

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

LİTYUM İYON PİLLER İÇİN ÇEVREYE DUYARLI
LiMn₂O₄ KATOT ÜRETİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çevre Müh. Ahsen AKBULUT

Enstitü Anabilim Dalı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
Enstitü Bilim Dalı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
Tez Danışmanı : Prof. Dr. İ. Ayhan Şengil

Aralık 2012

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

LİTYUM İYON PİLLER İÇİN ÇEVREYE DUYARLI
LiMn₂O₄ KATOT ÜRETİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

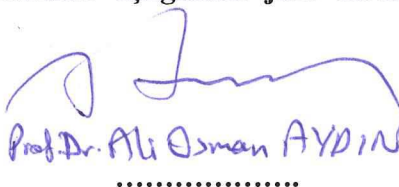
Çevre Müh. Ahsen AKBULUT

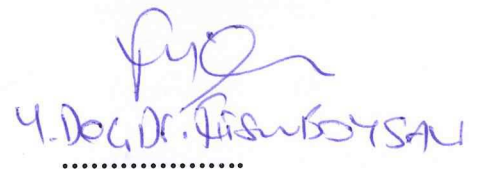
Enstitü Anabilim Dalı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

Enstitü Bilim Dalı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 06 / 01 /2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr. T. Ayhan ŞENAL
Jüri Başkanı


Prof. Dr. Ali Osman AYDIN
Üye


Y. Doç. Dr. F. Süleyman
Üye

ÖNSÖZ

Tezin hazırlanmasında her türlü imkânı sağlayan değerli danışmanım ve bölüm başkanımız Sayın Prof. Dr. İ. Ayhan ŞENGİL'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım bu çalışmada çok emeği geçen, yol gösteren, her konuda yardım ve desteğini esirgemeyen hocam saygıdeğer Yrd. Doç. Dr. Mehmet Oğuz GÜLER'e sonsuz teşekkürü bir borç bilirim.

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği'nde doktora öğrencisi Tuğrul ÇETİNKAYA'ya ve Uzman Fuat KAYIŞ'a yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Son olarak, hayatım boyunca her türlü maddi ve manevi desteğini bir an olsun eksik etmeyen, sevgiyle beni yetiştiren annem Ayşe AKBULUT ve babam Hatem AKBULUT'a tüm kalbimle teşekkür ederim.

Bu tez çalışmamı 111M0214 No'lu Mobil ve Hareketli Enerji Depolama Uygulamaları için MWCNT Takviyeli Nanokompozit Li-iyon Pil Elektrotların Geliştirilmesi Projesi ile maddi olarak destekleyen TÜBİTAK Mühendislik Araştırma Grubu ve Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığı'na teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	viii
TABLOLAR LİSTESİ.....	x
ÖZET.....	xi
SUMMARY.....	xii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
PİLLER.....	6
2.1. Primer Piller.....	7
2.2. Sekonder Piller.....	8
2.2.1. Kurşun asit piller.....	10
2.2.2. Nikel kadmiyum piller.....	10
2.2.3. Nikel metal hidrür piller.....	11
2.2.4. Lityum iyon piller.....	12
BÖLÜM 3.	
LİTYUM İYON PİLLER.....	14
3.1. Katot Malzemeleri.....	15
3.1.1. Lityum kobalt oksit (LiCoO ₂) katot.....	16
3.1.2. Lityum nikel oksit (LiNiO ₂) katot.....	17
3.1.3. Lityum demir fosfat (LiFePO ₄) katot.....	18
3.1.4. Lityum mangan oksit (LiMn ₂ O ₄) katot.....	19

3.2. Anot Malzemeleri.....	20
3.3. Elektrolitler.....	21
3.4. Separatörler.....	22
3.5. Spinel LiMn_2O_4 Katot.....	22
3.5.1. Spinel yapı.....	22
3.5.2. Spinel $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ ve $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$	24
3.5.3. Yüksek voltaj spinel $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$	25
3.5.4. 4V LiMn_2O_4 hücrelerde kapasite düşüşü.....	25
BÖLÜM 4.	
LiMn_2O_4 PİLLERİN PERFORMANSINI ARTTIRMA.....	28
4.1. Spinel Yapıya Metal Katkısı.....	29
4.2. Yüzey Uygulamaları.....	29
4.3. Çok Katmanlı Karbon Nanotüp (MWCNT) İlavesi.....	30
BÖLÜM 5.	
SOL-JEL PROSESİ.....	31
5.1. Sol-Jel Prosesinin Ana Yapısı.....	31
5.1.1. Alkoksit yöntemi.....	32
5.1.2. Alkoksit tuz yöntemi.....	32
BÖLÜM 6.	
DENEYSEL METOD.....	35
6.1. Giriş.....	35
6.2. Katot Aktif Malzemenin Üretimi.....	36
6.3. Elektrotların Hazırlanması.....	38
6.4. Pillerin Hazırlanması.....	39
6.5. Üretilen Malzemelerin Karakterizasyonu.....	39
6.5.1. X-Işınları difraksiyonu (XRD).....	39
6.5.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	40
6.5.3. Termal analiz (TG/DTA).....	40
6.6. Elektrokimyasal Analiz.....	41

6.6.1. Çevrim voltametri (CV) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS).....	41
6.6.2. Çevrim Performansı.....	41
BÖLÜM 7.	
SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	42
7.1. Diferansiyel Termal Analiz (TG/DTA).....	42
7.2. X-Işınları Difraksiyon Analizi (XRD).....	43
7.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) İncelemeleri.....	47
7.4. Elektrokimyasal Analiz.....	50
7.4.1. Çevrim voltametri (CV).....	50
7.4.2. Elektrotların deşarj kapasiteleri.....	53
7.4.3. Hücre empedans analizleri.....	62
BÖLÜM 8.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	66
8.1. Sonuçlar.....	66
8.2. Öneriler.....	70
KAYNAKLAR.....	72
ÖZGEÇMİŞ.....	78

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Å	: Angström
AB	: Avrupa Birliği
ACEA	: Avrupa Otomobil Üreticileri Derneği
C	: kulomb
CV	: Çevrim voltametrisi
DEC	: Dietil karbonat
DMC	: Dimetil karbonat
EC	: Etilen karbonat
EIS	: Elektrokimyasal empedas
EV	: Elektrikli araçlar
DTA	: Diferansiyel termal analizi
HEV	: Hibrit elektrikli araçlar
HF	: Hidrojen florür
İYM	: İçten yanmalı motoru
M	: Molarite
MWCNT	: Çok değerlikli karbon nanotüp
MH	: Metal hidrür
NMP	: N-metil prolidin
Pa	: Pascal
PC	: Propilen karbonat
PE	: Polietilen membran
PP	: Poroz polipropilen
PVD	: Fiziksel buhar biriktirme
PVDF	: Polivinilidin florür
SEI	: Katı elektrolit arayüzey
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu

TEP	: Ton petrol eşdegeri
TG	: Termogravimetrik analiz
UPS	: Kesintisiz güç kaynakları
XRD	: X-Ray kırınım
V	: Voltaj
Ω	: Ohm

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Farklı ülkelerin geçmişe dönük emisyon değerleri ve ileriye yönelik emisyon tahminleri.....	2
Şekil 1.2.	2010 yılı itibariyle ABD’de sera gazı emisyonlarının sektörel bazlı dağılımı.....	3
Şekil 1.3.	2009 yılında yakıtların yanmasından kaynaklanan sera gazı emisyonlarının sektör bazlı dağılımı.....	3
Şekil 1.4.	Euro emisyon standartlarının Petrol NO _x , Dizel NO _x ve Dizel PM için değişimi.....	4
Şekil 2.1.	Bir hücrenin genel yapısı.....	7
Şekil 2.2.	Sekonder pillerde şarj-deşarj akımı.....	9
Şekil 2.3.	Pillerin voltametrik ve gravimetrik enerji yoğunluklarının karşılaştırılması.....	13
Şekil 3.1.	Şarj-deşarj sırasında lityum iyon pilin şematik gösterimi.....	15
Şekil 3.2.	Katmanlı LiCoO ₂ yapısı.....	17
Şekil 3.3.	Olivin LiFePO ₄ yapısı.....	19
Şekil 3.4.	Spinel LiMn ₂ O ₄ yapısı.....	24
Şekil 3.5.	MnO ₆ oktahedral yapısının distorsiyonu.....	27
Şekil 6.1.	Sol-jel prosesi sonunda oluşan (a) jel, 300 °C’de kalsinasyon sonucu oluşan (b) LiMn ₂ O ₄ nanotozları.....	38
Şekil 6.2.	Buton tipi pillerin dizaynı ve pil aksamaları.....	39
Şekil 7.1.	Sitrik asit sol-jel yöntemiyle üretilen jelin TG/DTA analizi.....	42
Şekil 7.2.	(a) MWCNT’lere ait XRD paternleri, (b) LiMn ₂ O ₄ pik dereceleri.....	43
Şekil 7.3.	300 °C’de kalsine edilmiş ve öğütülmüş (a) takviyesiz LiMn ₂ O ₄ ve (b) %5, (c) %10, (d) %15 oranında MWCNT ile takviye edilmiş LiMn ₂ O ₄ tozlarının XRD sonuçları, (*) Mn ₂ O ₃ ve (**) MWCNT.....	44

Şekil 7.4.	(a) Düşük sıcaklıkta sinterlenmiş LiMn_2O_4 ve (b) yüksek büyütme, (c) öğütme sonrası LiMn_2O_4 ve (d) öğütme sonrası Au-Pd kaplanmış LiMn_2O_4 SEM fotoğrafları.....	48
Şekil 7.5.	(a) 300 °C takviyesiz (b) %5 MWCNT (c) %10 MWCNT (d) %15 MWCNT oranında MWCNT takviye edilmiş LiMn_2O_4 katot tozlarının SEM fotoğrafları ve (e) deneylerde takviye elemanı olarak kullanılan MWCNT lerin fotoğrafları.....	49
Şekil 7.6.	0,05 mV/s tarama hızında (a) takviyesiz LiMn_2O_4 (b) LiMn_2O_4 /%5MWCNT Çevrimsel Voltaj (CV) Eğrileri.....	50
Şekil 7.7.	CR2016 tipi hücreler olarak dizayn edilen takviyesiz LiMn_2O_4 , LiMn_2O_4 /%5 MWCNT ve SiO_2 , ZnO ve Au-Pd kaplanmış elektrotlu pillerin 3,0-4,3 V aralığında şarj-deşarj eğrileri.....	54
Şekil 7.8.	CR2016 tipi hücreler olarak dizayn edilen takviyesiz LiMn_2O_4 , LiMn_2O_4 /%10 MWCNT, LiMn_2O_4 /%15 MWCNT ve Au-Pd kaplanmış elektrotlu pillerin 3,0-4,3 V aralığında şarj-deşarj eğrileri.....	55
Şekil 7.9.	3,0-4,3 voltaj aralığında LiMn_2O_4 , yüzey kaplamalı LiMn_2O_4 ve %5 MWCNT ilaveli nanokompozit pillerin çevrim sayısına bağlı olarakdeşarj kapasiteleri.....	59
Şekil 7.10.	3,0-4,3 voltaj aralığında, farklı oranlarda MWCNT takviyeli takviyesiz LiMn_2O_4 ve %10, %15 MWCNT ilaveli nanokompozit elektrotlu pillerin çevrim sayısına bağlı olarakdeşarj kapasiteleri.....	61
Şekil 7.11.	(a) Farklı malzemelerle yüzeyi kaplanmış takviyesiz LiMn_2O_4 (b) farklı oranlarda MWCNT takviyeli MWCNT (c) %5 MWCNT takviyeli ve farklı yüzey kaplamalı LiMn_2O_4 (d) farklı oranlarda MWCNT takviyesi yapılmış Au/Pd kaplı LiMn_2O_4 test hücrelerine ait elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) spektrumları.....	63

TABLolar LİSTESİ

Tablo 1.1.	ACEA yıllara göre CO ₂ emisyon hedefleri.....	5
Tablo 2.1.	Yaygın olarak kullanılan primer piller ve hücre bileşenleri.....	8
Tablo 2.2.	İkincil piller ve hücre bileşenleri.....	10
Tablo 3.1.	Yaygın katot Li-iyon malzemelerin avantaj ve dezavantajları.....	15
Tablo 3.2.	Geçiş metallерinin fiyat, rezerv ve çevresel limitleri.....	16
Tablo 3.3.	Lityum iyon piller için anot malzemeleri.....	20
Tablo 3.4.	Lityum iyon pillerde kullanılmakta olan önemli solventler ve özellikleri.....	22
Tablo 7.1.	300 °C'de kalsine edilmiş LiMn ₂ O ₄ ve farklı oranlarda MWCNT ile takviye edilmiş kompozitlerin latis parametresi değerleri.....	45
Tablo 7.2.	300 °C'de kalsine edilmiş LiMn ₂ O ₄ ve LiMn ₂ O ₄ /MWCNT latis deformasyonu değerleri (x10 ⁻³).....	46
Tablo 7.3.	Takviyesiz LiMn ₂ O ₄ , LiMn ₂ O ₄ /MWCNT ve yüzey kaplamalı katotların birinci, ikinci ve ellici çevrim şarj-deşarj kapasiteleri.....	57
Tablo 7.4.	Takviyesiz LiMn ₂ O ₄ , LiMn ₂ O ₄ /MWCNT ve yüzey kaplamalı katotların birinci, ikinci ve ellici çevrim sonrasındaki kulombik verimler.....	57
Tablo 8.1.	Pillerindeşarj kapasiteleri ve kapasite korunum yüzdeleri.....	68
Tablo 8.2.	Takviyesiz, MWCNT takviyeli ve Au-Pd kaplamalı pillerin şarj transfer dirençleri.....	70

ÖZET

Anahtar kelimeler: Li-iyon pil, spinel LiMn_2O_4 , nanokompozit katot, sol-jel, çevrimsel voltamogram, deşarj kapasitesi, empedans spektroskopisi

Son zamanlarda, Li-iyon piller için yüksek enerji kapasiteli, güç yoğunluklu ve iyi çevrimsel kararlılığa sahip LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 ve LiFePO_4 esaslı malzemeler yaygın olarak çalışılmaktadır. Sayılan bu dört malzeme arasında, düşük maliyet, bol hammadde kaynakları, zehirli olmaması, kolay üretilebilirliği ve çevre dostu olmasından dolayı, LiMn_2O_4 , yeni nesil Li-iyon pillerde kullanılmak üzere oldukça ümit vaat eden malzeme olarak görünmektedir.

Bu çalışmada, şarj-deşarj esnasında düşük iletkenliği ve elektrolitte çözünme probleminin üstesinden gelebilmek amacıyla, çok katmanlı karbon nanotüp/lityum manganoksit ($\text{MWCNT/LiMn}_2\text{O}_4$) nano kompozitlerinin geliştirilmesi ve elektrot yüzeylerinin ZnO , SiO_2 ve Au- % (ağ.) 20 Pd kaplanması amaçlanmıştır. Katot malzeme yüzeylerinin altın ve metal oksitlerle kaplanması üzerine literatürde çalışmalar olmasına rağmen, hem MWCNT takviyesinin etkisi ve hem de yüzey kaplamanın etkisini birlikte araştıran, hibrid nanokompozit yapısı ve yüzey kaplamanın etkisini gösteren kapsamlı bir çalışma bulunmamaktadır.

LiMn_2O_4 düşük sıcaklıkta sol-jel yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Ağırlıkça %5, %10 ve %15 MWCNT nanokompozitler mekanik alaşımlama yöntemi ile üretilmişlerdir. Üretilmiş olan elektrotlarda, X-ışınları difraksiyonu (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) termogravimetrik ve diferansiyel termal analiz (TG/DTA) çalışmaları yapılmıştır.

Düğme tipi (CR2016) test pilleri direkt olarak LiMn_2O_4 , $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{MWCNTs}$ ve yüzeyleri kaplanmış olan LiMn_2O_4 , $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{MWCNT}$ elektrotlar ile karşı elektrot olarak Li folyonun kullanımı ile dizayn edilmişlerdir. Test hücreleri 3,0-4,3 V voltaj aralığında 1,0 C hızında çevrimsel testlere tabi tutulmuşlardır. Testlerin tümü oda sıcaklığında (25 °C) yapılmıştır. Elektrokimyasal empedans çalışmaları 1Hz-1000 kHz. Frekans aralığında 10 mV'luk alternatif akım (AC) uygulayarak gerçekleştirilmiştir. Au-Pd ve ZnO ile yüzeyleri kaplanmış olan $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{MWCNT}$ nanokompozitleri çok uzun süreli çevrimlerde bile oldukça yüksek çevrimsel kapasite ve önemli oranda kapasite korunumu göstermişlerdir. Empedans spektroskopisi ölçümleri yüzeyleri kaplanmış olan spinel nanokompozit LiMn_2O_4 elektrotların kaplanmamış spinellere göre daha düşük şarj transfer direnci gösterdiklerini ortaya koymuştur.

SYNTHESIS OF ENVIRONMENTALLY FRIENDLY LiMn_2O_4 CATHODE FOR LITHIUM ION BATTERIES

SUMMARY

Keywords: Li-ion battery, spinel LiMn_2O_4 , nanocomposite cathode, sol-gel, cyclic voltammogram, discharge capacity, impedance spectroscopy

Currently, LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 and LiFePO_4 have been widely investigated for Li-ion batteries (LIBs) with large energy capacity and power density, and good cycling stability. Among the four, LiMn_2O_4 is a promising material to be used in new-generation commercial LIBs due to its unique advantages of low cost, abundant resource, nontoxicity, easy preparation, and being environmentally friendly.

In this study, it is aimed to develop multiwalled carbon nanotube/lithium manganese oxide (MWCNT/ LiMn_2O_4) nanocomposites and electrode surface coating by ZnO, SiO_2 and Au-20 wt. % Pd to overcome poor conductivity and decomposition in the electrolyte during charging and discharging. Although there are studies applying cathode surface coating with metal oxide and gold, there is no comprehensive study to show both surface coating and MWCNTs reinforcement together to reveal the combined effect of hybrid nanocomposites structure and surface coatings.

The LiMn_2O_4 powders were produced by using a well-known sol-gel method at low temperature. The nanocomposites of LiMn_2O_4 reinforced with 5.0 wt. %, 10 wt. % and 15 wt. % MWCNT were prepared by mechanical alloying. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) thermogravimetric and differential thermal analysis (TG/DTA) were carried out in the produced electrodes. Coin-type (CR2016) test cells were assembled, directly using the LiMn_2O_4 , LiMn_2O_4 /MWCNTs and surface coated LiMn_2O_4 /MWCNTs, a lithium metal foil as the counter electrode. The cells were cyclically tested using 1.0 C over a voltage range of 3.0-4.3 V. All tests were performed at room temperature (25 °C). The electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was carried out by applying an A.C. voltage of 10 mV over the frequency range from 1Hz to 1000 kHz. Nanocomposites of LiMn_2O_4 /MWCNT with surface coating with Au-Pd and ZnO show high cycle performance with a remarkable capacity retention even at long cycles. Impedance measurements show that the charge-transfer resistance of the nanocomposites with their surfaces was coated is lower than that of spinel LiMn_2O_4 .

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı'nın 2011 Yılı Bütçe sunumunda aşağıdaki cümleler yer almaktadır.

“Dünyada nüfus artışı, kentleşme ve sanayileşme olguları, küreselleşme sonucu artan ticaret olanakları, doğal kaynaklara ve enerjiye olan talebi giderek artırmaktadır.

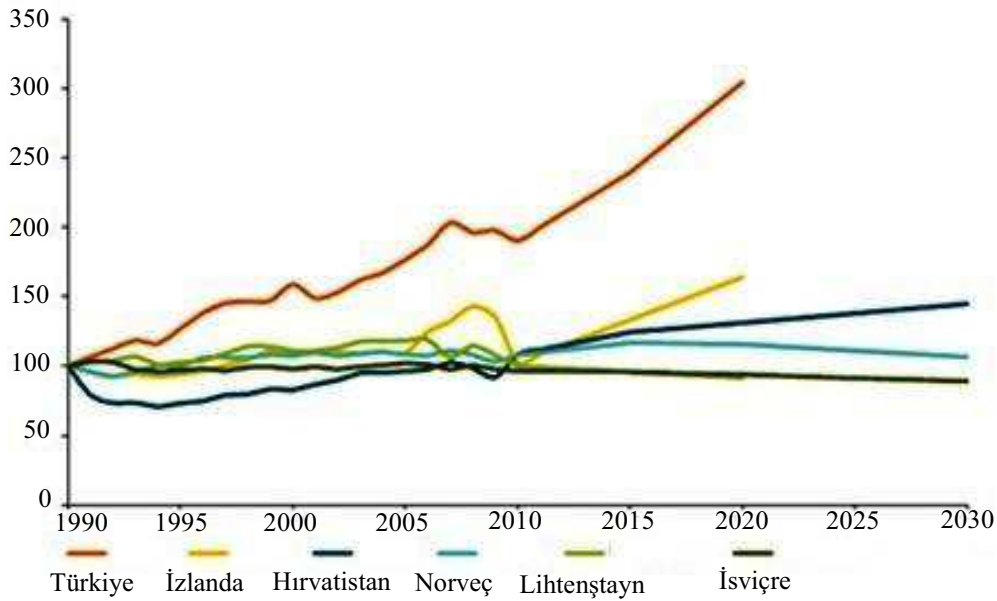
Enerji güvenliği, enerji sektörüne ilişkin tartışma gündemlerinin temelini oluşturmaktadır. Artış trendinde olan enerji fiyatları, iklim değişikliği konusunda artan duyarlılık, dünya enerji talebindeki artışa karşın tükenme eğilimine girmiş olan fosil yakıtlara bağımlılığın yakın gelecekte de devam edecek olması, yeni enerji teknolojileri alanındaki gelişmelerin söz konusu talebi karşılayacak ticari olgunluktan henüz uzak oluşu, ülkelerin enerji güvenliği konusundaki kaygılarını her geçen gün daha da artırmaktadır.

Uluslararası Enerji Ajansı (UEA) tarafından yapılan tahminler, mevcut enerji politikaları ve enerji arzı tercihlerinin devam etmesi durumunda dünya birincil enerji talebinin 2008 - 2035 arasındaki dönemde yüzde 36 oranında artacağına işaret etmektedir. Mevcut Politikalarla Devam Senaryosu olarak adlandırılan ve yıllık ortalama yüzde 1,2 düzeyinde talep artışına karşılık gelen bu durumda dünya birincil enerji talebi 2008'deki 12,3 milyar ton petrol eşdeğeri (tep) düzeyinden 2035 yılında 16,7 milyar tep düzeyine ulaşacaktır. Mevcut Politikalarla Devam Senaryosuna göre fosil yakıtlar, 2008 ve 2035 arasındaki dönemde birincil enerji talebinde hakim kaynaklar olmaya devam edecektir” [1].

Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı'nın 2011 Yılı Bütçe sunumunda yer alan bu cümleler de, enerji üretiminde fosil yakıtların, özellikle petrolün payının büyüklüğünü anlatmaktadır. Ancak fosil yakıtların yakın bir gelecekte tükenecek

olması, toplumlar üzerinde siyasal ve ekonomik baskılar yaratmaktadır. Ayrıca fosil yakıtların yanma ürünü olarak açığa çıkan CO_x , NO_x , SO_x gibi gazların atmosferdeki miktarının artması; asit yağmurlarına, ozon tabakasının zarar görmesine, sera etkisinin ve atmosferdeki uçucu organik bileşiklerin miktarının artmasına sebep olmaktadır. Bu durum son zamanlarda artan çevresel kaygılarla fosil yakıt kullanımına karşı bir kamuoyu oluşmasına neden olmuştur [2].

Ülkemizde de artan nüfus ve endüstriyellemeye bağlı olarak CO_2 eşdeğeri olarak 2010 yılı toplam sera gazı emisyonu 1990 yılına göre %115 artış göstermiştir. Şekil 1.1'de verilen bazı ülkelerin neden olduğu sera gazlarının geçmişteki değişim oranları ve gelecekte tahmini değişim grafiğine göre Türkiye'nin sera gazı emisyonunun 2020 yılında 1990 yılı seviyesinin 3 katından daha fazla artması beklenmektedir [3].



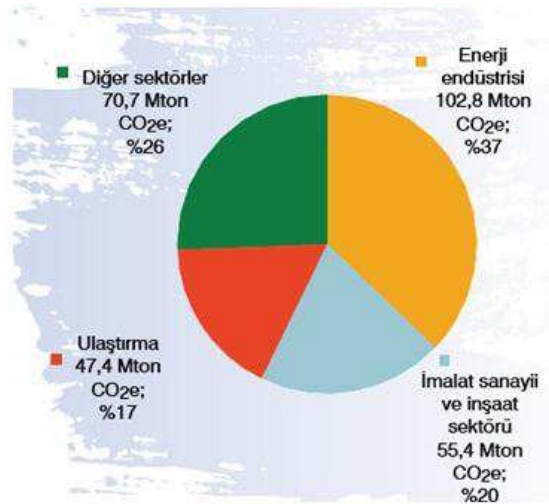
Şekil 1.1. Farklı ülkelerin geçmişe dönük emisyon değerleri ve ileriye yönelik emisyon tahminleri [3]

Emisyon değerleri içinde ulaşım kaynaklı olanları önemli paya sahiptirler. Şekil 1.2 ve Şekil 1.3'de sırasıyla ABD ve Türkiye de sera gazı emisyonlarının sektörel bazlı dağılımı verilmiştir. Bu grafiklerden de görüleceği üzere ulaşım kaynaklı emisyon değerleri hem gelişmiş hem de gelişmekte olan ülkelerde sera gazı emisyonlarının artmasında önemli rol oynamaktadırlar. Ulaşım kaynaklı emisyonlar büyük ölçüde

kara taşımacılığında kaynaklanmakta bu da trafiğin yoğun yaşandığı şehirlerde hava kalitesini, dolayısıyla insan sağlığını olumsuz yönde etkilemektedir. Ülkemizde yakın zamana kadar oldukça düşük olan 1000 kişiye düşen araç sayısı, 2011 yılı sonu itibariyle 108'e ulaşmıştır. Bu artışa rağmen ulaşılan oran gelişmiş ülkelere kıyasla düşüktür ve gelişen Türkiye ekonomisi ve artan refahla birlikte bu sayının çok daha fazla artması beklenmektedir. Araç sayısı ve emisyon açısından, gelişmekte olan diğer ülkelerdeki durum da Türkiye'dekine benzerlik göstermektedir [3].



Şekil 1.2. 2010 yılı itibariyle ABD'de sera gazı emisyonlarının sektörel bazlı dağılımı [3]

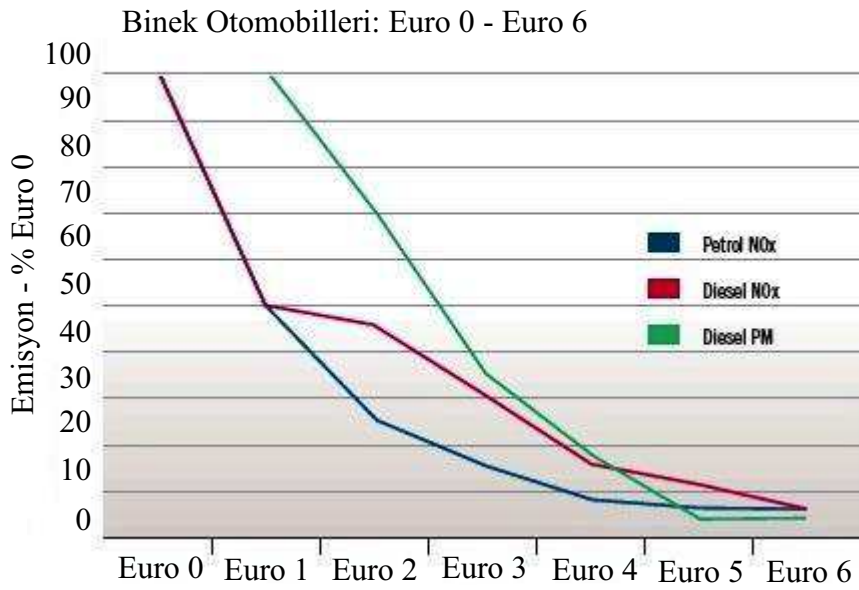


Şekil 1.3. Türkiye'de 2009 yılında yakıtların yanmasından kaynaklanan sera gazı emisyonlarının sektör bazlı dağılımı [3]

Bütün bu gelişmeler dünyamızın geleceğini tehdit eden küresel ısınmanın tetikleyici unsurları olarak karşımıza çıkmaktadır. Hükümetler küresel ısınmayı önlemek için farklı önlemlere başvurmuşlardır. Bu kapsamda dünyadaki emisyon değerlerinin

azaltılması için 1997 yılında Kyoto Protokolü kabul edilmiştir ve Türkiye’de 2009 yılında Kyoto Protokolüne taraf olmuştur [3].

Ülkeler taraf oldukları Kyoto Protokolü’nün gerekliliklerini yerine getirmek üzere araçlardan kaynaklanan emisyonları azaltmak için çevreci araçları yaygınlaştırmaya yönelik adımlar atmaya yönelmiştir. Dünyanın birçok gelişmiş bölgesinde olduğu gibi Avrupa’da da yürürlükte olan Euro standartları giderek daha düşük emisyonla sahip araçların üretilmesini zorunlu kılmaktadır [3]. Son olarak uygulamada olan Euro 5 standardından sonra 2014 yılından itibaren Euro 6 standartları uygulanacaktır. Euro 6 standartları, azot oksit emisyonlarının %80, parçacıklı madde emisyonlarının ise %66 azaltılmasını (Şekil 1.4) öngörmektedir [4]. Türkiye’de de halen ağır hizmet araçları için Euro 5 emisyon kriterlerine uygun motorlar kullanılmaktadır. Ağır hizmet araçlarında Euro 6 standartlarına Türkiye, AB’den 2 yıl sonra 2016 yılında geçmiş olacaktır [5].



Şekil 1.4. Euro emisyon standartlarının Petrol NOx, Dizel NOx ve Dizel PM için değişimi [6]

Ayrıca, sera etkisi yüksek CO₂ emisyonunu azaltmak amacıyla Avrupa Birliği’nde uygulamaya konulan emisyon bazında vergilendirme sistemi, ACEA (European Automobile Manufacturers Association (Avrupa Otomobil Üreticileri Derneği)’nin Tablo1.1’de belirtilen CO₂ emisyon hedeflerini koymasını sağlamıştır [2].

Tablo 1.1. ACEA yıllara göre CO₂ emisyon hedefleri [2]

Yıl	CO ₂ emisyonu [g/km]
1996	184
1997	182
1998	179
1999	174
2000	170
2001	166
2008	140
2012	130
2015	120 ACEA hedefi

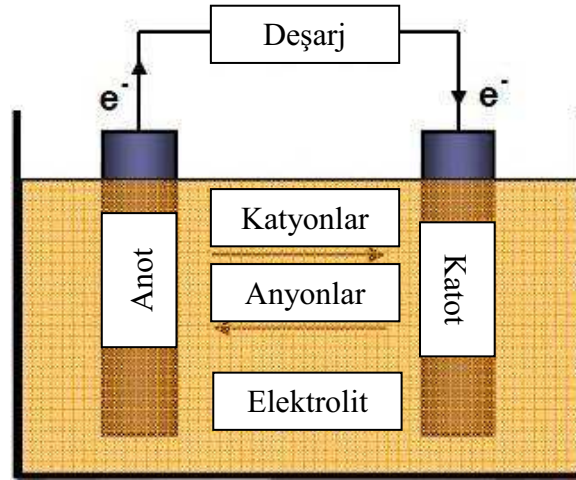
Yeni uygulamaya göre araç üreticileri 2012'den sonra binek araçlarda 130 g CO₂/km hedefini tutturmak zorunda olacak ya da aşan kısımlar için vergi ödeyeceklerdir. Bu vergiler 2012'de %20, 2013'te %35, 2014'te %60 ve 2015'te %95 cezalı olacak şekilde uygulanacak ve vergilendirme işlemi filo bazında yapılacaktır [2].

Belirlenen standartlara şimdiye kadar büyük ölçüde içten yanmalı motoru (İYM) daha verimli çalışır hale getirilerek ulaşılmıştır ancak İYM de ulaşılabilecek limitlere yaklaşılmasıyla beraber hibrit ve elektrikli araçların yaygınlaşması kaçınılmaz görünmektedir. Bu nedenlerden ötürü henüz yollarda çok yaygınlaşmamakla birlikte birçok araç üreticisi elektrikli ve hibrit araç çalışmalarını yoğun bir şekilde sürdürmektedir [3].

Elektrikli araç tasarımında çözüm bekleyen ana sorun bugün için pillerdir. Piller, araç maliyetini arttırmaktadır. Şarj süresi, şarj yapısı ve enerji yoğunluklarının düşük olması nedeniyle kullanımları kısıtlıdır. Pillerin elektrikli araçlarda kullanımını kısıtlayan özelliklerinin üstesinden gelmek ve elektrikli araç kullanımını yaygınlaştırmak adına, pil üzerine çalışmalar dünya çapında devam etmektedir [2, 3].

BÖLÜM 2. PİLLER

Piller, ihtiva ettikleri aktif malzemede bulunan kimyasal enerjiyi, elektrokimyasal oksidasyon-redüksiyon (redoks) reaksiyonları ile elektrik enerjisine dönüştüren, enerji depolama cihazları olarak tanımlanırlar. Bu reaksiyon bir elektrik devresi boyunca, elektronların bir malzemeden diğerine transferi ile gerçekleşir. Bir veya birkaç hücrenin ihtiyaç duyulan voltaj ve kapasiteyi sağlamak üzere seri ve paralel olarak bağlanmaları sonucu elde edilen enerji depolama cihazı ise batarya olarak adlandırılır. Piller, üç ana elemandan meydana gelmektedir (Şekil 2.1). Negatif elektrot (anot), elektrokimyasal reaksiyon boyunca dış devreye elektron vererek oksitlenirken, pozitif elektrot dış devreden gelen elektronları alarak indirgenir. Elektrolit ise, anot ve katot arasında iyonların geçişini sağlar. Bir sistemde, anot yüksek kulomb çıktısına sahip, stabil, kolay üretilen, ucuz, etkili bir indirgeyici olmalıdır. Katot, kullanışlı bir çalışma voltajına sahip ve elektrolit ile stabil yapıda, etkili bir yükseltgeyici olmalıdır. Elektrolit ise, uygun bir iyonik iletkenliğe sahip olmalı, fakat kısa devreye yol açan elektronik iletkenliğe sahip olmamalıdır. Ayrıca bir pilde, anot ve katot elektrotlarını birbirinden ayırmak ve bu şekilde sistemde oluşacak kısa devreyi engellemek maksadı ile bir separatör bulunmalıdır. Ancak separatör, ihtiyaç duyulan iyonik iletkenliği sağlayabilmek için elektrolit geçirgenliğine sahip olmalıdır [7]. Elektrokimyasal piller, tekrar şarj edilebilme özelliklerine göre birincil (şarj edilemez) ve ikincil (şarj edilebilir) piller olmak üzere sınıflandırılırlar [7].



Şekil 2.1. Bir pilin genel yapısı [8]

2.1. Primer (Şarj Edilemez) Piller

Primer piller, tekrar şarj edilebilme özelliğine sahip değildirler. Sadece bir defa deşarj olurlar ve bundan sonra atılırlar. Bu piller genellikle lambalarda, kameralarda ve diğer uygulamalarda kullanılan ucuz ve hafif pillerdir [7, 8]. Günümüzde Voltaik Hücreler olarak bilinen, ilk gerçek pil 1800 yılında Alessandro Volta tarafından keşfedilmiştir [9]. Voltaik hücreler tuzlu su ile ıslatılmış bezlere sarılı bakır ve çinko disklerden meydana gelmektedir. Sonrasında pil üzerine yapılan çalışmalar daha da artmış ve 19. yüzyılın sonuna kadar Daniell Hücreleri, Grove Hücreleri, Gravity Hücreleri, Leclanche Hücreleri ve Çinko-Karbon Hücreleri geliştirilmiştir [10].

Bu tarz piller kadmiyum, cıva, nikel, gümüş, kurşun, çinko gibi insan sağlığı ve çevre açısından potansiyel tehlike arz eden çeşitli metalleri içermektedirler [11]. Yaygın olarak kullanılan primer piller, Tablo 2.1'de gösterilmiştir.

Tablo 2.1 Yaygın olarak kullanılan primer piller ve hücre bileşenleri [8, 10]

Pil Sistemleri	Anot	Katot	Elektrolit	Voltaj(V)	Kapasite (mAhg ⁻¹)
Çinko - Karbon (Leclanche)	Zn	MnO ₂	NH ₄ Cl ve ZnCl ₂ (sıvı çözelti)	1,6	220
Çinko - Karbon (Çinko Klorit)	Zn	MnO ₂	ZnCl ₂ (sıvı çözelti)	-	-
Mg/MnO ₂	Mg	MnO ₂	MgBr ₂ ve Mg(ClO ₄) (sıvı çözelti)	-	-
Zn/Alkalın/MnO ₂	Zn	MnO ₂	KOH (sıvı çözelti)	1,5	220
Cd/HgO	Cd	Hg	KOH (sıvı çözelti)	-	-
Zn/Ag ₂ O	Zn	Ag ₂ O/AgO	KOH ya da NaOH (sıvı çözelti)	1,34	190
Çinko/Hava	Zn	O ₂ (hava)	KOH (sıvı çözelti)	1,65	660
Li/SO ₂	Li	SO ₂	Organik Çözücü Tuz Çözeltisi	3,1	380
Li/MnO ₂	Li	MnO ₂	Organik Çözücü Tuz Çözeltisi	3,5	290

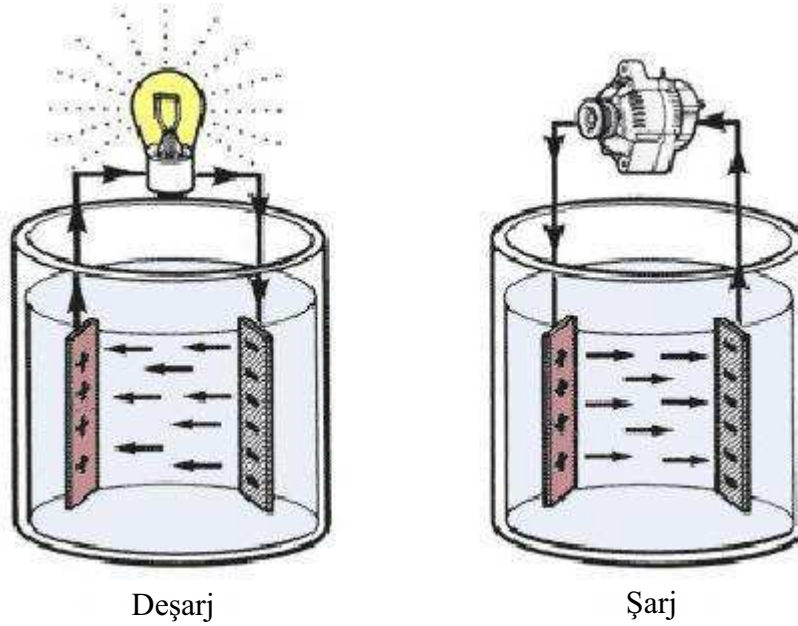
2.2. Sekonder (Şarj Edilebilir) Piller

Kimyasal enerjinin pil bünyesinde elektrik enerjisine dönüştükten sonra, ikinci bir işlemle tekrar kimyasal enerji yaratabilen geri dönüşümlü sistemlerdir [12].



Sekonder piller, deşarj akım yönünün tersine bir akım geçirerek elektriksel olarak tekrar şarj olur ve orijinal yapılarına geri dönebilirler. Deşarj esnasında, elektronlar anottan katoda doğru hareket eder ve anot oksitlenir (Şekil 2.2). Şarj süresince,

elektron akışı katottan anoda doğru gerçekleşir ve bu defa yükseltgenme pozitif elektrotta gerçekleşirken, indirgenme negatif elektrotta gerçekleşir [7, 13].



Şekil 2.2. Sekonder pillerde şarj-deşarj akımı [13]

Sekonder piller, tekrar şarj edilebilme özelliğinin yanında, yüksek güç yoğunluğuna, yüksek deşarj hızına ve düşük sıcaklıklarda da iyi performansa sahiptir. Bu piller, taşınabilir elektroniklerde, güç cihazlarında ve elektrikli araçlarda kullanılmaktadırlar. Her kullanımda yenileriyle değiştirilmemesi bakımından maliyette de avantaj sağlamaktadırlar [7].

1991 yılında, Sony ilk ticari lityum iyon pili LiCoO_2 katot ve grafit anot malzemelerini kullanarak geliştirmiştir [6,7]. Lityum iyonlarının tabakalı LiCoO_2 yapısı içerisinde konuk edilmesi 1980'lerin başında Goodenough ve grubu tarafından ve grafitin ise lityum ile tersinir reaksiyonlar vermesi ise Besenhard ve grubu tarafından 1976 yılında keşfedilmiştir [8,11]. Grafit ile lityumun tersinir elektrokimyasal reaksiyonlar göstermesi ilk lityum iyon pil olan MoS_2/Li 'deki lityumun dendritik büyümesinden kaynaklanan problemlerinde ortadan kalkmasını sağlamıştır [12]. Son yirmi yılda yapılan çalışmalar göz önüne alındığında lityum iyon pillerde çok önemli başarılar elde edilmiş olsa da ekonomik bakımdan ticari LiCoO_2 - grafit pillerinin yerini alabilecek bir teknolojiye ulaşamamıştır.

Tablo 2.2. İkincil piller ve hücre bileşenleri [10]

Pil Sistemleri	Anot	Katot	Elektrolit
Kurşun - Asit	Pb	PbO ₂	H ₂ SO ₄ (sıvı çözelti)
Nikel-Kadmiyum	Cd	NiOOH	KOH (sıvı çözelti)
Nikel-Demir	Fe	NiOOH	KOH (sıvı çözelti)
Nikel-Çinko	Zn	NiOOH	KOH (sıvı çözelti)
Gümüş-Çinko	Zn	NiOOH	KOH (sıvı çözelti)
Gümüş-kadmiyum	Cd	AgO	KOH (sıvı çözelti)
Nikel-hidrojen	H ₂	NiOOH	KOH (sıvı çözelti)
Nikel-metal hidrür	Metal Hidrür	NiOOH	KOH (sıvı çözelti)
Zn/MnO ₂	Zn	MnO ₂	Organik Çözücü Tuz Çözeltisi
Lityum İyon	C	LiCoO ₂	Organik Çözücü Tuz Çözeltisi

2.2.1. Kurşun asit piller

Kurşun asit piller, ters akım geçirilmesiyle tekrar şarj edilebilen ilk pil tipidir ve Gaston Plante tarafından, 1859 yılında icat edilmiştir. Bu piller günümüzdeki gelişmiş versiyonlarında, anot olarak kurşun ve katot olarak kurşun oksit sülfürik aside daldırılmış halde bulunmaktadır. Yüksek reversibilitesi ve düşük maliyeti ile ağır yük uygulamalarında kullanılabilir. Düşük kapasitesine rağmen, ağırlığın sorun olmadığı uygulamalarda kullanılmaktadır. Otomobillerde ise, başlatma, aydınlatma ve ateşleme sistemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır [8].

2.2.2. Nikel kadmiyum piller

Alkalin ikincil pillerin kullanımını oldukça yaygın olan önemli pillerdir. Yapısal olarak incelendiğinde KOH ya da NaOH gibi sıvı elektrolit içerirler. Kurşun asit piller ile karşılaştırıldığında bu pillerde elektrolit ile elektrotlar arasında çok daha düşük seviyede etkileşime girdikleri bilinmektedir [10]. Ticari olarak piyasada bulunan

alkalin pillere örnek olarak nikel-kadmiyum, nikel-demir, gümüş-çinko ve nikel-çinko pilleri verilebilir. Bu tür pillerin hücre bileşenleri Tablo 2.2’de sunulmuştur. Bu tür pillerin ticari olarak en yaygın kullanım alanı bulmuş olanı nikel-kadmiyum pillerdir. Yüksek oranda hafıza etkisi ve kadmiyum metalinin zehirleyici etkisi bulunmasına karşılık yüksek kapasite değerlerine sahip olmasından dolayı özellikle taşınabilir elektronik cihazlarda yoğun olarak tercih edilmiştir [14].

Nikel kadmiyum piller ilk olarak 1899 yılında, Waldmar Jungner tarafından, katot olarak nikel oksihidroksit (NiOOH), anot olarak kadmiyum ve elektrolit olarak da sulu potasyum hidroksit kullanılması ile icat edilmiş pilleridir. Bu piller, ilk defa alkalin elektrolitin kullanıldığı sekonder pillerdir. Kurşun asit piller ile mukayese edildiğinde bir takım avantajlara sahip olduğu görülür. Ni-Cd piller, kurşun aside oranla daha hafiftirler, enerji yoğunlukları yüksektir, daha uzun bir ömre, sabit bir deşarj kapasitesine, yüksek kapasiteye sahiptirler ve düşük sıcaklıklarda kullanımları mümkündür. Bu pillerde kullanılan KOH elektrolit, kurşun asit pillerde kullanılan sülfürik asitten çok daha güvenlidir. Ancak kadmiyum kullanımı pillerin maliyetli olmasına sebebiyet vermektedir. Ayrıca, kadmiyum kurşundan çok daha toksik bir özelliğe sahiptir ve sağlık problemlerine yol açmasının yanında, bertarafı da sorun oluşturmaktadır. Nikel kadmiyum piller, “hafıza etkisi” olarak bilinen bir dezavantaja sahiptir. Bu problem dolayısıyla, tamamlanmamış şarj/deşarj çevrimi sonunda, kapasitede azalmalar olmaktadır. Dolayısıyla kurşun asit pillerden çok daha maliyetli olmaktadır ve ağırlığın önemli olduğu durumlarda ancak küçük elektronik aletlerde kullanılabilirlerdir. Çevre kirlenmesine verilen önem Ni-Cd pillerin üretim ve kullanımını büyük ölçüde azaltmıştır ve yerlerine daha gelişmiş pillerin kullanımını başlatmıştır [8, 12].

2.2.3. Nikel metal hidrür piller

1980’lerin sonunda, Stanford Ovshinsky, Ni-Cd pillerde bulunan kadmiyum anot yerine, şarj/deşarj boyunca hidrojeni absorblayıp serbest bırakan bir metal alaşım ile değiştirerek oluşturmuştur. Ni-Cd piller ile karşılaştırıldığında yüksek enerji yoğunluğu ve Ni-Cd gibi güçlü toksisiteye sahip olmayışı dolayısıyla tercih edilmektedir. En büyük dezavantajları diğer pillere nazaran daha pahalı olmaları ve

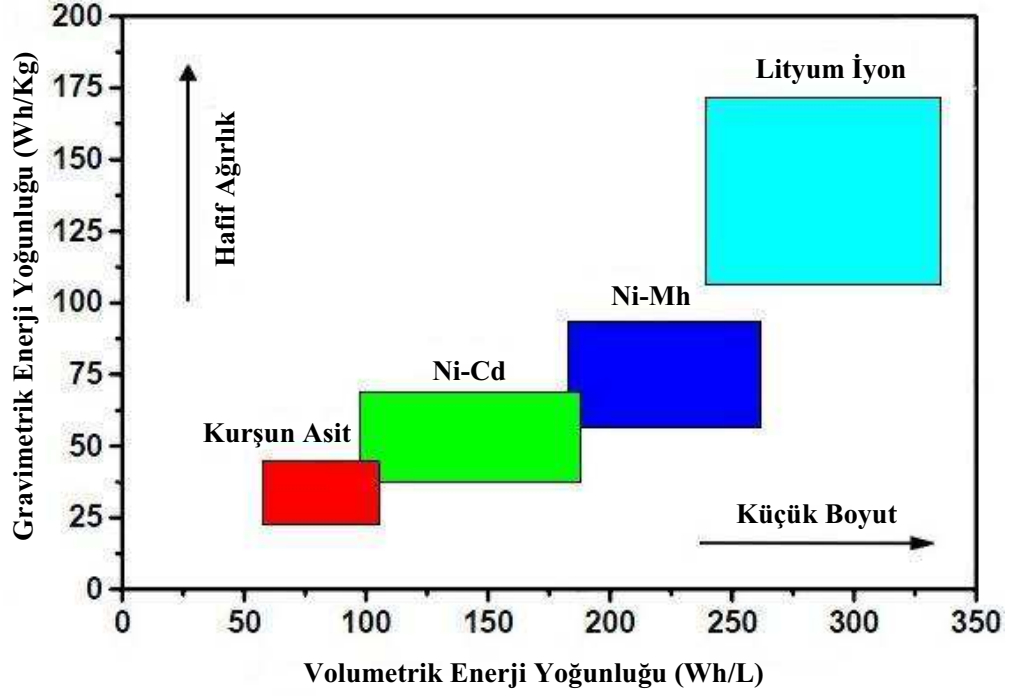
düşük sıcaklıklarda verimlerinin azalmasıdır. Aynı durum aşırı şarj ve deşarj akımlarının uygulanmasında da görülür. Örneğin Ni-Mh pillerin nominal kapasitelerine eşit bir akımla uzun süreli şarj edilmeleri akıntı ve deformasyona sebep olur. Ayrıca şarj ve deşarj hız kabiliyetinin Ni-Cd pillerden daha düşük olduğu rapor edilmiştir [8, 12].

Günümüzde özellikle "Hibrit Elektrikli Araç" uygulamalarında Ni-Mh piller kullanılmaktadır. Bu tür piller kullanılarak üretilmiş ilk elektrikli araç ise 1997 yılında Toyota tarafından Prius modeli ile piyasaya sunulmuştur. 2001 yılı itibari ile de bu model tüm dünya ülkelerinde piyasaya sürülmüştür [15]. Ni-Mh pillerin ticari başarılarının temel nedeni, daha basit şarj işlemlerine sahip olması ve daha ekonomik olmasından kaynaklanmaktadır.

2.2.4. Lityum iyon piller

Yüksek hıza ve güce sahip olan cihazların kullanıcılar tarafından daha da küçültülmesi talebi, cihazların çalıştırılması için gerekli olan enerji için de yoğun çalışmaların sarf edilmesine neden olmuştur. Bunun yanı sıra sıfır emisyon değerlerine sahip olan elektrikli araçların geliştirilme çabaları da hem yüksek enerji hem de yüksek güç yoğunluğuna sahip şarj edilebilir enerji kaynaklarına ihtiyacı artırmıştır. Bu tür ihtiyaçların karşılanmasında lityum iyon pilleri üstün niteliklerinden dolayı günümüzde büyük önem taşımaktadır. Bu pil türü günümüzde özellikle cep telefonları, mini kameralar ve dizüstü bilgisayarları gibi portatif elektronik ürünlerin gereksinim duyduğu enerji miktarını sınırlı bir zaman dilimi içerisinde başarılı bir şekilde karşılayabilmektedir. İlk olarak 1990 yılında Sony Energetic [16] tarafından ticari olarak piyasaya sürülmüş olan lityum iyon piller halen ticari anlamda başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Bu pillerin çalışma prensibi şarj/deşarj süresince lityum iyonlarının anot ve katot arasında hareket ederek, bu elektrotlara girmesi şeklindedir. Lityum iyon piller, diğer pillerle karşılaştırıldıklarında voltametrik ve gravimetrik enerji yoğunluklarının (Şekil 2.3) daha üstün olması nedeniyle, taşınabilir cihazlarda daha çok tercih edilmektedirler. Ayrıca Li-ion piller yüksek voltajları, enerji yoğunlukları ve geniş sıcaklık aralıklarında kullanılabilmesi dolayısıyla, elektrikli araçlarda kullanılmak üzere

yoğun şekilde tercih edilmektedir. Bu pillerde elektrot olarak susuz çözeltiler kullanılmaktadır [8].



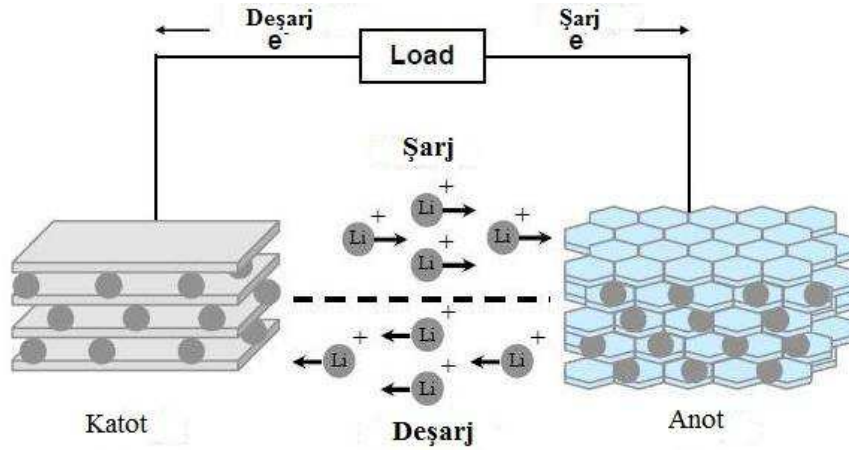
Şekil 2.3. Pillerin voltametrik ve gravimetrik enerji yoğunluklarının karşılaştırılması [8]

BÖLÜM 3. LİTYUM İYON PİLLER

Lityum iyon piller katot, anot, elektrolit ve seperatörden meydana gelmektedir. Pil şarj oluyorken, dış devreden geçen şarj akımı vasıtası ile katotta bulunan lityum iyonları, seperatörü geçerek anota taşınırlar. Tam tersi şekilde de, dış devreden geçen deşarj akımı vasıtası ile anotda bulunan lityum iyonları seperatörü geçerek katota taşınırlar (Şekil 3.1) [17].

Lityum iyon hücrelerinde en iyi performansı sağlayabilmek için, hücre içerisinde bulunan malzemenin aşağıda anlatılan özelliklere sahip olması gerekmektedir:

- Katot ve anot malzemesi, enerji yoğunluğunun maksimum seviyede olmasını sağlayabilmek için lityum iyonu giriş ve çıkışının yüksek derece olmasını sağlayacak özellikte olmalıdır [8, 17].
- Hücre voltajını ve böylece enerji yoğunluğunu maksimum seviyede olmasını sağlayabilmek adına, katot malzemesi düşük lityum kimyasal potansiyeline ve anot ise yüksek lityum kimyasal potansiyeline sahip olmalıdır [8, 17].
- Şarj-deşarj süresince katot ve anot arasında bulunan voltaj düşük olmalıdır [17].
- Yüksek şarj-deşarj performansı sağlayabilmek için lityum difüzyon katsayısı geniş olmalıdır [17].
- Ticari olarak kullanılabilir olması için, elektrolit, katot ve anot malzemeleri ucuz ve çevre dostu olmalıdır [8, 17].



Şekil 3.1. Şarj-deşarj sırasında lityum iyon pillerin şematik gösterimi [17]

3.1. Katot Malzemeleri

Lityum iyon piller için dört önemli katot malzemesi bulunmaktadır: LiCoO_2 [18,19], LiNiO_2 [18,19], LiFePO_4 [8] ve LiMn_2O_4 [18,19]. Bu malzemelerin avantaj ve dezavantajları Tablo 3.1’de gösterilmiştir [20,21].

Tablo 3.1. Yaygın katot Li-iyon malzemelerin avantaj ve dezavantajları [20,21]

Katot	Avantaj	Dezavantaj
LiCoO_2	Yüksek Çevrim özelliği Yüksek Kapasite Kolay sentez Hafif	Zehirli Pahalı
LiNiO_2	Yüksek Kapasite	Güvenlik Problemleri Zor Sentez Düşük Çevrim özelliği
LiMn_2O_4	Çevre Dostu Düşük maliyet Hafif	Düşük Çevrim Özelliği Düşük kapasite
LiFePO_4	Çevre Dostu Düşük Maliyet	İletkenliği zayıf Ağır

Bu piller içerisinde, LiMn_2O_4 diğer tip lityum iyon pillere sağladığı avantajlarla katot malzemesi olarak daha dikkat çekici bir özelliğe sahiptir. Mn, Co ve Ni’ye oranla daha

bol bulunan ve daha ucuz bir elementtir. Ayrıca Tablo 3.2’de de gösterildiği gibi, diğer elementlerle mukayese edildiğinde çevreye dost bir özellik taşımaktadır [7].

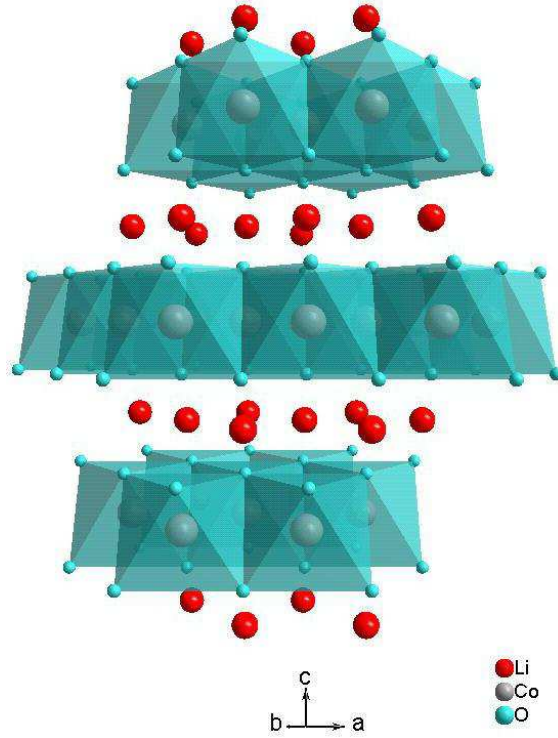
Tablo 3.2. Geçiş metallerinin fiyat, rezerv ve çevresel limitleri [7]

	Mn	Ni	Co
Fiyat (\$/kg)	0,5	13	25
Rezervler (ppm)	950	75	25
Dışa Atım (mg/m ³)	5	1	0,1
Drenaj limiti (mg/l)	200	13,4	0,7

3.1.1. Lityum kobalt oksit (LiCoO₂) katot

Katmanlı yapıdaki LiCoO₂, lityum iyon pillerin ticarileştiği 1990 yılından beri, kullanılabilir derecedeki yüksek kapasitesi, uzun çevrim ömrü ve kolay üretilirliği ile ticari kullanımlar için yoğun olarak tercih edilmektedir. Ancak, kobaltın emniyet, maliyet ve çevresel olarak uyumlu olmaması gibi hususlar nedeniyle günümüzde yeni katot elektrotları üzerinde çalışmalar hızla devam etmektedir. LiCoO₂, Li ve Co içeren kimyasal bileşiklerin 900°C’de fırınlanmasıyla kolayca elde edilebilir [17]. LiCoO₂, O²⁻ iyonlarının FCC formda dizildiği ve Li⁺ ile Co³⁺ iyonlarının (111) düzleminde bulunduğu katmanlı (layered) bir yapıya sahiptir. Bir LiCoO₂ hücresi, 3 CoO₂ katmanı bulundurmaktadır ve Li⁺ iyonları bu katmanlar arasındaki oktahedral köşelerde bulunmaktadır (Şekil 3.2). Katmanlı yapı sayesinde Li⁺ iyonları, lityum düzlemi içerisinde kolaylıkla hareket edebilmektedirler [8, 20].

LiCoO₂ piller teorik olarak 270 mAhg⁻¹ kapasiteye erişebilseler de, pratikte kapasitelerinin ancak yarısı (120-140 mAhg⁻¹) kullanılabilir [18]. Ancak Li_{1-x}CoO₂ (1-x < 0.5) şeklinde yüksek orandaki lityum iyonunun anota göç etmesi neticesinde ortaya çıkan kimyasal kararsızlık nedeniyle, LiCoO₂’in teorik kapasitesinin ancak %50’si değerlendirilebilmektedir. Ayrıca, kobalt yüksek zehirliliğe sahip ve pahalı bir elementtir. Bu dezavantajları dolayısıyla, lityum iyon pillerde LiCoO₂ katot aktif materyalin yerine geçebilecek farklı lityum interkalasyon bileşikleri için arayış içerisine girilmiştir [8, 20].



Şekil 3.2. Katmanlı LiCoO₂ yapısı [8]

3.1.2. Lityum nikel oksit (LiNiO₂) katot

Katmanlı LiNiO₂, yukarıdaki şekilde gösterilen LiCoO₂ gibi katmanlı yapıdadır. Kobalt ile mukayese edildiğinde, nikel daha az bir zehirliliğe sahiptir ve daha ucuzdur. Ayrıca LiNiO₂, LiCoO₂ ile mukayese edildiğinde daha yüksek bir kapasiteye (~200 mAhg⁻¹) sahiptir. Bu özellikleri, LiNiO₂ esaslı pilleri ticari kullanımda çekici kılmaktadır. Ancak, bu özelliklerinin yanında LiNiO₂ pillerin ticarileşmesini engelleyen bir takım faktörler bulunmaktadır. Öncelikle, LiNiO₂, LiCoO₂ ile mukayese edildiğinde daha düşük çevrim ömrü özelliği göstermektedir.

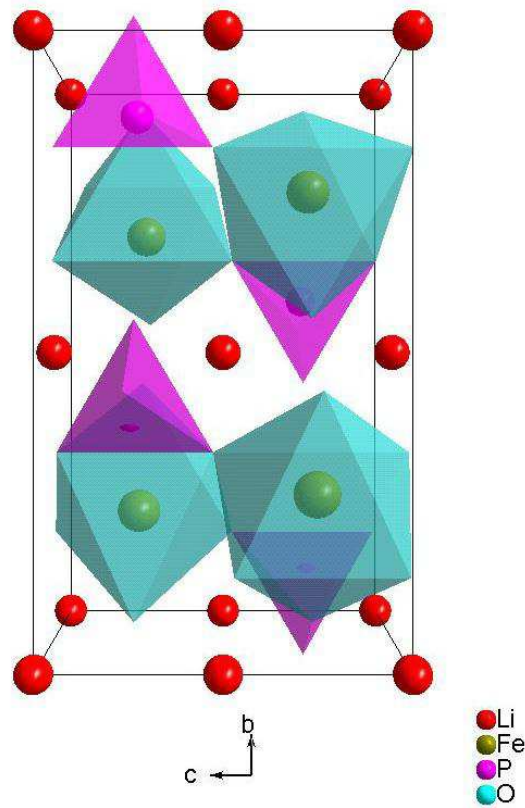
Ancak LiNiO₂ bileşiğinin düzenli bir yapı şeklinde sentezlenmesinin çok güç olmasının yanı sıra yüksek sıcaklıklarda oksijenin serbest hale geçmesi ve pil çevrimleri boyunca tersinir olmayan bileşiklerin oluşmasından dolayı çok fazla kullanım alanı bulamamıştır. Çevrim ömrünün geliştirilmesi ve LiNiO₂ bileşiğinin

emniyet sorunlarının giderilmesi amacıyla yapı içerisine farklı metal iyonları doplanmış ve kısmi başarılar elde edilmiştir [22].

Ayrıca, LiNiO_2 hücrelerin 200°C altında oksijen salınımı yapmaları güvenlik problemlerine neden olmaktadır. Bahsedilen düşük çevrim ömrü ve güvenlik problemlerinin üstesinden gelmek amacıyla $\text{LiNi}_{1-y}\text{MyO}_2$ ($\text{M} = \text{Co}$ ve Mn) oksitler üzerine çalışmalar yapılmıştır. $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2 \sim 170 \text{ mAhg}^{-1}$ kapasite, daha iyi bir çevrim kapasitesi özelliği elde edilmiştir ve LiNiO_2 'den daha az ısı üretmektedir. İlave olarak, son yıllarda belirtildiğine göre katisten göç eden iyonlarla oranlandığında 0,5 den fazla lityum iyonunun göç etmesi durumu için $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 'un LiCoO_2 'den daha kararlı olduğu ortaya çıkmıştır. Ancak, hala devam eden çevrim ömrü ve uzun süreli kararlılık sağlama problemleri dolayısıyla LiCoO_2 yerine kullanılamamaktadır [8, 20].

3.1.3. Lityum demir fosfat (LiFePO_4) katot

Olivin yapıya sahip LiFePO_4 , demirin doğada bol olarak bulunmasına bağlı düşük maliyeti, yüksek deşarj potansiyeli, yüksek özgül kapasitesi ($\sim 170 \text{ mAhg}^{-1}$), termal stabilitesi, kobalt ile mukayese edildiğinde çevresel açıdan tehlikesiz oluşu ve toksik özellik bulundurmaması dolayısıyla oldukça tercih edilmektedir [23]. LiFePO_4 , FeO_6 'nın oktahedral köşede, PO_4 'ün ise tetrahedral köşede (Şekil 3.3.) bulunduğu olivin bir yapıya sahiptir. Ancak, olivin yapısının düşük elektronik ve lityum iyon iletkenliğine sahip olması en önemli dezavantajlarından bir tanesidir. Bu problemin giderilmesi amacıyla bileşiğin karbon ile kaplanması ya da nanokristalin toz formunda sentezlenmesi üzerinde çalışmalar devam etmektedir [8].



Şekil 3.3. Olivin LiFePO_4 yapısı [8]

3.1.4. Lityum mangan oksit (LiMn_2O_4) katot

Pil ve yakıt pili ile donatılmış, düşük veya sıfır emisyonlu araçlara duyulan ihtiyaç artmaktadır. Son zamanlarda, bu amaçla kullanılan LiCoO_2 pillerin sahip oldukları toksik özellikleri ve kobalttan kaynaklanan yüksek maliyetleri nedeniyle, daha ucuz ve çevresel açıdan güvenilir piller üzerine araştırmalar yapılmaktadır. Bu araştırmalarda gün yüzüne çıkan iki pil tipi demir ve mangan içerikli pillerdir. Bu iki pil arasından, spinel lityum mangan oksit (LiMn_2O_4) güvenli kimyasal yapısı, doğada bol bulunması ve LiCoO_2 'e benzer şekilde yüksek çalışma voltajına sahip olması dolayısıyla dikkat çekmiştir. Ancak, düşük çevrim ömrü ve nispeten düşük kapasitesi (pratikte $\sim 120 \text{ mAhg}^{-1}$, teoride 148 mAhg^{-1}), LiMn_2O_4 pillerin yaygın olarak kullanılmasının önüne geçmektedir [12, 20].

3.2. Anot Malzemeleri

Günümüz ticari lityum iyon pillerinde anot malzemesi olarak grafit kullanılmaktadır. Ancak, karbon ilk döngü itibari ile çok hızlı bir şekilde bozulma göstermektedir. İlk döngülerdeki çok hızlı bozulmanın temel nedeni elektrolit ile elektrot yüzeyinde oluşan ve katı elektrolit arayüzeyi adı verilen bir pasivasyon tabakasıdır. İlk döngülerdeki hızlı bozulmanın önüne geçilebilmesi amacıyla karbonun elektrokimyasal özellikleri yapısal modifikasyonlar, tekstür kontrolü, yüzey modifikasyonları ve diğer elementlerle bileşik yapma gibi yöntemlerle geliştirilmeye çalışılmıştır [24,25]. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, kalay oksit, silisyum ve metal alaşımları gibi diğer önemli anot elektrotu malzemeleri Tablo 3.4’de verilmiştir.

Metalik lityum yüksek enerji yoğunluğuna (teorik olarak 3860 mAhg^{-1}) sahip olmasına rağmen, reaktivite ve metalik lityumun dentritik büyümesi gibi güvenlik problemlerinden dolayı sekonder pillerde kullanılamamaktadır. Bu nedenle, katot malzemelere benzer olarak, lityum interkalasyon malzemeleri lityum iyon pillerde anot olarak kullanılabilir.

Tablo 3.3. Lityum iyon piller için anot malzemeleri [25]

Elektrot Malzemesi	Anot Reaksiyonu Sonrası Bileşik	Teorik Kapasite (mAhg^{-1})
Grafit	LiC_6	372
Kok	$\text{Li}_{0,5}\text{C}_6$	185
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	160
Al	LiAl	800
Sn	$\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$	790
SnO	$\text{Li}_{4,4}\text{Sn}/\text{Li}_2\text{O}$	998
Sn_2Fe	$\text{Li}_{4,4}\text{Sn}/\text{Fe}$	658
SnO_2	$\text{Li}_{4,4}\text{Sn}/\text{Li}_2\text{O}$	1458
Si	$\text{Li}_{4,4}\text{Si}$	4200

İnterkalasyon malzemeleri hem anot hem de katot olarak kullanılabilirler için, bu piller “sallanan sandalye modeli piller (rocking chair battery)” olarak da adlandırılmaktadırlar. Ancak, hücre voltajını maksimum seviyeye çıkarmak ve yüksek enerji yoğunluğu elde edebilmek için anot malzemesinin lityum metaline

karşı düşük voltaja (< 1 V) sahip olmasına ihtiyaç bulunmaktadır. Çeşitli interkalasyon malzemeleri içerisinde karbon, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, kalay oksitler, metal alaşımlar ve grafit karbon gibi düşük deşarj voltajına sahip interkalasyon malzemeleri lityum iyon pillerde kullanılmaktadır. Kapasite 300 mAhg^{-1} civarında ve deşarj voltajı $0,5$ V'un altındadır. Anot çalışma alanında, karbondan daha yüksek kapasiteye sahip malzemeler bulunduğu belirtilmiştir. Ancak, düşük çevrim özelliği, tersinmez kapasitenin yüksek oluşu ve çevrim boyunca gerçekleşen yüksek hacim değişimleri nedeniyle karbon yerine kullanılamamaktadırlar [20].

3.3. Elektrolitler

Ticari olarak üretilmekte olan lityum iyon pillerde sıvı olmayan elektrolitler ağırlıklı olarak tercih edilmektedir. Bunun en temel nedeni su ile karşılaştırıldığında lityum iyon pillerin çok geniş voltaj aralığında elektrokimyasal olarak kararlı kalması gereğidir. Sıvı olmayan elektrolitler geniş bir sıcaklık aralığında kararlı olmalı, $4,5$ V değerinin üzerinde kimyasal olarak bozulmamalı, düşük buhar basıncına sahip olmalı ve maliyetinin ise makul seviyelerde olması gerekmektedir.

Lityum iyon pillerde kullanılan elektrolitlerin iyonik iletkenliği iyonik taşıyıcıların sayısına ve mobilite değerlerinin yüksek olmasına bağlıdır. İyonik taşıyıcıların sayısı ve mobilitesi ise elektrolitte kullanılan solventin dielektrik sabitinden ve viskozitesinden etkilenir. Bu nedenle lityum iyon pillerde organik elektrolitler kullanılmaktadır. Buna bağlı olarak elektrolit hazırlamada kullanılan solventler oldukça büyük önem taşımaktadır ve ticari olarak kullanılmakta olan solventlerin bazı özellikleri ise Tablo 3.5'de sunulmuştur. Primer lityum pillerde kullanılan propilen karbonat (PC) esaslı elektrolit de, grafit anotlarla kullanıldığında problem oluşturduğundan, yeni elektrolit sistemleri gerekmiştir. Etilen karbonat (EC) esaslı LiPF_6 tuzu içeren elektrolitler ağırlıklı olarak 5 V seviyesinde kararlıdır ve birçok ticari lityum iyon pilde başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Etilen karbonat solventinin oda sıcaklığında katı olması nedeniyle birçok uygulamada bu solvent dimetil karbonat (DMC) ve dietil karbonat (DEC) gibi solventlerle karıştırılması sonucu viskozitesi düşürülür ve pil etkinliği artırılır [10, 15].

Tablo 3.4. Lityum iyon pillerde kullanılmakta olan önemli solventler ve özellikleri [10, 15]

Solvent	Kısaltma	Ergime Noktası (°C)	Kaynama Noktası (°C)	Dielektrik Sabiti	Viskozite (cP)	Yoğunluk (g/cm ³)
Dietil karbonat	DEC	-43	126,8	2,806	0,753	0,97
Dimetoksietan	DME	-58	84,5	7,075	0,407	0,861
Dimetil karbonat	DMC	4,6	90	3,108	0,590	1,063
Etilen karbonat	EC	36,5	90	90,36	1,9	1,321
Etil metil karbonat	EMC		238	2,4	0,65	1,007
Dimetil sülfoksit	DMSO	18,5	189	46,5	1,99	1,096
1,3-Dioksolane	DIOX	-97,2	76,5		0,6	1,065
2-metiltetrahidrofur	2-Me-THF	-137,2	79,9	6,75		0,854
Sülfolan	TMS, SL	28,5	287,3	43,30	10,287	1,262

3.4. Separatörler

Separatörün görevi, iç devrede kısa devre oluşumunu engellemektir. Eğer her iki elektrot birbirlerinden uzak olurlarsa, separatör gerekli olmayabilir. Ancak, katot ve anodun yakın mesafede bulunması iç direnci arttıracaktır. Bu nedenle, ticari pillerde separatör kullanılması gerekmektedir. Lityum iyon pillerde kullanılan organik elektrolitlerin iyonik iletkenliği sulu elektrolitlerden düşük olduğundan, bu pillerde özellikle ince ve güçlü separatörlerin kullanılması gerekmektedir. Ayrıca, güvenlik kaygılarından dolayı, separatörün “otomatik olarak devreden çıkma (shutdown)” özelliğine sahip olması önem arz etmektedir. Böylece mikroporoz yapıdaki polietilen (PE) membran, ticari lityum iyon pillerde separatör olarak kullanılmaya başlanmıştır. Çünkü PE separatör, fazla şarj, deşarj ya da dış kısa devre nedeniyle sıcaklığın erime noktasını (110°C) aşması durumunda eriyerek akımı durduracaktır [20].

3.5. Spinel LiMn₂O₄ Katot

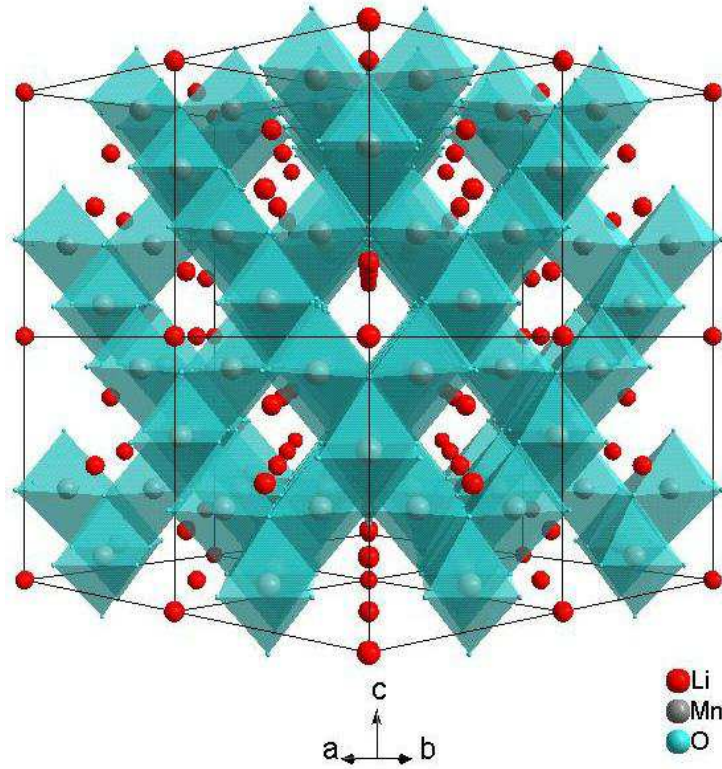
3.5.1. Spinel yapı

Spinel LiMn₂O₄ yapısında Şekil 3.4’de gösterildiği gibi lityum iyonları 8a tetrahedral bölgelerine yerleşirken manganez iyonları ise 16d oktahedral bölgelere yerleşirler. Spinel formda LiMn₂O₄’nin en önemli özelliği 3 boyutlu bir yapıya sahip olması ve

boş olan 16c bölgelerinin lityum iyonlarının serbest bir şekilde hareket etmesine yardımcı olmasıdır. Buna ilave olarak yapının kenar bölgelerinde bulunan MnO_6 oktahedrasında doğrudan Mn-Mn etkileşimleri yapının aynı zamanda elektriği düzgün bir şekilde iletmesine de yardımcı olmaktadır [17].

Spinel LiMn_2O_4 , biri 3V civarı, diğeri ise 4V civarı olmak üzere iki voltaj bölgesine sahiptir [17]. Lityum iyonları, oktahedral ve tetrahedral bölgeler arasındaki kanallarda hareket edebilmektedirler [26]. 8a tetrahedral bölgesinde bulunan lityum iyonları 4V civarında spinel sistemi terk ederler. Bu işlem sırasında Mn^{3+} iyonları Mn^{4+} iyonlarına oksitlenir ve lityum iyonlarının tamamının yapıyı terk etmesi durumunda, yine spinel yapıya sahip $\lambda\text{-MnO}_2$ oluşur [26].

Bu olayın aksi şekilde, lityum iyonları LiMn_2O_4 spinel latis içerisine eklendiğinde, lityum iyonları boş olan 16c oktahedral köşeye yerleşirler ve Mn^{4+} iyonlarını Mn^{3+} iyonlarına redüklerler. Bu durumda voltaj 3V civarında bir profil sergiler. Ancak lityum iyonlarının boş 16c köşesine eklenmesi, 8a ve 16c köşeleri arasındaki elektrostatik itmenin azaltılabilmesi için 8a tetrahedral köşesinde bulunan lityum iyonlarının 16c köşesine hareket etmesine yol açar. Bunun sonucu tetragonal olarak bozulmuş $[\text{Li}_2]_{16c}[\text{Mn}_2]_{16d}\text{O}_4$ oluşur. Kübik fazdan tetragonal yapıya doğru gerçekleşen bu dönüşüm Jahn-Teller distorsiyonu olarak da bilinir. Bu distorsiyona bağlı olarak ise elektrotta 1V'luk bir düşüş meydana gelir [17, 26].



Şekil 3.4. Spinel LiMn_2O_4 yapısı [8]

3.5.2. Spinel $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ ve $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$

Spinel $\text{LiMn}_2\text{O}_{4+\delta}$ içerisinde bulunan oksijen, kullanılan öncü kimyasal madde, sentez sıcaklığı ve süresi ile kontrol edilebilir. Öncü kimyasal maddeler kullanılarak elde edilen ürün olan $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ ($\delta = 0.5$), 4^+ potansiyelde oksidasyon durumuna sahiptir. Bu oksitlenme durumunda düşük sıcaklıklarda sentezleme prosesi ile kation eksik spinel lityum mangan verecek şekilde ekstra oksijen katyonik boşluklarda kendilerine yer bulurlar. Spinel $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ yapısı da yine öncü kimyasallar kullanıldıktan sonra elde edilen yapıdır ve latiste Mn^{4+} bulundurulur. $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($x = 0,33$) formundaki bu spinelde ekstra Li iyonu varlığı söz konusudur. Hem $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ ve hem de $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ malzemelerinin geleneksel yöntemler ile yüksek sıcaklıklarda üretilmeleri çok zor olduğundan dolayı daha düşük sıcaklıklar olan 500°C altı şatlarda çözelti esaslı sentez ve katı hal reaksiyon metotları ile üretimler üzerinde durulmaktadır [17].

Spinel $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ ve $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ sistemleri latis içerisinde sadece $4+$ içerirler. Bu sistemde, Mn^{4+} iyonlarının Mn^{5+} iyonlarına yükseltgenmesi zor olduğundan, lityum iyonları katottaki yapılarından ayrılamazlar. Lityum iyonlarının $16c$ oktahedral köşesine girmesi sağlanır. Bu durum sonucunda da $3V$ çevresinde iki taraflı bir kapasite oluşur. Ancak, deşarj prosesi boyunca, $\text{Li}_{2+x}\text{Mn}_4\text{O}_9$ sisteminde kübik simetri sadece $x=1.7$ 'nin, $\text{Li}_{4+x}\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ sisteminde ise $x=2.5$ 'in üzerinde korunur. Bunun nedeni yüksek konsantrasyondaki Mn^{3+} iyonlarının Jahn-Teller bozunumunu meydana getirmesidir [17].

3.5.3. Yüksek voltaj spinel $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$

Manganı diğer geçiş metalleriyle değiştirme yöntemi de, spinel LiMn_2O_4 oksidin elektrokimyasal performansını arttırmak için takip edilen bir yoldur. Ancak, geçiş metal iyonu takviyeli $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ ($M = \text{Cr}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{ve Cu}$)[17] spinel oksitler, lityum iyonunun $8a$ tetrahedral köşesinden geri dönüşümlü olarak çıkabildiği iki platoya sahiptirler. Bunlardan biri $4V$ civarında $\text{Mn}^{3+/4+}$ redox çifti iken, diğeri $5V$ civarında $\text{Ni}^{3+/4+}$, $\text{Co}^{3+/4+}$ gibi takviye edilmiş katyonik redoks çiftlerine aittir. $5V$ kapasiteli katotlar yüksek güç yoğunluklu kullanımlar açısından cazip olmalarına karşın, takviye edilmiş geçiş metal iyonlarının $3d$ enerji gruplarının $O2-2p$ enerji grupları ile örtüşmesi nedeniyle kimyasal kararsızlığa yatkındırlar [8].

3.5.4. $4V$ LiMn_2O_4 hücrelerde kapasite düşüşü

Spinel LiMn_2O_4 yüksek voltajı, düşük maliyeti ve güvenli oluşu sebebiyle şarj edilebilir lityum iyon piller için tercih edilen bir katot malzemesidir. Ancak, yüksek sıcaklıklarda çevrim ve depolama neticesinde kapasite düşüşleri meydana gelmesi bu pillerin ticarileşmesinin önüne geçmektedir. Kapasite düşüşlerinin nedeni, literatürde birkaç mekanizma ile açıklanmaktadır [27]. Bunlar;

1. $4V$ 'dan yüksek voltaj aralığında elektrolit bozunumu [27]
2. Manganın elektrolite çözünümü [17, 20, 27]
3. Geri döndürülemez Jahn-Teller yapı bozunumu [17, 20, 27]

4. MnO bozunumu neticesinde, kararsız iki-yüzlü yapının, kararlı tek yüzlü yapıya dönüşmesidir[27].

En önemli kapasite düşüş nedeni olarak kabul edilen, katotta bulunan manganın elektrolite çözünümü, aşağıda verilen reaksiyona göre gerçekleşmektedir [17, 27].

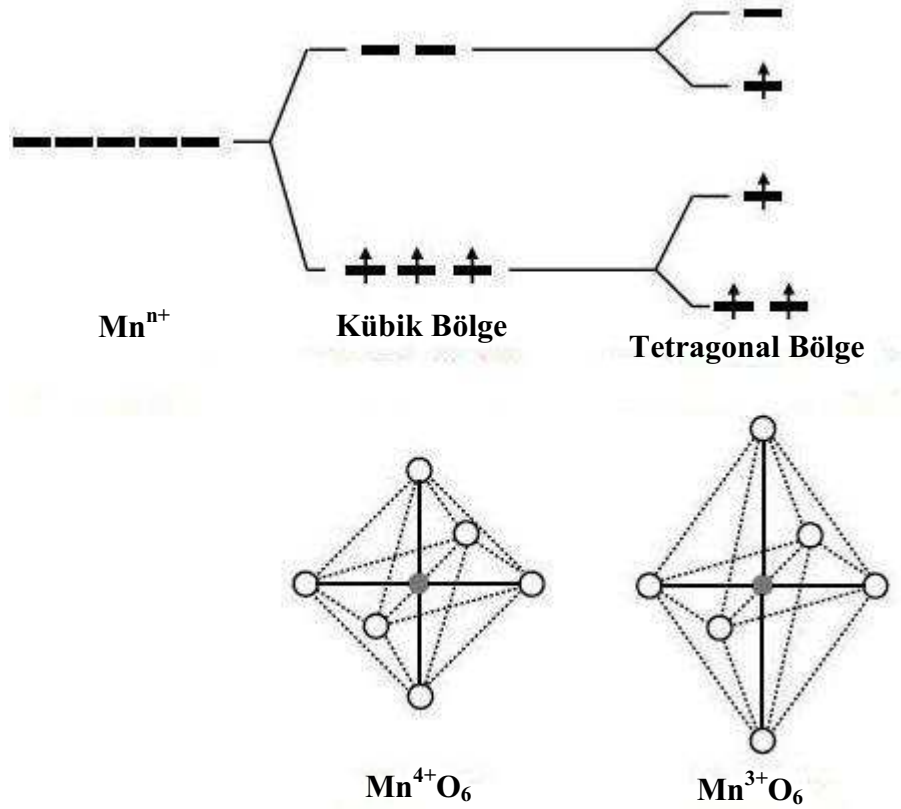


Bu kimyasal reaksiyon, elektrolit içerisinde bulunan eser miktardaki sudan dolayı eser miktarda oluşan Hidrojen florür (HF) sebebiyle hızlanmaktadır. HF oluşum reaksiyonu 1.2.'de gösterilmiştir [17].



Katot elektrot lityum esaslı elektrolit ile temas ettiğinde, HF nedeniyle oluşan asidik ortam, Mn^{3+} iyonlarının Mn^{2+} ve Mn^{4+} ,ya çözünümünü hızlandırır [17, 28]. Elektrolite çözünüm sebebiyle meydana gelen Mn^{2+} kaybı, kapasitenin de düşmesine yol açar. Ayrıca, grafit/elektrolit arayüzeyinde gerçekleşen çözünmüş mangan redüksiyonu, lityum iyon hücrelerinin şarj transfer empedansında da bir artışın meydana gelmesine sebep olur [17, 20].

Jahn-Teller bozunumu da spinel LiMn_2O_4 hücrelerde meydana gelen kapasite düşüşünün sebepleri arasında görülmektedir. Oktahedral geometri ile karşılaştırıldığında, tetragonal kristal alanında enerji düşüşü nedeniyle $3d^4$ spin konfigürasyona sahip olan Mn^{3+} , MnO_6 oktahedral yapısının topyekûn distorsiyonuna yol açar (Şekil 3.5) [17].



Şekil 3.5. MnO₆ oktahedral yapısının distirsiyonu [8, 12]

Bu değişimlerle beraber % 6,5 civarında bir hacim kaybı gerçekleşir. Bu hacim kaybı neticesinde partiküller arası kontak kaybolur ve empedansta artış meydana gelir. 4V spinel oksitler $Mn \geq 3,5+$ oksidasyon ortalamasına sahiptirler ve prensipte Jahn-Teller bozunumu vermemeleri beklenir. Ancak, deşarjın sonunda yüzey ve hacim arasındaki lityum konsantrasyonunun homojen olmamasından dolayı yüksek hızlarda yapılan şarjlarda spinel partiküllerinin yüzeylerinde tetragonal faz görülebilmektedir [17, 20]. İlave olarak, kristallik derecesinin azalması, şarj-deşarj sırasında iki kübik faz oluşumu, şarj esnasında daha kararlı tek fazlı bir yapı oluşumuna yol açacak MnO kaybına neden olan iki fazın kararsızlığı da kapasite kaybına sebebiyet vermektedir. Bunların yanında, çevrim sırasında oluşan iki kübik fazın latis parametreleri arasındaki farklılıktan kaynaklanan mikro deformasyonlar da kapasitenin azalmasına yol açabilecek diğer bir faktör olarak ileri sürülmüştür [17].

BÖLÜM 4: LiMn₂O₄ PİLLERİN PERFORMANSINI ARTTIRMA

Çalışmanın başında da belirtildiği gibi, şarj edilebilir lityum iyon piller, lityum asit ve Ni-Cd gibi şarj edilebilir pillerle mukayese edildiğinde pek çok avantaj sağlamaktadırlar. Yüksek voltaj, yüksek enerji/ağırlık oranı, enerji yoğunluğu, uzun çevrim ömrü, hafıza etkisinin olmaması ve saklama sırasında kendi kendisini deşarj özelliğinin diğer pillerden az olması, lityum iyon pillerin avantajlarından biridir. Bu nedenle, lityum iyon piller elektronik cihazlarda yaygın olarak kullanılmakta ve otomotiv sektöründe kullanımı açısından üzerine yapılan çalışmalar artmaktadır. Her ne kadar lityum iyon pillerin ticarileşmesi için önemli başarılar elde edilmişse de, elektrotlar ve bunların bileşikler üzerinde yoğun çalışmalar devam etmektedir. Elektrikli araçlar (EVs), hibrit elektrikli araçlar (HEVs), elektrikli aletler, kesintisiz güç kaynakları (UPS), mikroçipler, 3G içeren telefonlar olmak üzere çeşitli uygulamalarda verimli kullanımı için, bu pillerin performanslarının geliştirilmesi ihtiyacı doğmuştur.

Lityum iyon pillerin sahip olduğu önemli dezavantajlardan biri, özellikle yüksek şarj-deşarj değerlerinde meydana gelen polarizasyon ve sebep olduğu düşük güç yoğunluğudur. Elektrottaki ve elektrot-elektrolit arasındaki yavaş lityum iyon difüzyonu, zayıf elektriksel ve termal iletkenlik polarizasyon sonucunda ortaya çıkmaktadır. Bu problemlerin üstesinden gelebilmek amacıyla, geniş yüzey alanına, iyonik transfer için kısa difüzyon mesafesi ve yüksek elektronik/termal iletkenlik özelliklerine sahip yeni elektrot malzemelerinin geliştirilmesi gerekmektedir [29].

Lityum iyon pillerdeki bu problemlerin üstesinden gelmek ve amaçlanan özelliklere ulaşmak amacıyla üzerinde çalışılan birkaç yöntem aşağıda verilmiştir. Nano ölçekte üretilen elektrotların geleneksel iri taneleri elektrotlara nazaran birçok avantaj ortaya çıkardıkları bilinmektedir. Bunlar;

1. elektrot malzemelerine hasar vermeden geri dönüşümlü Li alaşımlaması ve alaşım ayrışması,
2. Kısa mesafeli difüzyon (taşınma) prosesinden dolayı Li iyon elektrota girmesi ve çıkmasının daha hızlı gerçekleşmesi,
3. Elektron taşınım özelliklerinin iyileşmesi,
4. İyon alış verişi nedeniyle oluşan hacimsel değişimleri düşürerek elektrolitle daha yüksek bir temas alanı [9,10].

Nano yapılı elektrolarda bu nedenle karbon nanotüpler (CNTs) kullanılmaktadır. CNT malzemeleri değişen ve gerekli oranlarda hem anot ve hem de katot malzemelerine katkı olarak kullanılmakta ve sadece tek bir özelliği değil, yukarıda sayılan tüm özelliklerin performanslarına katkıda bulunmasına yardımcı olmaktadır.

4.1. Spinel Yapıya Metal Katkısı

LiMn_2O_4 pillerin ticarileşmesinin önünde engel teşkil eden kapasite düşüşlerinin üstesinden gelebilmek için çalışmalar yapılmaktadır. Bu yöntemlerden biri, spinel yapı içerisine Co, Cr, Ni, Ce, Ti, Zn, Fe, Al, Mg gibi bazı metal katyonların ilavesidir [30, 31]. Bu yöntemle, manganın bir kısmı başka bir metal ile değiştirilerek spinel yapının stabilitesinin artırılması ve Mangan spinelin çevrim performansının geliştirilmesi hedeflenmiştir. Ancak, bu yöntemden sonra da oda sıcaklığı ve yüksek sıcaklıklarda LiMn_2O_4 spinelin kapasite düşüşü devam etmektedir [30].

4.2. Yüzey Uygulamaları

Metal katyonların LiMn_2O_4 içerisine ilavesine rağmen pillerde oda sıcaklığında ve yüksek sıcaklıklarda meydana gelen kapasite düşüşünün önüne geçilememiştir. Bu kapasite düşüşünün nedeni şarj/deşarj süreci boyunca elektrot ve elektrolit arayüzeyinde meydana gelen bir takım reaksiyonlardır [31]. Li iyon pillerde katot elektrotu direkt olarak elektrolit ile temasta ise, kararsız Li esaslı tuz ve çözücü oksidasyonu nedeniyle florlu anyonlardan ileri gelen hidrojen florür (HF) benzeri asit ortaya çıkmasından dolayı Mn çözünmesi oluşmaya başlar. Bu problemi çözmek için, katot elektroda yüzey uygulamaları yapılarak yan reaksiyonların azaltılması

yöntemine başvurulmuştur [28,31]. Spinel LiMn_2O_4 katot yüzeyinin oksit ve oksit olmayan maddelerce kaplanması, elektrod ve elektrolit arasındaki yüzeyi azaltarak, yan reaksiyonların gerçekleşmesini geciktirir ve Mangan çözünümünü azaltır [21]. Yüzey uygulaması için verimli bir takım oksit ve anoksit malzemeler bulunmaktadır. Bunlar; MgO [21], Al_2O_3 [28], TiO_2 , ZrO_2 [28], ZnO [28], $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ [31], CeO_2 [28], SiO_2 [31, 32], altın [28] ve gümüş gibi malzemelerdir [28]. Metal oksit veya diğer bileşikler/kompozitlerle kaplanmış lityum mangan oksit pillerde, elektrolit ile elektrotun direkt teması kesildiğinden, HF gibi asitlerin oluşumu düşer, yapısal stabilite artar ve faz geçişi bastırılır. Bu piller, yüksek kapasite, yüksek çevrim özelliği, yüksek hız şarj-deşarj özelliği, yüksek termal stabilite ve yüksek sıcaklıklarda uygun performans gibi özelliklere sahiptirler. Dolayısıyla, yüzey kaplamalı lityum mangan oksit katotlar, elektrikli araçlarda gelecek vaat eden malzemeler olarak değerlendirilmektedirler [28].

4.3. Çok Katmanlı Karbon Nanotüp (MWCNT) İlavesi

Çok katmanlı karbon nanotüpler (MWCNT), eşsiz tek boyutlu tübüler yapıya, yüksek elektriksel iletkenliğe ve geniş yüzey alanına sahip nanomalzemelerdir. Bu özellikleri ile diğer malzemelerin enerji dönüşümü ve depolanmasında fonksiyonelleştirmek amacıyla kullanılabilirler. MWCNT, LiCoO_2 ve LiFePO_4 'de dahil olmak üzere, lityum iyon pillerin elektrokimyasal karakteristiklerini geliştirmek amacıyla katkı maddeleri olarak kullanılmaktadır. MWCNT, elektriksel iletkenliği geliştiren, geri dönüşebilen kapasiteyi arttıran ve yüksek çevrim verimi sağlayan etkili bir katot malzemesidir. MWCNT- Co_3O_4 , MWCNT- TiO_2 and MWCNT-Au/ SnO_2 gibi hibrit nanoyapılar da anot malzemesi olarak geliştirilen yapılardır. Bu hibrit malzemeler nanokristalin ve MWCNT'lerin doğal özelliklerini taşımazlar, ayrıca bunların arasındaki elektriksel ve termal etkileşim sonucu açığa çıkan özellikleri de taşırlar. Özellikle, MWCNT ilavesi iletken bir ağ oluşumu sağlar ve bu şekilde lityum iyon pilin iç direncinde düşme sağlanır. Meydana gelen bu düşüş yüksek şarj-deşarj akım değerlerinde bile yüksek kapasiteler elde edilmesini sağlar [33].

BÖLÜM 5: SOL-JEL PROSESİ

LiMn_2O_4 pillerin elektrokimyasal özellikleri, sentez metodu ve koşullarına bağlı olarak değişen yapı saflığı, partikül boyutu, morfoloji ve homojeniteden etkilenmektedir. Spinel LiMn_2O_4 'ün üretiminde kullanılan ticari yöntem, 500-800°C'de gerçekleştirilen "katı hal reaksiyon" yöntemidir. Bu yöntemle üretilen malzeme düzensiz bir morfolojiye ve geniş dağılımlı partikül büyüklüğüne sahiptir. Katı hal reaksiyon yönteminin dezavantajlarının üstesinden gelebilmek amacıyla, sol-jel [30,34,35], Pechini [30,34,35], eş çökeltme [30,34,35], sıvı emdirme ve spreylendirme gibi daha esnek ve kolay kimyasal yöntemler geliştirilmiştir. Yüksek sıcaklık uygulamaları tarafından takip edilen bu yöntemlerle, daha küçük partikül boyutuna sahip ve daha homojen spinel malzemeler elde edilmiştir [34].

Son yıllarda yapılan çalışmalar katot malzemesi üretiminde çözelti bazlı yöntemlerin daha verimli olduğunu ortaya koymaktadır. Bu yöntemlerden biri de, düşük sıcaklıklarda oksit sentezine imkan sunan sol-jel yöntemidir. Sol-jel yöntemi, nano boyutta partikül boyutu, düzenli morfoloji, düşük kalsinasyon sıcaklıkları, daha yüksek homojenite, geniş yüzey alanı ve daha kabul edilebilir aglomerasyon özellikleri ile dikkat çekmekte ve katot malzemesi üretiminde kullanılmaktadır [36].

5.1. Sol-Jel Prosesinin Ana Yapısı

Çok bileşenli kompozitlerin üretiminde ana hedef, öncelikle çözünebilen öncülerden oluşan tüm bileşikleri içeren bir çözelti hazırlamak ve sonrasında karıştırma yaparak çözeltide bulunan bileşiklerden homojen oksitler elde etmektir. Çoğu durumda, düşük sıcaklıklarda oluşan oksit ürünleri yüksek sıcaklıklarda oluşan ilgili oksit karışımları ile düşünüldüğünde birbirinden ayrılabilir durumda değildirler. Öncü

olarak kullanılmak üzere pek çok malzeme çeşidi bulunmaktadır. Bu malzemelerin hepsi organik çözücülerde çözünebilmek, hidroliz, kimyasal/termal reaksiyon ya da oksidatif ayrışma ile ilgili okside dönüşmeleri gerekmektedir. Başlangıç malzemesinin özelliklerine göre birkaç jel elde yöntemi bulunmaktadır [37].

5.1.1. Alkoksit yöntemi

Öncü olarak kullanılacak en iyi malzemelerden biri metal alkoksit malzemelerdir. Metal alkoksitler “ $M(OR)_x$ ” genel formülüne sahiptirler. Bu formülde M metal, R ise alkali gruptur ve x metal bileşiğinin değerliğini temsil etmektedir [37].

Tüm metal alkoksitler hızlı bir şekilde ilgili hidroksitlere veya oksitlere hidroliz olabilmektedirler. Hidroliz yöntemleri çoğu zaman elde edilecek ürünün kullanım amacına bağlı olarak çeşitlilik göstermekle birlikte, hidroliz işleminin genel reaksiyonu aşağıda belirtildiği gibidir [37].



Oluşan ROH ara ürünü bir alifatik alkoldür ve buharlaşarak sistemi terk eder.

5.1.2. Alkoksit tuz yöntemi

Bazı metaller için hazırlama problemleri ve temin sıkıntıları dolayısıyla alkoksitlerin kullanılması mümkün değildir ve alternatif başlangıç malzemelerinin bulunması gerekir. Özellikle alkoksitlerin katı olarak bulunduğu, uçuculuk özelliklerinin bulunmadığı veya düşük çözünürlüğe sahip oldukları durumlarda saf olarak ürün eldesi oldukça zor olmaktadır. Metal tuzları, termal veya oksidatif bozunumla oksitlere dönüşebilmeleri ve organik çözücülerde çözünebilmeleri dolayısıyla uygulanabilir bir alternatif olmaktadır. Ayrıca, yüksek saflıkta elde edilebilmektedirler. Organik asitlerin tuzları, özellikler asetatlar, ayrıca format, sitrat ve tetratlar kullanılabilirliği yüksek başlangıç malzemeleridir. Nitratlar ise, organik tuzlar içerisinde kullanılabilirliğe sahip olan tek tuzdur. Çünkü klorür veya sülfat gibi

diğer tuzlar termal olarak daha stabildirler ve anyonların sistemden uzaklaştırılması zordur [37].

Tuz kullanarak sol-jel üretiminde ilk adım, alkoksitlerde uygulandığı gibi, uygun bir çözücünün (alkol veya su) içerisine bir veya daha fazla tuzu ekleyerek bir çözelti oluşturmaktır. Ardından tüm bileşikler çözücü içerisinde eşit olarak dağılır ve takip eden aşamada jelleşme meydana gelir. Tüm elementler jel içerisinde bir ağ oluşturur [37].

Literatür incelendiğinde nitrat ve asetatların son yıllarda oldukça yoğun kullanıldığı görülmektedir. Nitrat tuzları, özellikle sodyum, kurşun ve baryum nitratlar, dehidrasyon sırasında kristalleşerek homojeniteye zarar vermektedirler. Bu problemin çözümü, çözeltinin jelleştirilmesinden önce pH ın düşük tutulmasıyla mümkün olan büyük miktarda suyun buharlaştırılmasıdır. Birkaç yüz gram malzemedan fazla bir miktarın hazırlanması gerekiyor ise burada nitratların kullanılması konusunda uyarı kelimesinin dikkate alınmasında fayda vardır. Nitratlar oldukça şiddetli oksidant maddelerdir ve sistemde başlangıçta çok yüksek miktarda oksidasyona uğrayabilecek malzeme bulunmaktadır. Bu durum aslında kontrol edilemeyen ekzotermik reaksiyonlara yol açabilmekte ve hatta kutuma esnasında patlamalar bile meydana gelebilmektedir. Asetatların çözünürlükleri ise, nitratlardan daha iyi bir özellik göstermektedir. Böylece, nitratta oluşan kristalleşme, asetat kullanımında azalmaktadır. Geniş kapsamlı uygulamalarda meydana gelebilecek patlama riski ise asetat kullanımı ile önlenmektedir. Ancak asetatların termal olarak ayrışmaları nitratlar kadar iyi değildir ve sonuçta karbon kalıntılarının oluşmasına sebep olabilirler. Ayrıca, asetat kullanılan sistemlerde yüksek pH'a bağlı olarak jel oluşumu oldukça hızlıdır ancak jelleştirme için kullanılan çeşitli asitler tampon özelliği göstererek kısmen olumsuz etki yapmaktadırlar [37]. Bu nedenle, asetat kullanılan sistemlerde pH ayarlaması yapmak amacıyla amonyak gibi pH yükseltici kimyasallar kullanılmaktadır [38].

Literatür çalışmaları incelendiğinde pek çok çalışmada, LiMn_2O_4 katot malzemesi üretiminde lityum ve magnezyum tuzları kullanılarak sol-jel yönteminin uygulandığı ve oldukça tatmin edici sonuçların elde edildiği görülmektedir. Bu tuzlar içerisinde

Özellikle asetat ve hidrat tuzları tercih edilmekte ve bu tuzların çözünürlük, hızlı jelleşme gibi özelliklerinden faydalanıldığı görülmektedir [37].

BÖLÜM 6: DENEYSEL METOD

6.1. Giriş

Lityum iyon piller elektrikli araçlar için gelecek vaat eden bir enerji kaynağı olarak göze çarpmaktadır. Günümüzde enerji depolama amacıyla kullanılan piller enerji yoğunlukları, şarj/deşarj kapasiteleri ve bazı durumlarda güvenlik bakımından yeterli özellikleri buldurmamakta ve birçoğu çevreye zarar veren malzemeler içermektedir. Li iyon pillerde kullanılan bir takım elektrotlar da benzer şekilde ilave olarak yüksek maliyet bakımından da Avrupa Birliği ülkelerinde üretilip kullanılamamaktadırlar. Bu elektrotlardan ikisi Li-Co ve Li-Ni esaslı katot malzemeleridir. Co ve Ni elementlerinin yüksek maliyetleri ve zehirli olmaları gelecekte farklı ve daha güvenli elementlerden oluşan piller elektrotlarının araştırılmasını ve kullanıma aktarılmasını zorunlu kılmaktadır. Bu anlamda lityum iyon piller içerisinde 4V spinel LiMn_2O_4 katot, diğer lityum iyon malzemelerle kıyaslandığında manganın daha ucuz ve çevreye dost olması gibi özellikleriyle, gelişen çevre bilincinin etkisiyle çevre dostu piller arayan üreticiler için cazip bir alternatif olmaktadır. Ancak, 4V spinel LiMn_2O_4 katot malzemesi, ticari kullanım için yeterli elektrokimyasal özelliğe sahip olmamakla beraber, pillede mangan çözünümü ve Jahn-Teller bozunumu nedeniyle hızlı kapasite düşüşleri meydana gelmektedir.

LiMn_2O_4 katodun elektrokimyasal özelliklerini etkileyen kristalleşme derecesi ve mikroyapısı, aktif malzemenin kalsine edildiği sıcaklıktan doğrudan etkilenmektedir. Üretilen malzeme küçük tane çapına sahip olduğunda lityum iyonları difüzyonu kolaylaşmakta ve pilin elektrokimyasal özellikleri iyileşmektedir. Ancak, küçük tane çapına sahip pillerde elektrotun elektrolitle temas ettiği yüzey alanı genişlemekte ve manganın elektrottan elektrolite çözünümü hızlanmaktadır. Bu çözünme sonucunda ise elektrotun hem kapasitesi ve hem de uzun süre kullanımının bir ölçüsü olan çevrim ömründe azalmalar meydana gelmektedir [39,40].

LiMn_2O_4 düşük maliyet ve nispeten üstün elektrokimyasal performansına rağmen özellikle elektrolitte çözünme ve düşük iletkenlik problemi ile karşı karşıyadır. Bu katot malzemesinin iletkenliğini arttırmak ve kapasite düşüşlerinin önüne geçmek amacıyla çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden biri Cr, Co, Ni, Fe gibi çeşitli metallerin katoda takviyesidir. Ancak, bu yöntemle pillerin iletkenliğinin arttırılmasına rağmen, LiMn_2O_4 katotta meydana gelen kapasite düşüşünün önüne geçilemediği görülmüştür [28].

Katotta meydana gelen mangan çözünümünü engellemek amacıyla dopant malzeme kullanımının yanında, katot yüzeyinin ince bir film halinde SiO_2 , ZrO, ZnO, TiO_2 gibi metaloksitler ve Au, Ag gibi iletken metallerle kaplanabilir. Katot malzemesi içerisine karbon nanotüpler gibi yüksek iletkenliğe sahip harici bileşen takviyesi diğer bir çözüm yolu olarak görülmektedir [28, 29].

Bu çalışmada, küçük tane boyutuna sahip LiMn_2O_4 katot tozlarının üretimi için sitrik asit sol-jel metodu kullanılmıştır. Kalsinasyon sıcaklığının tane boyutuna ve pil performansına olan etkisini araştırmak amacıyla, üretilen tozlar $300\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kalsine edilmiştir. Spinel LiMn_2O_4 katottun sahip olduğu iletkenliği arttırmak amacıyla, üretilen spinel toz malzemeler içerisine ağırlıkça %5, %10 ve %15 oranlarında MWCNT (çok katmanlı karbon nanotüp) takviyesi yapılmış ve elde edilen nanokompozitlerde pilin elektrokimyasal özelliğine olan etkisi incelenmiştir. Manganın elektrottan elektrolite çözünümünü engellemek amacıyla katot yüzeyleri 10 nm kalınlığında ZnO, SiO_2 ve Au-Pd ile kaplanmış, kaplamaların da elektrokimyasal özelliklere etkisi analiz edilmiştir.

6.2. Katot Aktif Malzemenin Üretimi

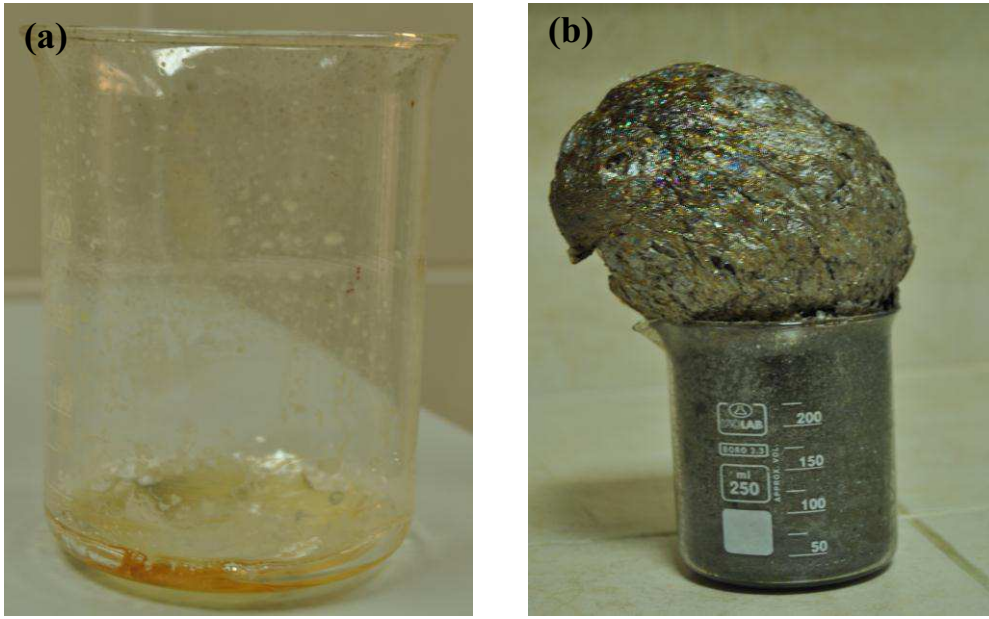
LiMn_2O_4 tozları yaygın bir şekilde bilinen sol-jel yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. LiMn_2O_4 tozlarının hazırlanmasında sitrik asit sol-jel metodu kullanılmıştır. Takviyesiz LiMn_2O_4 ve $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{MWCNT}$ nanokompozitleri, $300\text{ }^\circ\text{C}$ gibi düşük bir sıcaklıkta, düşük miktarda Mn_2O_3 ihtiva eden çok ince LiMn_2O_4 tozlarının elde edilebildiği sol-jel metodu ile üretilmiştir. Deneylede sitrik asit ve

düşük sıcaklık kullanılmasının nedeni çok ince nanokristaller elde etmektir. Öncelikle 8 mmol manganez asetat tetrahidrat ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (% 99.999, Sigma–Aldrich) 100 ml distile su içerisinde çözünmüştür.

$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 'ın çözünmesinden sonra yavaş karıştırma eşliğinde 4 mmol lityum asetat dehidrat ($\text{LiCH}_3\text{COO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (% 99.999, Sigma–Aldrich) sisteme ilave edilmiştir. Oluşan çözeltiye jelleştirici olarak sitrik asit ilave edilmiş ve pH'ın 7-10 arasında tutulabilmesi için amonyak kullanılmıştır. Oluşturulan çözelti, içerisindeki fazla su ve amonyağı buharlaştırmak için 60 °C-90 °C'ye kadar ısıtılmış ve sistemde oluşabilecek çökelmeleri engellemek, homojeniteyi sağlamak amacıyla buharlaştırma sırasında şiddetli karıştırma uygulanmıştır. Karıştırma-buharlaştırma işlemi saydam bir jel oluşuncaya kadar devam ettirilmiştir. Oluşan jel, 120 °C'de 10 saat kurutulmuş ve bu şekilde elde edilen jeller (Şekil 6.1a), 300 °C'de 24 saat boyunca kalsine edilerek LiMn_2O_4 nano tozları (Şekil 6.1b) elde edilmiştir. Kalsinasyon işlemi sonrasında oldukça yüksek poroziteli spinel LiMn_2O_4 nano tozları elde edilmiştir. Şekil 6.1 den de görüldüğü üzere elde edilen jelin kalsine edilmesi sonrasında üretilen aktif malzeme yapısındaki su ve istenmeyen bileşenlerden arandıktan sonra hacmi çok önemli bir miktarda artış göstermiştir.

Üretilen LiMn_2O_4 tozlarına MWCNT takviyesi, mekanik alaşımlama ile gerçekleştirilmiştir. Ağırlıkça %5, %10 ve %15 oranında MWCNT takviye edilmiş nanokompozitler, mekanik alaşımlama ile hazırlanmıştır. Alaşımlama işlemi için MWCNT ve LiMn_2O_4 tozları 80 ml'lik paslanmaz çelik havana, 10 mm çapındaki öğütücü çelik bilyeler (Başlangıç bilye-toz ağırlık oranı (BPR) 15:1 olarak belirlenmiştir) ile yerleştirilmiştir.

Mekanik alaşımlama havanları Fritsch Pulverisette F7 model yüksek enerjili gezegensel değirmen kullanılarak 500 devir/dk hızda 1 saat süreyle yapılmıştır. Takviye elemanı olarak kullanılan MWCNT'ler daha önceki bir proje kapsamında Arry Nano Inc. firmasından satın alınmış ve %95 den fazla saflığa sahip olan MWCNT ler 50 nm dış çapa ve 1 - 50 µm aralığında boya sahip malzemelerdir.



Şekil 6.1. Sol-jel prosesi sonunda oluşan (a) jel, 300°C’de kalsinasyon sonucu oluşan (b) LiMn_2O_4 nanotozları

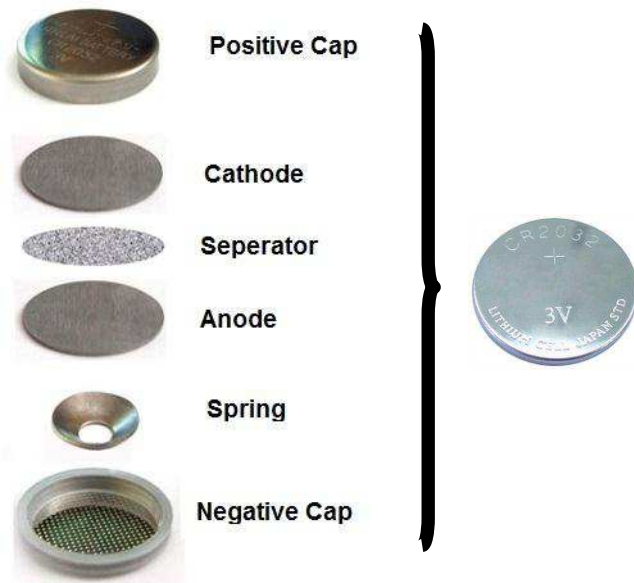
6.3. Elektrotların Hazırlanması

Elektrot hazırlamak amacıyla, ağırlıkça %70 oranında LiMn_2O_4 tozu, %20 oranında asetilen siyahı (iletken malzeme) ve %10 polivinilidin florür (bağlayıcı-PVDF) karıştırılmıştır. Ardından 1-metil-2-prolidin (NMP), uygun bir viskoziteye gelinceye kadar karışıma eklenmiştir. Takiben, alüminyum folyo, 500 μm kalınlık elde edilecek şekilde uniform olarak, elde edilen çamurla kaplanmıştır. Kaplama işlemi doktor blade olarak bilinen bir teknik ile alüminyum folyo üzerine homojen bir katman şeklinde kaplanmış ve ara ürün elektrotlar üretilmiştir. Elektrotlar sırayla 80 °C’de 4 saat ve 120 °C’de 24 saat kurutulmuştur.

Üretilen takviyesiz LiMn_2O_4 ve $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{MWCNT}$ kompozit katot yüzeylerinin ZnO , SiO_2 ve Au-Pd ile kaplanma işlemi ise iyon püskürtme metodu ile gerçekleştirilmiş, bu işlem için magnetron püskürtmeli PVD yöntemi kullanılmıştır. Magnetron püskürtme kapmaları çok fonksiyonu PVD sisteminde sistemin önce vakuma alınması ve takiben sisteme ilave edilen çok saf argon gazı basıncı 1 Pa mertebesine çıkarıldıktan sonra RF itici gücü altında yapılmıştır. Yapılan yüzey kaplamaları 10 nm kalınlığındadır.

6.4. Pillerin Hazırlanması

Düğme tipi (CR2016) test hücrelerinin birleştirme işlemi argon dolu bir glove box (eldivenli kabin) içerisinde gerçekleştirilmiştir. Test hücrelerinde çalışma elektrotu olarak, 13 mm çapında üretilen LiMn_2O_4 ve $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{MWCNT}$ nanokompozit katotlar, anot olarak 16 mm çapında metal lityum folyo kullanılmıştır. Ayrıca, separatör olarak mikro poroz polipropilen (PP) membran (Cellgard 2300) ve elektrolit olarak LiPF_6 tuzunun ağırlıkça 1:1 oranında etilen karbonat (EC) ve dimetil karbonat (DMC) içerisinde çözülmesiyle elde edilen 1M'lık çözelti kullanılmıştır. Test hücrelerinin dizaynı Şekil 6.2.'de gösterilmektedir. Tüm dizaynlar, elektrolit ilaveleri ve pillerin basılması işlemi argon gazı atmosferinde kapalı sistem olan eldivenli kutu içinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.2. Buton tipi pillerin dizaynı ve pil aksamaları

6.5. Üretilen Malzemelerin Karakterizasyonu

6.5.1. X-Işınları difraksiyonu (XRD)

Üretilen LiMn_2O_4 tozlarının saflığını, kristalleşme derecesini, oluşan fazların özelliklerini belirlemek ve üretilecek takibi elektroların yapısını kontrol etmek için, (with a grazing incidence attachment) Rigaku (D/MAX/200) X-ışını difraksiyonu

(XRD) cihazı kullanılmıştır. Analizler $\text{CuK}\alpha$ radyasyonu altında yapılmış, ışın demet açısı 0.5° olacak şekilde her bir adımda 1 dakikalık hız seçilerek $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$ açıları arasında tarama yapılmıştır.

6.5.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Üretilen aktif LiMn_2O_4 spinel yapısının tane yapısı elektrokimyasal özellikleri çok önemli derecede etkilediğinden dolayı partikül boyutlarının gözlenmesi, üretilen aktif malzemelerin porozite yapısının ortaya konulması gerekmektedir. Ayrıca nanokompozit elektrotların da yapısının ve MWCNT ile etkileşimleri, MWCNT dağılımlarının belirlenmesi şarttır. Dolayısıyla takviyesiz LiMn_2O_4 ve nanokompozit elektrotların morfolojilerini belirlemek için taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır (SEM) (Jeol 6060LV). LiMn_2O_4 ve $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{MWCNT}$ nanokompozit katot tozlarının mekanik alaşımlama sonrasında yapıları bu teknik ile analiz edilerek karbon nanotüplerin matriks içinde dağılımı belirlenmiştir.

6.5.3. Termal analiz (TG/DTA)

Üretilen elektrotlardan yüksek verim alabilmek için düşük partikül boyutuna sahip olmaları gerekmektedir. Düşük tane yapısı için de LiMn_2O_4 spinelinin olduğu düşük sıcaklıklarda kalsinasyon işlemi yapılması amaçlanmıştır. Çalışılacak kalsinasyon sıcaklığının tespiti için de diferansiyel termal analiz yöntemi benimsenmiştir. Elde edilen jelin termogravimetrik ve diferansiyel termal analizi (TG/DTA) SDT Q600 model TA cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Jel, ekstra kuru hava akımında, oda sıcaklığından 700°C sıcaklığa kadar, sıcaklık $10^\circ\text{C}/\text{dakika}$ arttırılarak termal analiz işleminden geçirilmiştir.

6.6. Elektrokimyasal Analiz

6.6.1. Çevrim voltametri (CV) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)

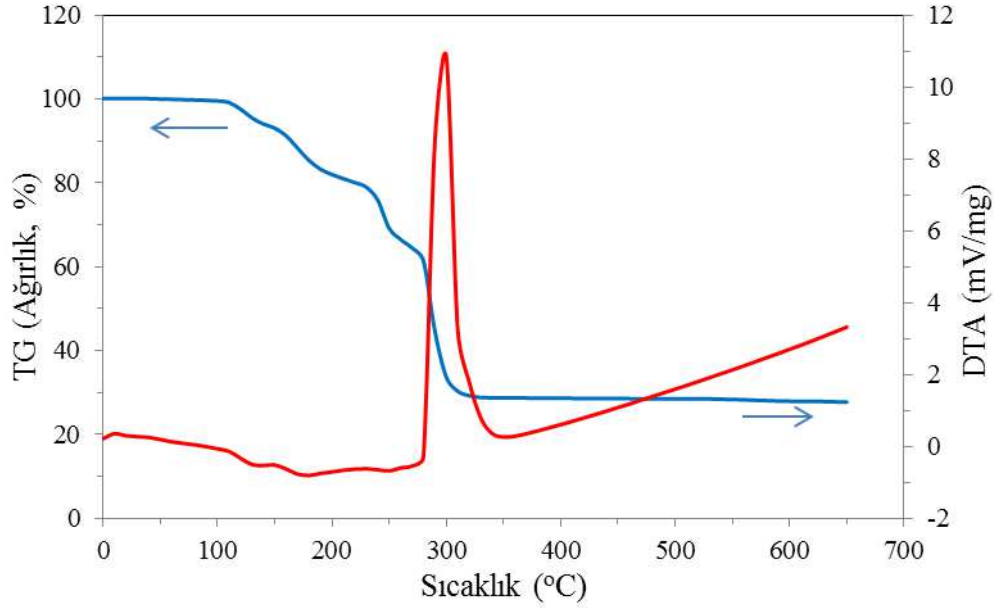
Düğme tipi (CR2016) test hücreleri, yüksek safiyette argon dolu eldivenli kutu (glove box) içerisinde basılmıştır. Pil basılırken LiMn_2O_4 ve $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{MWCNT}$ nanokompozitler Al-folyo üzerine kaplanarak hazırlanmış ve karşı elektrot olarak lityum metal folyo kullanılmıştır. Separatör olarak mikro poroz polipropilen (PP) membran kullanılmış ve 1M elektrolit çözeltisi etilen karbonat (EC) ve dimetil karbonat (DMC) (ağırlıkça 1:1) içerisinde LiPF_6 çözülerek hazırlanmıştır. Pil kapasite testleri 1,0 C (1 saat şarj, 1 saat deşarj) hızında 3,0 – 4,3 V aralığında gerçekleştirilmiş ve ölçümlerin tümü 25 °C de yapılmıştır. Çevrimsel voltamogram ölçümleri 3,0 – 4,3 V potansiyel aralığında 0,05 mV s^{-1} tarama hızında yapılmıştır. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri Gamry Instrument Version 5.67 model sistemde, alternatif akım altında 10 mV da ve 1Hz -1000 kHz frekans aralığında gerçekleştirilmiştir.

6.6.2. Çevrim Performansı

Pillerin şarj-deşarj karakteristikleri MTI-BST8 marka pil test cihazı ile test edilmiştir. Test sırasında 3,0-4,3 V voltaj aralığı ve 1,0 C akım yoğunluğu kullanılmıştır. Pillerin çevrim testleri oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. (25 °C). Toplam çevrim sayısı en az 100 olacak şekilde yapılan testler sonrasında LiMn_2O_4 ve nanokompozitlerin ilerleyen çevrimler ile kapasitelerinde meydana gelen değişimler ortaya çıkarılmıştır.

BÖLÜM 7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

7.1. Diferansiyel Termal Analiz (TG/DTA)

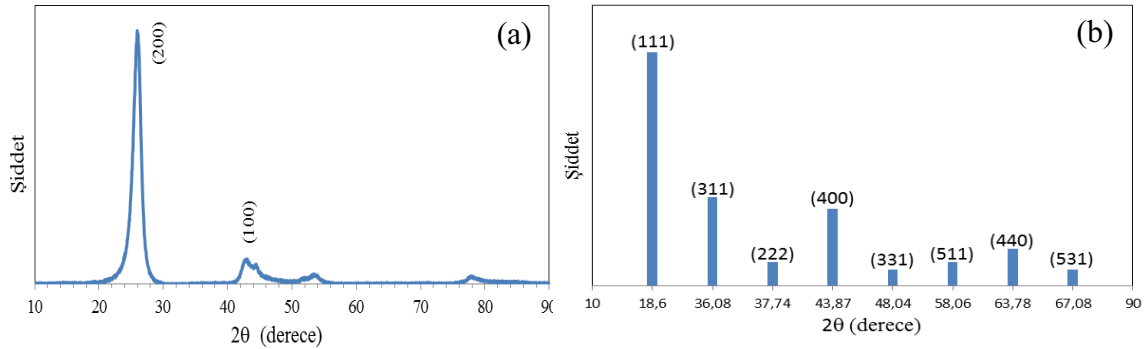


Şekil 7.1. Sitrik asit sol-jel yöntemiyle üretilen jelin TG/DTA analizi

Şekil 7.1. sitrik asit sol-jel metoduyla üretilen jelin termal bozunum özelliklerini göstermektedir. TG/DTA grafiğinden görüldüğü gibi, 150-320 °C arasında, numunede göze çarpan bir ağırlık kaybı gerçekleşmektedir. Yaklaşık 150 °C'de başlayan ağırlık kaybının nedeni, numune içerisinde bulunan suyun buharlaşmasıdır. Bu aşamadan sonra ağırlık kaybı, sitrik asit ve asetat iyonlarının bozunumu dolayısıyla devam eder. TG eğrisi, dört belirgin ağırlık kaybı aralığı göstermektedir ve 400°C'nin üzerinde ağırlık kaybı meydana gelmemektedir. Ağırlık kaybı dört sıcaklık bölgesinde meydana gelmektedir. Bu sıcaklıklar; 118-158 °C, 158-230 °C, 230-316 °C ve 316-700 °C'lerdir. İlk bölgede öncülerin su çeken yapısına bağlı olarak bulundukları yüzeysel suyun buharlaşması dolayısıyla küçük bir ağırlık kaybı meydana gelmektedir. İkinci bölgede 173 °C'de, DTA eğrisi endotermik bir pik göstermektedir. Bunun nedeni, numune içerisinde bulunan kimyasal bağlı suyun numuneden uzaklaşmasıdır. Üçüncü bölgede 295 °C'de DTA eğrisi egzotermik bir

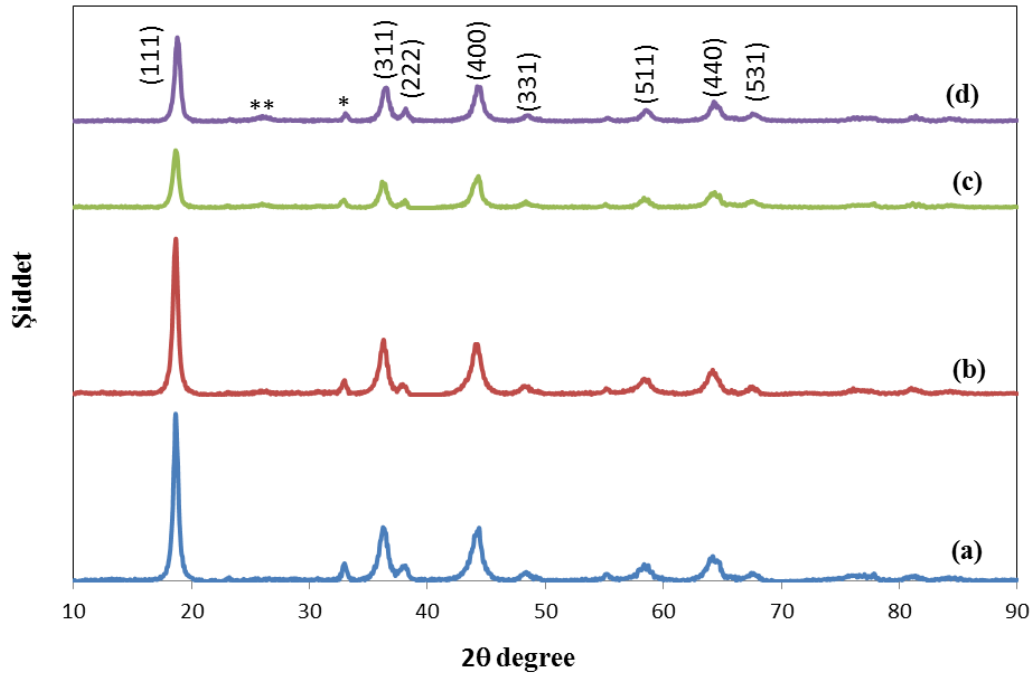
pik göstermektedir. Bu bölgede göze çarpan şekilde meydana gelen ağırlık kaybının nedeni, numunedeki organik ve inorganik bileşiklerin bozulması ve LiMn_2O_4 fazına kristallenmenin gerçekleşmesidir. Sıcaklığın $320\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerine çıkartılması durumunda ise TG eğrisi stabil bir hale gelmekte ve DTA eğrisi üzerinde herhangi bir keskin pik görülememektedir. Bunun nedeni, faz dönüşümlerinin tamamlanmış olması ve artık stokiometrik LiMn_2O_4 spinel yapısının elde edilmiş olmasıdır. Yaklaşık $300\text{ }^\circ\text{C}$ den sonra sıcaklığın arttırılması ilave bir dönüşüm meydana getirmeyecektir. Artan sıcaklıkla LiMn_2O_4 yapısının kristalleşme derecesinin artacağı ve dolayısıyla tane boyutunda büyüme meydana geleceği aşıkardır. Nitekim literatürde kalsinasyon sıcaklığının etkisi üzerine yapılan çalışmalarda da artan kalsinasyon sıcaklığı ile LiMn_2O_4 yapısının değişmediği, sadece kristalleşme oranının ve tane boyutunun arttığı rapor edilmektedir [41,42].

7.2. X-Işımları Difraksiyon Analizi (XRD)



Şekil 7.2. (a) MWCNT'lere ait XRD paternleri, (b) LiMn_2O_4 pik dereceleri

Şekil 7.3. $300\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kalsine edilmiş takviyesiz LiMn_2O_4 , takviye amacıyla kullanılan MWCNT malzemelerin ve farklı oranlarda MWCNT takviyeli LiMn_2O_4 tozlarının XRD sonuçlarını gösterilmektedir. Şekil 7.2a'da gösterildiği gibi MWCNT takviye elemanına ait iki adet temel pik görülmektedir. Bu pikler (200) ve (100) karbon pikleri olarak çözümlenmiştir. Şekil 7.3'de gösterilmiş olunan sentezlenmiş LiMn_2O_4 tozlarından elde edilen tüm piklerin, Şekil 7.2b'de gösterilen 35-0782 JPDS kart numarasına sahip spinel LiMn_2O_4 pikleri ile uyum gösterdiği anlaşılmıştır.



Şekil 7.3. 300 °C’de kalsine edilmiş ve öğütülmüş (a) Takviyesiz LiMn_2O_4 ve (b) %5, (c) %10, (d) %15 oranında MWCNT ile takviye edilmiş LiMn_2O_4 tozlarının XRD sonuçları, (*) Mn_2O_3 ve (**) MWCNT

Yapılan XRD analizi sonuçları 18° , 36° , 38° , 44° , 48° , 58° , 64° ve 67° civarında elde edilen (111), (311), (222), (400), (331), (511), (440), (531) kristal düzlemlerinin, 300 °C’de üretilen katot tozlarının spinel LiMn_2O_4 yapısına uygun olduğunu göstermektedir. Özellikle en baskın üç kristal paterni (111), (311) ve (400)’nin görülmesi, Mn^{3+} iyonlarının tetrahedral 8a, Mn^{4+} iyonlarının oktahedral 16d ve O^{2-} iyonlarının 32e köşesinde bulunduğu Fd_3m spinel yapısının elde edildiğini göstermektedir [43]. Tozların üretimi sırasında kullanılan düşük sıcaklığa bağlı olarak, üretilen tozlarda bir kısım safsızlıklar mevcuttur. XRD paterninde yaklaşık 33° civarında görülen pik, spinel LiMn_2O_4 yapısına ait olmayıp, Mn_2O_3 pikidir. Yaklaşık 26° ’de kendini gösteren karbon piki ise, ancak %10 ve %15 MWCNT ilavesi yapılmış katot malzemelerinde göze çarpar şekilde görülmektedir. %5 oranında MWCNT takviyeli tozlarda, karbon miktarı XRD’nin okuyabileceği değerden düşük kalmakta ve göze çarpan bir pik elde edilememektedir. Jing Zhu [44] ve arkadaşlarının ifadesine göre, LiMn_2O_4 ün 35-0782 JPDS kart numarasına göre (111) düzlemine ait pikin 18.7 derecede elde edilmesi gerekir. Bu çalışma sonucunda XRD analizleri neticesinde elde edilen XRD piklerinde bahsedilen düzlemin takviyesiz ve $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{MWCNT}$ nanokompozitlerinde $18.6-18.75^\circ$ arasında ortaya

çıkıldığı görülmektedir. (111) düzlem pikine ait 2θ açısının artması, yapıda LiMn_2O_4 e ait olmayan ve latis yapısını distirsiyona uğratan empüritelerin olduğuna işaret etmektedir. Bu durumda da mangan ve oksijen atomlarının latiste olması gereken konumlara yerleşemediği sonucu ortaya çıkar. Bu çalışmada (111) ana düzlemine ait açının 18.7° 'den sapmamış olması kristal kafesinin yapısının düzenli olduğuna işaret etmektedir.

Tablo 7.1. 300°C 'de kalsine edilmiş LiMn_2O_4 ve farklı oranlarda MWCNT ile takviye edilmiş kompozitlerin latis parametresi değerleri

Malzeme	Latis parametresi (Å)
LiMn_2O_4	8,569
$\text{LiMn}_2\text{O}_4 + \%5 \text{ MWCNT}$	8,533
$\text{LiMn}_2\text{O}_4 + \%10 \text{ MWCNT}$	8,567
$\text{LiMn}_2\text{O}_4 + \%15 \text{ MWCNT}$	9,167

300°C 'de elde edilen latis parametresi değerleri Tablo 7.1.'de LiMn_2O_4 ve farklı oranlarda MWCNT ile öğütülmüş $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{MWCNT}$ nanokompozitler için verilmiştir. Elde edilen latis parametresi, literatür ($8.206 - 8.251\text{\AA}$); ile karşılaştırıldığında yükseklik göstermektedir [43]. Latis parametresindeki artış spinel yapıda bir genişleme olduğunu göstermektedir. Spinel yapıda genişleme, daha fazla lityum iyonunun yapıda konuklanmaya çalışmasından da kaynaklanmaktadır. Ayrıca, yüksek latis parametresi değerleri, Mn^{4+} iyonlarının Mn^{3+} 'e dönüşümünden de ileri gelebilir [7]. Latis parametresinin artış göstermesi kristalleşme derecesinin artışına da işaret etmektedir. Sun ve Jin [45], metal asetat sol-jel yöntemi ile glisin miktarındaki değişimin latis parametresine etkisini incelemişler ve artan glisin miktarı ile LiMn_2O_4 spinelinin latis parametresinin ve kristalinitesinin arttığını ortaya koymuşlardır. Tane boyutunun önemli oranda değişmeden kristalinitenin artması da elektrokimyasal özellikler açısından oldukça faydalı bir durumdur. Bu çalışmada Tablo 7.1 deki verilerden de anlaşılacağı gibi MWCNT'ler LiMn_2O_4 yapısında kristalleşme derecesini arttırarak elektrokimyasal kapasite ve çevrim ömrünün artışına katkıda bulunabilecekleridir.

Üretilen nanotozların ortalama tane boyutu, eşitlikte verilen Scherrer formülü (7.1) kullanılarak, XRD piklerinin hat genişliğinden hesaplanmıştır. Hesaplama için en baskın üç kristal deseni (111), (311) ve (400) dikkate alınmıştır.

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta^{1/2} \cos\theta} \quad (7.1)$$

Yapılan hesaplama sonucu üretilen tüm tozların tane boyutunun ortalama 21 - 23 nm olduğu görülmüştür. Tozların üretiminde kullanılan sitrik asit sol-jel yöntemi ve uygulanan düşük kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak, oldukça küçük tane boyutuna sahip nano tozlar elde edilmiştir. Tane boyutunu hesaplamak amacıyla kullanılan Scherrer Formülü, yapıda gerçekleşen deformasyonlar hakkında bilgi vermemektedir. Bu nedenle, Stoke formülü kullanılarak latis deformasyon değerleri hesaplanmış ve Tablo 7.2’de gösterilmiştir. Deformasyon değerleri tüm düzlemlerde hesaplanmış ve daha sonra ortalamaları alınarak Tablo 7.2’de verilmiştir.

Tablo 7.2. 300°C’de kalsine edilmiş LiMn₂O₄ ve LiMn₂O₄/MWCNT latis deformasyonu değerleri (x10⁻³)

Malzeme	Latis deformasyonu
LiMn ₂ O ₄	7,51
LiMn ₂ O ₄ + %5 MWCNT	7,27
LiMn ₂ O ₄ + %10 MWCNT	6,83
LiMn ₂ O ₄ + %15 MWCNT	6,27

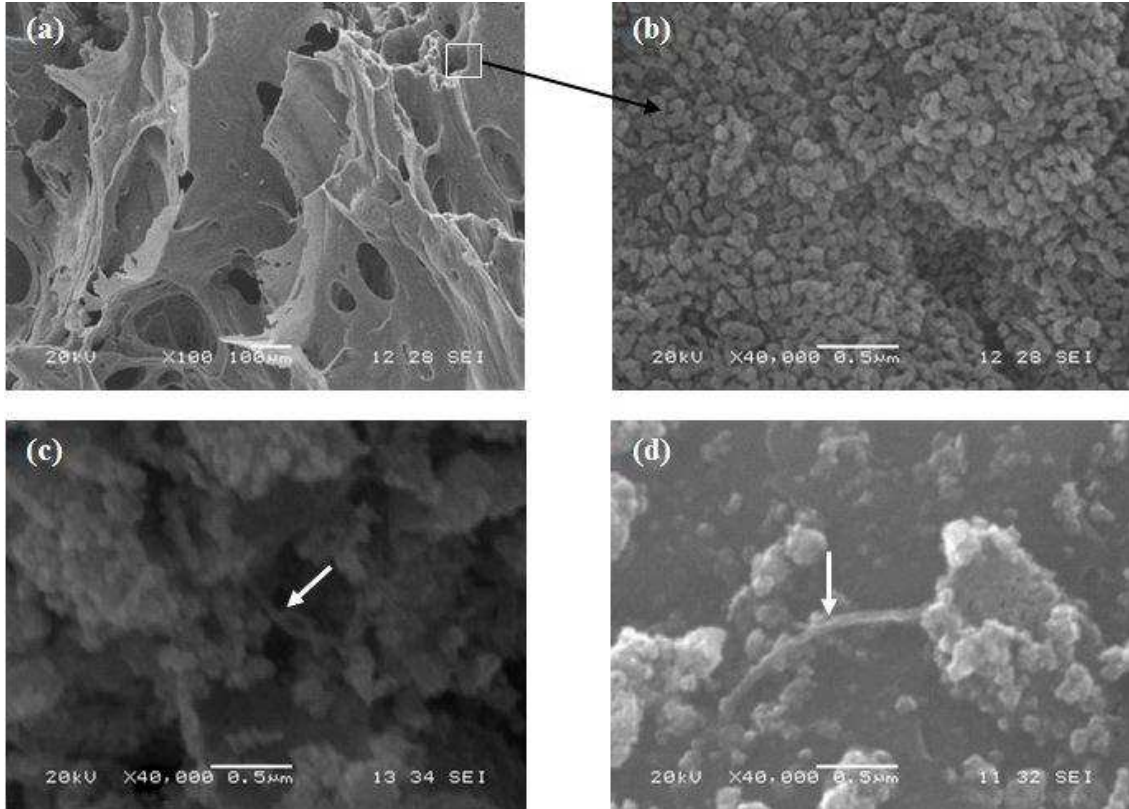
Sadece ana difraksiyon düzlemi olan (111) ele alındığında, takviyesiz LiMn₂O₄, LiMn₂O₄/MWCNT nankompozitlerdeki (111) düzlemi ile karşılaştırıldığında daha düşük latis deformasyonu ortaya çıkarmaktadır. Örneğin, takviyesiz LiMn₂O₄ için (111) düzleminde latis deformasyonu 10.33 x10⁻³ olarak hesaplanmıştır. Diğer taraftan yine aynı düzleminde LiMn₂O₄/MWCNT nanokompozitinde bu değer 13.05 x10⁻³ olarak elde edilmiştir. Ancak yapıya MWCNT ilave edilmesi (111) düzleminin yanında diğer tali düzlemlerde de LiMn₂O₄ çekirdeklenmesi ve büyümesini aktive edip hızlandırmaktadır. Bu durumda sadece ana (111) düzlemlerini ele alarak latis deformasyonunu açıklamak doğru olmamaktadır. Bu nedenle latis deformasyon değerleri tüm difraksiyon pikleri ele alınarak hesaplanmış ve Tablo 7.2. deki değerler

farklı düzlemler ele alındığında ortalama deformasyon değerleridir. Tüm düzlemlere ait hesaplanan latis deformasyonu değerleri takviyesiz LiMn_2O_4 ile karşılaştırıldığında, $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{MWCNT}$ nanokompozitlerinde daha düşük olarak ortaya çıkmıştır.

7.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) İncelemeleri

LiMn_2O_4 ve $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{MWCNT}$ nanokompozit elektrotların yüzey morfolojileri detaylı olarak incelenmiştir. Şekil 7.4, sitrik asit sol-jel prosesi kullanılarak elde edilmiş LiMn_2O_4 tozlarının SEM fotoğrafını göstermektedir. Şekil 7.4a, 24 saat boyunca $300\text{ }^\circ\text{C}$ 'de sinterlenmiş aktif malzemenin düşük büyütmedeki poroz yapısını göstermektedir. Şekil 7.4b ise, Şekil 7.4a'da düşük büyütme ile gösterilen numunenin yüksek büyütmedeki mikroyapısını temsil etmektedir. Öğütme ve Au-Pd, ZnO, SiO_2 yüzey kaplama işlemleri gerçekleştirildikten sonra, numunelerin yüzey görüntüleri birbirine çok benzediğinden, Şekil 7.4c ve 7.4d'de sadece yüzey kaplama işlemi uygulanmamış ve yüzeyi ağırlıkça %20 Pd içeren Au-Pd kaplanmış LiMn_2O_4 numunelerinin mikroyapısı gösterilmiştir. Deneyde kullanılan MWCNT miktarı ağırlıkça sadece %5 olduğundan ve öğütme işlemi sırasında etrafı aktif malzeme ile kaplandığından MWCNT'lerin SEM'de gözlenmesinin zor olduğu görülmüştür. Şekil 7.4c ve 7.4d'de görülebilen MWCNT'ler işaretlenmiştir. İşaretlenen bu bölümlerin MWCNT olduğu da EDS analizi ile doğrulanmıştır.

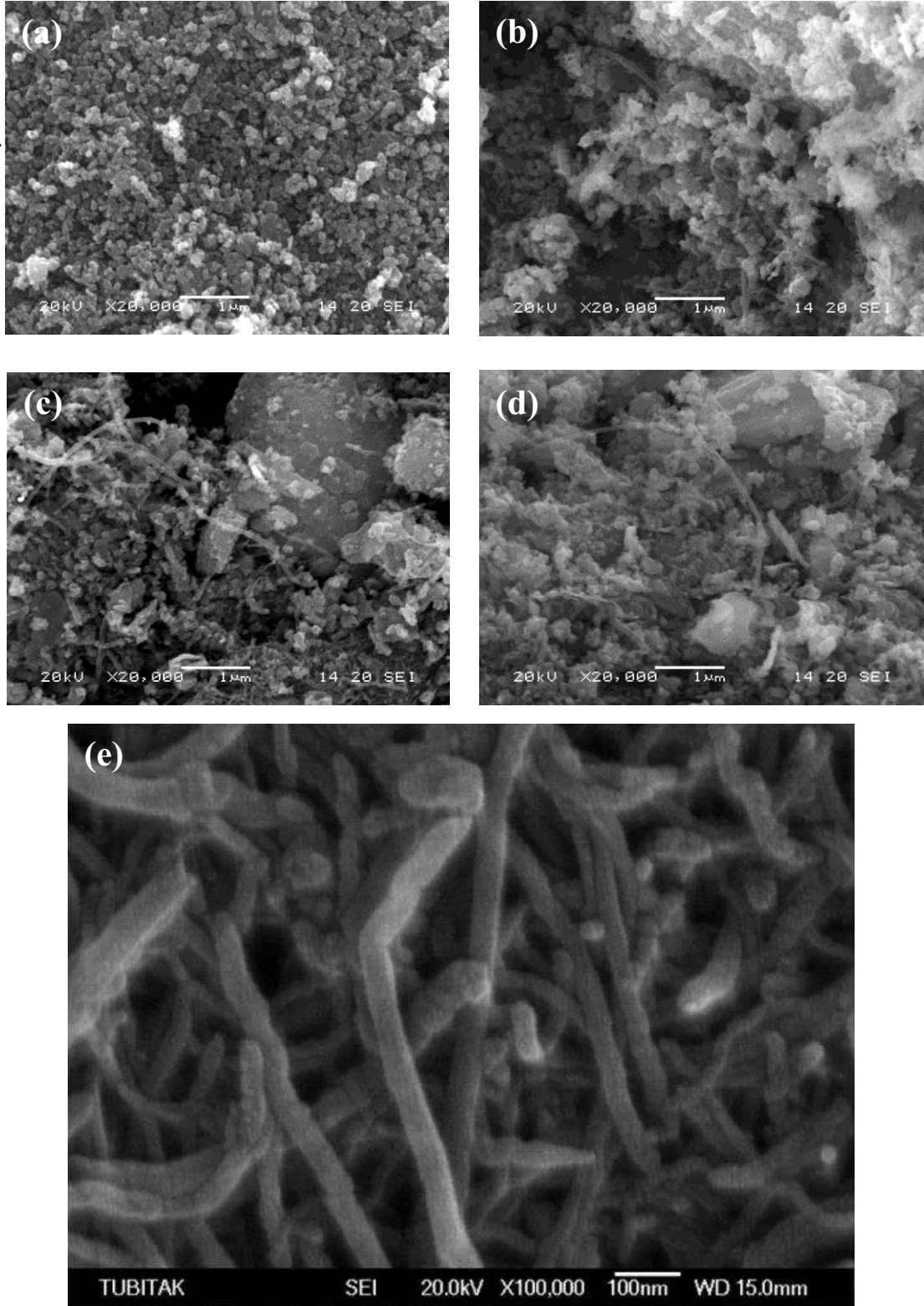
Şekil 7.5 ise üretilen takviyesiz LiMn_2O_4 , $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\%5$ MWCNT, $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\%10$ MWCNT, $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\%15$ MWCNT nanokompozitlerinin ve takviye elemanı olarak kullanılmış olan MWCNT lere ait SEM yapılarını göstermektedir. Yukarıda da ifade edildiği gibi sol-jel yöntemi ile LiMn_2O_4 aktif malzemesinin üretilip mekanik alaşımlama ile MWCNT ile birleştirilmesinden sonra yüzeyleri 10 nm kalınlığında Au-Pd, ZnO ve SiO_2 ile kaplanmıştır. SEM imkanları ile 10 nm kalınlığındaki kaplama katmanının görüntülenmesi mümkün olmadığından Şekil 7.5'de sadece yüzeyi kaplanmamış elektrotlar tekrardan incelenmişlerdir.



Şekil 7.4. (a) Düşük sıcaklıkta sinterlenmiş LiMn_2O_4 ve (b) yüksek büyütme, (c) öğütme sonrası LiMn_2O_4 ve (d) öğütme sonrası Au-Pd kaplanmış LiMn_2O_4 SEM fotoğrafları

LiMn_2O_4 esaslı elektrot malzemelerinin mekanik alaşımlamadan sonra tane yapılarını ortaya çıkarabilmek ve MWCNT takviye elemanlarının yapı içinde dağılımlarını görüntüleyebilmek için değişik miktarlarda MWCNT içeren LiMn_2O_4 elektrot malzemelerinin daha detaylı olarak yapılan SEM incelemeleri Şekil 7.5’de sunulmaktadır. Sitrik asit sol-jel yöntemiyle üretilmiş ve $300\text{ }^\circ\text{C}$ ’de kalsine edilmiş takviyesiz LiMn_2O_4 tozlarının takviyesiz ve %5, %10, %15 oranlarında MWCNT takviyesi ile elde edilen kompozitlerin yüzey morfolojilerini incelemek amacıyla çekilen SEM fotoğrafları sırasıyla Şekil 7.5a, 7.5b, 7.5c ve 7.5d’ de verilmiştir. Şekil 7.5a’ da $300\text{ }^\circ\text{C}$ ’de kalsine edilmiş tozların oldukça homojen bir yapı gösterdiği ve oldukça düşük tane boyutuna sahip olduğu görülmektedir. Farklı oranlarda MWCNT takviye edilerek oluşturulmuş tozların SEM fotoğraflarından, MWCNT’lerin bozulmadan yapı içerisine dağıldı ve oldukça homojen bir dağılım sergiledikleri anlaşılmaktadır.

SEM fotoğrafları mevcut çalışmada MWCNT karbon nanotüplerin yapıda son derece başarılı bir şekilde, homojen olarak dağıldığına işaret etmektedir.

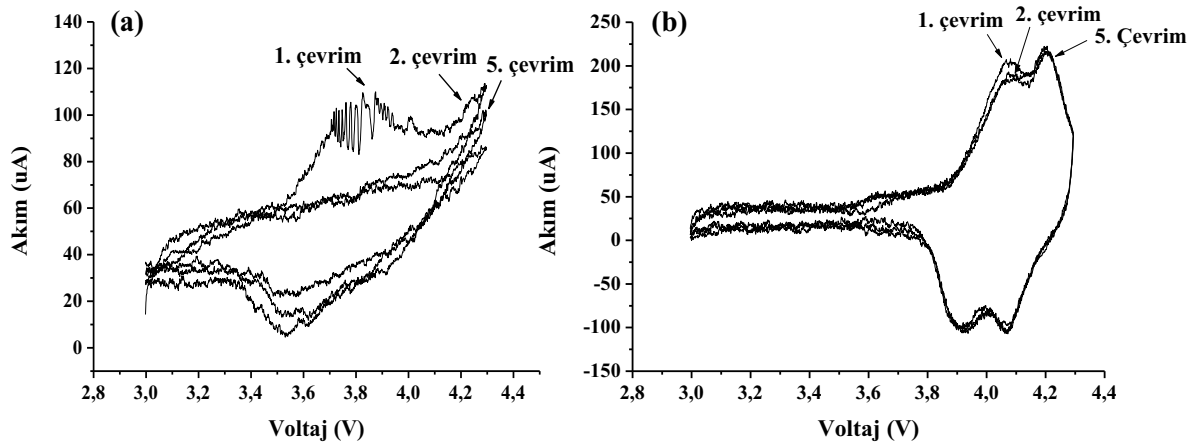


Şekil 7.5. (a) 300 °C takviyesiz (b) %5 MWCNT (c) %10 MWCNT (d) %15 MWCNT oranında MWCNT takviye edilmiş LiMn_2O_4 katot tozlarının SEM fotoğrafları ve (e) deneylerde takviye elemanı olarak kullanılan MWCNT lerin fotoğrafları

Takviye malzemesi olarak kullanılan MWCNT'lere ait SEM fotoğrafı Şekil 7.5e'de verilmiştir. MWCNT malzemeler alındıkları halde yüksek aglomerasyon gösteren yapıdadırlar. Aglomerasyonu çözebilmek için bir takım ön işlemlerden geçirilmeleri gerekmektedir. Bunun için MWCNT malzemeleri öncelikle kontrollü olarak 350 °C de bir miktar tutulmuş ve yapıdaki amorf karbonun uzaklaşması sağlanmıştır. Daha sonra MWCNT'lerin üretiminde katalizör malzemeler olarak kullanılan titanyumun yapıdan uzaklaştırılması için HCl asit içinde tutulmuşlardır. Ultrasonik homojenitörde 1 saat yüksek frekanslı ses dalgaları altında tutulduktan sonra kurutulup LiMn_2O_4 tozları le birlikte mekanik alaşımlamaya maruz bırakılmışlardır. Şekil 7.5'den görüldüğü üzere MWCNT malzemeleri içinde homojen dağılmışlarken bir kısım LiMn_2O_4 aktif malzemenin hala aglomerasyon gösterdiği anlaşılmaktadır.

7.4. Elektrokimyasal Analiz

7.4.1. Çevrim voltametri (CV)



Şekil 7.6. 0,05 mV/s tarama hızında (a) takviyesiz LiMn_2O_4 (b) LiMn_2O_4 /%5 MWCNT çevrimsel voltaj (CV) eğrileri

Şekil 7.6 Takviyesiz LiMn_2O_4 ve %5 MWCNT takviyeli LiMn_2O_4 katotların CV eğrilerini göstermektedir. Şekil 7.6a takviyesiz LiMn_2O_4 katot malzemesinin, Şekil 7.6b ise %5 MWCNT takviyeli LiMn_2O_4 katot malzemesinin CV eğrilerini vermektedir. %10 ve %15 MWCNT takviyeli LiMn_2O_4 elektrot malzemelerinin CV eğrileri %5 MWCNT ilaveli elektrottan önemli farklılıklar göstermediğinden ayrıca analiz sonuçları bu çalışmaya bırakılmamıştır. Takviyesiz LiMn_2O_4 CV eğrisinden görüldüğü üzere elektrot malzemesinin şarj ve deşarj eğrileri oldukça kompleks bir

karakter ortaya çıkarmaktadır. İlk redoks piki spesifik bir voltaj değeri yerine geniş bir aralıkta kendini göstermektedir. Şekil 7.6a'dan görüleceği üzere ilk redoks pikinin oluşum voltajı 3.7 ile 4.0 V aralığındadır. Redoks piki düzenli bir artış ve azalış sergilemekte ve titreşimli bir karakter ortaya çıkarmaktadır. Bunun nedeni tam olarak anlaşılammakla birlikte 300 °C de üretilen ve herhangi bir katkı malzemesi veya yüzey kaplaması yapılmayan takviyesiz LiMn_2O_4 ün çok ince tane yapısının bu tür bir kararsızlığa yol açtığı tahmin edilmektedir. Benzer şekilde, takviyesiz LiMn_2O_4 elektrotunun ikinci redoks piki de düzenli bir pik vermemiştir. 4.2 V'da başlayan tepkime 4.3 V'a kadar devam etmiştir. Bilindiği gibi Li iyon pillerde yüksek difüzyon ve hızlı şarj için aktif elektrotların küçük tane boyutuna sahip olmaları istenmektedir [46]. Ancak tane yapısının çok düşük olmasının da bir takım dezavantajları bulunmaktadır. Bu dezavantajlardan bir tanesi düşen tane boyutu ile kristalleşme oranının azalması, artan tane yüzeyleri neticesinde zaten düşük elektriksel iletkenliğe sahip olan LiMn_2O_4 spinelinin elektriksel iletkenliğinin daha da düşmesidir. Dolayısıyla düşük sıcaklıklarda yapılan kalsinasyon işleminin elektrokimyasal performansı düşürebileceği anlaşılmaktadır. Park ve diğerleri [47], kalsinasyon sıcaklığının hem düşük tane boyutlu ve hem de Mn_2O_3 içermeyecek şekilde LiMn_2O_4 spineli üretimini araştırmışlardır. Farklı sıcaklıklarda yaptıkları kalsinasyon işlemlerinde artan sıcaklıkla LiMn_2O_4 spinelinin Mn_2O_3 yapısından arındırıldığı ve tane boyutunun büyüdüğünü ortaya koymuşlardır. Ancak, yüksek sıcaklık kalsinasyonu ile üretilen elektrotlarda iri tane yapısından dolayı pil kapasitesinde geri dönüşüm miktarının azaldığı ve çevrim ömrünün zarar gördüğü anlaşılmıştır. Kalsinasyon sıcaklığı ve dolayısıyla tane boyutunun bir diğer etkin faktörü ise azalan LiMn_2O_4 tane boyutu şarj deşarj hızını arttırsa da çok ince tanelerin kararsızlığından dolayı tane aglomerasyonu meydana gelmekte ve tane yüzeylerinde tutunmuş olan Li iyonlarının porozite içermeyen bölgelerde hapsolmesidir [48]. Nitekim takviyesiz LiMn_2O_4 elektrotunun CV eğrisinde ilk çevrimden sonra redoks piklerinde meydana gelen çok önemli akım seviyesi düşüşleri buna işaret etmektedir. Redoks piklerinde meydana gelen dalgalanmanın elektriksel iletkenlikteki kararsızlıktan ve takviyesiz LiMn_2O_4 'ün elektrolit tarafından bozulmaya uğratılmasından kaynaklanabileceği de tahmin edilmektedir. 300°C 'de sinterlenen LiMn_2O_4 aktif malzemesine %5 MWCNT ilavesinden sonra takviyesiz LiMn_2O_4 ile aynı şartlarda yapılan CV testlerinde oldukça farklı bir şarj-

deşarj karakteristiği ortaya çıkmıştır. Şekil 7.6b'ye dikkat edildiğinde nanokompozit $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\%5$ MWCNT elektrotunun oldukça düzenli ve kararlı bir CV eğrisi ortaya çıkardığı görülmektedir. Nanokompozit elektrotta 4,05-4,15 ve 4,18-4,25V aralığında iki redoks pikinin oldukça belirgin şekilde ortaya çıktığı anlaşılmaktadır. CV eğrilerinde iki redoks piki Li iyonlarının spinel yapı içinden ayrılmasının ve tekrar yapı içine nüfuz etmelerinin iki basamaklı bir prosesle meydana geldiğine işaret etmektedir. Bu çalışmada elde edilen bu sonuçlar daha önce benzer elektrotlarla yapılan çalışmalar ile benzer sonuçları ortaya koymaktadır [49,50].

LiMn_2O_4 spinel katodunun geri dönüşümlü şarj-deşarj platolarına karşılık gelen reaksiyonlar birçok araştırmacı tarafından araştırılmıştır. Değişen malzeme üretim parametreleri ve yöntemlere bağlı olarak şarj-deşarj sırasında meydana gelen reaksiyonların oluşum potansiyel voltajları bir miktar değişse de genelde olduğu bilinen iki basamaklı bir reaksiyondur. Oluşan alaşımlama-alaşım ayrışması reaksiyonları aşağıdaki gibi verilebilir [51]:



Nanokompozit elektrotun CV eğrisinde görülen daha kararlı ve düzenli redoks piklerine ilave olarak çevrim sayısının beşe çıkarılmasına rağmen redoks piklerinde meydana gelen akım değerlerinde hemen hiç veya çok küçük düşüşler olması elektrotun yüksek iletkenliğine ve LiMn_2O_4 partiküllerinin yeterli derecedeki kararlılığına bağlıdır. MWCNT ilavesi neticesinde LiMn_2O_4 nano tanelerinin MWCNT yüzeylerindeki aktif bölgelere tutunarak kaplandıkları, dolayısıyla karbon nanotüplerin sadece bir mekanik destek bileşeni olarak değil, aynı zamanda nano boyutta LiMn_2O_4 partiküllerinin kimyasal kararlılığını da arttırdığını belirtmek yanlış olmayacaktır. Piklerdeki daha yüksek şiddet ve kararlılık nanokompozit elektrotlardaki LiMn_2O_4 aktif malzemesinin daha yüksek kristalleşme derecesine sahip olduğuna işaret etmektedir.

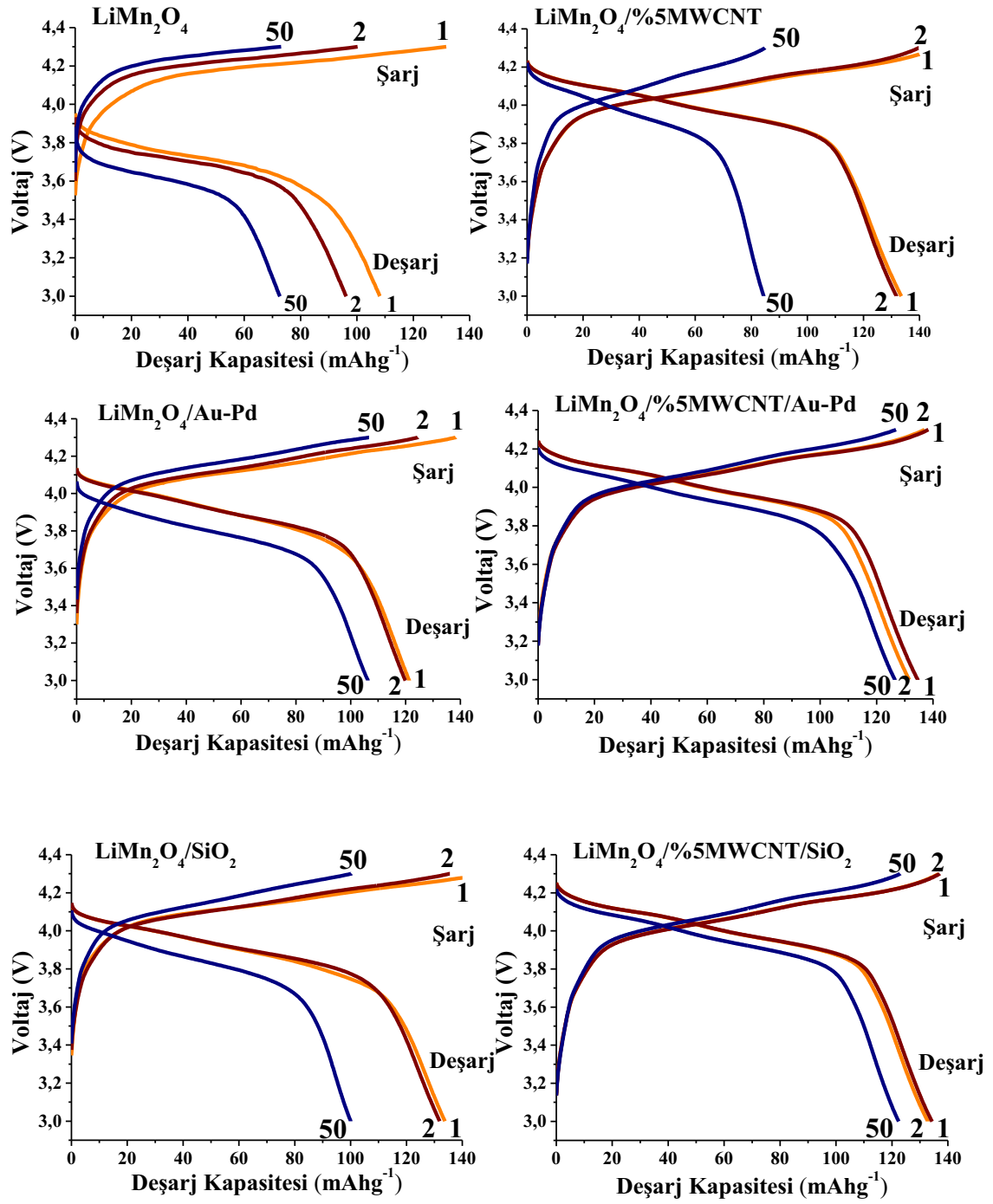
7.4.2. Elektrotların deşarj kapasiteleri

Takviyesiz ve MWCNT takviyeli LiMn_2O_4 elektrotlarla, metalik lityum folyonun anot olarak kullanıldığı CR2016 pillerin elektrokimyasal performanslarını araştırmak amacıyla galvanostatik şarj/deşarj testleri 1C hızında gerçekleştirilmiş ve test voltajları 3,0 – 4,3 V aralığında seçilmiştir. şekil 7.7’de takviyesiz LiMn_2O_4 , %5 MWCNT takviyeli LiMn_2O_4 için ve yüzeyleri SiO_2 , ZnO, Au-Pd kaplanmış takviyesiz ve takviyeli nanokompozit elektrotlar için voltaj kapasite eğrileri şarj-deşarj değişimleri şeklinde verilmiştir. Burada C, 1 saatte deşarjın tümünün tamamlandığını belirtmektedir [50]. Tüm elektrotlarda şarj ve deşarj eğrileri iki farklı plato göstermektedirler ve bu platolar $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{0,5}\text{Mn}_2\text{O}_4$, ve $\text{Li}_{0,5}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{I-MnO}_2$ şeklindeki iki faz dönüşümüne işaret etmektedirler [52].

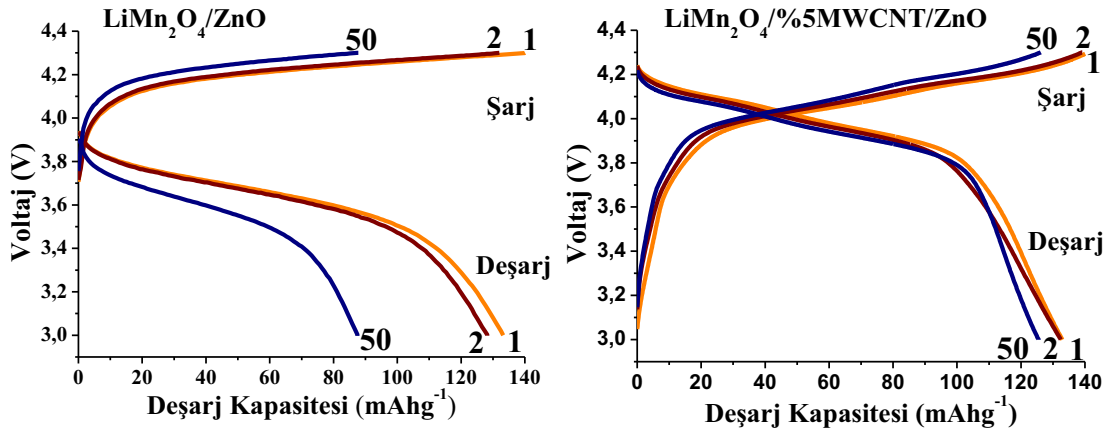
şekil 7.7 ve şekil 7.8’den açıkça görülebildiği gibi, ister takviyesiz, yüzeyi kaplanmış ve nanokompozit olsun tüm LiMn_2O_4 elektrotları için şarj-deşarj eğrileri iki farklı faz dönüşümünü temsil eden platoları yaklaşık olarak 4.0 ve 4.1 V civarında ortaya çıkmaktadırlar. Bu iki farklı platonun belirlenen voltajlarda ortaya çıktığı literatürde daha önce yayımlanan birçok çalışma tarafından kanıtlanmış ve karakteristik dönüşüm özellikleri yeterince tartışılmıştır [53, 54].

Tüm numuneler için tespit edilen ilk voltaj platosu yarı tetrahedral atomlar arası boşluklardan lityum iyonlarının dışarı çıkmasına, ikinci voltaj platosu ise artık Li iyonlarının kendi aralarında etkileşimlerinin tamamlandığı ve diğer tetrahedral boşluklardan iyonların uzaklaştığına atfedilmektedir [55].

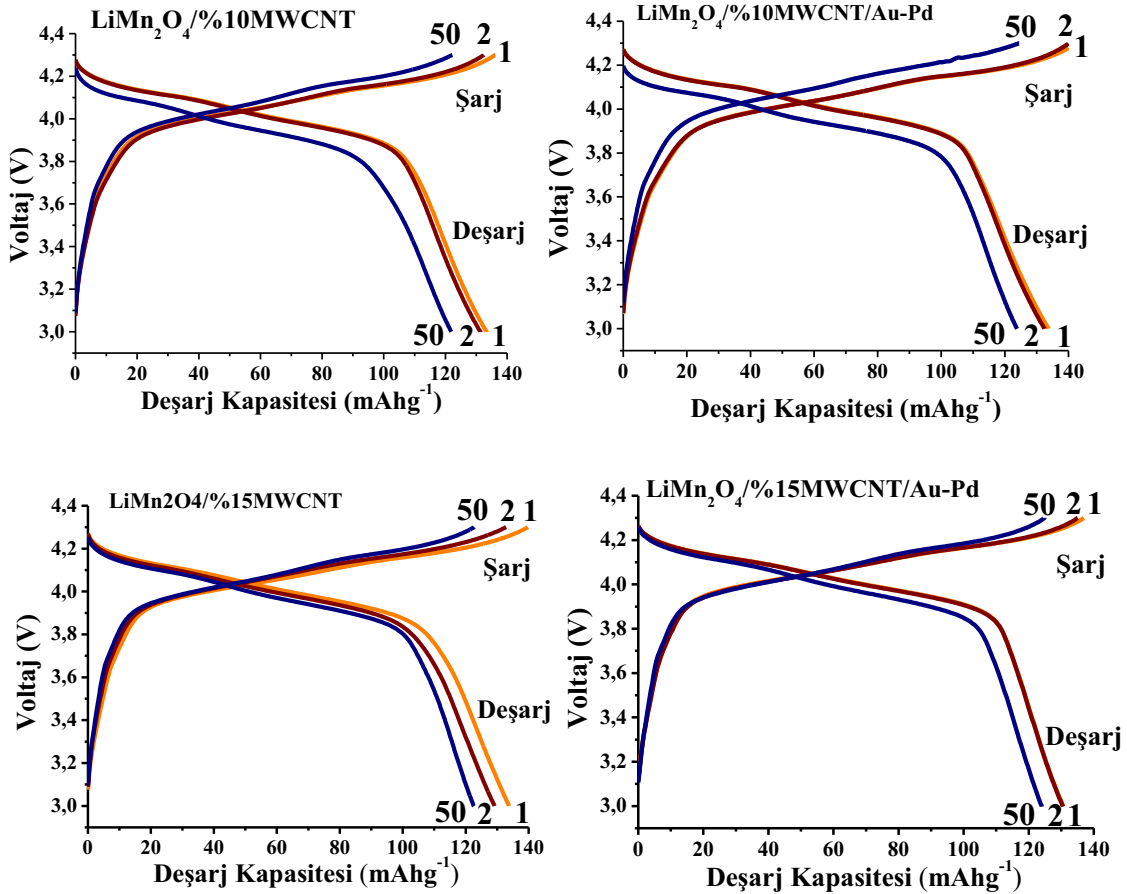
şekil 7.7 incelendiğinde, takviyesiz LiMn_2O_4 elektrotların $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{MWCNT}$ nanokompozit elektrotlara göre daha düşük deşarj voltaj değerleri verdiği görülmektedir. Dolayısıyla sol-jel prosesi ile sentezlenen takviyesiz LiMn_2O_4 elektrotları, açıkça görülen voltaj düşüşleri ile birlikte simetrik bir şarj-deşarj reaksiyonu göstermemektedirler. Deşarj işleminin başlangıcında nanokompozit $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{MWCNT}$ elektrotlarla karşılaştırıldığında oldukça önemli derecede polarizasyon gösterdikleri anlaşılmaktadır. Benzer sonuçlar farklı araştırmacılar tarafından da tespit edilmiştir [56].



Şekil 7.7. CR2016 tipi hücreler olarak dizayn edilen takviyesiz LiMn₂O₄, LiMn₂O₄/%5 MWCNT ve SiO₂, ZnO ve Au-Pd kaplanmış elektrotlu pillerin 3,0-4,3 V aralığında şarj-deşarj eğrileri



Şekil 7.7. Devamı

Şekil 7.8. CR2016 tipi hücreler olarak dizayn edilen takviyesiz LiMn₂O₄/10 MWCNT, LiMn₂O₄/15 MWCNT ve Au-Pd kaplanmış elektrotlu pillerin 3,0-4,3 V aralığında şarj-deşarj eğrileri.

Takviyesiz LiMn₂O₄ ve nanokompozit LiMn₂O₄/MWCNT elektrotları arasındaki bu voltaj farkı ve nanokompozit elektrotlarda meydana gelen şarj ve deşarj eğrileri

arasındaki histerizis, farklı araştırmacılar tarafından da ele alınmış ve nanokompozit elektrotlarda ortaya çıkan daha yüksek voltaj değerleri ve histerizis oluşumu Li alaşımlaması ve alaşım ayrışmasına bağlanmıştır. Histerizise bağlı mekanizmalar Lei Wang ve arkadaşları [57], ayrıca Xinlu Li ve diğerleri [58] tarafından da açıklanmıştır. Bu araştırmacıların açıklamalarına göre artan histerizis ve voltaj artışı elektrot iletkenliğine bağlı olarak lityum iyonları ile çok daha yüksek performanslı şarj-deşarj reaksiyonları oluşmaktadır. Karbon nanotüp ilaveli nanokompozit elektrotlar lityum reaksiyonu hızlanmasından ötürü daha yüksek başlangıç deşarj kapasitesi sergilemektedirler. Bu durum MWCNT takviyeli nanokompozit elektrotların daha verimli elektronik taşınma ortaya koydukları ve elektrot direncinin düşmesine yol atıklarını çok kuvvetli işarettir. $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{MWCNT}$ nanokompozitlerde görülen kapasite artışı, nanokompozit elektrot yüzeylerinde $\text{Li}^+ - \text{Li}^+$ kulombik itme kuvvetlerinin daha düşük olmasına ve dolayısıyla Li kapasitesinin artışına atfedilebilir. Çünkü, partikül dışında komşu Li^+ bulunmamaktadır [59, 60].

Yüksek deşarj kapasitesi ve hızının, elektrot ve pil uygulamalarında önemli elektrokimyasal performans etkeni olduğu iyi bilinmektedir. Dolayısıyla, MWCNT takviyeli LiMn_2O_4 elektrotlarda görülen yüksek performanslı deşarj kapasitelerinin takviyesiz LiMn_2O_4 elektrotlardan daha yüksek olduğu ortaya çıkmaktadır. MWCNT nanokompozit elektrotlarda elde edilen yüksek kapasite ve yüksek hız kapasite değerleri Li^+ un daha kısa ve daha kolay difüzyonundan ileri gelmektedir [61].

şekil 7.7'den elde edilen bir diğer sonuç ise ister takviyesiz LiMn_2O_4 , isterse %5 MWCNT takviyeli LiMn_2O_4 elektrotlar olsun, yüzey kaplamanın sadece voltaj değerlerinin yükselmesine katkıda bulunmadığı, ayrıca deşarj kapasitelerinin artmasına yol açtığıdır. Kaplamalar arasında Au-Pd kaplamanın en yüksek kapasite korunumu ve kararlılık verdiği voltaj-deşarj kapasitesi eğrilerinden görülmektedir. LiMn_2O_4 spineline MWCNT lerin ilavesinin en belirgin ve dikkat çekici avantajı deşarj kapasitelerinin çok önemli derecede artmış olmasıdır. Üretilen tüm elektrotların ilk, ikinci ve ellinci çevrim sonrasındaki şarj ve deşarj kapasiteleri ilk, ikinci ve ellinci çevrimler sonrasındaki kulombik verimleri Tablo 7.3 ve 7.4 de özetlenmektedir. Tablo 7.3'de takviyesiz LiMn_2O_4 , $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{MWCNT}$ nanokompozitleri ve yüzeyleri kaplanmış elektrotların ilk, ikinci ve ellinci çevrim

sonrasındaki şarj ve deşarj kapasiteleri, Tablo 7.4'de ise ilk, ikinci ve ellinci çevrimler sonrasındaki, kulombik verimleri verilmektedir.

Tablo 7.3. Takviyesiz LiMn_2O_4 , $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{MWCNT}$ ve yüzey kaplamalı katotların birinci, ikinci ve ellinci çevrim şarj-deşarj kapasiteleri (mAhg^{-1})

Katot Malzemesi	1. Çevrim Şarj	2. Çevrim Şarj	50. Çevrim Şarj	1. Çevrim Deşarj	2. Çevrim Deşarj	50. Çevrim Deşarj
LiMn_2O_4	131,72	100,25	73	108,12	86,19	72,66
$\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$	148,83	135,55	131,86	133,74	129,15	122,58
$\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$	140,08	131,97	87,77	133,18	128,21	87,74
$\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Au-Pd}$	138,36	124,55	106,66	119,88	121,33	106,25
$\text{LiMn}_2\text{O}_4/\%5 \text{ MWCNT}$	146,17	139,69	84,88	133,49	131,74	84,41
$\text{LiMn}_2\text{O}_4/\%5 \text{ MWCNT}/\text{SiO}_2$	136,74	137,11	122,99	132,85	134,32	122,4
$\text{LiMn}_2\text{O}_4/\%5 \text{ MWCNT}/\text{ZnO}$	140,94	139,13	126,21	132,93	132,44	125,53
$\text{LiMn}_2\text{O}_4/\%5 \text{ MWCNT}/\text{Au-Pd}$	136,96	138,37	126,37	131,55	134,6	126,48
$\text{LiMn}_2\text{O}_4/\%10 \text{ MWCNT}$	136,17	132,46	122,26	133,37	131,37	121,88
$\text{LiMn}_2\text{O}_4/\%10 \text{ MWCNT}/\text{Au-Pd}$	142,48	140,20	124,49	133,73	132,49	123,81
$\text{LiMn}_2\text{O}_4/\%15 \text{ MWCNT}$	139,75	132,82	122,72	133,74	129,15	122,58
$\text{LiMn}_2\text{O}_4/\%15 \text{ MWCNT}/\text{Au-Pd}$	136,94	135,06	124,86	130,47	130,47	124

Tablo 7.4. Takviyesiz LiMn_2O_4 , $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{MWCNT}$ ve yüzey kaplamalı katotların birinci, ikinci ve ellinci çevrim sonrasındaki kulombik verimler.

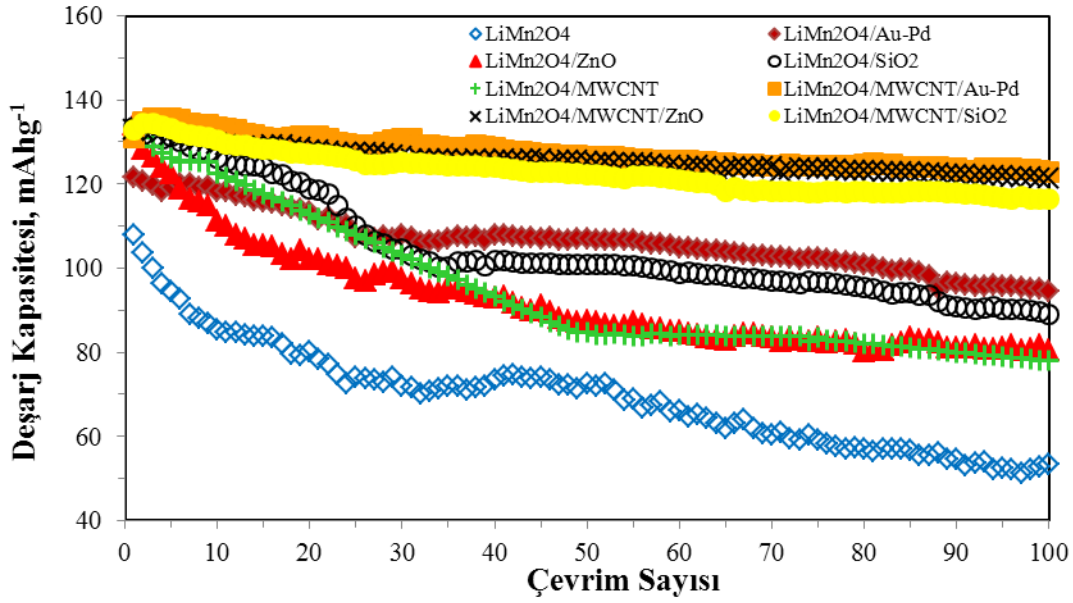
Katot Malzemesi	% Kulombik Verim		
	1. Çevrim	2. Çevrim	50. Çevrim
LiMn_2O_4	82,08	85,98	99,53
$\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$	89,86	95,28	92,96
$\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$	95,07	97,15	99,97
$\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Au-Pd}$	86,64	97,41	99,62
$\text{LiMn}_2\text{O}_4/\%5 \text{ MWCNT}$	91,33	94,31	99,45
$\text{LiMn}_2\text{O}_4/\%5 \text{ MWCNT}/\text{SiO}_2$	97,16	97,97	99,52
$\text{LiMn}_2\text{O}_4/\%5 \text{ MWCNT}/\text{ZnO}$	94,32	95,20	99,46
$\text{LiMn}_2\text{O}_4/\%5 \text{ MWCNT}/\text{Au-Pd}$	96,05	97,28	100,09
$\text{LiMn}_2\text{O}_4/\%10 \text{ MWCNT}$	97,95	99,18	99,69
$\text{LiMn}_2\text{O}_4/\%10 \text{ MWCNT}/\text{Au-Pd}$	93,86	94,50	99,45
$\text{LiMn}_2\text{O}_4/\%15 \text{ MWCNT}$	95,70	97,24	99,89
$\text{LiMn}_2\text{O}_4/\%15 \text{ MWCNT}/\text{Au-Pd}$	95,28	96,60	99,31

Tablo 7.3 ele alındığında, takviyesiz LiMn_2O_4 elektrotunun başlangıç deşarj kapasitesinin $108,12 \text{ mAhg}^{-1}$ olduğu, bu değer ikinci çevrimde $86,19$ 'e ellinci çevrimde ise $72,66 \text{ mAhg}^{-1}$ değerine düştüğü görülmektedir. Bu değerlere bakıldığında ilk çevrimde takviyesiz LiMn_2O_4 elektrotunun kulombik veriminin %82

olduğu anlaşılmaktadır. LiMn_2O_4 ün yüzeyinin SiO_2 , ZnO ve Au-Pd kaplanması sadece deşarj kapasitesini arttırmakla kalmayıp kulombik verimin de artmasına yol açmaktadır. İlk çevrimdeki kulombik verim en yüksek olarak ZnO kaplamada elde edilirken, Au-Pd kaplanmış LiMn_2O_4 elektrotu ikinci çevrimde bile %97 gibi oldukça yüksek bir kulombik verim değeri üretmektedir. MWCNT ilavesi ile ilk çevrim sonunda %95 den daha yüksek kulombik verimleri elde edilmekte, ellinci çevrimde kulombik verimleri %99 değerlerinin üzerine çıkmaktadır. %5 MWCNT ilave edilmiş LiMn_2O_4 elektrotu 133 mAhg^{-1} dan daha yüksek başlangıç deşarj kapasitesi vermektedir. LiMn_2O_4 spineline MWCNT ilavesinin deşarj kapasitesini bir miktar yükseltebildiği görülmektedir. Ancak bundan daha önemlisi MWCNT'lerin elektrotların kararlılığını arttırması ve kapasite korunumuna yardım ederek 50 çevrimde bile çok yüksek kapasitelerin korunumuna yol açtıklarıdır.

Karbon nanotüplerin voltaj, deşarj kapasitesi eğrilerini önemli derecede etkileyerek Li iyon pillerde elektrokimyasal performansı arttırdığı sonucuna varıldıktan sonra artan MWCNT miktarının voltaj-kapasite eğitlerinin karakterine etkilerini araştırmak için testler %10 ve %15 MWCNT içeren nanokompozitler için de gerçekleştirilmiştir. Yüzey kaplama malzemeleri içinde Au-Pd en iyi sonuçları verdiği için dolayı kaplama işlemi bu iki farklı MWCNT ilavesi için sadece Au-Pd elektrot yüzeyi kaplama işlemi ile sınırlandırılmış ve ZnO , SiO_2 kaplaması gerçekleştirilmemiştir. Sonuçlar Şekil 7.9'da ve Tablo 7.3 ve Tablo 7.4'de sergilenmektedir. Şekil ve tablolar incelendiğinde, %10 ve %15 MWCNT ilavesinin %5 MWCNT ilaveli nanokompozitlerde olduğu gibi iki platolu, yani iki faz dönüşümü gösteren şarj-deşarj eğrileri ortaya koydukları anlaşılmaktadır. Ancak deşarj kapasiteleri açısından çok önemli farklılıklar ortaya çıkmadığı, karbon nanotüp miktarının %10 ve %15 seviyesine çıkarılmasının çok önemli bir kapasite kazanımına yol açmadığı anlaşılmaktadır.

LiMn_2O_4 katot pillerde meydana gelen kapasite düşüşünün, kullanılan takviye ve yüzey uygulamaları ile ilişkisini anlamak amacıyla pillerin çevrim özellikleri test edilmiştir. Şekil 7.9 takviyesiz LiMn_2O_4 , $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\%5\text{MWCNT}$ ve bunların Au-Pd , ZnO ve SiO_2 yüzey kaplı kompozitlerinin oda sıcaklığındaki deşarj kapasitelerini göstermektedir.



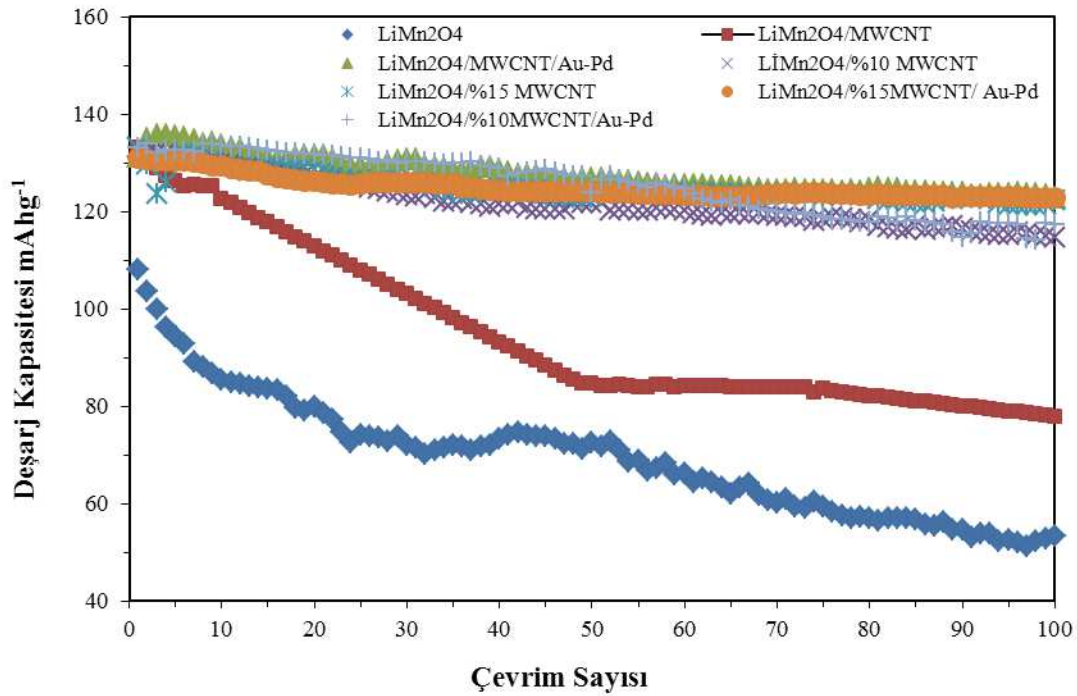
Şekil 7.9. 3,0-4,3 voltaj aralığında LiMn_2O_4 , yüzey kaplamalı LiMn_2O_4 ve %5 MWCNT ilaveli nanokompozit pillerin çevrim sayısına bağlı olarak deşarj kapasiteleri

Genel olarak, çevrim sayısı arttıkça deşarj kapasitesinde düşüşler meydana gelmiştir. Ancak, başlangıç kapasiteleri ve meydana gelen kapasite düşüşleri, uygulanan MWCNT takviyesi ve yüzey uygulamalarına bağlı olarak farklılık göstermektedir. Takviyesiz LiMn_2O_4 deşarj kapasitesi ilk çevrimde 108 mAhg^{-1} iken, kapasite, çevrim sayısıyla beraber hızlı bir düşüş göstermiştir. Katot yüzeyinin kaplanması, başlangıç kapasitesinde bir artış oluşturmakta ve çevrimle beraber meydana gelen kapasite düşüşlerini azaltmaktadır. Bu nedenle, LiMn_2O_4 katot yüzeyleri Au-Pd metali, ZnO ve SiO_2 oksitleri ile 10 nm kalınlığında kaplanmış ve pillerin performansları test edilmiştir [28]. İyon püskürtme yöntemiyle yüzey kaplaması uygulanmış katot malzemelerinin başlangıç kapasiteleri daha yüksek ve meydana gelen kapasite düşüşün daha az olduğu gözlemlenmiştir. Daha önceki bölümlerde bahsedildiği gibi, katot malzemesinde meydana gelen kapasite düşüşü, katot elektrotta bulunan Mn^{2+} iyonlarının, elektrolitle temas sonucu elektrolite çözünmesidir. Yüzey kaplamaları, katot malzemesinin elektrolit ile temasını engelleyerek ara yüzeydeki oksitlenmenin azalmasını sağlar [50]. Bu nedenle, yüzey kaplaması uygulanmış katot malzemeleri, takviyesiz LiMn_2O_4 katot'a kıyasla, daha yüksek çevrim özelliklerine sahiptir. Örneğin, Şekil 7.9'da verilen grafik incelendiğinde, takviyesiz LiMn_2O_4 katotta 100 çevrim sonunda başlangıç deşarj kapasitesinin ancak %50'si korunabilmektedir. Ancak Au/Pd, ZnO ve SiO_2 yüzey

kaplamaları incelendiğinde, 100 çevrim sonunda sırasıyla, kapasitenin % 77, % 60 ve % 66'sının korunduğu görülmektedir.

LiMn₂O₄ tozları içerisine %5 oranında MWCNT ilavesi, hem başlangıç deşarj kapasitesini hem de kapasite korunumunu arttırmıştır. Elektrotların elektrokimyasal performansı, elektriksel iletkenliklerinin dayanıklılığına bağlıdır. MWCNT katot tozları içerisinde dağılarak bir ağ yapısı oluşturmakta ve içerde bir elektrot etkisi yapmaktadır [33]. Dolayısıyla, pilin sahip olduğu çevrim performansında artış görülmektedir. Takviyesiz LiMn₂O₄ 108 mAhg⁻¹ başlangıç deşarj kapasitesine sahip ve 100 çevrim sonunda bu kapasitesinin ancak %50 kadarını koruyabilmektedir. LiMn₂O₄ tozları içerisine %5 oranında MWCNT takviyesi ile elde edilen katot ise 133 mAhg⁻¹ başlangıç kapasitesine sahiptir ve 100 çevrim sonunda bu kapasitenin %57'sini koruyabilmektedir. LiMn₂O₄/MWCNT ve yüzey kaplama bir arada kullanılarak elde edilen kompozitlerde ise çok daha yüksek çevrim performansları elde edilmiştir. Tüm kompozit yüzey kaplamaları hemen hemen aynı çevrim performansını gösterirken, Au/Pd yüzey kaplamasına sahip LiMn₂O₄/MWCNT kompozit katotta en yüksek kapasite korunumu elde edilmiştir. LiMn₂O₄/MWCNT/Au-Pd nanokompozitin kapasite korunumu 100 çevrim sonunda %92 olarak elde edilmiştir. Au-Pd yüzey kaplamasına sahip katot malzemesinde elde edilen bu değer neticesinde farklı oranlarda MWCNT ile Au-Pd yüzey kaplamaları denenmiş ve kapasite korunumları incelenmiştir.

Şekil 7.10. Farklı oranlarda MWCNT ile takviye edilmiş ve Au-Pd ile yüzeyleri kaplanmış katot malzemelerinin çevrim özelliklerini göstermektedir. MWCNT takviye oranı arttıkça, başlangıç deşarj kapasitesinde çevrim sonucu meydana gelen kapasite düşüşünün azaldığı görülmektedir. %5 oranında MWCNT takviyeli LiMn₂O₄ katotta 100 çevrim sonunda kapasitenin %57'si korunurken, MWCNT takviyesi %15 oranına yükseltildiğinde 100 çevrim sonunda elde edilen kapasite korunumunun %91 olduğu görülmektedir.



Şekil 7.10. 3,0-4,3 voltaj aralığında, takviyesiz LiMn₂O₄ ve %10, %15 MWCNT ilaveli nanokompozit elektrotlu pillerin çevrim sayısına bağlı olarak deşarj kapasiteleri

Bu çalışmada LiMn₂O₄ katot malzemesi için elde edilen deşarj kapasiteleri ve çevrim ömürleri, literatürde katkısız olarak üretilen benzer elektrotların çoğundan daha yüksek değerlerde elde edilmiştir. Bu çalışmanın hedefleri doğrultusunda bu yüksek elektrokimyasal performansların üç temel nedeni bulunmaktadır:

1. Üretilen LiMn₂O₄ aktif malzemenin düşük sıcaklık prosesi nedeniyle 21-23 nm gibi çok ince tane boyutunun olması,
2. Elektrot yüzeylerinin 10 nm kalınlığında kaplanması,
3. Karbon nanotüplerin ilavesidir.

Yukarıda da ifade edildiği gibi düşen LiMn₂O₄ katot tane boyutu yüksek difüzyon hızına ve elektrot-elektrolit temasına müsaade etmektedir. Ancak literatürde birçok çalışmada da belirtildiği gibi kalsinasyon sıcaklığı, yani elektrot aktif malzemesinin tane boyutu, elektrot performansları üzerinde çok önemli rol oynamaktadır. Çünkü artan kalsinasyon sıcaklığı partikülleri irileştirmekte ve partikül yüzey alanını azaltmaktadır. Kalsinasyon sıcaklığı aynı zamanda partikül şeklini, boyut dağılımını ve oksijen eksilmesini etkilemektedir ve artan kalsinasyon sıcaklığı ile bu özellikler de kötüleşmektedir. Artan partikül boyutu ile başlangıç elektrokimyasal verimleri

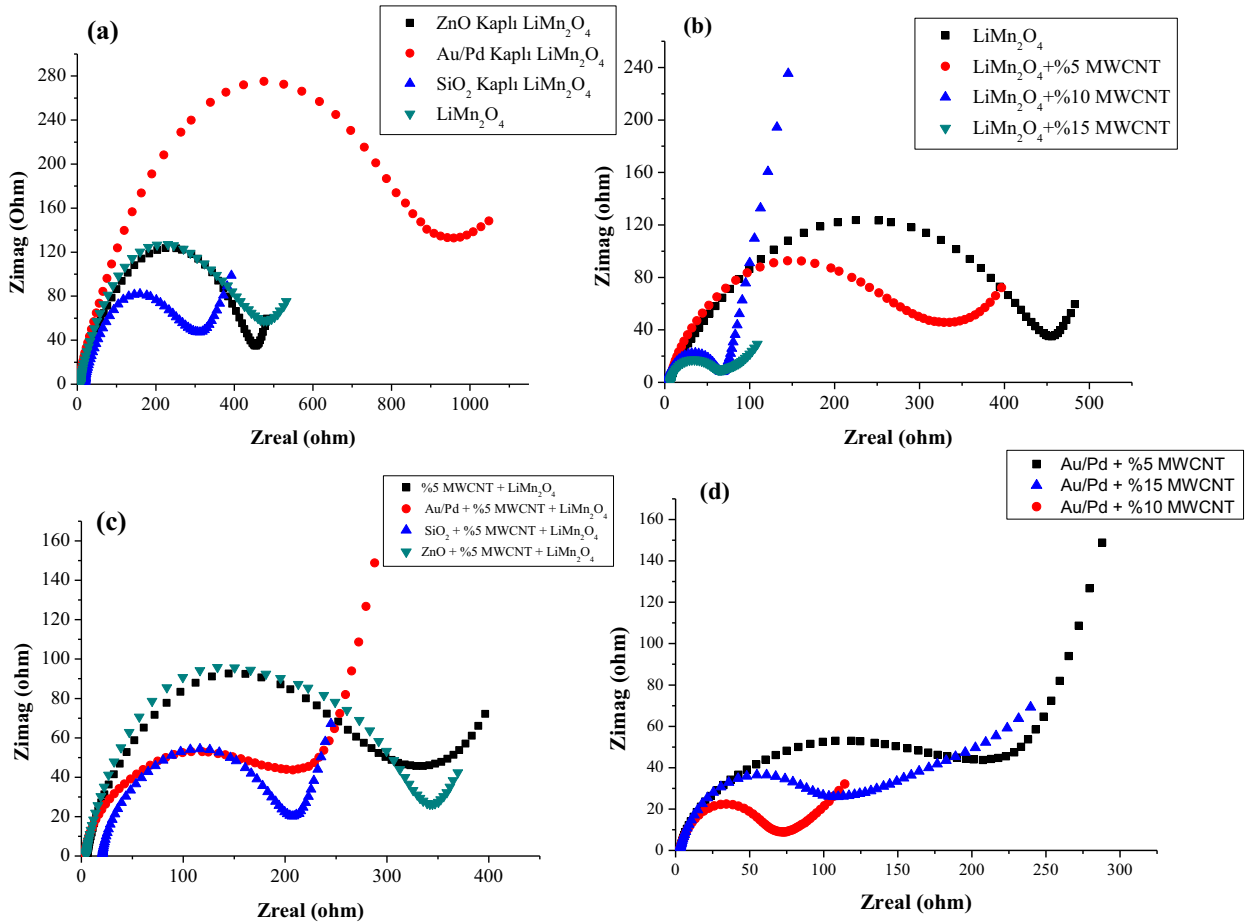
önemli derecede etkilenmemesine rağmen çevrim ömürleri düşmektedir [62]. Artan tane boyutu ile özellikle oksijen eksikliği çok önemli kapasite kaybı problemlerine yol açabilmektedir. Oksijen eksikliği latis parametresinde değişimlere yol açmakta ve dolaysıyla elektriksel özelliklere zarar vermektedir [63]. Ancak artan tane yüzey alanı ile de elektrolitte Mn çözünmesi problemi ortaya çıkmaktadır. Bu çalışmada yapılan yüzey kaplaması ve en önemlisi, LiMn_2O_4 ile birlikte oldukça iletken MWCNT lerin kullanımı, bu problemlerin üstesinden önemli derecede gelmiş görünmektedir. Mikroyapısal incelemelerden de anlaşıldığı gibi LiMn_2O_4 spineli MWCNT lerin üzerine sıvanarak çok ince nano partiküllerin mekanik olarak desteklenmesini sağlamaktadır. Yüzey kaplama ile birlikte düşünüldüğünde üretilen hibrit elektrolar hem yüksek lityum difüzyonu, yüksek elektrot yüzey kararlılığı ve hem de yüksek iletkenlik ortaya koyabilmektedirler [64].

7.4.3. Hücre empedans analizleri

LiMn_2O_4 ve onun çeşitli nanokompozitlerine ait elektrokimyasal özelliklerin daha iyi anlaşılabilmesi için elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) testleri yapılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 7.11.'de verilmiştir.

Empedans spektrumlarında elde edilen yüksek-orta frekanstaki yarıçember lityum iyonlarının katı elektrolit arayüzey (SEI)'e hareket ve film direncini, düşük frekanstaki diğer bir yarıçember ise, elektrot/elektrolit arayüzeyinde gerçekleşen reaksiyon ile bağlantılı şarj transfer direncini temsil etmektedir. Geniş yarıçember, hücrenin şarj transfer direncinin yüksek olduğu anlamına gelmektedir. Yarıçemberden sonra gözlenen düşük frekanstaki eğimli doğru ise, lityum iyonlarının aktif malzeme içerisindeki difüzyonunu temsil etmektedir [33].

Pillerin verimliliğini test etmek için dikkate alınan en önemli özelliklerden biri, pillerin şarj transfer dirençleridir.



Şekil 7.11. (a) Farklı malzemelerle yüzeyi kaplanmış takviyesiz LiMn₂O₄ (b) farklı oranlarda MWCNT takviyeli MWCNT (c) %5 MWCNT takviyeli ve farklı yüzey kaplamalı LiMn₂O₄ (d) farklı oranlarda MWCNT takviyesi yapılmış Au/Pd kaplı LiMn₂O₄ test hücrelerine ait elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) spektrumları.

Takviyesiz LiMn₂O₄ katot pillerde genel olarak, artan çevrim sayısı ile birlikte pilin şarj transfer direncinde artmalar meydana gelmektedir. Bunun nedeni, katot elektrot ve elektrolit arayüzeyinde meydana gelen reaksiyon sonucu, katot yüzeyinde bir pasivasyon tabakası oluşması ve bu tabakanın lityum iyonlarının katottan çıkarak anota hareketini, aynı şekilde anottan gelen lityum iyonlarının da katot içerisine nüfus etmesini zorlaştırmasıdır. Amaç, oluşan bu şarj transfer direncini düşürmek ve dolayısıyla pilin kullanım ömrünü uzatabilmektir.

Şekil 7.11'den de anlaşılacağı gibi, LiMn₂O₄ tozları içerisine MWCNT takviyesi ve farklı yüzey kaplamaları, katot malzemesinin elektrokimyasal özelliklerinde bazı farklılıklar meydana getirmektedir. Şekil 7.11b ve 7.11d farklı oranlarda MWCNT ilavesi ile şarj transfer direncinde meydana gelen değişiklikleri göstermektedir.

Takviyesiz LiMn_2O_4 katotun şarj transfer direnci 450Ω olarak elde edilirken, bu değer %5, %10 ve %15 oranlarında MWCNT takviyesi ile sırasıyla, 350, 68 ve 65Ω değerlerine kadar düşmektedir. Şarj direncinde elde edilen bu düşüş, MWCNT'lerin LiMn_2O_4 katot tozları içerisinde bir ağ yapısı oluşturarak LiMn_2O_4 nanopartikülleri arasındaki şarj transferini hızlandırmasından ileri gelmektedir [33].

Şekil 7.11a ve 7.11c farklı yüzey kaplamalarının MWCNT/ LiMn_2O_4 ve takviyesiz LiMn_2O_4 katot üzerindeki etkilerini göstermektedir. Genel olarak, Au-Pd ve ZnO kaplamalı elektrotlarda şarj direnci düşüşü gözlenmemiştir. Takviyesiz LiMn_2O_4 'ün şarj transfer direnci 450Ω olarak elde edilirken, Au-Pd, ZnO ve SiO_2 kaplı katotların dirençleri sırasıyla, 850, 425 ve 290 olarak elde edilmiştir. Aynı şekilde, %5, 10 ve 15 oranlarında MWCNT takviyeli LiMn_2O_4 pillere Au-Pd yüzey kaplaması uygulandığında, şarj transfer direncinde bir azalma olmadığı, hatta artmaların gerçekleştiği görülmüştür. Ancak, EIS sonuçları, pillerin Şekil 7.9'da verilen çevrim performans sonuçları ile beraber değerlendirildiğinde, pilin başlangıç şarj direnci yüksek olmasına rağmen, Au-Pd ve ZnO kaplı katotların diğer katotlara nazaran çok daha iyi çevrim özelliğine sahip olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, yüzey kaplaması nedeniyle başlangıçta lityum iyonlarının katot içerisine giriş çıkışının zorlaşmasıdır. Ancak çevrim sayısı arttıkça, lityum iyonlarının taşınımı sayesinde kaplama tabakası aktifleşerek lityum iyonlarının tabakadan geçişini de kolaylaştıracaktır. Böylece lityum iyonları spinel yapı içerisine daha rahat girerek, yapının derinliklerine doğru hareket edebilecektir. Dolayısıyla, çevrim başlangıcında ZnO ve Au-Pd kaplamasına sahip pillerin şarj dirençleri kaplamasız pillere göre daha yüksek olmasına rağmen, çevrim ilerledikçe, yüzey kaplama malzemesi katot üzerinde koruyucu bir tabaka görevi görecektir ve elektrolit ile elektrotun temasını engelleyecektir. Temasın azalmasının bir sonucu olarak elektrolitin elektrot üzerinde bozunması (pasivasyon tabakası oluşumu) ve mangan iyonlarının elektrolite çözünümü azalacaktır. Yüzey kaplamalarının bu etkileri, pillerin artan çevrim sayısı ile beraber yükselen şarj transfer direncinin, kaplamasız pillerle karşılaştırıldığında göze çarpar şekilde azalmasını sağlamaktadır [65-67]. SiO_2 yüzey kaplamasına sahip pillerde, Au-Pd ve ZnO kaplamalara göre, daha düşük şarj transfer direnci elde edilse de, çevrim performansı incelendiğinde, kapasite düşüşünün Au-Pd ve ZnO kaplı pillerden daha hızlı gerçekleştiği görülmektedir. Ancak yine de,

takviyesiz LiMn_2O_4 ile kıyaslandığında, kapasite düşüşünü önemli derecede engellediği görülebilmektedir.

BÖLÜM 8: SONUÇLAR VE ÖNERİLER

8.1. Sonuçlar

Bu çalışmada, küçük tane boyutuna sahip spinel LiMn_2O_4 nanotozları, sitrik asit sol-jel yöntemi ile üretilen jellerin $300\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 24 saat kalsine edilmesiyle üretilmiştir. Spinel LiMn_2O_4 katot malzemesinin iletkenlik özelliğini arttırmak ve meydana gelen kapasite düşüşlerinin önüne geçmek amacıyla nanotozlar içerisine MWCNT takviyesi mekanik alaşımlama yöntemi ile gerçekleştirilmiştir.

Sentez işleminden sonra, üretilen nanotozların stokiyometrisi, kristalinitesi ve tane boyutu özellikleri hakkında bilgi edinebilmek amacıyla takviyesiz LiMn_2O_4 ve MWCNT takviyeli LiMn_2O_4 nanotozlarının XRD analizleri yapılmıştır. Yapılan analizlerde, düşük kalsinasyon sıcaklığında üretilen takviyesiz LiMn_2O_4 ve %5, %10, %15 MWCNT takviyeli katot tozlarının ortalama tane boyutlarını hesaplamak için Scherrer Formülü kullanılmış ve tozların ortalama tane boyutunun, kullanılan düşük kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak 21-23 nm arasında olduğu hesaplanmıştır. Şekil 7.2.'de gösterilen LiMn_2O_4 XRD pikleri incelendiğinde, Fd_3m spinel yapısının elde edildiği anlaşılmıştır. XRD deseninde spinel LiMn_2O_4 yapısına ait olmayan safsızlıklar görülmüştür. Pik deseninde, 33° 'deki pik, düşük kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak katot malzemesi içerisinde oluşan Mn_2O_3 'dir.

Latis yapısının ve yapıda meydana gelen distorsiyonların daha rahat anlaşılabilmesi için tozların latis parametreleri ve latis deformasyonu incelenmiştir. Literatür ile mukayese edildiğinde latis parametresinde bir artış olduğu (Tablo 7.1.) görülmüştür. MWCNT ilavesinin de bu parametrenin artışına neden olduğu elde edilen sonuçlardan görülebilmektedir. Bu artışın kristalleşme derecesinin artışına işaret ettiği bilinmektedir. Buradan yola çıkarak, MWCNT ilavesinin kristalleşmeyi artırdığı yorumu yapılmıştır. Üretilen katot tozlarına ait latis deformasyon değerleri Tablo 7.2.'de verilmiştir. MWCNT ilavesinin latis deformasyonunu düşürdüğü

sonucuna varılmıştır. Takviyesiz LiMn_2O_4 katodun latis deformasyonu %15 MWCNT takviyesi ile %16,51 azalma göstermiştir.

LiMn_2O_4 katot pillerde katot elektrotun elektrolit ile teması sonucu gerçekleşen manganın elektrolite çözünümünü engellemek amacıyla takviyesiz LiMn_2O_4 ve $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{MWCNT}$ katot elektrotların yüzeyleri PVD tekniği kullanılarak ZnO, SiO_2 ve Au-Pd gibi metal oksit ve metallerle kaplanmıştır. SEM incelemelerinden, üretilen LiMn_2O_4 tozlarının oldukça poroz bir yapıya sahip olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca, MWCNT takviyesi ile LiMn_2O_4 tozlarının morfolojisinde önemli bir değişimin olmadığı ve MWCNT'lerin tanecikler arasında bir ağ şeklinde dağıldığı gözlemlenmiştir. 10 nm yüzey kaplamasına sahip katot elektrotların EDS sonuçları alınmış ve yüzeyde kaplama olduğu doğrulanmıştır.

Şekil 7.6. Takviyesiz LiMn_2O_4 ve MWCNT takviyeli LiMn_2O_4 katotların 0,05 mV/s tarama hızında gerçekleştirilen CV eğrilerini vermektedir. Bu eğriler incelendiğinde küçük tane boyutunun da etkisiyle takviyesiz LiMn_2O_4 katodun kararsız bir özellik gösterdiği anlaşılmıştır. MWCNT takviyesi yapılmış LiMn_2O_4 katotta ise, redoks pikleri çok daha belirgin şekilde oluşmuştur. Bunun anlamı yapının daha kararlı hale geldiği ve alaşımlama-alaşım reaksiyonlarının daha sağlıklı şekilde gerçekleştiğidir.

Takviyesiz LiMn_2O_4 , LiMn_2O_4 yüzey kaplama, MWCNT takviyeli LiMn_2O_4 ve $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{MWCNT}$ yüzey kaplamalı elektrotların 1C akım yoğunluğunda ve 3,0-4,3 V aralığında gerçekleştirilen galvanostatik şarj-deşarj testleri yapılmıştır. Tüm LiMn_2O_4 elektrotları için şarj-deşarj eğrileri iki farklı faz dönüşümünü temsil eden platoları yaklaşık olarak 4,0 ve 4,1 V civarında ortaya çıkmaktadırlar. Ayrıca, MWCNT takviyesinin voltaj değerlerini yükselterek, daha simetrik şarj-deşarj eğrileri oluşturduğu tespit edilmiştir. Takviyesiz LiMn_2O_4 katotlarda 50 çevrim sonunda meydana gelen voltaj düşüşlerinin, MWCNT takviyesi ile önüne geçilebildiği sonucuna varılmıştır.

Pillerden elde edilen ilk ve son çevrimdeşarj kapasiteleri ve 100 çevrim sonundaki kapasite korunum yüzdeleri, Tablo 8.1'de özetlenmiştir.

Tablo 8.1. Pillerin deşarj kapasiteleri ve kapasite korunum yüzdeleri

Katot Malzemesi	1.Çevrim Deşarj Kapasitesi (mAhg⁻¹)	100.Çevrim Deşarj Kapasitesi (mAhg⁻¹)	Kapasite Korunumu (%)
LiMn ₂ O ₄	108,00	53,27	49,32
LiMn ₂ O ₄ /SiO ₂	133,47	89,11	66,77
LiMn ₂ O ₄ /Au-Pd	121,50	94,35	77,66
LiMn ₂ O ₄ /ZnO	133,97	80,48	60,08
LiMn ₂ O ₄ /5MWCNT	133,06	77,92	58,56
LiMn ₂ O ₄ /5MWCNT/SiO ₂	132,82	116,49	87,71
LiMn ₂ O ₄ /5MWCNT/Au-Pd	131,16	122,86	93,67
LiMn ₂ O ₄ /5MWCNT/ZnO	132,89	121,31	91,29
LiMn ₂ O ₄ /10MWCNT	133,06	114,73	86,22
LiMn ₂ O ₄ /10MWCNT/Au-Pd	133,03	117,35	88,21
LiMn ₂ O ₄ /15MWCNT	133,09	122,24	91,85
LiMn ₂ O ₄ /15MWCNT/Au-Pd	131,03	122,83	93,75

Tablo 8.1’den de görülebileceği gibi, düşük kalsinasyon sıcaklığı sonucunda elde edilen küçük tane boyutlu spinel LiMn₂O₄ piller, yüksek deşarj kapasitesine sahip olmaktadır. 10 nm kalınlığında uygulanan Au-Pd, ZnO, SiO₂ yüzey kaplamalarının, iletkenlik özellikleriyle pillerin deşarj kapasitesini arttırdığı ve katot elektrotun elektrolit ile temasını engelleyerek, manganın çözünümünü azaltması sonucu kapasite düşüşlerini azalttığı sonucuna varılmıştır. Katot tozları içerisinde bir ağ şeklinde dağılarak, katot içerisinde ikincil bir elektrot gibi görev yapan MWCNT’lerin ilavesi, pillerin deşarj kapasitelerini yükselttiği ve kapasite düşüşlerini azalttığı anlaşılmıştır. Kapasite düşüşündeki bu azalmanın nedeni, latis deformasyon hesaplamaları da yapılarak, MWCNT takviyesinin sistemi daha kararlı hale getirdiği ve Jahn-Teller etkisini azaltmasıdır. Takviyesiz LiMn₂O₄, %5 MWCNT/LiMn₂O₄, %10 MWCNT/LiMn₂O₄ ve %15 MWCNT/LiMn₂O₄ piller için elde edilen kapasite korunum yüzdeleri sırasıyla %49, %58, %86 ve %91 olarak elde edilmiştir. Artan oranlarda MWCNT takviyesi, kapasite korunumunda artan bir etki yapmaktadır. Takviyesiz LiMn₂O₄ katot yüzeyinin SiO₂, ZnO ve Au-Pd kaplanması

ile elde edilen deşarj kapasitesi korunum yüzdeleri sırasıyla, %66, %60 ve %77 olarak elde edilmiştir. %5 MWCNT takviye edilmiş LiMn_2O_4 katot yüzey kaplamalarının deşarj kapasite korunum yüzdeleri ZnO , SiO_2 ve Au-Pd için sırasıyla %91, %87 ve %93 olarak elde edilmiştir. Yüzey kaplaması uygulanan katotlarda, en iyi kapasite korunum değerleri Au-Pd yüzey kaplamasına sahip katotlarda gözlenmektedir. Bunun üzerine, farklı oranlarda MWCNT takviyeli katot yüzeylerinde Au-Pd kaplaması uygulanmış ve elde edilen sonuçlar incelendiğinde artan oranlarda MWCNT takviyesi ve Au-Pd kaplamasının, kapasite düşüşünün önüne geçtiği sonucuna varılmıştır.

Şarj transfer direnci, pillerin elektrokimyasal özellikleri hakkında bilgi veren önemli bir parametredir. Pillerde kullanılan farklı uygulamaların pillerin şarj transfer direncine farklı şekillerde etki ettiği görülmüştür. LiMn_2O_4 nanotozları içerisine artan oranlarda MWCNT takviye edilerek elde edilmiş kompozitlerin, takviyesiz LiMn_2O_4 katot ile mukayese edildiğinde, çok daha düşük şarj transfer direncine sahip olduğu görülmüştür. Takviyesiz LiMn_2O_4 , %5, %10 ve %15 oranlarında MWCNT takviyeli LiMn_2O_4 katotların şarj transfer dirençleri sırasıyla; 450, 350, 68 ve 65 Ω olarak elde edilmiştir. Meydana gelen bu direnç düşüşünün, MWCNT'lerin spinel LiMn_2O_4 yapısı içerisinde ağ gibi yayılarak, lityum iyonlarının difüzyon hızını arttırmasından ileri geldiği sonucuna varılmıştır. Kullanılan yüzey kaplamalarının şarj transfer direnci üzerinde arttırıcı ve azaltıcı etkilerinin olduğu gözlenmiştir. Au-Pd yüzey kaplaması takviyesiz LiMn_2O_4 katotta gözlenen direnci arttırırken, ZnO çok küçük bir azalma meydana getirmiş, SiO_2 kaplama ise direnci göze çarpar şekilde azaltmıştır. Takviyesiz, Au-Pd , ZnO ve SiO_2 kaplamalı LiMn_2O_4 katotlara ait şarj transfer dirençleri sırasıyla 450, 850, 425 ve 290 Ω olarak elde edilmiştir. Şarj-transfer direncinde gözlenen artış, ilk çevrimlerde yüzey kaplamasının lityum iyonlarının hareketlerini kısıtlayıcı etki yapmasından ileri gelmektedir. Artan çevrimlerle birlikte aktifleşen kaplamanın, pilin elektrokimyasal özelliklerinde iyileşmeler meydana getirdiği görülmüştür. Dolayısıyla yüzey kaplamalı katotların bir kaç çevrim sonunda tekrar EIS analizlerinin yapılması ve şarj transfer direncinde meydana gelen değişimlerin takviyesiz LiMn_2O_4 ile mukayese edilerek, yüzey kaplamasının katota etkisinin kavranmasında daha etkili bir yol olacağı sonucuna varılmıştır. Takviyesiz LiMn_2O_4 , %5, %10 ve %15 MWCNT takviyeli LiMn_2O_4 ve

bunların Au-Pd kaplamalı katotlarına ait şarj transfer dirençleri Tablo 8.2.'de verilmektedir.

Tablo 8.2. Takviyesiz, MWCNT takviyeli ve Au-Pd kaplamalı pillerin şarj transfer dirençleri

Katot Malzemesi	Şarj Transfer Direnci (Ω)
LiMn ₂ O ₄	450
LiMn ₂ O ₄ /Au-Pd	850
LiMn ₂ O ₄ /%5MWCNT	350
LiMn ₂ O ₄ /%5MWCNT/Au-Pd	230
LiMn ₂ O ₄ /%10MWCNT	68
LiMn ₂ O ₄ /%10MWCNT/Au-Pd	74
LiMn ₂ O ₄ /%15MWCNT	65
LiMn ₂ O ₄ /%15MWCNT/Au-Pd	100

Sonuç olarak, MWCNT takviyesi ve yüzey uygulamalarının, 4V spinel LiMn₂O₄ katotun elektrokimyasal özelliklerinde iyileştirici etki yaptığı görülmüştür. Çevresel açıdan toksik etki içermeyen ve diğer pillerle karşılaştırıldığında maliyet bakımından düşük olan spinel LiMn₂O₄ katotların, elektrikli araçlarda kullanılmasının önüne geçen kapasite düşüşlerinin ve düşük iletkenlik özelliklerinin, MWCNT takviyesi ve Au-Pd, ZnO, SiO₂ gibi yüzey kaplamaları ile önüne geçilebileceği yapılan çalışma sonucunda ortaya koyulmuştur.

8.2. Öneriler

1. Katot tozlarını üretmek için kullanılan sol-jel tekniğinde kimyasalları çözmek amacıyla saf su kullanılmış ve hızlı bir jelleştirme periyodu takip edilmiştir. Sol-jel prosesinde çözücü olarak farklı alkoller kullanarak ve daha yavaş bir jelleştirme periyodu takip edilerek, jel üretme tekniğinin katot tozlarının kimyasal ve fiziksel yapısı üzerindeki etkisi incelenebilir.
2. LiMn₂O₄ tozları, düşük kalsinasyon sıcaklığında üretilmiş ve farklı takviyelerin pil verimine etkileri incelenmiştir. Farklı kalsinasyon sıcaklıkları uygulanarak, sıcaklığın katot tozlarının kimyasal ve fiziksel özelliklerine etkisi incelenebilir.

3. MWCNT'ler önceden kağıt formunda hazırlanarak aktif LiMn_2O_4 malzemesi MWCNT'ler üzerine kaplanabilir ve böylece daha yüksek performanslı ve esnek pil elektrotları üretilebilir.
4. Elektrokimyasal testler farklı şarj-deşarj hızlarında gerçekleştirilerek hem pilin gerçek çalışma koşullarındaki davranışı ve hem de güvenliği test edilebilir.
5. LiMn_2O_4 esaslı katot malzemelerinin en önemli problemlerinden biri de nispeten yüksek sıcaklıklarda meydana gelen çok hızlı kapasite düşüşleridir. Sıfır altı sıcaklıklardan boşayarak $100\text{ }^\circ\text{C}$ ye kadar değişen aralıklarda elektrokimyasal testler gerçekleştirilebilir.
6. Elektrokimyasal empedans testleri farklı çevrimler arasında ölçülerek pilin bileşenleri arasındaki direnç değerleri belirlenip kontrol altına alınması için partikül boyutu ve kaplama malzemesi optimizasyonu yapılabilir.
7. Tane boyutu, çevrim ömrü empedans verilerinin optimizasyonu için modelleme ve simülasyon çalışmaları gerçekleştirilebilir.
8. Li metali pahalı ve yeryüzünde az oranda bulunan bir metalidir. Gelecekte Li pillerin kullanımının yaygınlaşması, lityum metali ihtiyacının üst seviyelere çıkmasına yol açabilir. Bu durumda gelecek için LiMn_2O_4 pillerden lityum geri dönüşümü çalışılabilir.
9. Gelişen çevre bilinci çerçevesinde, üretilen malzemelerin çevreyle uyumlu olması büyük önem taşımaktadır. LiMn_2O_4 piller, çevreyle uyumlu olmaları ve kullanımlarından sonra bertaraf edilmesi gereken herhangi bir malzeme bulundurmamasına rağmen, LiMn_2O_4 pillerin elektrikli araçlarda kullanılabilir hale getirilmesi için kullanılan MWCNT'lerin çevreye olan etkileri tam olarak bilinmemektedir. MWCNT'lerin çevreye etkilerinin incelenebilir ve şayet olumsuz etkileri varsa, giderilmesi için çalışmalar yapılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] YILDIZ, T., Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanı Genel Kurul Konuşması, 2011.
- [2] MAZMAN, M., UZUN, D., KAYPMAS, C., BİÇER, E., Elektrikli araçlar için enerji depolama çözümleri, TÜBİTAK MAM Enerji Enstitüsü, Kocaeli, 53, 628, 2012.
- [3] <http://blog.inciaku.com/neden-elektrikli-ve-hibrit-araclar/>, 2012.
- [4] Türk iş dünyası için AB mevzuatı, EUROCHAMBRES ve TOBB, 2009.
- [5] <http://www.haber7.com/haber/20110803/Minibu-otobus-ve-kamyonlara-Euro-6-sarti.php>, 2011.
- [6] <http://www.vipmuhendislik.com/haber/euro-emilsiyon-standartlari-ve-yeni-teknoloji-src.html>, 2012.
- [7] KIM, W.S., Enhanced electrochemical characteristics of lithium manganese oxide thin film cathodes for li-ion rechargeable microbatteries, Doktora tezi, Florida Üniversitesi, ABD, 2004.
- [8] ANNAMALAI, A.K.T., Chemical, structural, and electrochemical characterization of 5V spinel and complex layered oxide cathodes of lithium ion batteries, Teksas Üniversitesi, Austin, 2007.
- [9] BESENHARD, J. O., Handbook of battery materials, Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
- [10] LINDEN, D., REDDY, T.B., Handbook of batteries, 3. Baskı, McGraw-Hill, New York, 2001.
- [11] <http://www2.cevreorman.gov.tr/belgeler/piller.pdf>
- [12] Çevre ve Orman Bakanlığı, Atık pil ve akümülatörlerin yönetimi, Kasım, 2009.
- [13] JIANG, M., Structural and electrochemical study of positive electrode materials for rechargeable lithium ion batteries, Doktora tezi, Stony Brook Üniversitesi, ABD, 2008.
- [14] KIM, J.S., JOHNSON, C. S., VAUGHEY, J. T., HACKNEY, S. A., WALZ, K. A., ZELTNER, W. A., VEERSON, M. A., THACKERAY, M. M., J. Electrochem. Soc., 151, A1755, 2004.

- [15] PALACIN, M. R., LE CRAS, F., SEGUIN, L., ANNE, M., CHABRE, Y., TARASCON, J. M., AMATUCCI, G., VAUGHAN, G., STROBEL, P., J. Solid State Chem., 144, 361, 1999.
- [16] KUHLMANN, F. J., Deposition Of SnO₂ thin films using reactive rf sputtering, Yüksek lisans tezi, Teksas Üniversitesi, ABD, 2004.
- [17] CHOI, C.W., Understanding the capacity fade mechanisms of spinel manganese oxide cathodes and improving their performance in lithium ion batteries, Doktora tezi, Teksas Üniversitesi, Austin, 2007.
- [18] JIN, S. W., Directed vapor deposition of lithium manganese oxide films, doktora tezi, Virjinya Üniversitesi, ABD, 2008.
- [19] SENGUPTA, S., An investigation of manganese based electrode materials fot use in lithium ion batteries, Doktora tezi, Toronto Üniversitesi, Kanada, 2005.
- [20] SHIN, Y., Capacity fading mechanisms and origin of the capacity above 4.5 V of spinel lithium manganese oxides, Doktora Tezi, Teksas Üniversitesi, Austin, 2003.
- [21] ŞEN, G., BOYNUEĞRİ, A. R., UZUNOĞLU, M., Elektrikli araçların şarj yöntemleri ve araçların şebekeyle bağlantısında karşılaşılan problemlere yönelik çözüm önerileri, Elektrik-Elektronik ve Bilgisayar Sempozyumu, Elazığ, 2011.
- [22] OHZUKU, T., ve MAKIMURA, Y., Layered Lithium Insertion Material of LiNi_{1/2}Mn_{1/2}O₂: A Possible Alternative to LiCoO₂ for Advanced Lithium-Ion Batteries, Chem. Lett., 8, 744, 2001.
- [23] TOPRAKÇI, O., TOPRAKÇI, H. A. K., JI, L., ZHANG, X., Fabrication and electrochemical characteristics of LiFePO₄ powders for lithium-ion batteries, KONA Powder and Particle Journal, 28, 2010.
- [24] FU, L. J., LIU, H., LI, C., WU, Y. P., RAHM, E., HOLZE, R., WU, H. Q., Surface modifications of electrode materials for lithium ion batteries, Solid State Sciences, 8, 113, 2006.
- [25] HUGGINS, R. A., Alternative materials for negative electrodes in lithium systems, Solid state ionics, 152-153, 61, 2002.
- [26] IM, D., Manganese oxide cathodes for rechargeable batteries, Doktora Tezi, Teksas Üniversitesi, Austin, 2002.
- [27] QUILAN, F. T., Investigations of the surface chemistry of LiMn₂O₄ cathodes, Doktora Tezi, California Üniversitesi, ABD, 2003.

- [28] YI, T.-F., ZHU, Y. R., ZHU, X.-D., SHU, J., Yue, C.-B., ZHOU, A.-N., A review of recent developments in the surface modification of LiMn_2O_4 as cathode material of power lithium-ion battery, *Ionics*, 15, 779, 2009.
- [29] LIU, X.-M., HUANG, Z. D., OH, S. W., ZHANG, B., MA, P.-C., YUEN, M. M. F., KIM, J.-K., Carbon nanotube (CNT)-based composites as electrode material for rechargeable Li-ion batteries: A review, *Composites Science and Technology*, 72, 121, 2012.
- [30] LI, H.-L., BAO, S.-J., LIANG, Y.-Y., ZHOU, W.-J., HE, B.-L., Synthesis and electrochemical properties of chemically substituted LiMn_2O_4 prepared by a solution-based gel method, *Journal of Colloid and Interface Science*, 300, 633, 2006.
- [31] ŞAHAN, H., GÖKTEPE, H., PATAT, Ş., A novel method to improve the of LiMn_2O_4 cathode active material by CaCO_3 surface coating, *J. Mater. Sci. Technol.*, 27(5), 415, 2011.
- [32] LI, Y., LIN, Z., LI, Y., CHEN, C., HE, Y., YANG, X., Preparation and electrochemical properties of Li-rich spinel-type lithium manganite coated LiMn_2O_4 , *Materials Research Bulletin* 46, 2450, 2011.
- [33] LIU, X.-M., HUANG, Z.-D., OH, S., MA, P.-C., CHAN, P. C. H., VEDAM, G. K., KANG, K., KIM, J.-K., Sol-gel synthesis of multiwalled carbon nanotube- LiMn_2O_4 nanocomposites cathode materials for Li-ion batteries, *Journal of Power Sources* 195, 4290, 2010.
- [34] YE, S. H., BO, J. K., LI, C. Z., CAO, SUN, Q. L., WANG, Y. L., Improvement of the high-rate discharge capability of phosphate-doped spinel LiMn_2O_4 by a hydrothermal method, *Electrochimica Acta*, 55, 2972, 2010.
- [35] LI, R., LI, M., Enhancement of the electrochemical properties of LiMn_2O_4 by glycolic acid-assisted sol-gel method, *Ionics*, 15, 215, 2009.
- [36] THIRUNAKARAN, R., SIVASHANMUGAM, A., GOPUKUMAR, S., DUNNILL, C. W., GREGORY, D. H., Electrochemical behaviour of nano-sized spinel LiMn_2O_4 and $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = \text{Al}: 0.00-0.40$) synthesized via fumaric acid-assisted sol-gel synthesis for use in lithium rechargeable batteries, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69, 2082, 2008.
- [37] KLEIN, L. C., Sol-gel technology for thin films, fibers, performs, electronics, and specialty shapes, *Rutgers-New Jersey Devlet Üniversitesi, ABD*, 1988.
- [38] WANG, X., CHEN, X., GAO, L., ZHENG, H., JI, M., SHEN, T., ZHANG, Z., Citric acid-assisted sol-gel synthesis of nanocrystalline LiMn_2O_4 spinel as cathode material, *Journal of Crystal Growth*, 256, 123, 2003.

- [39] HWANG, B. J., SANTHANAM, R., LIU, D. G., Characterization of nanoparticles of LiMn_2O_4 synthesized by citric acid sol-gel method, *Journal of Power Sources*, 97-98, 443, 2001.
- [40] LUCAS, P., Synthesis and characterizaiton of lithium manganese oxide cathode materials for rechargeable lithium batteries, *Doktora Tezi*, Arizona State Üniversitesi, ABD, 1999.
- [41] PARK, Y. J., KIM, J. G., KIM, M. K., CHUNG, H. T., UM, W. S., KIM, M. H., KIM, H. G., Fabrication of LiMn_2O_4 thin films by sol-gel method for cathode materials of microbattery, *Journal of Power Sources*, 76, 41, 1998.
- [42] PARK, Y. J., KIM, J.G., KIM, M. K., CHUNG, H. T., KIM, H. G., Preparation of LiMn_2O_4 thin films by a sol-gel method, *Solid State Ionics* 130, 203, 2000.
- [43] MICHALSKA, M., LIPINSKA, L., DIDUSZKO, R., MAZURKIEWICZ, M., MALOLEPSZY, A., STOBINSKI, L., KURZYDŁOWSKI, K. J., Chemical synthesis of nanocrystalline lithium manganese oxide spinel, *Phys. Status Solidi*, 7–8, 2538, 2011.
- [44] ZHU, J., ZENG, K., LU, L., Cycling effects on surface morphology, nanomechanical and interfacial reliability of LiMn_2O_4 cathode in thin film lithium ion batteries, *Electrochimica Acta*, 68, 52, 2012.
- [45] SUN, Y.-K., JIN, S.-H., Synthesis and electrochemical characteristics of spinel phase LiMn_2O_4 -based cathode materials for lithium polymer batteries, *J. Mater. Chem.*, 8(11), 2399, 1998.
- [46] HWANG, J. T., PARK, S. B., PARK, C. K., JANG, H., The Sintering temperature effect on electrochemical properties of LiMn_2O_4 , *Bull. Korean Chem. Soc.*, 32, 11, 3952, 2011.
- [47] PARK, Y. J., KIM, J. G., KIM, M. K., KIM, M. H. G., CHUNG, G. H. T., PARK, Y., Electrochemical properties of LiMn_2O_4 thin films: suggestion of factors for excellent rechargeability, *Journal of Power Sources*, 87, 69, 2000.
- [48] XIAO, L., GUO, Y., QU, D., DENG, B., LIU, H., TANG, D., Influence of particle sizes and morphologies on the electrochemical performances of spinel LiMn_2O_4 cathode materials, *Journal of Power Sources*, 225, 286-292, 2013.
- [49] YUE, H., HUANG, X., LV, D., YANG, Y., Hydrothermal synthesis of $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$ composite as a cathode for rechargeable lithium-ion battery with excellent rate capability, *Electrochimica Acta*, 54, 5363, 2009.

- [50] LUO, J., CHENG, L., XIA, Y., LiMn₂O₄ hollow nanosphere electrode material with excellent cycling reversibility and rate capability, *Electrochemistry Communications*, 9, 1404, 2007.
- [51] TANG, S.B., XIA, H., LAI, M.O., Lu, L., Characterization of LiMn₂O₄ thin films grown on Si substrates by pulsed laser deposition, *J. Alloys Compd.*, 449, 322, 2008.
- [52] XU, B., MENG, S., Factors affecting Li mobility in spinel LiMn₂O₄—A first-principles study by GGA and GGA+U methods, *Journal of Power Sources*, 195, 4971, 2010.
- [53] ZHAO, X., REDDY, M. V., LIU, H., RAMAKRISHNA, G. V., RAO, S., CHOWDARI, B. V. R., Nano LiMn₂O₄ with spherical morphology synthesized by a molten salt method as cathodes for lithium ion batteries, *RSC Advances*, 2, 7462, 2012.
- [54] HE, B.-L., ZHOU, W.-J., LIANG, Y. Y., BAO, S.-J., LI, H.-L., LI Synthesis and electrochemical properties of chemically substituted LiMn₂O₄ prepared by a solution-based gel method, *Journal of Colloid and Interface Science*, 300, 633, 2006.
- [55] XIA, Y., YOSHIO, M., An Investigation of Lithium Ion Insertion into Spinel Structure Li-Mn-O Compounds, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 825, 1996.
- [56] XIA, H., RAGAVENDRAN, K. R., XIE, J., LU, L., Ultrafine LiMn₂O₄/carbon nanotube nanocomposite with excellent rate capability and cycling stability for lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 212, 28, 2012.
- [57] WANG, L., HUANG, Y., JIANG, R., JIA, D., “Nano-LiFePO₄/MWCNT Cathode Materials Prepared by Room-Temperature Solid-State Reaction and Microwave Heating, *Journal of The Electrochemical Society*, 154 (11), A1015, 2007.
- [58] LI, X., KANG, F., SHEN, W., Multiwalled carbon nanotubes as a conducting additive in a LiNi_{0.7}Co_{0.3}O₂ cathode for rechargeable lithium batteries, *Carbon*, 44, 1298, 2006.
- [59] YE, S. H., LV, J. Y., GAO, X. P., WU, F., SONG, D. Y., Synthesis and electrochemical properties of LiMn₂O₄ spinel phase with nanostructure, *Electrochimica Acta*, 49, 1623, 2004.
- [60] WAGEMAKER, M., KEARLEY, G. J., WELL, A. A. V., MUTKA, H., MULDER, F. M., Multiple li positions inside oxygen octahedra in lithiated TiO₂ anatase, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 840, 2003.

- [61] SURYAKALA, K., MARIKKANNU, K. R., KALAI GNAN, G. P., VASUDEVAN, T., Synthesis and Electrochemical Characterization of LiMn_2O_4 and $\text{LiNd}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$ as Cathode for Lithium Ion Battery, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 3, 136, 2008.
- [62] LEE, Y. S., HIDESHIMA, Y., SUN, Y. K., YOSHIO, M., The effects of lithium and oxygen contents inducing capacity loss of the LiMn_2O_4 obtained at high synthetic temperature II, *J. Electroceramics*, 9, 209, 2002.
- [63] YONEMURA, M., YAMADA, A., KOBAYASHI, H., TABUCHI, M., KAMIYAMA, T., KAWAMOTO, Y., KANNO, R., Synthesis, structure, and phase relationship in lithium manganese oxide spinel, *J. Mater. Chem.*, 14, 1948, 2004.,
- [64] WU, X. M., CHEN, S., MAI, F. R., ZHAO, J. H., LI, C. A., LIU, W., Effect of crystallization route on the properties of LiMn_2O_4 thin films prepared by spin coating, *Solid State Electrochem*, DOI 10.1007/s10008-012-1920-3.
- [65] TU, J., ZHAO, X. B., CAO, G. S., TU, J. P., ZHU, T. J., Improved performance of LiMn_2O_4 cathode materials for lithium ion batteries by gold coating, *Materials Letters*, 60, 3251, 2006.
- [66] LIU, D., LIU, X., HE, Z., Surface modification by ZnO coating for improving the elevated temperature performance of LiMn_2O_4 , *Journal of Alloys and Compounds*, 436, 387, 2007.
- [67] LIU, H., CHENG, C., ZONGQUIUHU, ZHANG, K., The effect of ZnO coating on LiMn_2O_4 cycle life in high temperature for lithium secondary batteries, *Materials Chemistry and Physics*, 101, 276, 2007.

ÖZGEÇMİŞ

Ahsen Akbulut, 1990 yılında Sakarya'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Sakarya'da tamamladı. 2011 yılında Sakarya Üniversite'si, Çevre Mühendisliği Bölümünden mezun oldu. 2012 yılı Ekim ayından itibaren Sakarya Üniversitesi'nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.