for Lithium-Ion Batteries, *The Electrochemical Society Interface*, Vol. 18, 44-47.
- Matsunaga, T., Komatsu, H., Shimoda, K., Minato, T., Yonemura, M., Kamiyama, T., Kobayash, S. , Kato, T., Hirayama, T., Ikuhara, Y., 2016, Structural Understanding of Superior Battery Properties of Partially Ni-Doped Li_2MnO_3 as Cathode Material, *Physical Chemistry Letters*, Vol. 7, 2063-2067.
- Mustain, WE., Liu, Y., He, J., Meng, Y., Suib, S., 2015, Metal Oxide Anode Materials for Lithium-Ion Batteries, Vol. 1, 617.
- Muzhikara, PP., Sri, RJ., Joseph, DP., Narasinga, RT., Srinivasan, A., 2019, Investigation of In-Situ Carbon Coated LiFePO_4 as a Superior Cathode Material for Lithium Ion Batteries, *Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 19, 3002-3011.
- Nadimpalli, NK., Bandyopadhyaya, R., Runkana, V., 2018, Thermodynamic analysis of hydrothermal synthesis of nanoparticles, *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 456, 33-45.
- Nishi, Y., 2000, Carbonaceous Materials for Lithium Ion Secondary Battery Anodes, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology*, Vol. 340, 419-424.

- Nitta, N., Wu, F., Le, J.T., Yushin, G., 2015, Li-ion battery materials: present and future, *Materials Today*, Vol. 18, 252-264.
- Öz, E., 2015, BOR KATKILI Lİ-İYON PİL ÜRETİMİ VE ELEKTRİKSEL PERFORMANSLARININ ARAŞTIRILMASI, Yüksek lisans, *Fen bilimleri enstitüsü*, Malatya.
- Paravasthu, R., 2012, SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF LITHIUM-ION CATHODE MATERIALS IN THE SYSTEM $(1-x-y)\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2 \cdot x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot y\text{LiCoO}_2$, Yüksek lisans, *Makina Mühendisliği Bölümü*, Colorado.
- Piticescu, R.R., Motoc, A.M., Tudor, A.I., Rusti, C.F., Piticescu, R.M., Sanchez, M.D., 2015, Hydrothermal Synthesis of Nanostructured Materials for Energy Harvesting Applications, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 1, 31-42.
- Polat, B.D., Keleş, Ö., 2012, Lityum iyon pil teknolojisi, *International metallurgy & materials congress*, TMMOB, 42-48.
- Purwanto, A., Yudha, C.S., Ubaidillah, U., Widiyandari, H., Ogi, T., Haerudin, H., 2018, NCA cathode material: synthesis methods and performance enhancement efforts, *Materials Research Express*, Vol. 5, 1991-2053.
- Rajput, N., 2015, METHODS OF PREPARATION OF NANOPARTICLES—A REVIEW, *Advances in Engineering & Technology*, Vol. 7, 1806-1811.
- Rao, B.G., Mukherjee, D., Reddy, B.M., 2017, Novel approaches for preparation of nanoparticles, *Nanostructures for Novel Therapy*, 1-36.
- Redhammer, G.J., Tippelt, G., 2016, Crystal structure of spinel-type $\text{Li}_{0.64}\text{Fe}_{2.15}\text{Ge}_{0.21}\text{O}_4$, *Acta Cryst.*, Vol. 72, 505-508.
- Roy, P., Srivastava, S.K., 2014, Nanostructured anode materials for lithium ion batteries, *Materials Chemistry A*, Vol.3, 2454-2484.
- Sajjadi, S.P., 2005, Sol-gel process and its application in Nanotechnology, *Polymer Engineering and Technology*, Vol. 13, 38-41.
- Sata, T., 2004, Ion Exchange Membranes Preparation, Characterization, Modification and Application, 0-85404-590-2, *Tokuyama Research*, Japonya.
- Satish, R., Aravindan, V., Ling, W.C., Madhavi, S., 2016, LiVPO_4F : A New Cathode for High-Energy Lithium Ion Capacitors, *ChemistrySelect*, Vol. 1, 3316-3322.
- Seko, A., Oba, F., Tanaka, I., 2010, Classification of spinel structures based on first-principles cluster expansion analysis, *PHYSICAL REVIEW B*, Vol. 81, 054114.
- Sgroi, M.F., Lazzaroni, R., Beljonne, D., Pullini, D., 2017, Doping LiMnPO_4 with Cobalt and Nickel: A FirstPrinciple Study, *Batteries*, Vol. 3, 3020011.

- Sharma, R, Bisen, DP., Shukla, U., Sharma, BG., 2012, X-ray diffraction: a powerful method of characterizing nanomaterials, *Recent Research in Science and Technology*, Vol. 4, 77-79.
- Sobkowiak, A., 2015, LiFeSO₄F as a Cathode Material for Lithium-Ion Batteries, 978-91-554-9344-8, *Uppsala university*, Sweden, 79.
- Srivastava, Ak., Misra, N., 2016, Designing New Electrolytes for Lithium Ion Batteries Using Superhalogen Anions, *Polyhedron*, Vol. 117, 422-426.
- Tabuchi, M., Kitta, M., Kageyama, H., Shibuya, H., Imaizumi, J., 2015, Mn source effects on electrochemical properties of Fe -and Ni-substituted Li₂MnO₃ positive electrode material, *Power Sources*, Vol. 279, 510-516.
- Tan, Q., Yan, B., Xua, Y., Chena, Y., Yang, J., 2016, Preparation and electrochemical performance of carbon-coated LiFePO₄/LiMnPO₄-positive material for a Li-ion battery, *Particuology*, Vol. 30, 144-150.
- Toygun Ş., Köneçoğlu, G., Kalpaklı, Y., 2013, GENERAL PRINCIPLES OF SOL – GEL, *Engineering and Natural Sciences*, Vol. 31, 456-476.
- Wang, C., Li, S., Han, Y., Lu, Z., 2017, Assembly of LiMnPO₄ Nanoplates into Microclusters as a High-Performance Cathode in Lithium-Ion Batteries, *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 9, 27618-27624.
- Wang, ZQ., Chen, YC., Ouyang, CY., 2014, Polaron states and migration in F-doped Li₂MnO₃, *Physics Letters A*, Vol 378, 2449-2452.
- Wang, ZQ., Wu, M. S., Xu, B., Ouyang, CY., 2016, Improving the electrical conductivity and structural stability of the Li₂MnO₃ cathode via P doping, *Alloys and Compounds*, Vol. 658, 818-823.
- Winter, M., Besenhard, JO., 1999, Electrochemical lithiation of tin and tin-based intermetallics and composites, *Electrochimica Acta*, Vol. 45, 31-50.
- Xiang, Y., Wu, X., 2018, Enhanced electrochemical performances of Li₂MnO₃ cathode materials by Al doping, *Ionics*, Vol. 24, 83–89.
- Yadav, TP., Yadav, RM., Singh, DP., 2012, Mechanical Milling: a Top Down Approach for the Synthesis of Nanomaterials and Nanocomposites, *Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 2, 22-48.
- Yamamoto, T., Phuc, NHH., Muto, H., Matsuda, A., 2019, Preparation of Li₇P₂S₈I Solid Electrolyte and Its Application in All-Solid-State Lithium-Ion Batteries with Graphite Anode, *Electronic Materials Letters*, Vol. 15, 409-414.
- Yang, Y., Chen, C., Sun, H., 2019, LiVPO₄F@C particles anchored on boron-doped graphene sheets with outstanding Li⁺ storage performance for high-voltage Li-ion battery, *Solid State Ionics*, Vol. 331, 6-11.

- Yao, Y., 2008, A STUDY OF ELECTRO MATERIALS FOR LITHIUM-ION BATTERIES, Doktora, *Süperiletken ve Elektronik Malzemeler Enstitüsü*, Australia.
- Yi, TF., Fanga, ZK., Yanga, SY., Zhua, YR., Xie, Y., 2014, Structure Stability of LiFeSO_4F Cathode Material as Lithium-ion Battery, *The Electrochemical Society*, Vol. 59, 73-77.
- Yidi, Z., Yi, L., XinHui, X., XiuLi, W., ChangDong, G., JiangPing, T., 2015, High-energy cathode materials for Li-ion batteries: A review of recent developments, *Science China Technological Sciences*, Vol. 58, 1809-1828.
- Ying, H., Han, WQ., 2017, Metallic Sn-Based Anode Materials: Application in High-Performance Lithium-Ion and Sodium-Ion Batteries, *Advanced Science*, Vol. 4, 1700298.
- Yuge, R., Kuroshima, S., Toda, A., Miyazaki, T., Tabuchi, M., Doumae, K., Shibuya, H., Tamura, N., 2017, Remarkable Charge-Discharge Mechanism for a Large Capacity in Fe-Containing Li_2MnO_3 Cathodes, *The Electrochemical Society*, Vol. 365, 117-125.
- Yuzer, A., Ozkendir, OM., 2016, Influence of Rare-Earth Substitution on the Crystal and Electronic Properties of a Li_2MnO_3 Battery Cathode, *Electronic Materials*, Vol. 45, 989-998.
- Yoon, CS., Kim, UH., Park, GT., Kim, SJ., Kim, KH., Kim, J., Sun, YK., 2018, Self-Passivation of a LiNiO_2 Cathode for a Lithium-Ion Battery through Zr Doping, *ACS Energy Letters*, Vol. 3, 1634-1639.
- Yoshino, A., 2012, The Birth of the Lithium-Ion Battery, *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 51, 5798-5800.
- Zhang, Q., Hu, J., Chu, Y., Wan, W., Zhao, L., Zhu, Y., 2019, Electrochemical performance of sulfide solid electrolyte $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ synthesized by a new method, *Materials Letters*, Vol. 248, 153-156.
- Zhang, Y., Liang, Q., Huang, C., Gao, P., Shu, H., Zhang, X., Yang, X., Liu, L., Wang, X., 2018, Nearly monodispersed LiFePO_4F nanospheres as cathode material for lithium ion batteries, *Solid State Electrochemistry*, Vol. 22, 1995-2002.
- Zhao, W., Xiong, LL., Xu, YL., Xiao, X., Wang, JS., Ren, ZH., 2016, Magnesium substitution to improve the electrochemical performance of layered Li_2MnO_3 positive-electrode material, *Power Sources*, Vol. 330, 37-44.
- Zhou, W., Apkarian, RP., Wang, ZL., Joy, D., 2007, Scanning Microscopy for Nanotechnology, 0-387-33325-8, *Springer Science + Business Media*, 1-521.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Hadi Baveghar
Uyruğu : İran
Doğum Yeri ve Tarihi : İran 1987
Telefon : 05313589961
Faks : -
e-mail : h.baveghar87@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Pajhuhesh, Khoy, Batı Azerbaycan	2005
Üniversite	: Azad üniversitesi, Urmia, Batı Azerbaycan	2010
Yüksek Lisans	: Selçuk üniversitesi, Konya	2019

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2014	İmen Asaye Gharb	Mühendis

UZMANLIK ALANI

Güvenlik sistemleri, Lityum iyon piller

YABANCI DİLLER

İngilizce, Farsça

YAYINLAR

Ozkendir, OM., Harfouche, M., Ulfat, I., Kaya, Ç., Celik, G., Ates, S., Aktas, S., **Bavegar, H.**, Colak, T., 2019, Boron activity in the inactive Li_2MnO_3 cathode material, *Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, Vol. 235, 23-28.

Ateş, Ş., **Baveghar, H.**, Aktaş, S., Çelik, G., Özkendir, OM., 2019, The effects of boron substitution in lithium manganese oxide (Li_2MnO_3) cathode material for Li-ion batteries, *International symposium on boron*, Nevşehir, 812-816.

Bavegar, H., Çelik, G., Ateş, Ş., Aktaş, S., Özkendir, OM., 2018, GELİŞTİRİLMİŞ LİTYUM İYON PİLLER, *International Erdemli Symposium*, Erdemli, 105.

Çelik, G., **Bavegar, H.**, Ateş, Ş., Aktaş, S., Özkendir, OM., 2018, LİTYUM BATARYALAR İÇİN YENİ NESİL NANO KATOT MALZEMELERİN ELDE EDİLMESİ, *International Erdemli Symposium*, Erdemli, 205.