

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**LİTYUM İYON PİLLER İÇİN NANO ÖLÇEKLİ  
SPİNEL YAPILI KATOT MATERYALLERİN SENTEZİ**

**DOKTORA TEZİ**

**Yük. Kimyager Emrah BULUT**

**Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA**  
**Enstitü Bilim Dalı : FİZİKOKİMYA**  
**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mahmut ÖZACAR**

**Nisan 2013**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

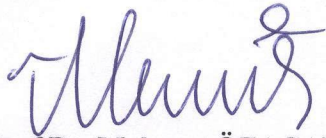
LİTYUM İYON PİLLER İÇİN NANO ÖLÇEKLİ  
SPİNEL YAPILI KATOT MATERYALLERİN SENTEZİ

DOKTORA TEZİ

Yük. Kimyager Emrah BULUT

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

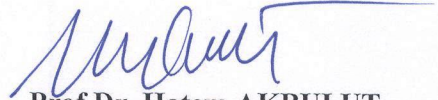
Bu tez 04/04/2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.



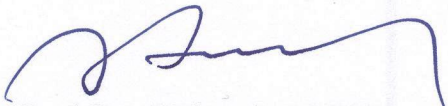
Prof.Dr. Mahmut ÖZACAR  
Jüri Başkanı



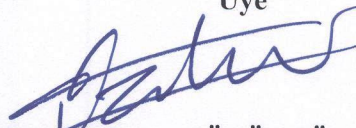
Prof.Dr. Ahmet GÜL  
Üye



Prof.Dr. Hatem AKBULUT  
Üye



Prof. Dr. Ali Osman AYDIN  
Üye



Prof. Dr. H. Murat TÜTÜNCÜ  
Üye

## TEŞEKKÜR

Başta, lisansüstü eğitime ve akademik hayata başlamama vesile olan ve bu noktaya gelirken desteğini esirgemeyen danışmanım Prof. Dr. Mahmut ÖZACAR'a; lityum iyon piller ve nano bilim konusunda bölümümüzde kaydedilecek ilerlemelere yardımcı olarak bizlerden maddi-manevi desteğini esirgemeyen Prof. Dr. Ali Osman AYDIN'a; ileri görüşlülüğü ile lityum iyon piller ve katot aktif materyalleri konusunda çalışmamıza önayak olan, bizleri yönlendiren ve öncülük eden, morfolojik ve yapısal karakterizasyon ve malzeme bilimi konusunda imkân ve ilmini bizden esirgemeyen Prof. Dr. Hatem AKBULUT'a şükranlarımı sunuyorum.

Ayrıca; Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölüm Başkanı Prof. Dr. M. Şahin DÜNDAR'a ve Kimya Bölümü Öğretim elemanlarına,

Bugünlere gelmemde en büyük pay sahibi ve vesile olan, maddi-manevi desteklerini ömrüm boyunca benden esirgemeyen, teşekkürle en çok layık olan annem Bedriye BULUT ve babam Ahmet Ziya BULUT'a; doktora çalışması boyunca yanımda olan eşim Elif BULUT'a

Lisansüstü eğitim hayatım boyunca okul içinde ve dışında her zaman yanımda olup maddi-manevi desteğini, dostluğunu benden esirgemeyen değerli ağabeyim Dr. Mustafa CAN'a,

Bu tez çalışmasını destekleyen Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğüne (Proje No: BAP-2012-02-04-032),

En içten teşekkürlerimi sunuyorum.

Emrah BULUT

# İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER .....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	vii
TABLolar LİSTESİ .....	xi
ÖZET.....	xii
ABSTRACT.....	xiii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
ŞARJ EDİLEBİLİR LİTYUM-İYON PİLLER .....	5
2.1. Günümüz Lityum-İyon Pilleri .....	5
2.2. Geleceğin Lityum-İyon Pilleri .....	9
2.3. Şarj Edilebilir Lityum-İyon Pillerin Temel Kavramları.....	11
2.4. Lityum-İyon Pillerin Bileşenleri .....	14
2.4.1. Katot aktif materyalleri .....	15
2.4.1.1. LiCoO <sub>2</sub> .....	21
2.4.1.2. LiNiO <sub>2</sub> .....	23
2.4.1.3. LiMnO <sub>2</sub> .....	25
2.4.1.4. LiFePO <sub>4</sub> .....	26
2.4.1.5. LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	27
2.4.1.6. Metal iyon katkılı LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> spineller.....	35
2.4.1.7. Gelecek nesil katot aktif materyalleri .....	38
2.4.1.8. Nano yapılı katot aktif materyalleri .....	39
2.4.4. Katot aktif materyallerinin sentez metotları.....	42

2.4.4.1. Hidrotermal sentez .....	42
2.4.4.2. Sol-Jel yöntemi.....	43
2.4.4.3. İyon değişim yöntemi.....	43
2.4.4.4. Şablon sentez.....	44
2.4.4.5. Katı hal sentezi.....	44
2.4.2. Anot aktif materyalleri .....	45
2.4.3. Elektrolitler .....	50
BÖLÜM 3.	
MATERYAL VE METOT .....	54
3.1. $\text{LiM}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$ Katot Aktif Nanopartiküllerin Üretilmesi .....	54
3.2. Lityum-iyon Piller İçin Katotların Üretilmesi.....	57
3.3. CR 2016 Buton Pillerin Üretilmesi .....	59
BÖLÜM 4.	
YAPISAL VE MORFOLOJİK SONUÇLAR .....	65
BÖLÜM 5.	
ELEKTROKİMYASAL SONUÇLAR .....	101
BÖLÜM 6.	
TARTIŞMA VE ÖNERİLER .....	115
KAYNAKLAR.....	118
ÖZGEÇMİŞ .....	130

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

nm	: Nanometre
$\mu\text{m}$	: Mikrometre
A	: Amper
$a$	: Kafes parametresi
Å	: Angstrom
Ah/Kg	: Amper saat/Kilogram
C	: Galvanostatik Döngü Hızı
CNT	: Karbon Nanotüp
CV	: Döngüsel Voltametri
CVD	: Kimyasal Buhar Çöktürme
DEC	: Dietil Karbonat
DMC	: Dimetil Karbonat
EC	: Etilen Karbonat
EDS	: Elektron Kırınım Spektroskopisi
EIS	: Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi
EMC	: Etilmetil Karbonat
eV	: Elektronvolt
EV	: Elektrikli Araç
FWHM	: Yarı Yükseklikteki Tam Genişlik
GHz	: Gigahertz
HEV	: Hibrit Elektrikli Araç
HOMO	: En Yüksek Dolu Moleküler Orbital
Hz	: Hertz
ITO	: İndiyum Kalay Oksit
KHz	: Kilohertz
kJ/mol	: Kilojoule/mol

Li-iyon	: Lityum iyon
Li-O <sub>2</sub>	: Lityum Hava
Li-S	: Lityum Sülfür
LUMO	: En Düşük Boş Moleküler Orbital
mAh/g	: Miliamper saat/ gram
Mhz	: Megahertz
mL	: Mililitre
mV/s	: milivolt/saniye
MWCNT	: Çok Duvarlı Karbon Nano Tüp
Ni-Cd	: Nikel Kadmiyum
Ni-MH	: Nikel Metal Hidrür
OCV	: Açık Devre Voltajı
PC	: Propilen Karbonat
PEO	: Polietilen Oksit
PVdF	: Polivinilden Florür
R <sub>ct</sub>	: Yük Transfer Direnci
R <sub>p</sub>	: Pil Özdirenci
R <sub>sf</sub>	: Yüzey Filmi Direnci
R <sub>Ω</sub>	: Ohmik Direnç
S/cm	: Siemens/santimetre
SEI	: Katı Elektrolit Arayüzeyi
SOC	: Şarj Konumu
SPE	: Katı Polimer elektrolitler
HRTEM	: Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu
V	: Volt
W	: Watt
Wh/Kg	: Watt saat/ Kilogram
XRD	: X Işınları Kırınımı
θ	: Teta
μ <sub>A</sub>	: Anot Potansiyeli
μ <sub>C</sub>	: Katot Potansiyeli
σ <sub>Li</sub>	: Li <sup>+</sup> iyon iletkenliği

## ŞEKİLLER LİSTESİ

- Şekil 2.1. Çeşitli şarj edilebilir pillerin gravimetrik ve volumetrik enerji yoğunluklarının karşılaştırılması.....5
- Şekil 2.2.  $\text{Li}_x\text{C}_6$ /susuz sıvı elektrolit/ $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  Li-iyon pilin çalışma prensibinin şematik gösterimi.....8
- Şekil 2.3. Yüksek enerji yoğunluklu şarj edilebilir Li-O<sub>2</sub> pilin şematik gösterimi.....11
- Şekil 2.4. Tabakalı TiS<sub>2</sub> kristal yapısı ve şarj-deşarj esnasında lityumun Van der Waals boşluklarına giriş çıkışı.....12
- Şekil 2.5. Sulu elektrolitin açık devre şematik gösterimi.....14
- Şekil 2.6. a) sülfür ve b) oksidin ametalik p bandı ve metalik d bandının (Co:3d) bağlı enerjileri.....16
- Şekil 2.7.  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ ,  $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$  ve  $\text{Li}_{1-x}\text{MnO}_2$  yapılarının enerji diyagramlarının karşılaştırılması.....17
- Şekil 2.8.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  yapısının  $\text{Mn}_2\text{O}_4$  spinel kafesine ait şematik enerji diyagramı.....18
- Şekil 2.9. Farklı fosfatlarda lityumun Fermi enerjilerine ilişkin  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  redoks çiftlerinin pozisyonları.....19
- Şekil 2.10. EC/DEC (1:1) içinde çözülmüş 1 M  $\text{LiPF}_6$  elektrolit penceresine bağlı çeşitli elektrot materyallerinin kapasiteye karşı voltaj grafikleri.....19
- Şekil 2.11. Yaygın olarak kullanılan katot aktif materyalleri: a) Tabakalı  $\text{LiCoO}_2$ , b) Spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , c) Olivin  $\text{LiFePO}_4$ .....20
- Şekil 2.12.  $\text{CoO}_6$  tabakaları arasındaki  $\text{Li}^+$  iyonlarını gösteren tabakalı  $\text{LiCoO}_2$ .....21
- Şekil 2.13. Durum yoğunluğuna karşı  $\text{LiCoO}_2$  enerjinin şeması.....23
- Şekil 2.14.  $\text{LiMnO}_2$  kristal yapısı.....25
- Şekil 2.15.  $\text{LiFePO}_4$  olivin yapısındaki  $\text{FeO}_6$ -oktahedral ve  $\text{PO}_4$ -tetrahedral yapılar arasındaki tek boyutlu kanallardan  $\text{Li}^+$  iyonlarının difüzyonu.....26
- Şekil 2.16.  $\text{Li}^+$  iyonlarının spinel kafesteki göç yolu.....28



Şekil 2.17. Spinel kafesindeki tetrahedral ve oktahedral yapısı (a), $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ kristal yapısı (b).....	29
Şekil 2.18. Li-Mn-O faz diyagramı.....	30
Şekil 2.19. $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ait enerji diyagramı.....	31
Şekil 2.20. % 100 deşarj konumunda depolama veya döngü yapılmış $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ elektrot üzerinde oluşan yüzey tabakası bileşenlerinin şematik bir modeli.....	33
Şekil 2.21. Spinel $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ yapısı.....	36
Şekil 2.22. Katkılama seviyesi ve katkı metal iyonlarının yükseltgenme basamağı ile kapasite arasındaki ilişki.....	36
Şekil 2.23. Grafitin hegzagonal kristal yapısının şematik gösterimi.....	46
Şekil 2.24. Lityum-iyon piller için Si anotlar a) Si film anot, b) CVD ile hazırlanmış dikey hizalanmış Si nano çubuklar.....	49
Şekil 3.1. Mikrodalga destekli hidrotermal sentezin akım şeması.....	56
Şekil 3.2. Lityum-iyon piller için katot hazırlama akış şeması.....	58
Şekil 3.3. CR 2016 buton pillerin yapısı ve pil yapımında kullanılan pil donanımı.....	59
Şekil 4.1. Spinel $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ katot aktif materyalinin kalsinasyon sıcaklığına bağlı XRD paternleri.....	66
Şekil 4.2. Katkılı ve katkısız $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ katot aktif nanopartiküllerin $500^\circ\text{C}$ (a) ve $600^\circ\text{C}$ (b) kalsinasyon sonucu elde edilen morfolojileri.....	68
Şekil 4.3. Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobunda görülen oktahedral şekilli nanopartiküller.....	69
Şekil 4.4. HRTEM mikroskobunda görülen kristal düzlemleri.....	70
Şekil 4.5. $\{111\}$ düzlemlerini ve düzlemler arası mesafeyi gösteren HRTEM mikroskobu.....	71
Şekil 4.6. Katkılı ve katkısız $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ katot aktif nanopartiküllerin $700^\circ\text{C}$ (a) ve $800^\circ\text{C}$ (b) kalsinasyon sonucu elde edilen morfolojileri.....	73
Şekil 4.7. Katkılı ve katkısız $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ katot aktif nanopartiküllerin $900^\circ\text{C}$ 'de kalsinasyonu sonucu elde edilen morfolojileri.....	74
Şekil 4.8. $500^\circ\text{C}$ kalsine edilen $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ katot aktif nanopartiküllerin Williamson-Hall metodu ile kristal boyutu ve gerilme analizi.....	77
Şekil 4.9. $\text{Fe}^{3+}$ iyonları katkılanmış $\text{LiFe}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$ katot aktif materyalinin	

kalsinasyon sıcaklığına bağlı XRD paternleri.....	81
Şekil 4.10. Ni <sup>2+</sup> iyonları katkılanmış LiNi <sub>0,02</sub> Mn <sub>1,98</sub> O <sub>4</sub> katot aktif materyalinin kalsinasyon sıcaklığına bağlı XRD paternleri.....	82
Şekil 4.11. 500°C sıcaklıkta kalsinasyon sonucu elde edilen katkılı LiFe <sub>0,02</sub> Mn <sub>1,98</sub> O <sub>4</sub> katot aktif nanopartiküller.....	84
Şekil 4.12. 500°C sıcaklıkta kalsinasyon sonucu elde edilen katkılı LiNi <sub>0,02</sub> Mn <sub>1,98</sub> O <sub>4</sub> katot aktif nanopartiküller.....	85
Şekil 4.13. V <sup>3+</sup> iyonları katkılanmış LiV <sub>0,02</sub> Mn <sub>1,98</sub> O <sub>4</sub> katot aktif materyalinin kalsinasyon sıcaklığına bağlı XRD paternleri.....	87
Şekil 4.14. Zn <sup>2+</sup> iyonları katkılanmış LiZn <sub>0,02</sub> Mn <sub>1,98</sub> O <sub>4</sub> katot aktif materyalinin kalsinasyon sıcaklığına bağlı XRD paternleri.....	88
Şekil 4.15. 500°C sıcaklıkta kalsinasyon sonucu elde edilen katkılı LiV <sub>0,02</sub> Mn <sub>1,98</sub> O <sub>4</sub> katot aktif nanopartiküller.....	89
Şekil 4.16. 500°C sıcaklıkta kalsinasyon sonucu elde edilen katkılı LiZn <sub>0,02</sub> Mn <sub>1,98</sub> O <sub>4</sub> katot aktif nanopartiküller.....	90
Şekil 4.17. Cu <sup>2+</sup> iyonları katkılanmış LiCu <sub>0,02</sub> Mn <sub>1,98</sub> O <sub>4</sub> katot aktif materyalinin kalsinasyon sıcaklığına bağlı XRD paternleri.....	92
Şekil 4.18. Co <sup>2+</sup> iyonları katkılanmış LiCo <sub>0,02</sub> Mn <sub>1,98</sub> O <sub>4</sub> katot aktif materyalinin kalsinasyon sıcaklığına bağlı XRD paternleri.....	93
Şekil 4.19. Al <sup>3+</sup> iyonları katkılanmış LiAl <sub>0,02</sub> Mn <sub>1,98</sub> O <sub>4</sub> katot aktif materyalinin kalsinasyon sıcaklığına bağlı XRD paternleri.....	94
Şekil 4.20. 500°C sıcaklıkta kalsinasyon sonucu elde edilen katkılı LiCu <sub>0,02</sub> Mn <sub>1,98</sub> O <sub>4</sub> katot aktif nanopartiküller.....	95
Şekil 4.21. 500°C sıcaklıkta kalsinasyon sonucu elde edilen katkılı LiCo <sub>0,02</sub> Mn <sub>1,98</sub> O <sub>4</sub> katot aktif nanopartiküller.....	96
Şekil 4.22. 500°C sıcaklıkta kalsinasyon sonucu elde edilen katkılı LiAl <sub>0,02</sub> Mn <sub>1,98</sub> O <sub>4</sub> katot aktif nanopartiküller.....	97
Şekil 4.23. 500°C sıcaklıkta kalsine edilen katot aktif materyallerinin XRD paternleri.....	99
Şekil 4.24. 700°C sıcaklıkta kalsine edilen katot aktif materyallerinin XRD paternleri.....	100
Şekil 4.25. 800°C sıcaklıkta kalsine edilen katot aktif materyallerinin XRD paternleri.....	101

Şekil 5.1.	Sentezlenen katot aktif nanopartiküller ile 0,1 C hızda elde edilen ilk deşarj kapasiteleri.....	103
Şekil 5.2.	Sentezlenen katot aktif nanopartiküller ile 0,1 C hızda elde edilen 10 deşarj döngüsü.....	104
Şekil 5.3.	Sentezlenen katot aktif nanopartiküller ile 0,5 C hızda elde edilen ilk deşarj kapasiteleri.....	107
Şekil 5.4.	Katkısız ve $V^{3+}$ , $Cu^{2+}$ , $Co^{3+}$ , $Al^{3+}$ katkılı katot aktif nanopartiküller ile 0,5 C hızda yapılan döngü performansı grafiği ve her bir döngüye ait kulombik etki performans grafiği.....	108
Şekil 5.5.	Üretilen katot aktif nanopartiküllere ait döngüsel voltamogram grafikleri.....	110
Şekil 5.6.	Katot aktif materyallerine ait elektrokimyasal impedans grafikleri.....	112
Şekil 5.7.	EIS eğrilerini incelemek için devre şemaları.....	113

## TABLULAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Şarj edilebilir pillerin teorik (T) ve yaklaşık pratik (P) enerjileri.....	6
Tablo 2.2. LiCoO <sub>2</sub> esaslı katotların döngü kararlılığı.....	22
Tablo 2.3. LiNiO <sub>2</sub> esaslı katotların döngü kararlılığı .....	24
Tablo 2.4. Lityum-iyon piller için susuz elektrolitler .....	53
Şekil 3.1. Literatürde geçen çeşitli hücre sistemleri ve bunlarda kullanılan bileşenler.....	61
Şekil 4.1. Kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak spinel bileşiklerin kristal boyutları (nm) ve kafes gerilmeleri .....	66
Şekil 4.2. Kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak spinel bileşiklerin kristal indeksi.....	68
Şekil 4.3. Kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak Fe <sup>3+</sup> ve Ni <sup>2+</sup> katkılı spinel bileşiklerin kafes parametreleri ve hacimleri .....	69
Şekil 4.4. Kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak V <sup>3+</sup> ve Zn <sup>2+</sup> katkılı spinel bileşiklerin kafes parametreleri.....	70
Şekil 4.5. Kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak Cu <sup>2+</sup> , Co <sup>3+</sup> ve Al <sup>3+</sup> katkılı spinel bileşiklerin kafes parametreleri .....	71
Şekil 5.1. Katkılı ve katkısız materyallerin R <sub>e</sub> , R <sub>ct</sub> ve R <sub>sf</sub> değerleri.....	103
Şekil 5.2. Üretilen katot aktif materyallerinin yapısal ve elektrokimyasal karakterizasyonu sonucu elde edilen sonuçları gösteren özet tablo.....	104

## ÖZET

Anahtar Kelimeler: Katot aktif materyalleri, spinel,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nanopartiküller, Lityum iyon piller, mikrodalga-hidrotermal sentez, CR2016 buton pil.

Günümüzde ikincil pil alanındaki aktif çalışmalar şarj edilebilir lityum piller üzerine odaklanmıştır. Uzun şarj-deşarj döngü ömrü, hafıza etkisi göstermemesi, maliyetlerinin düşmesi, çevreye dost olması dolayısıyla cep telefonu, bilgisayar, dijital kamera gibi taşınabilir elektronik cihazlar için vazgeçilmez bir güç kaynağı haline gelmiştir. Lityum iyon pillerin elektrikli araçlar ve akıllı şebekeler için de geleceğin güç kaynağı olacağı iddia edilmektedir. Şarj edilebilir lityum iyon pillerin spesifik güç yoğunluğunun ve akım yoğunluğunun artırılması bilim ve endüstri çevresinde en çok ilgi çeken konu haline gelmiştir. Günümüzde bunu gerçekleştirebilmek için nano elektrot aktif materyalleri içeren elektrotlar incelenmektedir. Lityum iyon pillerin kapasitesi genellikle katot ile sınırlıdır. Katodun kapasitesini arttırmak lityum iyon pilin performansını yükseltmek anlamına gelir. Günümüzde çeşitli morfolojilerde nano yapılı lityum katot aktif materyalleri üzerinde çalışılmaktadır. Çalışmalar, bilgisayar ve cep telefonlarında kullanılan  $\text{LiCoO}_2$  yerine spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ve metal katkılı  $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  (M: metal) üzerinde yoğunlaşmaktadır çünkü  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ve  $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  yüksek güç gerektiren uygulamalar için  $\text{LiCoO}_2$  katottan daha güvenli, daha ucuz ve daha çevre dostudur.

Birçok nano yapılı elektrot aktif materyali kimyasal metotlarla sentezlenebilmektedir. Üretilen nano yapıların morfolojileri ve boyutları sentez parametrelerindeki değişikliklere bağlı olarak farklı olmaktadır. Yapılan bu çalışmada spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ve metal katkılı  $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  katot aktif materyallerinin, mikrodalga destekli hidrotermal sentez metodu kullanılarak nano boyutlarda elde edilmesi ve elde edilen katot aktif materyalleri ile daha yüksek kulombik etkiye, şarj tutma kabiliyetine, döngü kararlılığına ve spesifik kapasiteye sahip pillerin üretilmesi amaçlanmıştır. Üretilen katot aktif nanopartiküllerin yapısal karakterizasyonu X-ışınları difraksiyonu (XRD) ile, morfolojik karakterizasyonu taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (HRTEM) ile, elektrokimyasal analizler çok fonksiyonlu elektrokimyasal çalışma istasyonu ile yapılmıştır. Elde edilen materyal tabakalı-spinel ( $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMn}_2\text{O}_4\text{-Li}_{1,24}\text{Mn}_{1,76}\text{O}_4$ ) kompozit yapısı olarak tanımlanmıştır. Üretilen materyalin partikül şekli oktahedraldir ve boyutu kalsinasyon sıcaklığına göre 30 nm ile 1  $\mu\text{m}$  arasında değişmektedir. Bu katot aktif nanopartiküllerin 0,1 C hızda ilkdeşarj kapasitesi yaklaşık 600 mAh/g ve kulombik etkinliği % 95 üzerindedir. 0,5 C hızda şarj tutma kapasitesi ve kulombik etkinliği % 95 üzerindedir.

# SYNTHESIS OF NANO SCALED SPINEL STRUCTURED CATHODE MATERIALS FOR Li-ION BATTERIES

## SUMMARY

Keywords: Cathode active materials, spinel,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nanoparticles, lithium ion batteries, microwave-hydrothermal synthesis, CR2016 button cell.

Most of the active research in the field of secondary battery is currently focused on rechargeable lithium ion batteries. They have excellent performance and storage characteristics, long charge-discharge cycle life, no memory effect, environmentally friendly and are available at low cost. Lithium-ion batteries for smart grid and electric vehicles are considered as future power sources. Increasing the specific power density and current density of rechargeable lithium ion batteries has become the most interesting title in science and industry vicinities. Nowadays nanostructured electrodes containing nano scaled active materials are examined to improve the specific power density of lithium batteries. Improvements at the cathode side are also critical for the progress of lithium batteries. Enhancing at the capacity of cathode means that improvement at the performance of lithium ion battery. Recently, nanostructured lithium cathode materials had various morphologies have been studied. The new Li-ion cells are based on positive electrodes of either spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  or metal doped  $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  (M: metal) instead of  $\text{LiCoO}_2$ . This is because  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  and  $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  offer significant safety advantages over  $\text{LiCoO}_2$  that become critical in batteries designed for high power applications.

Many of nanostructured electrode active materials can be synthesized by soft chemical methods. Morphologies and sizes of the achieved nanostructures show distinction depending on the changes of synthesis parameters. It has been aimed to synthesize nanosized  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  and metal doped  $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  cathode active materials at low temperatures by using microwave assisted hydrothermal method in this work. Also aimed to fabricate CR2016 rechargeable lithium ion button cells which have higher columbic efficiency, capacity retention ability, cycling stability and specific capacity. Structural and morphological characterization of the synthesized cathode active nanoparticles were performed by XRD and SEM, HRTEM respectively. Electrochemical characterizations were performed by electrochemical workstation. Synthesized materials were defined as layered-spinel ( $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMn}_2\text{O}_4\text{-Li}_{1,24}\text{Mn}_{1,76}\text{O}_4$ ) composite cathode active materials. Particle shapes of the materials were octahedral and the sizes were between 30 nm and 1  $\mu\text{m}$  subjected to calcination temperature. First discharge capacity of the material at 0,1 C rate is about 600 mAh/g and columbic efficiency is over 95 percent.

## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Son 20 yıldır elektronik cihazların hızlı bir biçimde gelişmesi ve küçülmesi hafif, kompakt ve yüksek performanslı güç kaynaklarına olan ihtiyacı arttırmıştır. Lityum piller kütle veya hacim başına en yüksek enerji depolama kapasitesine sahip pil teknolojisidir. İyi bir depolama ve performans karakteristiğine, uzun şarj-deşarj ömrüne, düşük maliyete sahiptirler ve hafıza etkisi göstermezler. Bu yüzden, dizüstü bilgisayarlar, cep telefonları, dijital kameralar gibi elektronik cihazlar için tercih edilen güç kaynağı haline gelmişlerdir. Üstün ticari başarısına rağmen lityum piller halen gelişime açık durumdadırlar.

Elektronik cihazların ötesinde lityum-iyon piller hibrit elektrikli araçların (HEV) ve elektrikli araçların (EV) geliştirilmesinde kilit rol oynamaktadır. Tükenmekte olan fosil yakıtlara alternatif olarak ve artan emisyonu çözüm olarak günümüzde elektrikli araçlar geliştirilmiş ve bunların yaygınlaşması ve seri üretimi sağlanmaya çalışılmaktadır. Şu an itibariyle elektrikli araçların yaygınlaşmasının önündeki en büyük engel yüksek güç yoğunluğuna, spesifik kapasiteye ve uzun döngü ömrüne sahip düşük maliyetli pillerin geliştirilememiş olmasıdır. Elektrikli araçların yanı sıra enerji depolanması, transferi ve akıllı şebekelerin (smart grid) devreye alınmasında pillerin rolü çok büyüktür.

Nanoteknoloji, lityum iyon pillerin elektrot ve elektrolit materyallerinde atılım gerçekleştirmek için en iyi araçtır. Nano boyuttaki partiküllerin sağladığı geniş yüzey alanı, tek boyutlu nanotellerin, nanoçubukların elektronları daha hızlı iletmesi, elektrolit ve elektrot arasındaki etkileşimin fazla olması gibi üstün özellikler dolayısıyla nanoteknolojinin lityum iyon pillerin elektrokimyasal performansını artırması ve maliyetleri düşürmesi beklenmektedir. Bu düşünceden yola çıkarak çalışma konusu, özgün yöntem ve uygulamalarla nano boyutlu katot aktif materyallerinin kullanıma geçirilmesini kapsamaktadır.

Elektrik enerjisi günlük hayatımızda önemli bir rol oynamaktadır. Elektrik her zaman her yerde uygulanabilmekte ve kolaylıkla ısı, ışık ve mekanik enerjiye dönüştürülebilmektedir. Genel problem elektriğin depolanmasına dairdir. Kapasitörler direkt kullanıma izin vermektedir fakat miktarlar ihtiyaca nazaran küçüktür. Genelde elektrik enerjisinin depolanması başka enerji formlarına dönüştürmeyi gerektirmektedir. Pillerde kimyasal bileşikler enerji depolama ortamı olarak davranmaktadır ve deşarj boyunca belirli bir voltajda elektrik akımı üreten kimyasal bir proses meydana gelir. Bu proses tersine çevrildiğinde elektrik enerjisi tekrar depolanır ve kimyasal bileşim ilk haline geri döner. İki farklı pil sistemi bulunmaktadır:

- a) Birincil piller bir sefer kimyasal enerjilerini elektrik enerjisine çevirmek üzere tasarlanmışlardır.
- b) İkincil piller ise tersinir enerji dönüştürücülerdir ve defalarca şarj-deşarj olmak üzere tasarlanmışlardır.

Ticari olarak kullanılmakta olan çok çeşitli birincil piller (kurşun-asit, gümüş oksit-çinko, alkali-mangan, civa-çinko...v.s) mevcut olmasına rağmen, yaygın olarak kullanılan 4 çeşit şarj edilebilir pil bulunmaktadır. Bunlar:

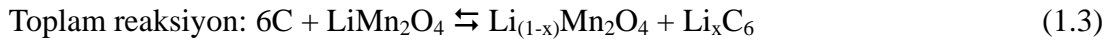
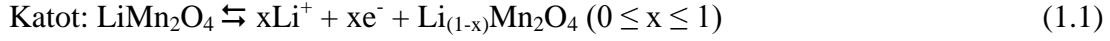
- a) Nikel-Kadmiyum (Ni-Cd),
- b) Nikel Metalhidrür (Ni-MH),
- c) Kurşun-Asit (Pb-Asit),
- d) Lityum-İyon (Li-iyon) pillerdir.

Lityum-iyon piller de kullanılan katot aktif materyaline göre sınıflandırılmaktadır ve en yaygın olarak 3 çeşidi kullanılır:

- a) Li-iyon (kobalt)
- b) Li-iyon (mangan)
- c) Li-iyon (fosfat)



Lityum-iyon piller, anot ile metal oksit katot arasında  $\text{Li}^+$  iyonlarının şarj-deşarj esnasında tersinir olarak göç etmesi ile çalışır. Deşarj esnasında lityum iyonları katot aktif materyalinin kafes yapısına girer ve katot aktif materyalindeki metal iyonlarının indirgenmesini lityum iyonları dengeler. Basit pil reaksiyonu:



Her iki elektrotta da ana materyal ve yapı değişmeden kalır ve sadece  $\text{Li}^+$  iyonları pozitif ve negatif elektrot arasında gidip gelir. Lityum iyon pillerin kapasitesi genellikle katot ile sınırlıdır bu yüzden katotun kapasitesini arttırmak birçok Lityum iyon pilin performansını yükseltmek anlamına gelir.

Katottaki gelişmeler lityum iyon pillerin gelişmesi için kritik bir basamaktır. Katot materyalleri iki sınıf materyal üzerinde şekillenmektedir. İlk sınıf materyaller redoks aktif geçiş metalleri ile kaplanmış anyon levhalar arasına dizilmiş tabakalar ve bunlar arasında kalan boşluklara yerleşen lityumdan oluşur. Bu yapıya  $\text{LiTiS}_2$ ,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_y\text{Mn}_y\text{Co}_{1-2y}\text{O}_2$  bileşikleridir. İkinci gruptaki materyaller ise vanadyum oksitler gibi, mangan dioksitin tünel bileşimi ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) gibi ve geçiş metal fosfatları ( $\text{LiFePO}_4$ ) gibi daha açık bir yapıya sahiptir.

Maliyetlerinin yüksek olması, zehirli olması ve çok bulunmaması nedeniyle tabakalı  $\text{LiCoO}_2$  ve metal katkılı türevleri avantajlı katot aktif maddeleri değildir. Tabakalı  $\text{LiNiO}_2$  ise yapısındaki  $\text{Ni}^{2+}$  iyonlarının indirgenerek difüzyon yolunu tıkamasından dolayı  $\text{Li}^+$  iyonlarının difüzyonunu yavaşlatır, bu yüzden kullanımı sınırlıdır. Bu katot aktif materyalinin yerini alabilecek bir materyal ile ilgili önemli çalışmalar yapılmakta ve bunlar önemini koruyarak artmaktadır. Spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  katot aktif materyali üzerine yapılan çalışmalar umut vaat etmektedir. Bu materyal ucuz, çevre dostu ve yüksek kapasitelidir.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  katotlar yüksek güç gerektiren uygulamalarda  $\text{LiCoO}_2$  katotlardan çok daha güvenlidir.

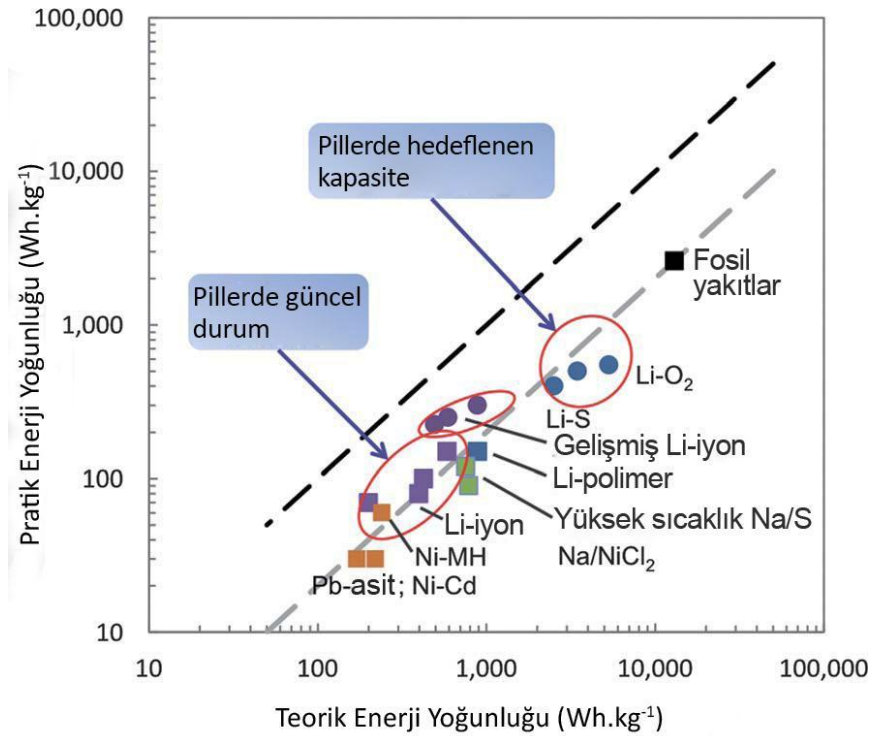
Nano yapılı pil elektrot aktif materyalleri geniş yüzey/hacim oranı dolayısıyla iyi bir performans göstermektedirler. Nanopartikül boyutu iyonların ve elektronların geçiş ve difüzyon süresini kısaltmakta ve daha hızlı bir kinetik sağlamaktadır. Katot maddelerinde yüksek performans yüksek kristal kalitesini gerektirmekte ve bunun için de yüksek sıcaklıklarda kalsinasyon gerekmektedir. Fakat bu kalsinasyon işlemi nanopartiküllerin agregasyonuna ve büyük tanecik boyutuna sebebiyet vermektedir. Tanecik boyutu büyüyünce de lityum iyon pil performansı zayıflamaktadır.

Bu çalışma kapsamında nano boyutta spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ve farklı metal katkı (LiM<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub>) katot aktif materyallerin üretilmesi planlanmıştır. Bu materyaller, tabakalı katot aktif materyallerine nazaran yüksek elektronik ve iyonik iletkenliği, kararlı yapısı, zehirsiz ve ucuz olması dolayısıyla tercih edilmiştir. Düşük sıcaklıkta mikrodalga destekli hidrotermal sentez ile geniş yüzey alanına sahip nanopartiküller üretilmesi ve böylece Li-iyon pillerin performansının artırılması amaçlanmıştır. Elde edilen bu katot aktif nanopartiküller ile daha yüksek kulombik etkiye, şarj tutma kabiliyetine, döngü kararlılığına ve spesifik kapasiteye sahip pillerin üretilmesi amaçlanmıştır.

## BÖLÜM 2. ŞARJ EDİLEBİLİR LİTYUM-İYON PİLLER

### 2.1. Günümüz Lityum-İyon Pilleri

Son on yılda taşınabilir elektronik cihazlardaki hızlı gelişme, yüksek enerji yoğunluğuna sahip hafif pillere olan ilgiyi de aşırı biçimde arttırmıştır. Ayrıca çevreye olan hassasiyetin artması da elektrikli araçlar için pillerin gelişmesine sebep olmuştur. Bu noktada lityum iyon piller diğer pillerle (kurşun-asit, Ni-Cd, Ni-MH) kıyaslandığında (Şekil 2.1) yüksek enerji yoğunluğu ile daha cazip sistemler olarak ön plana çıkmış ve diğer sistemleri geride bırakmıştır. Lityum-iyon pillerin yüksek gravimetrik ve volumetrik enerji yoğunluğuna sahip olması 4 V gibi yüksek hücre potansiyeline sahip olmasından kaynaklanmakta ve susuz elektrolit kullanılması geniş sıcaklık aralığında çalışmaya izin vermektedir [1].



Şekil 2.1. Çeşitli şarj edilebilir pillerin gravimetrik ve volumetrik enerji yoğunluklarının karşılaştırılması [2].

Tablo 2.1. günümüzde kullanılan başlıca şarj edilebilir pil sistemlerinin göstermektedir.

Tablo 2.1. Şarj edilebilir pillerin teorik (T) ve yaklaşık pratik (P) enerjileri [2].

Sistem	Negatif Elektrot	Pozitif Elektrot	OCV	Teo. Spe. Kapasite (Ah Kg <sup>-1</sup> )	Teo. Spe. Enerji (Wh Kg <sup>-1</sup> )	Pratik Spesifik Enerji (Wh Kg <sup>-1</sup> )
Kurşun-asit	Pb	PbO <sub>2</sub>	2,1	83	171	20-40
Ni-Cd	Cd	NiOOH	1,35	162	219	20-40
Ni-MH	MH alaşım	NiOOH	1,35	178	240	50-70
Na-S (350°C)	Na	S	2,1-1,78 (2,0)	377	754	120
Na-MCl <sub>2</sub> (300°C)	Na	NiCl <sub>2</sub>	2,58	305	787	90
Li-iyon (1)	Li <sub>x</sub> C <sub>6</sub>	Li <sub>1-x</sub> CoO <sub>2</sub>	3-4,2 (3,7)	158 (x=1)	584	100-150
Li-iyon (2)	Li <sub>x</sub> C <sub>6</sub>	Li <sub>1-x</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	3-4,2 (4)	104 (x=1)	424	80-100
Li-iyon (3)	Li <sub>x</sub> C <sub>6</sub>	Li <sub>1-x</sub> FePO <sub>4</sub>	3,4	117 (x=1)	398	80-100
Li-iyon (4)	Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	Li <sub>1-x</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2,5	80 (x=1)	200	50-70
Li-iyon (5)	Li <sub>x</sub> C <sub>6</sub>	Li <sub>1-x</sub> Mn <sub>1,5</sub> Ni <sub>0,5</sub> O <sub>4</sub>	4,7	105 (x=1)	493	Ticarileşmedi
Li-iyon (6)	Li <sub>x</sub> C <sub>6</sub>	Li <sub>1-x</sub> MO <sub>2</sub>	3-4,6 (3,7)	160 (x=1)	592	Ticarileşmedi
Li-iyon (7)	Li <sub>y</sub> Si	Li <sub>1-x</sub> MO <sub>2</sub>	2,5-4,0 (3,2)	263 (x=1)	843	Ticarileşmedi
Li-polimer	Li	LiV <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	2-3,3 (2,6)	340	884	150
Li-S	Li	S	2,0	584	1168	Ticarileşmedi
Li-O <sub>2</sub>	Li	O <sub>2</sub>	3,0	584 (Li <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ), 897 (LiO <sub>2</sub> )	1752- 2691	Ticarileşmedi

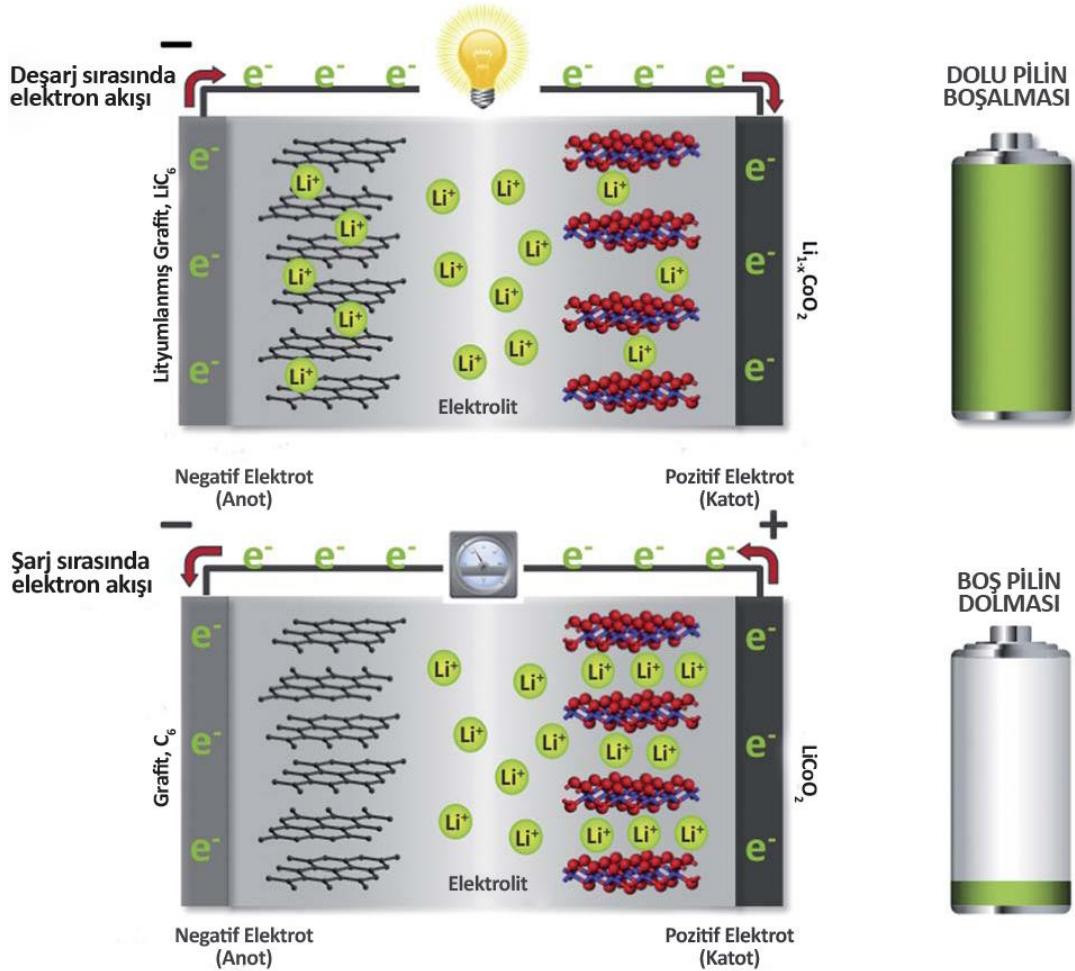
Günümüzün hibrit elektrikli araçlarında kullanılan Li-iyon pillerin kökleri ilk susuz pil araştırmalarına dayanmaktadır. 1967 yılında Ford motor firmasındaki araştırmacılar tarafından katı elektrolit  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (11 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·xNa<sub>2</sub>O) keşfedilmiş ve yüksek sıcaklıklarda alışılmışın dışında yüksek Na<sup>+</sup> iletkenliği sağladığı görülmüştür. 300 ve 350°C sıcaklıkta çalışabilen iki sodyum esaslı pil, Na-S ve Na-NiCl<sub>2</sub> ticarileştirilmiştir. Bunların teorik enerji yoğunluğu 700 Wh/Kg iken uygulamadaki enerjileri sırasıyla 120 ve 90 Wh/Kg'dır. Deniz altı uygulamaları, hibrit-dizel elektrikli lokomotifler, otobüs filoları gibi uygun bir yere sabitlenmesi gereken (niche mobile) sabit, enerji depolama yedeği olarak kullanılabilecek uygulamalar için piyasaya sürülmektedir [2].

Sodyum esaslı sistemlere benzer şarj edilebilir yüksek sıcaklık lityum piller, lityum iyonu iletkenliği olan seramik elektrolitlerin yokluğundan dolayı kullanılamamıştır. Sabit enerji depolama için 80-120°C sıcaklıkta çalışan Lityum metal/Polimer elektrolit/LiV<sub>3</sub>O<sub>8</sub> piller (Tablo 2.1) geliştirilmiş fakat lityum metalinde oluşan dentritik lityumların polimer elektroliti delerek kısa devreye ve bunun sonucu alevlenmeye sebep olması dolayısıyla piyasadan kaldırılmıştır. Günümüzde daha kararlı polimer elektrolitler ve lityum metal fosfat katotlar Li-polimer pillerin güvenlik sınırlamalarını ortadan kaldırabilir. 1980'lerin sonunda Lityum metal/MoS<sub>2</sub> pillerde oda sıcaklığında meydana gelen kısa devre ve alevlenme, bu pillerin piyasadan erken çekilmesine sebep olmuştur [2,3].

Li-iyon pil teknolojisindeki atılım, Sony firmasının yüksek voltaj (3,7 V) ve yüksek enerjili Li<sub>x</sub>C<sub>6</sub>/susuz sıvı elektrolit/Li<sub>1-x</sub>CoO<sub>2</sub> pilleri (Tablo 2.1) tanıtması ile meydana gelmiştir. Burada metalik lityum kullanmak yerine lityum grafit anot materyali içine yerleştirilmiştir ve dentritik yapıların oluşumu engellenmiştir. Şarjın en yüksek seviyesinde her grafit birimine 1 lityum yerleştiği için LiC<sub>6</sub> ile gösterilmiştir. Şarj ve deşarj boyunca lityum iyonları tersinir olarak konak (host) materyaller arasında gidip geldiğinden (Şekil 2.2) lityum-iyon pil terimi kullanılmaktadır [4,5]. Bunun yanı sıra kararlı sıvı organik karbonat çözeltilerin keşfi 4,2 Volta kadar yüksek voltajlarda bu pillerin tersinir çalışmasına olanak sağlamıştır. 1991'den beri grafit anot materyali olarak kalırken ticari ürünlerde birçok katot materyali kullanılmıştır. Özellikle Ni ve Mn ile katkılanmış LiCoO<sub>2</sub>, kararlı LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel ve LiFePO<sub>4</sub> olivin materyalleri katot olarak kullanılmaktadır. Uygulamada pilin performansını arttırmak ve maliyeti düşürmek için harmanlanmış karışık materyaller kullanılmaktadır [2,3,6].

Lityum en hafif üçüncü elementtir ve tüm bilinen elementler içinde en yüksek yükseltgenme potansiyeline sahiptir. Bu yüzden, elektrikli taşımacılık endüstrisinin gelecekteki ihtiyaçlarını karşılamak için yüksek enerji ve yüksek güç gerektiren pillerin geliştirilmesinde lityum pillerin kullanılması sürpriz değildir. Lityum iyon piller kısa ve orta dönem beklentileri en iyi karşılayan sistem olsa da, grafit anot (LiC<sub>6</sub>, 300-350 mAh/g) ve ticari katot materyallerinin (tabakalı LiMO<sub>2</sub>, M: Co, Ni, Mn, 140-160 mAh/g; Spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 100-120 mAh/g; Olivin LiFePO<sub>4</sub>, 140-160 mAh/g) pratik elektrokimyasal kapasiteleri, tak-şarj et hibrit elektrikli araçlar (Plug-

in Hibrit Electric Vehicles; PHEV) ve elektrikli araçlar (Electric Vehicle; EV) için uzun vadedeki hedefleri karşılayamamaktadır.



Şekil 2.2.  $\text{Li}_x\text{C}_6$ /susuz sıvı elektrolit/ $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  Li-iyon pilin çalışma prensibinin şematik gösterimi [2].

İlk nesil Chevrolet Volt (PHEV) ve Nissan Leaf (EV) araçlarda karbon anot ve tabakalı-spinel materyallerin karışımından oluşan harman katotlu lityum iyon piller kullanılmıştır. Toyota gelecek nesil hibrit elektrikli araçları için yeni Li-iyon pillerini tanıtmıştır. 2,5 Voltluk bu pillerde güvenliği arttırmak adına spinel  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anot ve spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  katot bulunmaktadır. Spinel  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anot grafitin yarısı kapasiteye sahip olduğundan  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sistemi 200 Wh/kg gibi diğer lityum-iyon pil sistemlerinden daha düşük teorik spesifik kapasiteye sahiptir. Bu yüzden  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anotlar daha çok sabit enerji depolama ve HEV gibi taşımacılık sektöründe kullanılmaktadır [2,3].

Li-iyon piller şarjlı konumdayken güvensizdirler. Termal kaçak ve alevlenmeden kaçınmak için lityum iyon pillerin, kuvvetli yükseltgen katottan salınan oksijen reaksiyonlarını engelleyecek şekilde tasarlanması gerekmektedir. Elektrot yüzeyinin karalılığını ve böylece li-iyon pillerin ömrünü ve güvenliğini arttırmak için anot, katot yüzeyi ve elektrot-elektrolit arayüzeyi korunmalıdır. Aynı zamanda geniş çalışma voltajı aralığına sahip alevlenmeyen alternatif elektrolitlere ihtiyaç vardır.

Li-iyon pillerin spesifik enerjisini arttırmak için yüksek kapasiteli anot ve katot aktif materyallerine ve/veya pil voltajına gerek vardır. Bu bağlamda Li-iyon pillerin performans sınırlarını arttırmak için birçok yaklaşım geliştirilmektedir [2].

## 2.2. Geleceğin Lityum-İyon Pilleri

Yukarıdaki tartışmadan da anlaşılacağı gibi hal-i hazırdaki lityum-iyon teknolojileri gelecek nesil elektrikli araçların uzun süreli performans hedeflerini karşılayamamaktadır. Materyaller ve üretim maliyetleri, performans sınırları, yetersiz olan elektrokimyasal çiftler ve materyallerin hızlıca pazara sokulması gibi faktörler göstermektedir ki lityum-iyon teknolojisi üstel değil yatay olarak ilerlemektedir. Bu duruma en iyi çözüm; metalik lityum anot ile Tablo 2.1'deki metal oksit ve metal fosfatlardan daha hafif bir katot aktif materyalinin kullanılmasıdır. Potansiyel elektronegatif elementler için periyodik tablo tarandığında katot aktif materyali aday olarak en mantıklı seçim kükürt ve oksijen görülmektedir. Florür gazı lityuma karşı çok yüksek bir potansiyele (~6 V) sahip olmasına rağmen çok koroziftir.

Lityum-iyon sistemler lityumun giriş-çıkış reaksiyonları ile çalışırken, lityum-sülfür ve lityum-oksijen sistemleri lityum polisülfür ve lityum oksit ürünleri vermek üzere elektrot yüzeyindeki dönüşüm reaksiyonları ile çalışmaktadır. Her iki sistemin potansiyel güvenlik zafiyetleri vardır. Bunlar; (i) kısa devreye ve hızlı kontrolsüz deşarja sebep olan lityum dentrit oluşumu, (ii) lityum elektrotu pasive eden ve döngü verimsizliğine, pil performansının genel olarak bozulmasına yol açan sülfür ve oksijenin çapraz geçişleridir.

Zayıf döngü ömrüne rağmen prototip Li-S pillerin 350 Wh/kg enerji yoğunluğuna sahip olduğu bildirilmiştir. Gelişmelerle 600 Wh/kg enerji yoğunluğu umut edilmektedir.



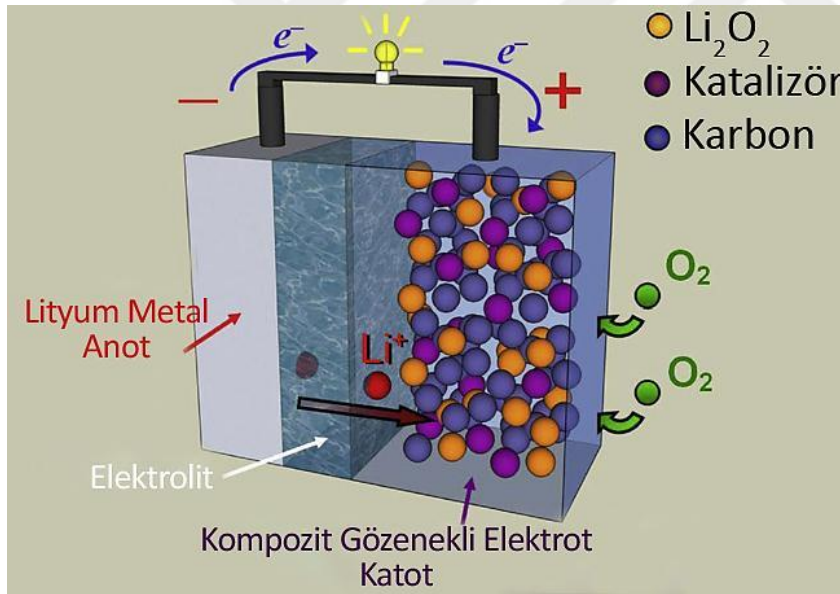
Reaksiyon (2.1) tamamen dönüştüğü farz edilirse 2500 Wh/kg enerji yoğunluğu sağlamaktadır. Birçok araştırmacı tarafından yıllar öncesinde incelenen lityum-sülfür pillerin pratik gelişimi bir dizi yetersizliğe takılmaktadır. Ana sebep polisülfürlerin ( $\text{Li}_2\text{S}_x$ ,  $1 \leq x \leq 8$ ) sıvı organik elektrolitte çözünerek şarj ve deşarj boyunca ara formlar oluşturmasıdır. Yüksek çözünürlük sonucu aktif kütle kaybolmaktadır. Çözünen polisülfür anyonları elektrolitten geçerek lityum metal anoda ulaşırlar ve yüzeyde çözünmeyen ürünler oluştururlar. Bu durum pilin işleyişini azaltmaktadır. Çözünme probleminin önüne geçmek için çeşitli stratejiler geliştirilmiştir: (i) modifiye organik sıvı elektrolitlerin tasarlanması, (ii) iyonik sıvı esaslı elektrolitlerin kullanılması, (iii) polimer elektrolitlerin kullanılması. Nano yapıli sülfür ve mezo gözenekli karbonun iyice karıştırılması ile elde edilen katot kullanılarak yüksek hızlı ve yüksek tersinir kapasite elde edilmiştir [7]. Tüm bu sonuçlar, Lityum-sülfür pil sisteminde gerçek kırılma noktasına ulaşmaktan halen çok uzaktadır [3,8-13].

Lityum-oksijen sistemleri bir pil/yakıt hücresi hibriti olarak düşünülebilir (Şekil 2.3). Metalik lityum anot ve katot olarak oksijen gazı kullanılmaktadır. Yapılan çalışmaları, metalik lityum ve oksijen elektrotun sınırlamaları engellemektedir. Devam eden çalışmalar yeni bir elektrot, elektrokatalizör ve elektrolit sistemleri geliştirme üzerine yoğunlaşmaktadır [2].

Bir lityum-oksijen pil, oksijen-oksijen bağları kopmaksızın oksijen elektrot lityum peroksidede ( $\text{Li}_2\text{O}_2$ ) deşarj olduğunda teorik olarak, 1752 Wh/kg teorik spesifik enerji yoğunluğuna sahiptir.  $2 \text{ Li} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{O}_2$  reaksiyonuna göre 1200 mAh/g gibi mevcut katotların çok üzerinde yüksek bir kapasiteye sahiptir. Bu reaksiyon eğer elektrolit çözücülerini ile olan reaksiyonlar engellenebilirse tersinirdir. Özellikle propilen karbonat gibi lityum-iyon ticari pillerde kullanılan karbonat esaslı elektrolit çözücülerini lityum-oksijen pillerde reaktiftirdirler. Bu reaksiyonlar katı karbonatlar



oluşturur ve oksijen elektrodun gözeneklerini tıkar, döngü esnasında elektroliti kurutarak hızlı pil bozunmasına yol açar. Umut vaat eden eter bazlı silan içeren elektrolit çözücülerini kullanılsa da bu gelişmeler ciddi polarizasyon etkisinin, döngü verimsizliğinin, kararsızlığın ve uzun şarj-deşarj prosesleri boyunca hız sınırlamalarının üstesinden gelebilmiş değildir. Lityum-oksijen pilin antiflorit tipi  $\text{Li}_2\text{O}$ 'yedeşarjı teorik spesifik enerjiyi 2691 Wh/kg gibi çok yüksek bir değere yükseltmektedir fakat bu oksijen-oksijen bağlarını parçalamakta, pilin tekrar şarjını çok ciddi biçimde sınırlamaktadır.  $\text{Li}_2\text{O}$ 'ye karşı yüksek afiniteye sahip, aktifleştirilmiş  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ve  $\text{MnO}_2$  geçiş metal oksitlerin elektrot/elektrokatalizör olarak kullanılması ile bazı başarı işaretleri görülmüştür. Elektrokatalizör olarak sadece karbon içeren pillerden başka,  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  ( $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{MnO}_2$ )'den  $\text{Li}_2\text{O}$  bileşeninin liç edilmesi ile üretilen  $\alpha\text{-MnO}_2$  ile aktive edilmiş elektrokatalizör, kapasiteyi en az birkaç döngü için 5000 mAh/g değerine çıkarabilmektedir [2,3].

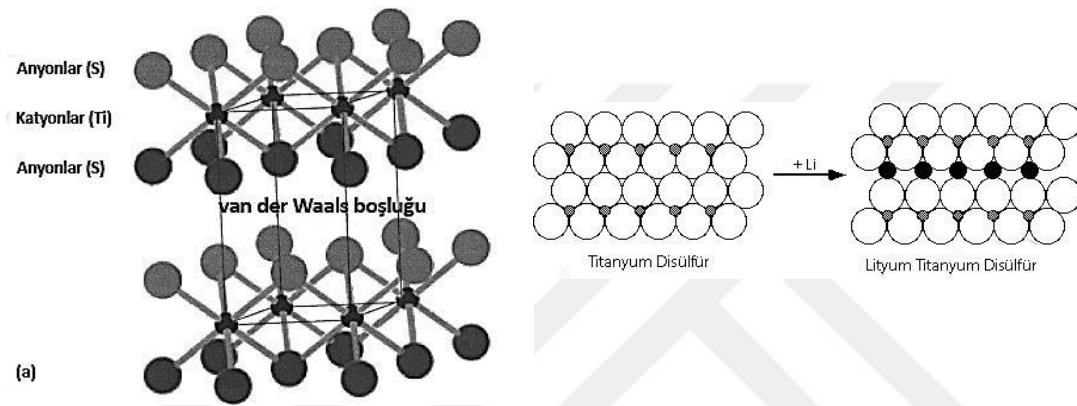


Şekil 2.3. Yüksek enerji yoğunluklu şarj edilebilir Li-O<sub>2</sub> pilin şematik gösterimi. Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vermek üzere, karbon ve metal oksit elektrokatalizör yüzeyinde, lityum oksijen ile reaksiyon verir [2,3].

### 2.3. Şarj Edilebilir Lityum-İyon Pillerin Temel Kavramları

Şarj edilebilir lityum piller, şarj-deşarj prosesi boyunca lityum iyonlarının (misafir tür) tersinir olarak elektrot aktif materyali (konak tür) içerisine girip-çıkmasını (insertion-extraction) kapsamaktadır. Elektrolitten iyonların geçişi ile meydana gelen

lityumun girip-çıkma prosesine konak materyallerin indirgenmesi ve yükseltgenmesi ve dış devreden elektron akışı eşlik eder [1]. Bu görüş ilk olarak, katot olarak geçiş metal sülfürü olan  $TiS_2$ , anot olarak metalik lityum ve susuz elektrolit içeren şarj edilebilir pillerle tasvir edilmiştir.  $TiS_2$  katot Şekil 2.4’de gösterildiği gibi tabakalı yapıya sahiptir. Deşarj boyunca lityum iyonları sülfür tabakaları arasındaki Van der Waals boşluklarına yerleşir ve yük denkliliği  $Ti^{4+}$  iyonlarının  $Ti^{3+}$  iyonlarına indirgenmesi ile sağlanır. Şarj boyunca tam tersi proses gerçekleşir. Lityumun giriş-çıkışı süresince tabakalı yapı korunur [1].



Şekil 2.4. Tabakalı  $TiS_2$  kristal yapısı ve şarj-deşarj esnasında lityumun Van der Waals boşluklarına giriş çıkışı.

Bir lityum pilin açık devre voltajı  $V_{OC}$ , katot ( $\mu_C$ ) ve anot ( $\mu_A$ ) arasındaki lityumun elektrokimyasal potansiyelindeki değişimi vermektedir:  $F$ , Faraday sabitidir.

$$V_{OC} = \frac{\mu_C - \mu_A}{F} \quad (2.2)$$

$V_{OC}$ , hem elektron transferini hem de  $Li^+$  transferini kapsayan enerjilerle belirlenir. elektron transferini kapsayan enerji katot ve anodun iş fonksiyonuna bağlıdır. Şekil 2.5’de sulu elektrolite sahip termodinamik olarak kararlı bir pil hücresinin elektrolit ve elektrotlarındaki elektron enerjilerinin şematik gösterimi yer almaktadır. Anot indirgen, katot yükseltgendir. Elektrolitin en düşük boş moleküler orbitalinin (LUMO) ve en yüksek dolu moleküler orbitalinin (HOMO) enerji ayrımı  $E_g$  elektrolit penceresidir (band aralığı). Her iki elektrot  $\mu_A$  ve  $\mu_C$  elektrokimyasal potansiyele sahip elektronik iletkenlerdir. LUMO’nun üstündeki  $\mu_A$  potansiyelindeki bir anot, pasif bir tabaka anottan elektrolitin LUMO’suna elektron transferini engellemezse,

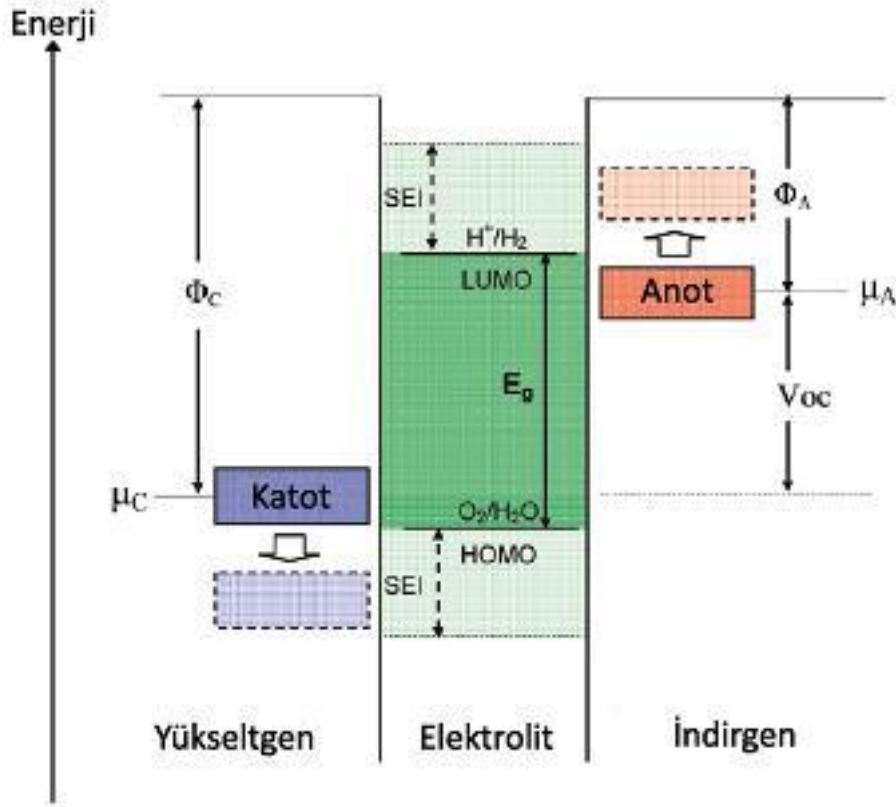
elektroliti indirgeyecektir. HOMO'nun altındaki  $\mu_C$  potansiyelindeki bir katot, pasif bir tabaka katottan elektrolitin HOMO'suna elektron transferini engellemezse, elektroliti yükseltmeyecektir. Bu yüzden termodinamik kararlılık, elektrodun elektrokimyasal potansiyellerinin  $-\mu_A$  ve  $\mu_C$  - elektrolit penceresi içinde olmasını gerektirir. Bu durum pilin açık devre voltajını  $V_{OC}$ ,

$$eV_{OC} = \mu_A - \mu_C \leq E_g \quad (2.3)$$

ile sınırlandırır.  $e$ , elektron yükünün büyüklüğüdür. Elektrot/elektrolit çiftindeki pasif katı/elektrolit arayüzey (Solid/Electrolyte Interface-SEI) tabakası,  $eV_{OC} - E_g$  çok büyük olmamak şartıyla daha büyük  $V_{OC}$  voltajına kinetik bir kararlılık verebilir [1,14-16].

Deşarjda, bir dış devre vasıtasıyla elektronlar anodu terk eder ve iş yaptıktan sonra katoda girer. Elektrotlarda yük nötralizasyonunu kaybetmemek için anottan elektrolite katyonlar salınır ve elektrolitin çalışma katyonu -sulu elektrolitler için bu  $H^+$  iyonudur- pozitif yükü katota taşıyarak katottaki yük nötralizasyonunu sağlar. İkincil pillerde şarj esnasında proses tersine döner.

Bir pilin enerji yoğunluğu  $\Lambda V_{OC}$ ,  $\Lambda$  birim ağırlık başına anot ve katot arasındaki tersinir şarj kapasitesidir (Ah/g).  $\Lambda$ , şarj veya deşarj hızı ile artar. Mesela dış devredeki elektronik akımın büyüklüğü pilin içindeki iç iyonik akımla eşleşmelidir. Elektrot/elektrolit arayüzeyindeki iyon transfer hızını kapsayan elektrot ve elektrolitlerin iyonik akım yoğunluğu elektronik akım yoğunluğundan çok daha küçük olduğundan elektrotlar ve elektrolit geniş yüzey alanına ve küçük inceliğe sahiptir. Yine de yüksek akım yoğunluklarında bir elektrottaki ve/veya elektrot/elektrolit arayüzeyindeki iyon hareketi yük dağılımının dengeye ulaşması için çok yavaştır. Bu, pildeki akım yoğunluğunun artması ile tersinir kapasitenin azalmasının ve bu kapasite kaybının şarj ve/veya deşarj hızının azalması ile iyileşmesinin sebebidir [14].



Şekil 2.5. Sulu elektrolitin açık devre şematik gösterimi. Burada  $\Phi_A$  ve  $\Phi_C$  anot ve katotun iş fonksiyonlarıdır.  $E_g$  elektrolit penceresidir [14].

Özetle, potansiyel elektrikli araç pazarı için şarj edilebilir lityum pillerin üreticileri için aşılması zor sorunlar üç mislidir: (i) ortam sıcaklığının dışında,  $-40 < T < 60^\circ\text{C}$ , 4 Voltun üzerindeki açık devre voltajında termodinamik olarak kararlı bir pencereye sahip yüksek  $\text{Li}^+$  iyon iletken susuz bir elektrolit (ii) uygun bir anot ve (iii) büyük tersinir kapasiteye sahip hızlı şarj-deşarja izin veren  $\mu_A$  ve  $\mu_C$  değerleri elektrolit penceresi ile iyi eşleşebilen bir katot [14].

## 2.4. Lityum-İyon Pillerin Bileşenleri

Piller bir katot, bir anot ve elektrolitten meydana gelmektedir. Lityum pillerde anot, lityum kaynağıdır. Katot ise lityum iyonlarının alıcısı konumundadır. Elektrolit, iyonik geçiş ve elektronik geçişin ayrımını sağlamaktadır.

Günümüz Lityum-iyon pillerinde anot, grafit karışımından oluşmakta ve katot ise lityum ve diğer seçilen metallerin karışımından meydana gelmektedir. Bir pil

içindeki tüm materyallerin teorik olarak bir enerji yoğunluğunun olduğuna dikkat edilmelidir. Ticari olarak kullanılmakta olan anotlar iyi optimize edilmiştir ve tasarımda ufak değişiklikler yapılabilir. Ancak katot ileri düzey gelişmeler vaat etmektedir. Bu yüzden pil çalışmaları katot üzerine yoğunlaşmaktadır. Şu ana kadar tüm uygulamalar için gereksinimleri karşılayabilecek ideal katot aktif materyali üretilebilmiş değildir. Diğer bir potansiyel saha ise elektrolittir.

### 2.4.1. Katot aktif materyalleri

Lityum-iyon pillerin konsepti basit olmasına rağmen başarılı bir katot aktif materyalinin bazı kriterlere sahip olması gerekmektedir [1].

a)  $Li_xM_yN_z$  ( $N = \text{anyon}$ ) bileşiğinin lityum kimyasal potansiyeli ( $\mu_{Li(c)}$ ), pil voltajını maksimuma çıkarmak için yüksek olmalıdır. Bu,  $Li_xM_yN_z$  bileşiğindeki geçiş metal iyonunun,  $M^{n+}$ , yüksek oksidasyon basamağına sahip olması demektir.

b)  $Li_xM_yN_z$  ( $N = \text{anyon}$ ) bileşiği pil kapasitesini yükseltmek için bol miktarda lityum,  $x$ , giriş-çıkışı izin vermelidir. Bu, uygun lityum konumlarının sayısına ve bileşikteki  $M$  için çoklu valansın varlığına bağlıdır. Yüksek kapasite ve pil voltajının kombinasyonu enerji yoğunluğunu yükseltebilir.

c) Pilde iyi bir döngü ömrü sağlamak için lityumun giriş-çıkışı esnasında tüm lityum değerlerinin,  $x$ , üzerinde dahi aktif materyalde değişim olmadan ya da en az değişim ile lityum giriş-çıkışı tersinir olmalıdır. Bu,  $Li_xM_yN_z$  bileşiğindeki  $M-N$  bağları kopmadan yapının iyi bir yapısal kararlılığa sahip olması demektir.

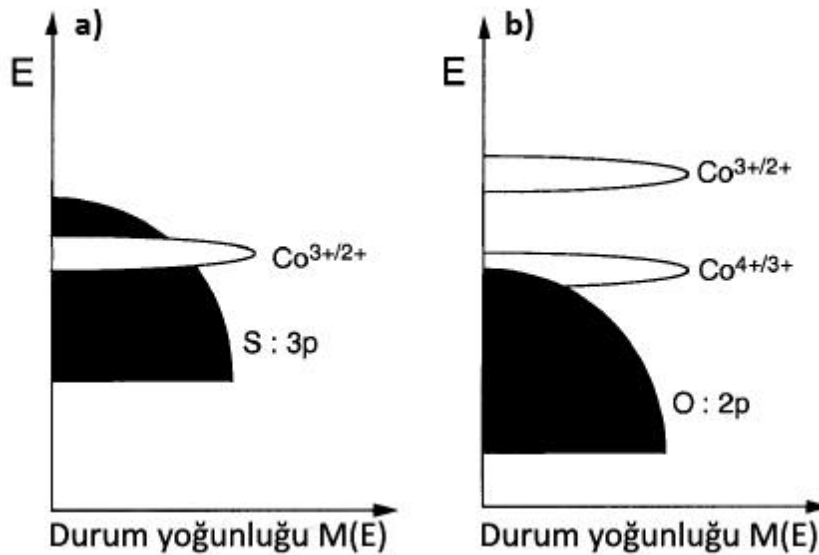
d) Şarj-deşarj prosesi boyunca polarizasyon kayıplarını azaltmak ve böylece yüksek akım yoğunluğu ve enerji yoğunluğu sağlamak için aktif bileşik iyi bir elektronik iletkenliğe  $\sigma_e$  ve lityum iyon iletkenliğine  $\sigma_{Li}$  sahip olmalıdır. Bu kristal yapısına,  $MN_n$  polihedronun düzenlenmesine, lityum bölgeleri arasındaki bağlanma ve geometriye,  $M^{n+}$  iyonlarının elektronik konfigürasyonu ve doğasına,  $M^{n+}$  ve  $N^{n-}$  enerjilerinin bağlı konumlarına bağlıdır.

e) Lityumun giriş-çıkışı esnasında tüm lityum değerlerinin,  $x$ , üzerinde, aktif bileşik kimyasal olarak kararlı olmalı ve elektrolitle reaksiyona girmemelidir.

f) Lityumun giriş-çıkışı esnasında tüm lityum değerlerinde,  $x$ , elektrolitin istenmeyen indirgenme ve yükseltgenmesini engellemek için katotun redoks enerjisi elektrolitin band aralığına uzanmalıdır (Şekil 2.5).

g) Ticari açıdan bileşik ucuz, çevre dostu ve hafif olmalıdır. Bu göstermektedir ki  $M^{n+}$  iyonu tercihen 3d geçiş serisinden olmalıdır [1,17,18].

Tabakalı  $TiS_2$  içeren lityum iyon pillerin piyasaya çıkmasından sonra 1970 ve 1980 yılları boyunca diğer birçok sülfür ve kalkojenürler araştırılmıştır. Ancak bunların pek çoğu metalik lityum anota karşı düşük pil voltajı,  $<2,5$  V, sergilemekteydiler. Pil voltajındaki bu sınırlama, daha yüksek valanslı  $M^{n+}$  d bandı ile ametalik p bandının üst kısmının çakışmasından kaynaklanmaktadır; örneğin Şekil 2.6'da sülfürün 3p bandının en üst seviyesi görülmektedir [1,19].

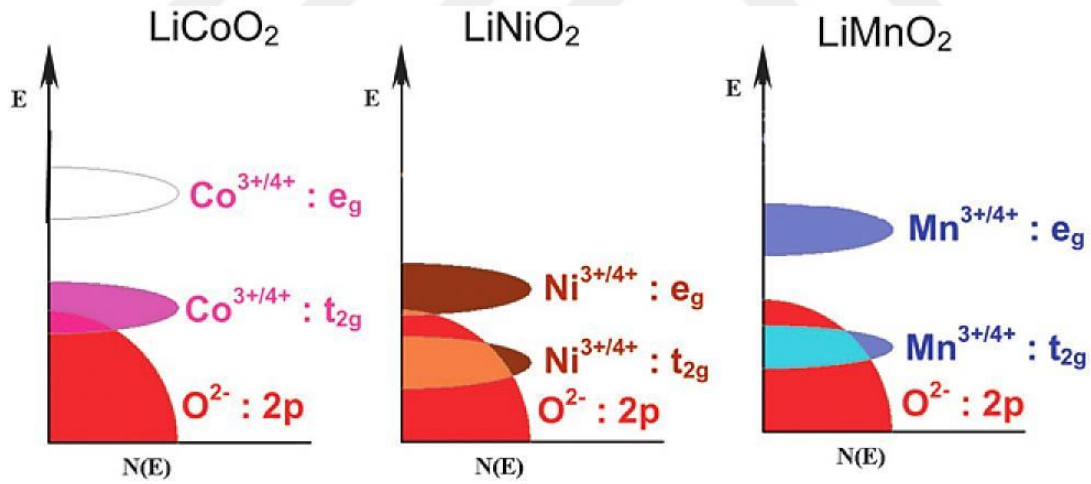


Şekil 2.6. a) sülfür ve b) oksidin ametalik p bandı ve metalik d bandının (Co:3d) bağlı enerjileri [1].

Bu tip çakışmalar sonucu  $S^{2-}:3p$  bandına boşlukların (holes) girmesine veya  $S^{2-}:3p$  bandından elektron ayrılması ve  $S_2^{2-}$  gibi moleküler iyonların oluşumu meydana gelir. Bu moleküler iyonlar,  $Li_xM_yS_z$  bileşiğindeki  $M^{n+}$  metal iyonunda daha yüksek oksidasyon basamaklarına erişilememesine yol açar. Pil voltajını en üst seviyeye

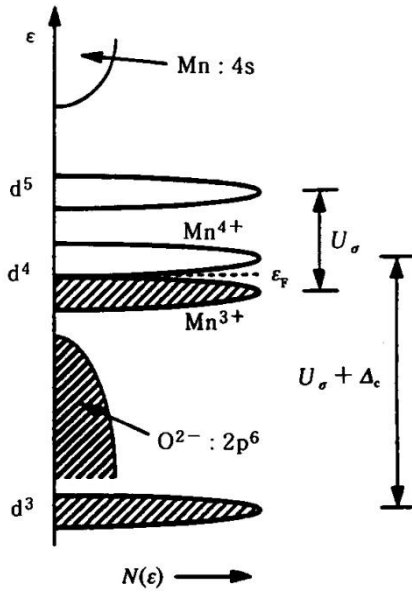
taşımak için daha yüksek oksidasyon basamağının kararlı olması zorunludur. Kalkojenürlerde bu zorlukla karşılaşınca oksit katotlar üzerine yoğunlaşmıştır.  $O^{2-}:2p$  bandının üst düzeyinin konumu  $S^{2-}:3p$  bandının üst kısmından çok daha aşağıdadır (Şekil 2.6) ve bu da oksitlerde daha yüksek valans durumlarını mümkün kılmaktadır. Örneğin; oksit içinde  $Co^{3+}$  kolaylıkla kararlı olabiliyorken,  $Co^{2+/3+}$  redoks çifti  $S^{2-}:3p$  bandının içine uzandığından (Şekil 2.6)  $Co^{3+}$  iyonunun sülfürlerde kararlılığı çok zordur [1].

Şekil 2.7’de görüldüğü gibi  $Li_{1-x}CoO_2$  yapısındaki  $Co^{3+/4+}:t_{2g}$  bandı  $O^{2-}:2p$  bandının üst kısmı ile çakışır. Diğer yandan  $Li_{1-x}NiO_2$  içindeki redoks aktif  $Ni^{3+/4+}:e_g$  bandı  $O^{2-}:2p$  bandının üst kısmı ile neredeyse ucu ucuna çakışır.  $Li_{1-x}MnO_2$  içindeki redoks aktif  $Mn^{3+/4+}:e_g$  bandı  $O^{2-}:2p$  bandının üstünde yayılır. Sonuç olarak hem  $Ni^{3+/4+}$  hem de  $Mn^{3+/4+}$  çiftleri  $Co^{3+/4+}$  çiftinden daha iyi kimyasal kararlılığa sahiptir. Buna rağmen  $Li_{1-x}NiO_2$  yapısal dönüşüm ve termal bozunmadan mustarıpken, şarj-deşarj boyunca  $Li_{1-x}MnO_2$  tabakalı yapıdan spinel yapıya dönüşümden mustarıptir [20].



Şekil 2.7.  $Li_{1-x}CoO_2$ ,  $Li_{1-x}NiO_2$  ve  $Li_{1-x}MnO_2$  yapılarının enerji diyagramlarının karşılaştırılması.

$LiMn_2O_4$  spinelindeki  $Mn^{4+}/Mn^{3+}$  çiftine ait bağıl elektron enerjilerinin şematik gösterimi Şekil 2.8’de görülmektedir.  $Mn_2O_4$  kafesinin sıkı istif oksijen düzlemlerindeki oktahedral kısımlardaki  $Mn^{4+}$  ve  $Mn^{3+}$  iyonlarının 50:50 karışımından oluşan  $Mn^{4+}/Mn^{3+}$  çifti  $O_2:2p$  valans bandının üst kısmının üzerinde, standart potansiyeldeki ( $E^0 = eV^0$ ) Fermi enerjisi düzeyinde  $\epsilon_F$  yer alır [15].



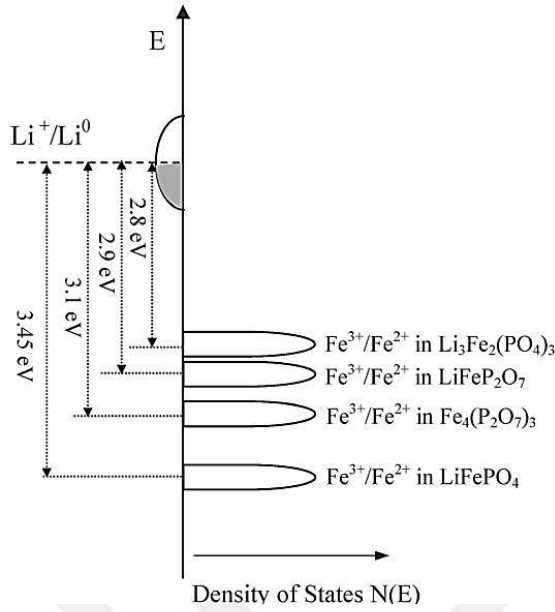
Şekil 2.8.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  yapısının  $\text{Mn}_2\text{O}_4$  spinel kafesine ait şematik enerji diyagramı [15].

$\text{LiFePO}_4$  olivin kafesindeki tek boyutlu kanallara  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) için  $\text{Li}^+$  iyonlarının girmesi 3,45 Voltta gerçekleşmektedir. Bunun sonucu olarak  $\text{LiFePO}_4$  ve  $\text{FePO}_4$  arasında küçük yapısal değişiklikler meydana gelmektedir. Bu aralığın dışında yapının etkilenmesi voltaj değişimleri ile karşılaştırılarak Şekil 2.9'da gösterilmektedir.  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  ve  $\text{Li}_{3+x}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  arasındaki yapıların ve bazı fosfatların  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  çiftinin voltaj değişimleri gösterilmektedir [14].

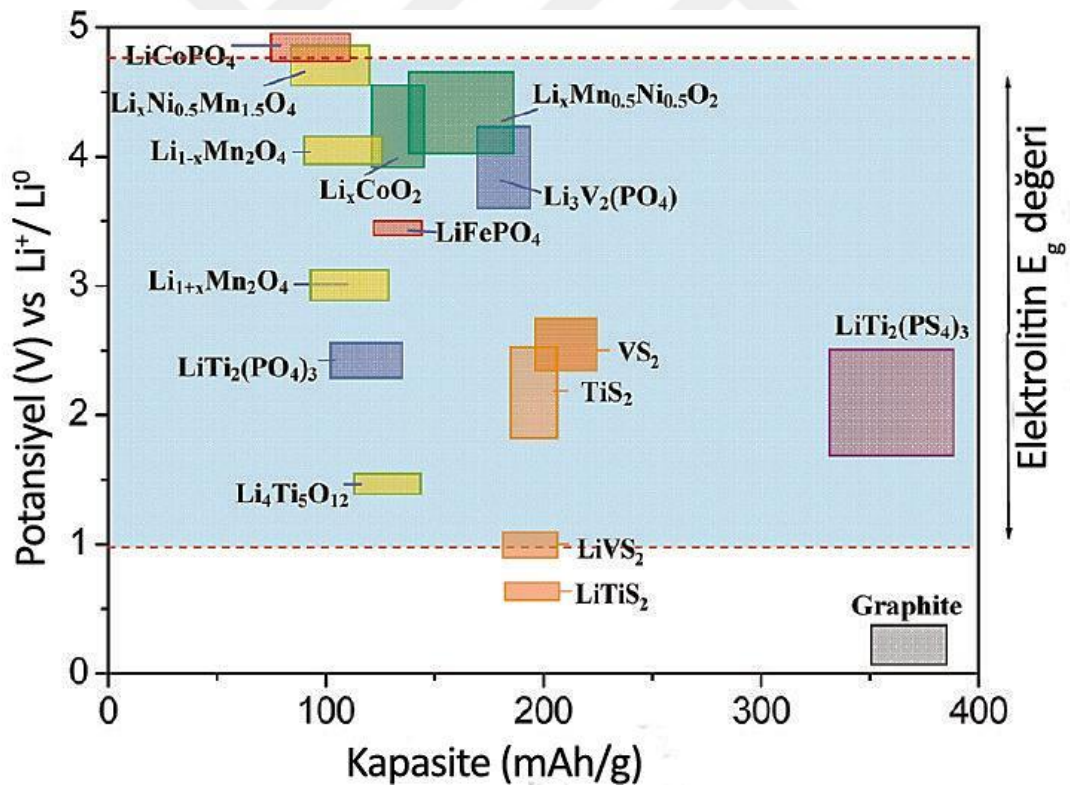
$0 < x < 1$  aralığındaki çift faz zayıf elektronik iletkenliğe ve tek boyutlu kanallarda zayıf  $\text{Li}^+$  hareketine sahip olmasına rağmen karbon kaplı  $\text{Li}_x\text{FePO}_4/\text{C}$  kompozit katotlar binlerce kez döngüde önemli derecede kapasite kaybı yaşamaz ve güvenli katot olarak kullanılırlar.

Günümüzün teknolojik olarak önemli katotları metal oksitler ve poli anyonik bileşikler olarak iki geniş kategoriye ayrılmaktadır. Şekil 2.10 lityum-iyon pillerde en çok kullanılan katot aktif materyallerini ve Şekil 2.11 bunlara ait temel kristal yapılarını göstermektedir.





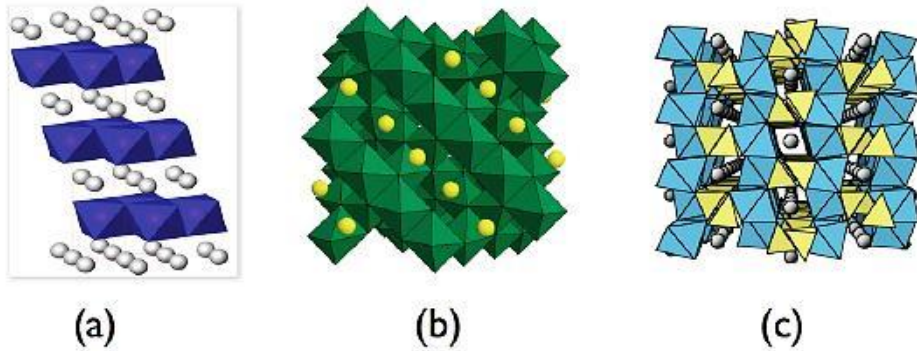
Şekil 2.9. Farklı fosfatlarda lityumun Fermi enerjilerine ilişkin  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  redoks çiftlerinin pozisyonları [14].



Şekil 2.10. EC/DEC (1:1) içinde çözülmüş 1 M  $\text{LiPF}_6$  elektrolit penceresine bağlı çeşitli elektrot materyallerinin kapasiteye karşı voltaj grafikleri [14].

Şekil 2.11 a)  $\text{LiCoO}_2$  tabakalı yapısıdır. Burada  $\text{CoO}_6$  oktahedral olarak,  $\text{Li}^+$  iyonları ise küreler halinde gösterilmiştir. b) Spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  kübik yapısıdır. Tetrahedral

koordinasyonlu  $\text{Li}^+$  iyonları küresel olarak,  $\text{MnO}_6$  yapısı oktahedral olarak görülmektedir ve her iki kristal yapısı da metal oksitler sınıfındadır. Şekil 2.11 c) ise poli anyonik  $\text{LiFePO}_4$  olivin yapısıdır. Oktahedral koordinasyonlu  $\text{Li}^+$  iyonları küresel olarak,  $\text{FeO}_6$  ve  $\text{PO}_4$  sırasıyla oktahedral ve tetrahedral olarak gösterilmiştir [21].



Şekil 2.11. Yaygın olarak kullanılan katot aktif materyalleri: a) Tabakalı  $\text{LiCoO}_2$ , b) Spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , c) Olivin  $\text{LiFePO}_4$  [21].

Nano yapılı materyaller, bulk materyaller ile kıyaslandığında daha gelişmiş performans sergilediği görülmektedir. Küçük, esnek pillerin üretilmesinde önemli faktörün elektrot üretim teknikleri olduğunun farkına varılmıştır. Nanomateryallerin teknolojisi ve biliminde meydana gelen gelişmeler ve yardımcı teknikler, ince film lityum pilleri barındıran gelecek nesil cihazların çeşitliliği konusunda umut vaat etmektedir. Piyasada ince film piller için itici güç cep telefonları ve taşınabilir elektronik cihazlardır [22].

Lityum-iyon pillerin düşük enerji ve güç yoğunluğu, reaksiyon esnasında geniş hacim değişimi ve güvenlik gibi dezavantajları vardır. Bu bahsi geçen kusurlar şarj edilebilir pillerde nanoteknolojik uygulamalarla azaltılabilmektedir. Nanopiller alanındaki aktif araştırmalar hem elektrot hem de susuz elektrolit olarak nano materyallere dikkati çekmektedir [23].

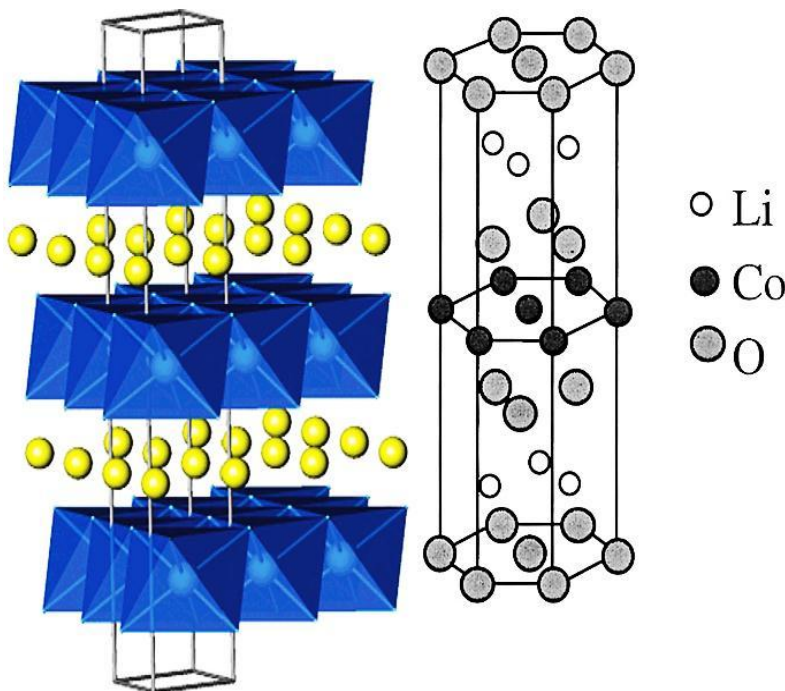
Sony tarafından Nexelion markası ile kalay esaslı anot aktif nanomateryaller içeren piller piyasaya sürülmüştür. A 123 firması ise nano yapılı  $\text{LiFePO}_4$  katot aktif materyallerini barındıran şarj edilebilir lityum-iyon pilleri üretmekte ve piyasaya sürmektedir [23].

### 2.4.1.1. LiCoO<sub>2</sub>

Mizushima tarafından 1980'lerde O3 tabaka yapısı olarak adlandırılan kübik sıkı istif oksijen dizilerinden oluşan LiCoO<sub>2</sub>, LiTiS<sub>2</sub> ile kıyaslandı. Birkaç yıl sonra Mendiboure, O2 yapısına sahip yeni bir LiCoO<sub>2</sub> tanıttı ve O2 ve O3 yapılı LiCoO<sub>2</sub> arasındaki çalışma voltajları arasındaki farkı gösterdi [6].

1991 yılında Sony, yüksek çalışma voltajı dolayısıyla tüm dünyadaki pil topluluklarını derinden etkileyecek ve lityum-iyon piller adıyla anılacak olan yeni pilleri tanıttı. Literatürde ilk bildirilen lityum-iyon pil, LiCoO<sub>2</sub> ve petrol koku içermektedir. Günümüz lityum-iyon pilleri LiCoO<sub>2</sub> ve grafit içermektedirler [17].

LiCoO<sub>2</sub> bilinen yüksek sıcaklık ( $T \geq 800^{\circ}\text{C}$ ) metotları ile elde edilir. LiCoO<sub>2</sub>, kaya tuzu kafesinin birbirini tekrar eden {111} düzlemleri üzerinde Li<sup>+</sup> ve Co<sup>3+</sup> iyonlarının eşsiz düzenlenmesiyle oluşan O3 tabaka yapısını benimsemektedir (Şekil 2.12).



Şekil 2.12. CoO<sub>6</sub> tabakaları arasındaki Li<sup>+</sup> iyonlarını gösteren tabakalı LiCoO<sub>2</sub> [17].

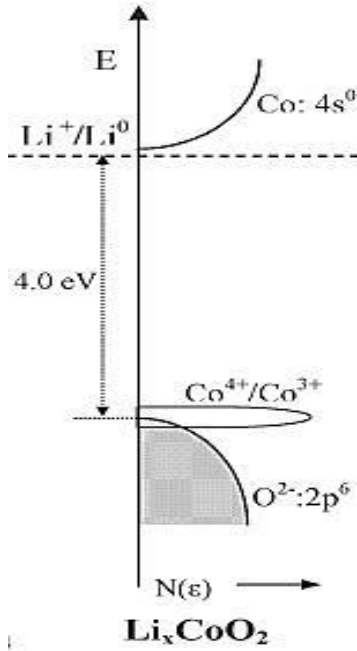
Yüksek sıcaklık prosedürü ile elde edilen O3 tipi LiCoO<sub>2</sub> iyi elektrokimyasal özellikler sergilemekte ve günümüzde kullanılan birçok ticari lityum-iyon pilde LiCoO<sub>2</sub> katotlar kullanılmaktadır.

Her bir LiCoO<sub>2</sub> içinde ancak 0,5 Li<sup>+</sup> iyonu tersinir olarak giriş/çıkış yapabilmektedir ve Li<sub>1-x</sub>CoO<sub>2</sub>, 1-x < 0,5 olduğunda kapasite düşmektedir. Bu, pratik kapasiteyi teorik kapasitenin % 50'si olan yaklaşık 140 mAh/g değerine dönüştürmektedir. Pratik kapasitedeki sınırlamalar, (i) lityum iyonlarının düzenlenmesinin sonucu olarak Li<sub>1-x</sub>CoO<sub>2</sub>, x = 0,5 civarındaki yapısal bozulmaya (hegzagonalden monokliniğe dönüşüm), (ii) 4,2 Voltun üzerindeki değerlerde meydana gelen yan reaksiyonlara bağlıdır. Kobaltın yükseltgenmesi (1-x) ile doğrusal olarak artar ve oksijen içeriği 0,5 ≤ (1-x) ≤ 1 için yaklaşık 2 civarında kalır. 0 ≤ (1-x) ≤ 0,5 için kobaltın yükseltgenme basamağı neredeyse sabit kalır ve yük telafisi kafesten δ = 0,28 (CoO<sub>2-δ</sub>) oksijen kaybı ile sağlanır. Kafesten oksijen ayrılması (1-x) < 0,5 için kimyasal kararsızlığa işaretler ve tersinir kapasitenin sınırlanmasına sebep olmaktadır [1]. LiCoO<sub>2</sub> esaslı katotların elektrokimyasal özellikleri Tablo 2.2'de gösterilmektedir [1,22].

Tablo 2.2. LiCoO<sub>2</sub> esaslı katotların döngü kararlılığı [1].

Katot Materyali	Kapasite	Voltaj Aralığı Akım yoğunluğu
LiCoO <sub>2</sub>	157 mAh/g (başlangıç)	4,35-2,5 V
	120 mAh/g (50 döngü)	0,4 mA/cm <sup>2</sup>
	151 mAh/g (başlangıç)	4,3-3 V
LiAl <sub>0,25</sub> Co <sub>0,75</sub> O <sub>2</sub>	128 mAh/g (30 döngü)	0,5 mA/cm <sup>2</sup>
	127 mAh/g (başlangıç)	4,5-2 V
	64 mAh/g (9 döngü)	0,4 mA/cm <sup>2</sup>
LiMg <sub>0,05</sub> Co <sub>0,95</sub> O <sub>2</sub>	80 mAh/g (başlangıç)	4,3-2,5 V
	35 mAh/g (10 döngü)	0,4 mA/cm <sup>2</sup>
	143 mAh/g (başlangıç)	4,3-3 V
LiMg <sub>0,05</sub> Co <sub>0,95</sub> O <sub>2</sub>	125 mAh/g (30 döngü)	0,5 mA/cm <sup>2</sup>
	158 mAh/g (başlangıç)	4,3-2,9 V
	141 mAh/g (30 döngü)	0,5 mA/cm <sup>2</sup>

Li<sup>+</sup> iyonlarının tersinir olarak konak (host) materyale (LiCoO<sub>2</sub>) giriş çıkışı esnasında sergilediği voltaj aralığı Şekil 2.13'de gösterilmektedir.



Şekil 2.13. Durum yoğunluğuna karşı  $\text{LiCoO}_2$  enerjinin şeması.  $\text{LiCoO}_2$  yapısındaki  $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$  redoks çiftinin elektron bandındaki Fermi enerjinin bağıl pozisyonu görülmektedir [14].

İyi düzenlenmiş bir  $\text{LiCoO}_2$  yapısından  $\mu_c \approx 4$  Voltta (vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) yarım lityumun ayrılması  $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$  çiftinin kararlı kalmasına sebep olmaktadır. Bu çift EC/DEC içinde çözülmüş  $\text{LiPF}_6$  elektrolitin HOMO değeri için iyi bir seçimdir fakat iki kobalta karşı bir lityum düşük kapasite sergilemekte ve kobalt büyük piller için zehirli ve çok pahalı olmaktadır [14,24,25].

#### 2.4.1.2. $\text{LiNiO}_2$

$\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiCoO}_2$  gibi (Şekil 2.11)  $\text{O}_3$  tabakalı yapısında kristallenir. Yüksek lityum kimyasal potansiyeline  $\mu_{\text{Li}(c)}$  sahip  $\text{Ni}^{3+/4+}$  çifti 4 volt civarında yüksek voltaj sağlar. Tablo 2.3'de  $\text{LiNiO}_2$  esaslı katotların elektrokimyasal özellikleri görülmektedir.  $\text{LiCoO}_2$  ile karşılaştırıldığında nikelin kobalttan ucuz ve daha az zehirli olması önemli avantajlar sağlar fakat birkaç problemten dolayı kalitesi düşmektedir: (i)  $\text{LiNiO}_2$  içindeki tüm nikelileri  $\text{Ni}^{3+}$  olarak elde edememek ve lityum düzlemlerinde  $\text{Li}^+$  ve  $\text{Ni}^{3+}$  iyonları karışmadan kusursuz düzenlenmiş bir faz sentezlenememesi, (ii) düşük spinli  $\text{Ni}^{3+}:d^7$  ( $t_{2g}^6 e_g^1$ ) iyonundan dolayı Jahn-Teller bozunması, (iii) şarj-deşarj boyunca geri dönüşümsüz faz geçişleri meydana gelmesi, (iv) yükselen sıcaklıklarda ekzotermik oksijen salınımı ve şarjlı durumdayken güvenlik endişesi. Şarj boyunca

$Ni^{2+}$  iyonunun  $Ni^{3+}$ 'e yükseltgenmesi ile çapı küçülen nikel iyonu metal oksit tabakalar arasındaki  $Li^+$  kısımlarını doldurmakta ve lityumun difüzyon yolunu tıkamakta ve bu da ilk döngüde tersinmez kapasite kaybıyla sonuçlanmaktadır. Sonuç olarak  $LiNiO_2$ , lityum-iyon piller için umut vaat eden bir katot aktif materyali değildir ancak kobaltın nikel ile kısmi yer değiştirmesi ile bu sorunların bazılarının üstesinden gelinmiştir. Örneğin  $LiNi_{0,85}Co_{0,15}O_2$  bileşiği 180 mAh/g civarında spesifik kapasite sergilemektedir. Bu kapasite  $LiCoO_2$ 'den % 30 daha fazladır. Burada kobalt ilavesi nikelin yükseltgenme basamağını kararlı kılmaktadır. Yapılan x-ışınları çalışmaları, kobalt ile yer değiştirmenin katyon düzensizliğini ve Jahn-Teller bozunmasını bastırdığını göstermiştir. Kararlılık, alüminyum ve diğer metallerle yer değiştirme ile daha da geliştirilmiş ve  $Li[Ni_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05}]O_2$  iyi bir ticari başarı yakalamıştır [1,17,26-28].

Ticari başarısına rağmen  $Li_{1-x}Ni_{1-y}Co_yO_2$  katotların iki handikabı bulunmaktadır: (i) kobalt pahalı ve zehirlidir, (ii) materyalden sadece lityumun yarısı ekstrakte edilebilmektedir. Bu yüzden kobaltı bileşikten çekmek için şiddetli bir teşvik ve istek vardır [19].

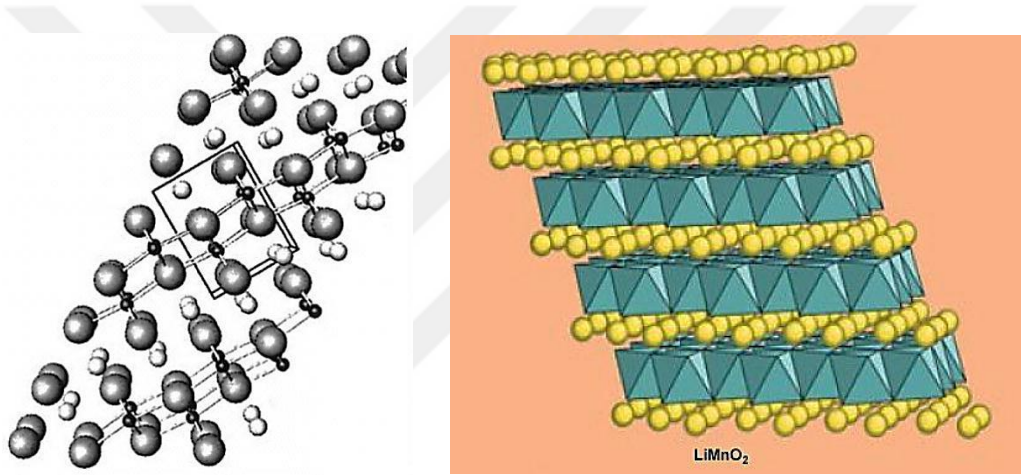
Tablo 2.3.  $LiNiO_2$  esaslı katotların döngü kararlılığı [1].

Katot Materyali	Kapasite	Voltaj Aralığı Akım yoğunluğu
$LiNiO_2$	220 mAh/g (başlangıç)	4,3-3 V
	70 mAh/g (100 döngü)	1 mA/cm <sup>2</sup>
	195 mAh/g (başlangıç)	4,4-3,1 V
$LiNi_{0,70}Co_{0,30}O_2$	150 mAh/g (30 döngü)	1 mA/cm <sup>2</sup>
	160 mAh/g (başlangıç)	4,3-2,75 V
$LiNi_{0,70}Co_{0,30}O_2$	108 mAh/g (100 döngü)	2 mA/cm <sup>2</sup>
	166 mAh/g (başlangıç)	4,4-2,5 V
$LiNi_{0,25}Co_{0,50}Mn_{0,25}O_2$	157 mAh/g (30 döngü)	0,6 mA/cm <sup>2</sup>

$LiNiO_2$ , elektrokimyasal döngü boyunca  $LiCoO_2$  ile kıyaslandığında oldukça fazla tersinmez kapasite kaybı gösterir. Tersinmezliğin çoğu ilk şarjın sonunda elde edilmektedir [1].

### 2.4.1.3. LiMnO<sub>2</sub>

LiMnO<sub>2</sub> yapıları diğer tabakalı yapılar gibi termodinamik olarak kararlı değildir. Yüksek sıcaklık sentez metotlarıyla LiMnO<sub>2</sub>, Şekil 2.14’de gösterildiği gibi ortorombik yapıda kristallenir. Lityumlu geçiş metal oksitler arasında eşsiz olan bu yapıda lityum ve mangan iyonları oktahedral kısımları doldurur. [LiO<sub>6</sub>] ve [MnO<sub>6</sub>] oktahedraller kenar-paylaşımlı zigzag konfigürasyonda düzenlenmiştir. Bu yapıdaki faz sıklıkla *ortorombik LiMnO<sub>2</sub>* veya *o-LiMnO<sub>2</sub>* olarak adlandırılır. Bu yapı iyon değiştirme ve hidrotermal sentez gibi kimyasal metotlarla tabakalı LiMnO<sub>2</sub> elde edilebilir [1,15].



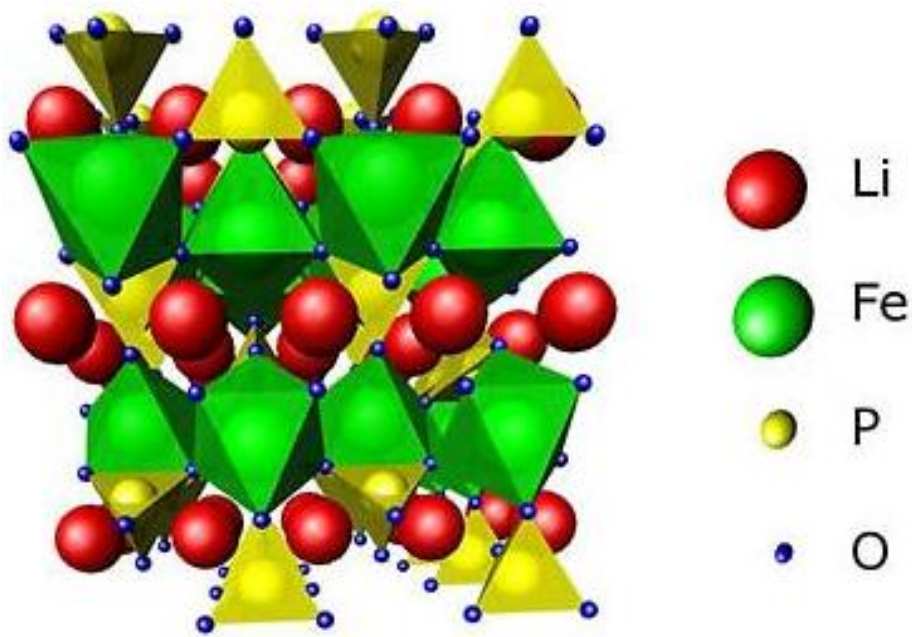
Şekil 2.14. LiMnO<sub>2</sub> kristal yapısı: küçük açık renk küreler lityumu, Küçük siyah küreler manganı ve büyük gri küreler oksijeni temsil etmektedir [1,29].

LiMO<sub>2</sub> (M: Ni, Mn, Co) bileşimindeki katot aktif materyalleri arasında LiMnO<sub>2</sub>, ekolojik ve ekonomik sebepler dolayısıyla en ilgi çeken materyallerdir. 3 volt bölgesinde deşarj olmaktadır. Lityuma karşı 2-4,25 volt aralığında 190 Ah/kg spesifik şarj vermektedir. Maalesef yapıdaki oksijen dizileri lityum ekstraksiyonuna karşı kararsız olduğundan ve kısıtlı döngü kararlılığından ikincil pillerde elektrot materyali olarak kullanımı kısıtlanmaktadır. Lityumun yapıdan ayrılmasının son evresinde LiMnO<sub>2</sub>, tersinmez olarak spinel tipi yapıya dönüşür. Bu sebepten döngü esnasında ortorombik LiMnO<sub>2</sub> bileşik, tetragonal lityumlanmış spinel bileşiğine dönüşür [17,19,29].

#### 2.4.1.4. LiFePO<sub>4</sub>

LiFePO<sub>4</sub> yapısı Şekil 2.15’de görüldüğü gibi olivin kristal yapısında olup, A123 firması tarafından Lityum-iyon pillerde katot aktif materyali olarak 2006 yılında ticarileştirilmiştir. LiFePO<sub>4</sub> doğada trifilit minerali halinde bulunur ve Li elementinin doğada en bol bulunan madenlerinden birisidir [30,31].

LiFePO<sub>4</sub> olivin yapısı, düzenli bir sıra ile dizilmiş oktahedral FeO<sub>6</sub> ve LiO<sub>6</sub> ile tetrahedral PO<sub>4</sub> yapılarının uygun bir geometrik dizilim ile Li<sup>+</sup> iyonlarının göçüne imkan tanıyacak tek boyutlu ve oldukça sağlam tünellerden oluşmuştur. Li<sup>+</sup> ve Fe<sup>2+</sup> iyonlarının her ikisinde kristal yapının oktahedral kısmında konumlanmıştır. Li<sup>+</sup> iyonları anot-katot arasında geçerken yapıdaki tüneller tek boyutlu olduğundan komşu tünellere geçemezler, bu durum Li<sup>+</sup> iyonlarının difüzyon hareketinin engellenme olasılığının ortadan kalktığı anlamı taşımaktadır. Olivin fazın en önemli avantajı budur. Olivin faza çok benzeyen iki boyutlu tünellerden oluşan tetrahedral liptscobite yapısı ile olivin faz karşılaştırıldığında olivin fazın elektrokimyasal davranışının daha üstün olduğu tespit edilmiştir. Tek boyutlu tünellerin, iki boyutlulara nazaran daha az difüzyon kusuruna sahip olduğu düşünülmektedir [32].



Şekil 2.15. LiFePO<sub>4</sub> olivin yapısındaki FeO<sub>6</sub>-oktahedral ve PO<sub>4</sub>-tetrahedral yapılar arasındaki tek boyutlu kanallardan Li<sup>+</sup> iyonlarının difüzyonu.



Uzun zamandan beri bilinmesine rağmen  $\text{LiFePO}_4$  materyalinin elektrokimyasal davranışı 1997 yılında Texas Üniversitesinde John Goodenough ve ekibi tarafından keşfedilmiştir. Günümüzde maliyeti düşük ve çevreyle barışık olan en önemli katot materyallerinden biri haline gelmiştir. 3,4 voltta fevkalade geniş bir deşarj platosuna ve 150-160 mAh/g kapasiteye sahiptir. Performansı özellikle  $\text{Fe}^{3+}$  olmak üzere safsızlıklara karşı çok hassastır [21,22].

Bu katot aktif materyalinin en büyük dezavantajı iletkenlik probleminin olmasıdır. Bunu aşmak için 2 metot kullanılmaktadır: (i) materyalin tane boyutunu küçülterek iyonların ve elektronların difüzyon mesafesini kısaltmaktır. (ii) karbon gibi iletken bir matriks kullanarak  $\text{LiFePO}_4$  nanokompozitler elde etmektir [33,34,35,36,37]. Nano kristalin  $\text{LiFePO}_4$ , ya kapasite tutma kabiliyeti zayıf yüksek kapasite (160 mAh/g) sergilemekte yada ihmal edilebilir kapasite kaybına sahip düşük kapasite (90 mAh/g) sergilemektedir [21,22].

$\text{LiFePO}_4$  materyali genellikle yüksek sıcaklık gerektiren sentezler ile elde edilmektedir. Bunlardan en yaygın olanı katı hal sentezidir. Bunun yanı sıra katı esaslı veya çözelti esaslı birçok yöntem söz konusudur. Bu yöntemler başlıca; mikrodalga sentez yöntemi, karbotermal indirgenme yöntemi, mekano-kimyasal yöntem, birlikte çöktürme yöntemi ve sprej piroliz yöntemleridir [38].

#### 2.4.1.5. $\text{LiMn}_2\text{O}_4$

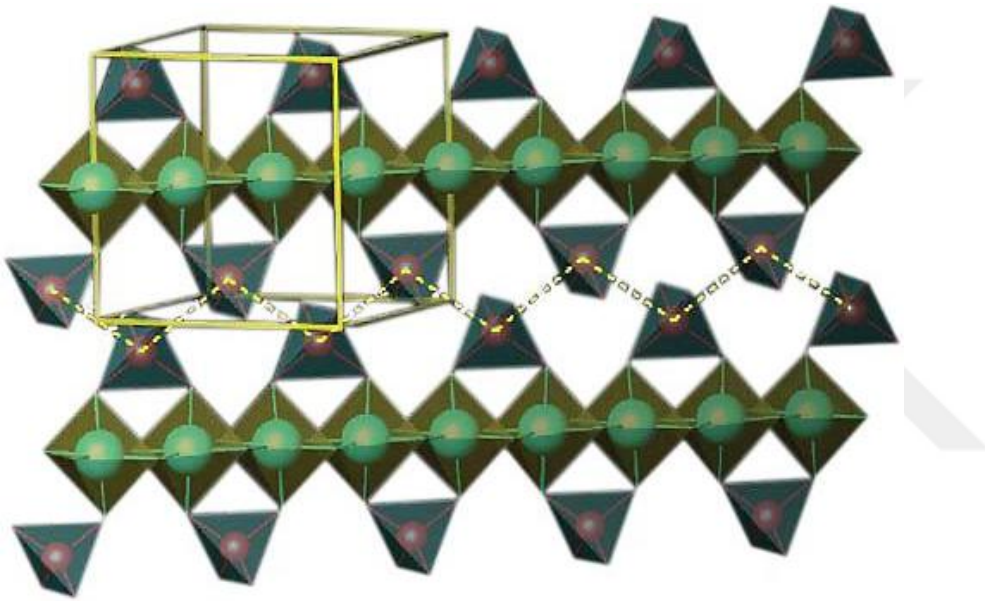
Yüksek enerji yoğunluklu şarj edilebilir lityum iyon pillerde gelecek vaat eden katot aktif materyali olarak spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  üzerinde çok fazla çalışılmaktadır. Bu materyal farklı avantajlara sahiptir; hazırlanması daha kolay, daha ucuz,  $\text{LiCoO}_2$  ve  $\text{LiNiO}_2$  gibi tabakalı yapılardan daha zehirsiz ve daha az zararlıdır [39,40].

Mangan oksitlerin birçoğunun kafes yapısı,  $\text{MnO}_6$  oktahedrallerini barındırır. Bu oktahedraller birbirlerinin köşelerini ve/veya kenarlarını paylaşırlar.  $\text{MnO}_6$  oktahedraller ters kenarlardan sınırsız zincirler oluşturmak için birleşirler. Bu oktahedral zincirler köşelerden veya kenarlardan birleşerek  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\lambda$  gibi polimorfik formları oluştururlar. Bu zincirler köşe paylaşımli olarak bağlandıklarında bir

boyutlu tünel yapı ağırları oluşur. Diğer yandan bu zincirler kenar paylaşımli olduğunda ise tabakalı yapı oluşur [41,42].

Spinel yapı aşağıdaki yapısal gruplara ayrılır:

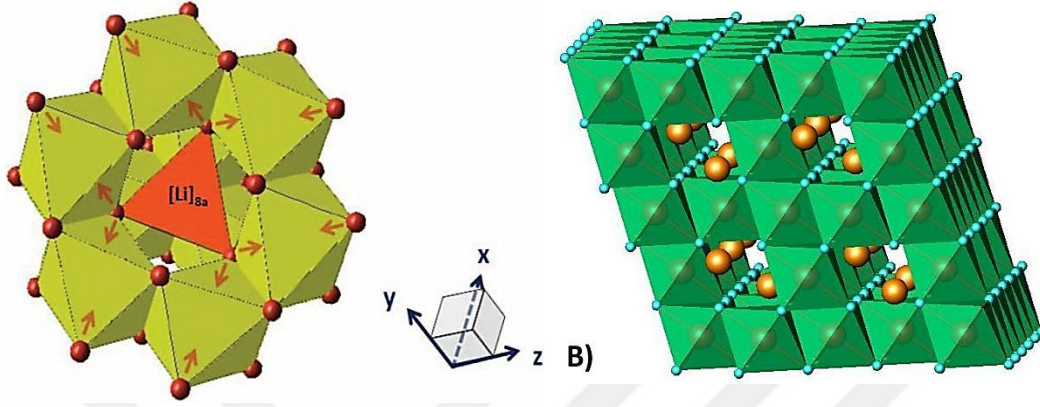
- $MnO_6$  oktahedreler: 3 boyutta köşelerinden diğer bir oktahedrale bağlanırlar.
- $LiO_4$  tetrahedreler: her dört köşesini farklı bir  $MnO_6$  oktahedrali ile paylaşır.
- Oktahedral 3 boyutlu ağ (16c) ve tetrahedral kısımlar (8a):  $Li^+$  iyonları bu ağı kullanarak göç eder (Şekil 2.16) [42,43].



Şekil 2.16.  $Li^+$  iyonlarının spinel kafesteki göç yolu [43].

Spinel mangan oksitler lityum iyonlarına hassasiyeti olan 3 boyutlu kristal kafesine sahip bileşiklerdir. Hem lityum-iyon pillerde katot aktif materyali olarak hem de sulu çözeltilerden lityumu ekstrakte etmek için kullanılır.  $LiMn_2O_4$  yapısından  $Li^+$  iyonları ayrılınca yarı kararlı  $\lambda$ - $MnO_2$  fazı kalır.  $Li^+$  ekstraksiyonu ya kimyasal olarak asit çözeltilisinde yada elektrokimyasal olarak pillerde meydana gelir [44].  $\lambda$ - $MnO_2$  fazının XRD paternleri  $[Mn_2]O_4$  spinel kafes yapısını göstermektedir (Şekil 2.17 (a)).  $\lambda$ - $MnO_2$  fazının arasındaki boşluklar birbirine bağlı (1X1) kanalların üç boyutlu ağ örgüsünü içerir.  $\lambda$ - $MnO_2$  fazının kristalografik yapısı  $Fd3m$  simetrisine sahiptir ve  $Mn^{4+}$  katyonlarının oktahedral (16d), oksijen anyonlarının (32e) kısımlarında yer aldığı,  $A[Mn_2]O_4$  genel yapısal formülüne sahiptir [45].

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$  yapısında Şekil 2.17 (b)'de görüldüğü gibi lityum iyonları yapının 8a tetrahedral kısımlarını (Şekil 2.17 (a)), mangan iyonları 16d oktahedral kısımlarını ve kübik sıkı istiflenmiş oksijen iyonları ise 32e kısımlarını doldurmaktadır [46].



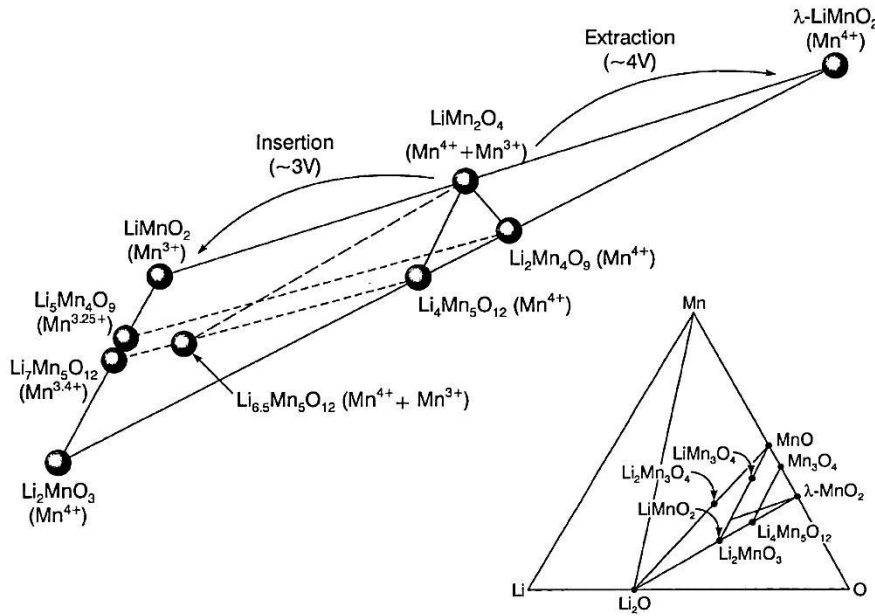
Şekil 2.17 Spinel kafesindeki tetrahedral ve oktahedral yapısı (a),  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  kristal yapısı (b) [143].

Li-Mn-O sisteminde birçok spinel bileşik yer almaktadır. Bunların bileşimleri Li-Mn-O faz diyagramında  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  ve  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  arasındaki hatta yer alır (Şekil 2.18). Şarj edilebilir lityum pilleri ilgilendiren spinel bileşikler  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ve  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  arasındaki hatta yer alır. Bu bileşikler  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  genel formülü ile gösterilebilir [47].

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$  bileşiği Li-Mn-O sisteminin en yaygın olarak çalışılan spinelidir.  $\text{Li}^+$  iyonlarının  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  kafesinin tetrahedral kısımlarından elektrokimyasal olarak ayrılması 4 V civarında gerçekleşir ve sonuç olarak  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  elektrotlar yüksek voltaj bölgesinde üstün döngü performansı göstermektedirler. Elektrokimyasal olarak  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  kristal kafesinden bütün  $\text{Li}^+$  iyonlarını çıkarmak mümkün değildir. Ancak, asit ile kimyasal reaksiyona giren  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  yapısından bütün  $\text{Li}^+$  iyonları aşağıdaki reaksiyona göre ayrılır [47].



$\lambda\text{-MnO}_2$  kristal yapısının tam şarjlı elektrot halindeyken yüksek indirgenme potansiyeli ve yüksek reaktiviteye sahip olması, ısı işlemlere karşı kararsız olması, onu  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ile karşılaştırıldığında gösterişsiz bir materyal yapmaktadır [21,47].

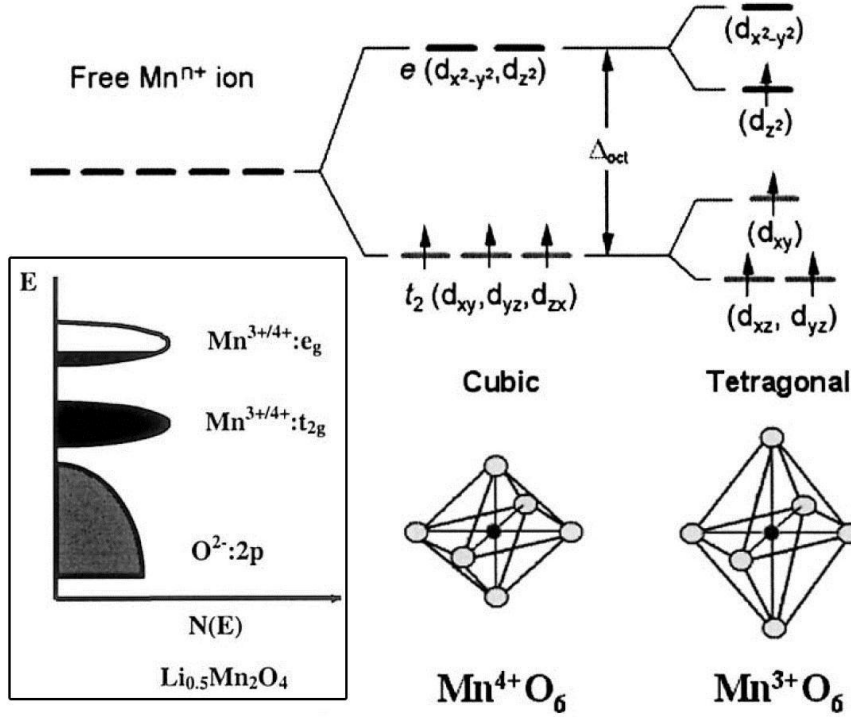


Şekil 2.18. Li-Mn-O faz diyagramı.

$\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  sisteminin son üyesidir ( $x = 0,33$ ) ve spinel yazımı  $\text{Li}[\text{Mn}_{1,67}\text{Li}_{0,33}]\text{O}_4$  şeklindedir.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  materyalinin 3 volt ( $\text{Li}^+$  iyonunun oktahedral kısımlara girmesi) veya 4 volt ( $\text{Li}^+$  iyonunun tetrahedral kısımlardan çıkması) elektrot olarak hareket etmesine karşın,  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  3 volt elektrot olarak çalışır çünkü bütün mangan iyonları tetravalenttir ve bu yüzden  $\text{Li}^+$  iyonları yapıdan çıkamaz.  $\text{Li}_{4+x}\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  elektrot 3 voltta geniş bir bileşim aralığında kübik olarak kalır. Jahn-Teller bozunması deşarjın sonuna doğru manganın yükseltgenme basamağı 3,5 olduğunda  $\text{Li}_{6,5}\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  ( $x = 2,5$ ) bileşiminde meydana gelir. Bunun ötesinde, tamamen lityumlanmış  $\text{Li}_7\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  kaya tuzu fazında ( $x = 3$ ,  $c/a = 1,106$ ) Jahn-Teller etkisinin uzantısı  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $c/a = 1,163$ ) yapısındaki kadar belirgin değildir. Bu veriler Li-Mn-O spinel sisteminin esnekliğine ışık tutmakta ve ister 3 V isterse 4 voltta kübik simetrlili olarak kalabilecek çeşitli spinel bileşimdeki elektrotları seçme imkânının olduğunu göstermektedir. Bu, iki farklı voltajda iyi döngüye sahip sistemleri temin etmektedir [47].

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel kafesi içine iki lityum iyonunun giriş-çıkışı iki farklı biçimde meydana gelmektedir. 8a tetrahedral kısımlara lityumun giriş-çıkışı 4 volt civarında meydana gelir (Şekil 2.19) ve başlangıçtaki kübik spinel simetri korunur; 16c oktahedral kısımlarındaki lityum giriş-çıkışı 3 volt civarında meydana gelir ve kübik

spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ile tetrahedral lityumlu spinel  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  fazları içerir. Her iki durum da  $\text{Mn}^{3+/4+}$  çiftini barındırır, iki proses arasındaki 1 voltluk fark oktahedral ve tetrahedral kısımlar arasındaki enerji farkından kaynaklanmaktadır. Tetrahedral 8a kısımları arasında  $\text{Li}^+$  iyonlarını, enerjik olarak tercih edilmeden 16c kısmından geçirerek, hareket ettirmek için yüksek aktivasyon enerjisi gerekir bu da 4 voltluk yüksek voltaja yol açar. Jahn-Teller bozunmasından dolayı kübik  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  yapısından tetrahedral  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  yapısına dönüşümü,  $\text{Mn}^{3+}:3d^4$  ( $t_{2g}^3 e_g^1$ ) iyonunun yüksek spinli  $e_g$  orbitallerindeki tek elektron ile ilgilidir (Şekil 2.19).  $\text{MnO}_6$  oktahedralinin c eksenini boyunca uzun Mn-O bağı, a ve b eksenleri boyunca kısa Mn-O bağı ile bozunması makroskopik tetragonal simetriyi ( $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ ) sonuç verir (Şekil 2.19) [1].



Şekil 2.19.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ait enerji diyagramı (sol alt diyagram). Mangan oksitteki Jahn-Teller bozunmasının gösterimi: bozunmamış kübik simetrideli  $\text{Mn}^{4+}:3d^3$  ve Jahn-Teller bozunmasına uğramış tetragonal  $\text{Mn}^{3+}:3d^4$  [1].

Kübikten tetragonale bozunma ile c/a oranı % 16, birim hücre hacmi % 6,5 artar. Bu kadar siddetli bir değişim şarj-deşarj boyunca elektrotun yapısal bütünlüğünü koruyabilmesi için çok fazladır bu yüzden  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  3 volt bölgesinde hızlı bir kapasite kaybı gösterir. Bu yüzden  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sadece 4 volt bölgesinde kullanımı daha

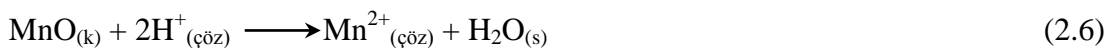
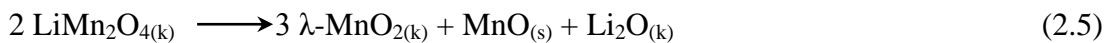
uygundur. Mangan başına 0,4 Li<sup>+</sup> iyonuna denk gelen 120 mAh/g gibi bir kapasiteye sahiptir [1].

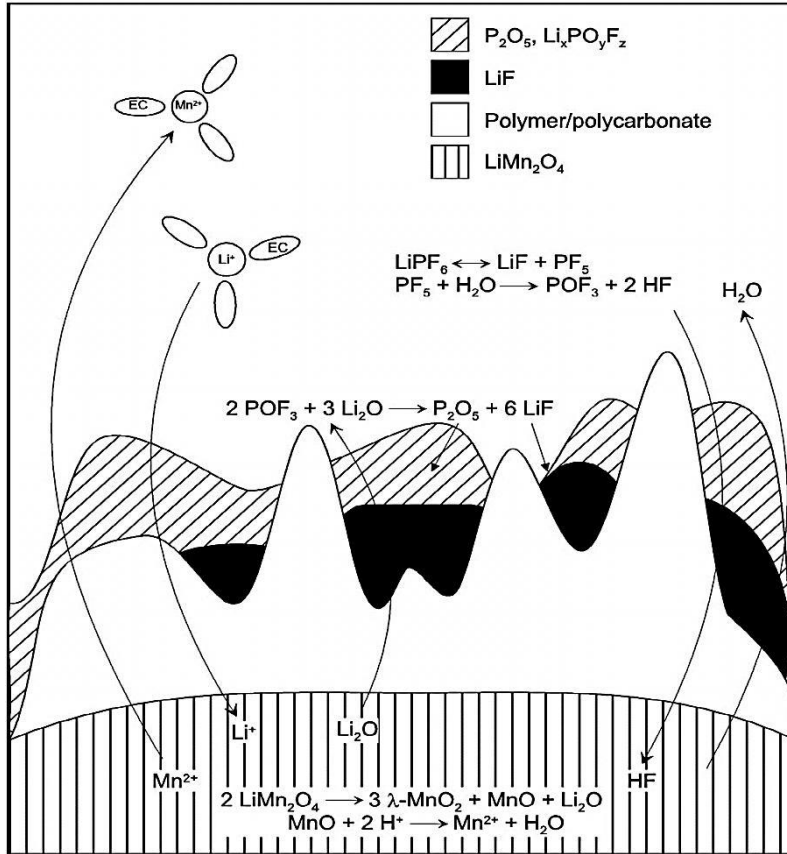
Yüksek sıcaklıklarda ( $\geq 50^{\circ}\text{C}$ ) LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 4 V bölgesinde kapasite kaybı göstermektedir. Dengesiz döngü koşulları altında partiküllerin yüzeyinde meydana gelen Jahn-Teller bozunması, elektrolitte manganın çözünmesi, 4 V bölgesinde iki kübik fazın oluşması, kristalinitenin kaybolması ve döngü boyunca mikro gerilmelerin gelişmesi gibi birçok faktör kapasite kaybının kaynağıdır.

Pil içindeki spinel katot/elektrolit arayüzeyinde şarj-deşarj boyunca farklı türler oluşmaktadır (Şekil 2.20). Polimer/polikarbonat türleri yüzeyi çok etkin biçimde kaplamaktadır. Sıcaklık arttıkça bu yüzey filminin kalınlığı artmaktadır. Anot SEI (Solid/Electrolyte Interface-Elektrot/Elektrolit Arayüzeyi) tabakası hafif yükselen sıcaklıklarda parçalanıp ardışık indirgenme döngülerinde tekrar oluşması gerekirken, katodik yüzey tabakası saklama süresi, döngü sayısı ve sıcaklıkla artar. Ortam sıcaklığı ve yükselen sıcaklıklar temel alınarak yükselen sıcaklıklarda SEI oluşumuyla alakalı birkaç genel mekanizma ortaya çıkmıştır [26,48].

a) Döngü boyunca veya % 0 şarj konumunda (SOC: State Of Charge) depolanırken elektrot partikülün yüzeyine en yakın bölgede bir polimer/polikarbonat tabakası oluşur. Bunu LiF tabakası takip eder ve en dış bölge Li<sub>x</sub>PO<sub>y</sub>F<sub>z</sub> ve fosfor oksitleri içerir (LiBF<sub>4</sub> esaslı elektrolitler için Li<sub>x</sub>BF<sub>y</sub> ve bor oksitler) [26,48].

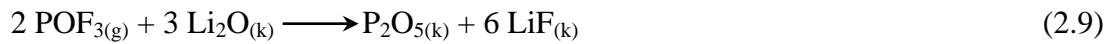
b) % 100deşarj konumunda mangan, Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup> karışık valans durumundadır ve materyalden mangan çözünmesi ile Mn<sup>3+</sup> oransızlığı meydana gelir. Bu proses Hunter reaksiyonu olarak bilinir [26,48]:





Şekil 2.20. % 100 deşarj konumunda depolama veya döngü yapılmış  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  elektrot üzerinde oluşan yüzey tabakası bileşenlerinin şematik bir modeli [26,48]

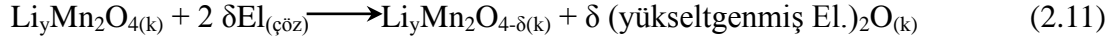
c)  $\text{Mn}^{2+}$  elektrolit solventinin molekülleri ile kompleks oluşturarak çözeltiliye geçer. Reaksiyon (2.4)'teki  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{LiPF}_6$  elektrolitin bozunması ile oluşan fosfor bileşikleri ile  $\text{P}_2\text{O}_5$  vermek üzere direkt reaksiyon verir [26,48,49]:



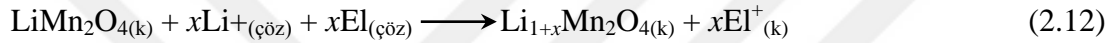
(iv) Polimer/polikarbonat bileşiklerin oluşumundaki itici güç % 100 şarj durumunda % 0 şarj durumundan daha kuvvetlidir. Çözücü polimerizasyonunun oluşumunda elektrolitin yükseltgenmesi,  $\lambda\text{-MnO}_2$  konak yapısına  $\text{Li}^+$  girmesi ile eşleşir ve elektrolitin (El) yükseltgenmesi için itici kuvvet aşağıda reaksiyon ile verilir [26,48,49]:



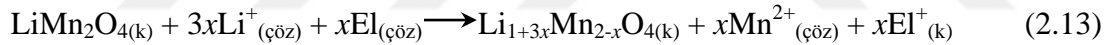
Bu proses elektrolit yükseltgenmesi ile paralel meydana gelebilir, yüksek derecede delityumlanmış spinel yapıdan oksijenin kaybolması buna eşlik edebilir [26,48]:



Bu reaksiyonun reaksiyon (2.10) ile paralel meydana geldiği öne sürülmektedir. % 100 deşarj konumundaki örnekler için FTIR ile gözlemlenen  $\text{MnO}_6$  oktahedralindeki değişimler lityumca zengin yüzeye kayar, örneğin tetragonal  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  fazı:



(v) Reaksiyon (2.12),  $y < 2x$  olduğu  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  yapısını gerekli kılan  $\text{Mn}^{2+}$  çözünmesini dikkate almaz. Lityumca zengin yüzeyin oluşması Manganın çözünmesi reaksiyonu ile eşleşir [26,48]:



$\text{LiMn}_2\text{O}_4$  kapasite kaybı için izlenen birkaç strateji vardır. Örneğin manganın yükseltgenme basamağını arttırmak için (i) hasarlı spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_{4+\delta}$  oluşturmak için oksijen içeriğinin artırılması (ii) Jahn-Teller bozunmasını baskılamak için spinelde  $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$  (M: Li, Fe, Cr, Co, Ni ve Cu) katyon değiştirilmesi gibi yöntemler kullanılmaktadır. Ancak bu stratejiler 4 V bölgesinde kapasite kaybına yol açmaktadır. Örneğin spinel sistemin son üyesi  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  yapısında manganın yükseltgenme basamağı 4'tür ve 8a tetrahedral kısımlarından lityumun çıkışına denk gelen 4 volt bölgesinde kapasite göstermez, sadece 16c oktahedral kısımlarına ilave bir lityumun girişine denk gelen  $[\text{Li}_2]_{16c}[\text{Li}_{0,33}\text{Mn}_{1,67}]_{16d}\text{O}_4$  3 V bölgesinde kapasiteye sahiptir. Diğer taraftan,  $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$  spinel oksitler (M: Cr, Co, Fe, Ni, Cu) 8a tetrahedral kısımlarına lityumun giriş-çıkışı esnasında iki plato sergiler: biri  $\text{Mn}^{3+}$  iyonunun  $\text{Mn}^{4+}$  iyonuna yükseltgenmesi ile 4 V bölgesinde meydana gelir; diğeri geçiş metallerinin (M: Cr, Co, Ni, Cu) yükseltgenmesi ile 5 V bölgesinde gözlenir [1,50-55].



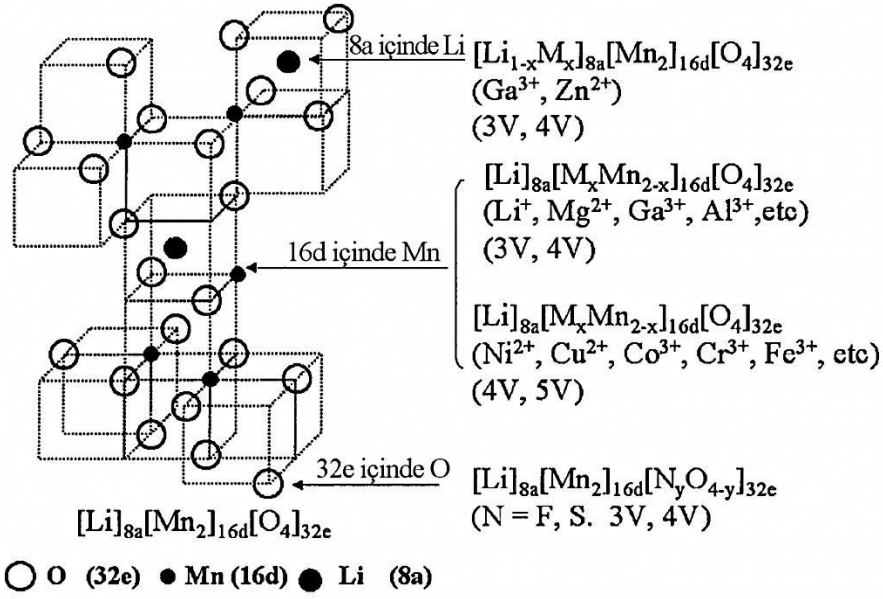
$\text{Co}^{3+/4+}$ ,  $\text{Ni}^{3+/4+}$  çiftleri  $\text{LiMO}_2$  tabakalı yapısında oktahedral kısımlara lityumun giriş-çıkışı esnasında 4 V bölgesinde kapasite verirken, spinel  $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$  yapının tetrahedral kısımlarına giriş-çıkışta 5 V bölgesinde kapasite verir. Aradaki 1 voltluk fark oktahedral ve tetrahedral kısımların enerji farkından kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte 5 V bölgesindeki kapasite genellikle spinel yapıda geçiş metalleri mangan iyonları ile birlikte bulunduğu görülmektedir. Örneğin  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}\text{O}_4$  ve  $\text{LiCo}_2\text{O}_4$  4,5 V üzerinde kapasite gösteremez [1].

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$  döngü kabiliyetini arttırmak için izlenen diğer bir strateji de spinel yüzeyinin  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  veya  $\text{MgO}$  gibi diğer metal oksitlerle kaplamak veya modifiye etmektir. Buradaki amaç elektrolitle etkileşim halinde olan manganın çözünmesini engellemektir. Modifiye edilen örnekler oda sıcaklığında ve yükselen sıcaklıklarda gelişmiş kapasite göstermektedir [1].

#### 2.4.1.6. Metal iyon katkılı $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ spineller

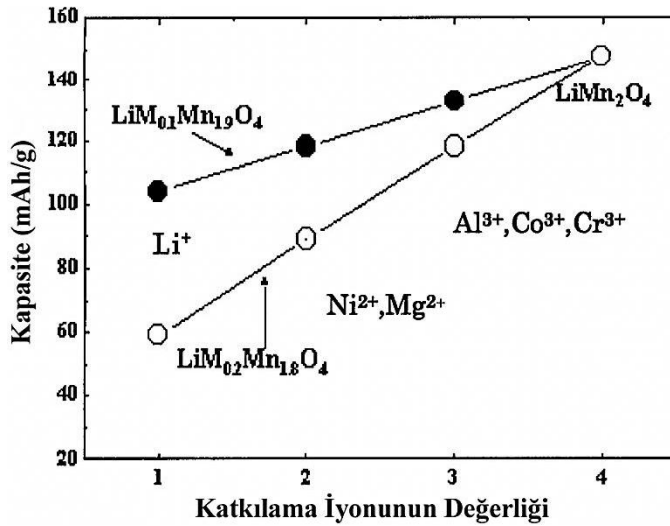
Stokiyometrik  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinelinde  $\text{Li}^+$  iyonları 8a tetrahedral, Mn iyonları 16d oktahedral kısımları doldurur (Şekil 2.21). 4 V bölgesinde  $\text{Li}^+$  iyonları 8a tetrahedral kısımlardan ayrıldığında  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , kübik birim hücreye sahip  $\lambda\text{-MnO}_2$  yapısına dönüşür. 3 volta doğru deşarj boyunca  $\text{Li}^+$  iyonları 16c oktahedral kısımlara girer ve tetragonal kafese sahip  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  oluşur [1,21].

Mangan spinellerin 4 voltluk katot olarak daha geniş olarak kullanımında temel problem yükselen sıcaklıklardaki kapasite kaybıdır.  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  ve  $\text{Fe}^{3+}$  gibi yabancı metallere katılarak yapının kararlılığı korunmaya ve yüksek sıcaklıklardaki performansı arttırılmaya çalışılmaktadır. Katkı iyonları  $\text{Mn}^{3+}$  iyonu ile yer değiştirir ve bu yüzden 4 volttaki kapasite düşer. Katkı miktarı arttığında manganın yükseltgenme basamağı dördün üzerine çıkar ve bu ağır katkılı bileşikler 4 V bölgesinde kapasite vermezler lakin 3 V ve 5 voltta kapasite gösterir [1,50].



Şekil 2.21. Spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  yapısı [1].

Kapasite ve katkılama iyonunun yükseltgenme basamağı arasındaki ilişki iki katkılama seviyesi için Şekil 2.22’de görülmektedir. Buradaki katkılama seviyelerinde daha düşük yükseltgenme basamağına sahip katkı iyonlarının daha düşük kapasite gösterdiği görülmektedir. Bununla birlikte katkı miktarı az olan spinellerde kapasite daha yüksektir [1].



Şekil 2.22. Katkılama seviyesi ve katkı metal iyonlarının yükseltgenme basamağı ile kapasite arasındaki ilişki [1].

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$  kübik/tetragonal faz dönüşümünden dolayı 3 V bölgesinde 4 V bölgesinden daha zayıf döngü gösterir. Kapasite, 16d kısmında katyon değişimiyle ve partikül boyutu, morfoloji ve mikro yapının optimizasyonu ile kararlı olabilir [1].

Katkılı spinellerin  $\text{Li}[\text{M}_x\text{Mn}_{2-x}]\text{O}_4$ , divalent katyonlar için son üyesi  $\text{LiM}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  ( $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ ,  $\text{LiCu}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ ), trivalent katyonlar için  $\text{LiMMnO}_4$  ( $\text{LiCoMnO}_4$ ,  $\text{LiCrMnO}_4$ )'dir. Eğer katkılanan katyon  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  ve  $\text{Fe}^{3+}$  gibi yükseltgenebilen bir iyon ise lityumun kafesten çıkması ile 4 voltta  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ 'e yükseltgenir ve 5 voltta katkılanan M iyonları yükseltgenir; örneğin  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  yapısındaki nikelin 2'den 4'e yükseltgenmesi ve  $\text{LiCoMnO}_4$  yapısındaki kobaltın 3'den 4'e yükseltgenmesi. Kesin potansiyel, kullanılan katkının türüne bağlıdır. Bunların arasında  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ ,  $50^\circ\text{C}$  sıcaklıkta bile en iyi döngü performansını gösterir [1,15,50-55].

Katkılama ile pillerin başlangıç kapasiteleri düşer. Katkı miktarları aynı olan  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  katkılı  $\text{Li}[\text{M}_x\text{Mn}_{2-x}]\text{O}_4$  spineller arasında nikel katkılı katot en düşük kapasiteyi göstermektedir. Bu, şunu ima etmektedir; katkılı spinel fazlarda bile şarj kapasitesine sadece  $\text{Mn}^{3+}$  miktarının katkısı vardır çünkü konak yapıdan  $\text{Li}^+$  iyonlarının çıkışı elektriksel olarak  $\text{Mn}^{3+}$ 'ün  $\text{Mn}^{4+}$ 'e yükseltgenmesiyle dengelenmektedir. Bu yüzden başlangıç kapasitesi spineldeki  $\text{Mn}^{3+}$  miktarı ile sınırlıdır. Aynı atomik orandaki katkılama içeriğinde, nikel katkılı spinel fazdaki manganın yükseltgenme basamağı krom ve kobalt katkılılardan daha yüksektir bu yüzden nikel katkılı spinel daha düşük başlangıç kapasitesi verir. Diğer bir deyişle, katotun başlangıç kapasitesi katkılama katyonunun fitratı yerine manganın ortalama yükseltgenme basamağı ile belirlenir [15].

Oktahedral kısım tercihli katyonların ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ) 16d kısımlarını doldurması beklenirken, tetrahedral kısım tercihli katyonların ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ) 8a kısımlarını doldurması beklenir. Bununla birlikte  $\text{Zn}^{2+}$  iyonu yalnızca tetrahedral kısımları doldururken,  $\text{Ga}^{3+}$  tetrahedral ve oktahedral kısımlar arasında dağılmaktadır.  $\text{Zn}^{2+}$  ve  $\text{Ga}^{3+}$  katkılı her iki spinel de yükselen sıcaklıklarda gelişmiş döngü performansı göstermektedir [1].

### 2.4.1.7. Gelecek nesil katot aktif materyalleri

Spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  elektrotlarda  $\text{Mn}^{3+}$ - $\text{Mn}^{4+}$  çifti 4 V civarında elektrokimyasal potansiyel verir (metalik lityuma karşı). Manganın elektrolitte çözünürlüğünü azaltmak amacıyla bir miktar farklı katyon ile yer değiştirilerek katkılama yapılır ve katotun döngü ömrü uzatılmış olur. Nikel katkılanmış  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_4$  spinel katottaki  $\text{Ni}^{4+}$ - $\text{Ni}^{2+}$  çiftinden türeyen elektrokimyasal potansiyelden dolayı 4,7 V potansiyel verir.  $\text{Mn}^{4+}$  iyonları burada inaktif seyirci olarak davranır ve manganın çözünürlüğünü azaltır.  $\text{Li}_x\text{C}_6/\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  pillerin teorik spesifik enerjisi 493 Wh/kg'dır. Bu değer bilinen  $\text{Li}_x\text{C}_6/\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  pillerin enerjisinden (424 Wh/kg) % 16 daha fazladır. Şu an itibariyle  $\text{Li}_x\text{C}_6/\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  piller üst düzey enerji sağlamalarına rağmen yükselen sıcaklıklardaki (örn. 55°C) uygulamalarda kararlılık sorunu vardır. Oda sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda pil performansındaki kayıp, baskın olarak 4,7 Voltta (veya şarj esnasında daha yüksek voltajlarda) elektrolit-elektrot reaksiyonlarından kaynaklanmaktadır.

Yüksek potansiyele sahip  $\text{LiMnPO}_4$  (4,1 V),  $\text{LiCoPO}_4$  (4,8 V),  $\text{LiNiPO}_4$ , (5,2 V) lityum metal fosfatları  $\text{LiFePO}_4$ , ile değiştirme girişimleri şu an itibariyle başarısızlıkla sonuçlanmıştır. Buna rağmen  $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$  sistemi 3,5 V ve 4,1 V arasında iki farklı proses ile umut vaat eden sonuçlar vermemektedir [2].

$\text{Li}_2\text{MnO}_3$  ile stabilize edilmiş  $\text{LiMO}_2$  (M: Mn, Ni, Co) kompozit tabakalı tip elektrotlar,  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$  (M: Mn, Ni, Co), bütün teorik kapasitesini (~260 mAh/g) vermektedir.  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  ile stabilize edilmiş  $\text{LiMnO}_2$  elektrotların elektrokimyasal döngüleri saf  $\text{LiMnO}_2$  fazından daha kararlı ve spinel faza dönüşümü daha dirençlidir. Bu katot aktif materyallerinin elektrokimyasal kararlılığındaki önemli gelişmeler yapıya nikel iyonlarının yerleştirilmesi ile meydana gelmektedir (örneğin:  $0,33\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0,67\text{LiMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$ ). Yaklaşık 50°C sıcaklık ve düşük deşarj hızlarında kapasitesinin  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$  teorik kapasitesini aşarak 300 mAh/g ulaşmaktadır. Bu anormal kapasitenin sebebi halen anlaşılabilen değildir. Bu yüksek kapasiteli lityumca ve manganca zengin katot materyalleri lityumlanmış halde sentezlenememektedir. Şu an bilinen tek yöntem elektrokimyasal aktivasyon ve ardından deşarj prosesidir.

Tüm bu umut vaat eden gelişmelere rağmen  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$  elektrotların bazı performans sınırlamaları, gelecek nesil lityum-iyon pillerin arasına girişini yavaşlatmaktadır: (i) 4,6 voltta elektrokimyasal aktivasyon prosesi ( $\text{Li}_2\text{O}$  uzaklaştırma) dolayısıyla hız (güç) kabiliyeti sınırlıdır. (ii) aktifleşmiş elektrotlar döngü esnasında iç faz değişimi ile voltaj düşüşüne uğrar ve bu da pilin enerji etkinliğinin ve enerji çıkışının azalmasına sebep olur. (iii) 4,6 V şarj voltajı bilinen elektrolitlerin şarj eşiğinin üzerindedir bu yüzden elektrot-elektrolit arayüzeyinde bozunma ve kapasite kaybına yol açar [2,3,56].

#### 2.4.1.8. Nano yapıli katot aktif materyalleri

Lityum-iyon piller taşınabilir elektronik ve elektrikli araçlar pazarında önemli etkiye sahip olsa da enerji yoğunluklarını günümüzdeki değerlerin ötesine taşımak için çok büyük bir ilgi vardır. Bu noktada enerji yoğunluğunu ve hız kabiliyetini arttırmak için nano yapıli materyallere başvurulmaktadır. Fakat nanomateryallerle birlikte bazı avantajlar ve dezavantajlar da gelmektedir. Bunlardan bazıları aşağıda listelenmiştir:

- a)  $\text{Li}^+$  iyonlarının kısa difüzyon mesafesi hız kabiliyeti ve güç yoğunluğunu arttırabilir.
- b) Geniş elektrot/elektolit temas alanı hız kabiliyetini arttırmaya yardımcı olabilir.
- c)  $\text{Li}^+$  iyonlarının giriş-çıkışı esnasındaki gerilmelerin düzeltilmesi döngü ömrünü arttırmaya yardımcı olabilir.
- d) Küçük partikül boyutu materyalden daha iyi elektrokimyasal performans elde etmeye yardımcı olabilir.
- e) Geniş yüzey alanı elektrot ile elektrolit arasında daha fazla reaksiyona yol açabilir ve katı-elektrolit arayüzey (SEI) alanının, self deşarjın artmasını ve daha az döngü ömrünü sonuç verebilir.
- f) Partiküllerin düşük paketleme yoğunluğu daha düşük volumetrik enerji yoğunluğuna yol açabilir.
- g) Uygulanan sentez metotlarındaki karışıklık üretim maliyetlerini arttırabilir.

Bu perspektiften bakıldığında nano yapıli materyaller, hem anot hem de katot aktif materyali olarak üzerinde durulan bir konudur [20,51-55].

Tek boyutlu nano yapılar (nanoteller, nanoçubuklar v.s.) yüksek sıcaklıkta agregasyon ve tanecik büyümesine karşı dirençlidirler [57]. Nanotel ve nanoçubuklar geniş yüzey/hacim oranının yanı sıra tek boyutlu elektron taşıma yolları ve şarj-deşarj esnasındaki kafes gerilimini düşürme kabiliyeti sağlamaktadır [58]. Bununla birlikte,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel yapı gibi kübik kristal yapısına sahip tek kristaller tek boyutta büyümez.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel yapıyı elde etmek için sol-jel, hidrotermal metotlar katı hal sentezi ve iyon değiştirme metotları ile birlikte kullanılabilir. Lityum iyon pillerin elektrotlarında hız belirleyen basamağın katı hal difüzyonu olduğu tahmin edilmektedir. Ne kadar küçük partiküller olursa o kadar kısa difüzyon yolu olacak ve sonuç olarak daha hızlı bir kinetik meydana gelecektir.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ün ortalama tanecik boyutunun küçülmesi ile kapasitesinin arttığı gösterilmiştir. Nanotüplerle yapılan elektrotlar diğer nanopartikül elektrotlardan daha hızlı bir kinetik göstermektedir [59].

Nano çubuk şekilli  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$   $800^\circ\text{C}$  sıcaklığa kadar ısıtıldığında nano çubuklar 70-80 nm boyutta nanopartiküllere parçalanmaktadır. Bu nanopartiküller 3,5-5 V aralığında kronopotansiyometrik döngü yapıldığında C/4'ten 15 C'ye kadar geniş bir hız aralığında iyi bir elektrokimyasal performans göstermektedir [24].

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nanopartiküller farklı voltaj aralıklarında farklı davranmaktadırlar. Geniş, gözeneksiz katotlarla karşılaştırıldığında nanopartikül katotlar 3 V bölgesinde gelişmiş döngü kararlılığı ve kapasite gösterirken 4 V bölgesinde azalan kapasite ve gelişmiş döngü kararlılığı göstermektedir. Kapasite ve döngü kararlılığındaki gelişme nanopartiküllerin azalan yük transfer direncinden dolayıdır [24].

İlgi çekici bir katot aktif materyali olmasına rağmen  $\text{LiFePO}_4$  bileşiğinin zayıf elektrokimyasal karakteri zayıf iletkenliğine ve  $\text{Li}^+$  iyonlarının düşük difüzyonuna bağlıdır. Günümüzde  $\text{LiFePO}_4$  nanokompozitler harika bir performans göstermektedir. Yarı kararlı  $\text{V}_2\text{O}_5$  nanopartiküller, kaba öğütme ile elde edilenlerden % 30 daha fazla kapasiteyi korumaktadır. Ultra ince  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  tozlar 10 C deşarj hızında 70 döngünün üzerinde % 10'dan daha az kapasite kaybı göstermiştir [22].

TiO<sub>2</sub> bulk morfolojiden nano ölçeğe geçtiğinde elektrokimyasal özelliklerinde etkileyici değişimler meydana gelmiştir. Birim TiO<sub>2</sub> başına 0,5 Li<sup>+</sup> iyonuna göre anataz formu 165 mAh/g kapasite sağlamaktadır. TiO<sub>2</sub> nanotellerin birçok döngü boyunca 305 mAh/g değere kadar kapasite sağladıkları gözlenmiştir. Aynı şekilde LiM<sub>y</sub>Fe<sub>1-y</sub>PO<sub>4</sub> (M: Mg, Zr, Ti) nanokristallerin iletkenliğinde etkileyici bir gelişme görülmektedir. C/8 deşarj hızında hem katkısız hem de Ti katkılı LiFePO<sub>4</sub> nanokristaller 160-165 mAh/g kararlı deşarj kapasitesi ile teorik kapasiteye yaklaşmaktadır [22].

Nano yapılı materyallerin kristal yapısı ile elektrokimyasal davranışları arasındaki ilişkiyi inceleyen çalışmada hidrotermal sentez ile elde edilen LiCoO<sub>2</sub> incelenmiştir. Çalışmaya göre kristal boyutu 17 nm'den 8 nm'ye düştüğünde kapasiteye katkısı 2,6 mAh/g'dan 6,4 mAh/g'a yükselmiştir. İlginç şekilde şarj potansiyeli kristal boyutu ile birlikte azalmaktadır. Nano materyallerin yapısal özellikleri bulk materyallerden farklıdır. Ayrıca nano kristalin LiCoO<sub>2</sub> 100 C hıza kadar yüksek hız performansı sergilemektedir. Çok fazla boyut düşüşü (15 nm altında) katot performansını olumsuz yönde etkilemektedir. Büyük yüzey alanlı materyallerin reaktivitesi de artmaktadır [22].

İnce film piller veya diğer adıyla nano enerji aygıtları bir kâğıttan daha incedirler. İnce olmaları dolayısıyla mikro aygıtlara güç kaynağı olarak monte edilebilirler. Bu piller güç kaynağı kendi içinde olan mikro aygıtların geliştirilmesine büyük bir rol oynaması umulmaktadır. İnce film katı hal piller bir altlık üzerine bileşenlerin ince filmlerinin (5 µm'den ince) biriktirilmesi ile üretilmektedir. Sn<sub>3</sub>N<sub>4</sub> gibi bir katot altlık üzerine püskürtülür. Bunun üzerine Lipon elektrolit/seperatör püskürtülür ve ardından termal buharlaştırma ile lityum tabakası oluşturulur. Bu gelecek nesil ultra ince şarj edilebilir piller kart tipi uygulamalar için projelendirilmektedir. Gözenekliliği arttırıp, partikül boyutunu düşürerek elektrotun etkili yüzey alanı geometrik boyutları etkilenmeden 1000-100000 kat kadar geliştirilebilir [22].

## 2.4.2. Katot aktif materyallerinin sentez yöntemleri

Katot aktif materyallerinin üretiminde çözelti esaslı reaksiyonlara ve katı hal reaksiyonlarına dayanan birçok yöntem kullanılmaktadır. Morfoloji, partikül boyutu ve kation diziliminin başarısı açısından kullanılan metot kritik bir önem taşımaktadır. Kimyasal metotların katı hal metotlarından üstün olan yanı düşük sıcaklıklarda nanopartikül oluşumuna izin verdiği için morfolojinin ve partikül boyutunun kontrolü daha kolay olmaktadır. Ayrıca sol jel spin kaplama ve daldırarak kaplama yöntemleri ile paslanmaz çelik, bakır, ITO (In-SnO<sub>2</sub>) gibi iletken yüzeylere veya şablon (anodik alüminyum oksit, mezogözenekli silisyum, v.s) altlıklar üzerine kaplama yapılabilmektedir.

### 2.4.2.1. Hidrotermal yöntem

Hidrotermal terimi yer bilimlerinden gelmektedir ve yüksek sıcaklık ve su buharı basıncını ima etmektedir. Hazırlanan çözeltiler teflon astarlı yüksek basınç ve sıcaklık reaktörlerinin içinde basınç veya vakum ortamında 100–200°C aralığındaki düşük sıcaklıklarda ısıtılarak istenilen katot aktif maddesinin yapısına ulaşmaya çalışılmaktadır.

Tek başına hidrotermal sentez ile nanokristaller elde edilebildiği gibi istenilen MnO<sub>2</sub> morfolojisi hidrotermal sentezle elde edildikten sonra katı hal reaksiyonu veya bilyalı değirmen ile lityumlama yapılabilir. Kristal kalitesini arttırmak için yüksek sıcaklıklar gerektiğinden bu işlemler sonrasında 650–900°C sıcaklıklarda kül ve tüp fırınlarda kalsine edilebilmektedir.

$\beta$ -MnO<sub>2</sub> kübik yapıya sahip ve hidrotermal metotla nanoçubukların oluşmasını sağlayan bir materyaldir. Mn(CH<sub>3</sub>COO)·4H<sub>2</sub>O ve Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> deiyonize saf su ile çözüldükten sonra teflon astarlı otoklav içine alınır ve 120°C sıcaklıkta bekletilir. Oluşan tozlar yıkanarak kurutulur. Bundan sonra katı hal sentezi ile LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel nanoçubuklar elde edilir. Oluşan  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> nanoçubuklar ve LiOH·H<sub>2</sub>O etanol ile karıştırılarak öğütülür ve oda sıcaklığında kurutulur. İyi karışmış olan nano toz



650–900°C sıcaklık aralığında kalsine edilir ve  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel nanoçubuklar elde edilir [58].

#### 2.4.2.2. Sol-Jel yöntemi

$\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  deiyonize saf suda çözülür ve sulu glikolik asit çözeltisi içine ilave edilir. Çözeltinin pH değeri amonyum hidroksit ile ayarlanır. Tüm bu işlemler sürekli bir karıştırma altında yapılır. Çözelti kuruluğa kadar ısıtılır. Oluşan jel prekürsör 400–500°C sıcaklıkta hava ortamında bozundurulur. Bozundurulmuş toz, hava ortamında 800–900°C sıcaklıkta yakılır [60,61].

Sol-jel yöntemi ile partikül üretiminin yanı sıra üretilen katot materyalleri döndürerek kaplama (spin coating) ve daldırarak kaplama (dip coating) teknikleri ile ince filmler halinde katot altlığı üzerine kaplanabilir. Ayrıca üretilen katot materyallerin üzeri  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlPO}_4$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  gibi nano yapılar ile kaplanarak katot materyallerinin elektrokimyasal özellikleri geliştirilebilir. Bu tip kaplamaların burada iki görevi vardır; (i) katot aktif maddesinin asidik elektrolit ile direkt olarak temasını keserek Co ve  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinelin elektrolit içinde çözünmesini engeller, (ii) düşük potansiyellerde MnO kaplamadan  $\text{Mn}^{2+}$  desteği sağlayarak katot aktif maddesindeki faz geçişini engeller [62].

#### 2.4.2.3. İyon değişim yöntemi

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , kübik spinel yapıya sahip olduğundan tek boyutlu (1D) nanoyapıları oluşturamaz. Nanoteller, nanoçubuklar gibi tek boyutlu  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nano yapıları elde etmek için şablon yöntemi ya da iyon değiştirme yöntemi kullanılır. İyon değiştirme yönteminde  $\text{NaMnO}_2$  gibi tek boyutta büyüeyebilen nano yapılar elde edilir ve buradaki sodyum, lityum ile yer değiştirilerek tabakalı  $\text{LiCoO}_2$  veya spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  üretilir.

$\alpha\text{-NaMnO}_2$  ile iyon değiştirme reaksiyonu kullanılarak tabakalı  $\text{LiMnO}_2$  elde edilmektedir. Ayrıca erimiş LiCl, LiBr veya LiI ile 460–650°C sıcaklıkta iyon

değiştirme reaksiyonu ile lityumlanmış spinel  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  elde edilmektedir. Aynı reaksiyon hekzanol ve metanol içinde LiCl, LiBr ile daha düşük sıcaklıklarda ( $T < 150^\circ\text{C}$ ) tabakalı  $\text{LiMnO}_2$  vermektedir [57,63,64].

#### 2.4.2.4. Şablon sentez yöntemi

Şablon sentez “sert şablon (hard template)” ve “yumuşak şablon (soft template)” olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Sert şablon olarak anodik alüminyum oksit (AAO), silika, SBA-15, KIT-6, MCM-41 gibi gözenekli ve kanallı yapılar kullanılmaktadır. Yumuşak şablon olarak ise yüzey aktif maddeler, polimerler ve biyolojik virüsler kullanılmaktadır. Bu sentez yöntemi ile 1, 2 ve 3 boyutlu nano yapılar elde edilmektedir [61].

Kalıp sentez 3 aşamada gerçekleştirilir: (i) Başlangıç maddeleri kalıpla birleştirilir veya kalıba emdirilir. (ii) Gözenekler içinde meydana gelen reaksiyon sonucu çekirdeklenme ve büyüme görülür. (iii) Uygun bir çözücü yardımıyla kalıp alınır ve ürün elde edilir.

Sol-jel ile elde edilecek yapılarda kullanılan başlangıç maddeleri, AAO gözenekleri içinde reaksiyona sokularak  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiCoO}_2$  ve spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nanotüpler, nanoteller, nanoçubuklar elde edilir [61].

#### 2.4.2.5. Katı hal yöntemi

Katı hal sentezi tek başına katot aktif maddelerinin üretilmesinde kullanılabildiği gibi düşük sıcaklık metotlarıyla üretilen ve  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{CoO}_2$  içeren yapıların lityumlanmasında diğer metotların ardından kullanılabilir.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ve  $\text{MnCO}_3$  karıştırılır ve  $500^\circ\text{C}$  sıcaklıkta ön kalsinasyona tabi tutulur ve fırın soğutulur. Ön kalsinasyon sonucu oluşan tozlar öğütülür ve  $800^\circ\text{C}$  sıcaklıkta hava ortamında kalsine edilir ve fırın kesikli öğütmeler ile soğumaya bırakılır.

Katot partikülleri ile karbon arasındaki elektriksel teması sağlamak ve katot partiküllerindeki nano yapıyı korumak için hazırlanan katot tozları belli oranlardaki

karbon ile paslanmaz çelik bilyalara sahip değirmende hava ortamında karıştırılır. Yapılan bazı çalışmalarda sol-jel ile üretilen ve bilyalı değirmende öğütülen spinel katot maddesinde kapasite düşüşünün görülmediği ve aynı yolla üretilen fakat öğütülmeyen partiküllerde hızlı bir kapasite düşüşünün meydana geldiği gözlenmiştir [62].

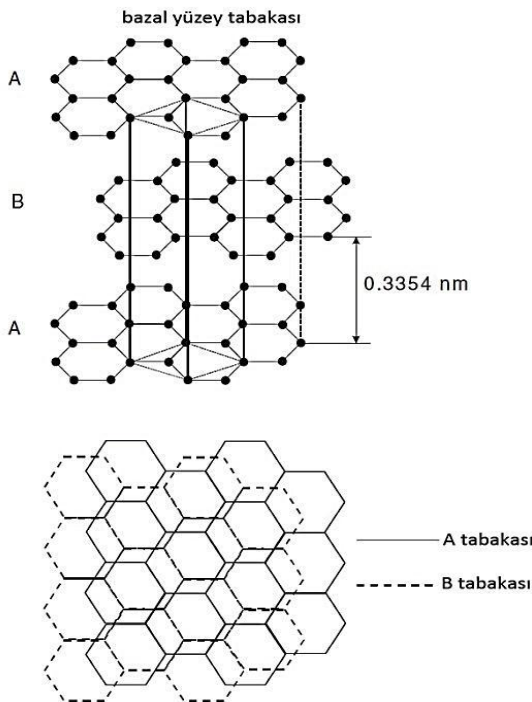
### 2.4.3. Anot aktif materyalleri

Anot materyalleri arasında en bilinenleri karbon ve lityum-metal alaşımlarıdır. Grafit alaşımı içindeki konak element içeri giren lityuma kalkan olarak alaşımı elektrolite karşı daha az reaktif yapar. Lityumlu materyal içindeki lityumun kimyasal potansiyeli metalik lityumdakinden daha azdır. Bu güvenli bir avantaja dönüşür ancak pil voltajında ve haliyle enerji ve güç yoğunluğunda düşüşe sebep olur. Bunun dışında, bu alternatif anot materyallerinin şarj-deşarj performansı konak matriksteki  $Li^+$  iyonlarının difüzyon hızına bağlıdır. Bu materyallerin uygulanabilmesindeki sınırlayıcı bir faktör şarj-deşarj prosesine eşlik eden hacim değişimidir. Sonuçta oluşan mekanik gerilme geniş hacim değişimi ile alakalıdır, örneğin  $LiC_6$ ' ya lityumlanan ve yalnızca % 9,4 hacim değişimine uğrayan grafit ile karşılaştırıldığında Li-Al alaşımı için hacim değişimi % 96,8'dir ve uygulanabilirliği sınırlamaktadır [22].

Lityum metali yüksek spesifik kapasite ve elektrot potansiyeline (3862 mAh/g; 7230 mAh/cm<sup>3</sup>) sahip olduğundan anot materyalleri içinde en çok ilgi çeken materyal olagelmıştır. Bununla birlikte yüksek elektropozitif özelliğinden dolayı indirgenebilen materyallerin birçok çeşidi ile temasında termodinamik olarak kararsızdır. Özellikle birçok elektrolitin bileşenleri ile reaksiyona girerek pasif bir yüzey tabakası oluşturur [65].

Karbonlu anotlar maliyet, erişilebilirlik ve olumlu elektrokimyasal özellikleri dolayısıyla lityum-iyon pillerde birincil anot materyalidirler. Grafit, Van der Waals kuvvetleri ile bir arada tutulan A-B-A-B tabakalarından oluşur. Lityum iyonları bu tabakalar arasına girer. Grafitin yapısı, lityumun tabakalar arasına kolay girmesi ve ayrılmasına imkan veren bir tersinirlik ve esnekliktedir. Ortam sıcaklığında saf

grafitte aşağıdaki reaksiyonda da görüldüğü gibi 6 karbon atomu 1  $\text{Li}^+$  iyonu saklar ve  $\text{LiC}_6$  bileşiği oluşur. Şarj yoğunluğu 3862 mAh/g olan metalik lityum ile karşılaştırıldığında grafitik karbonun (Şekil 2.23) lityum saklama kapasitesi, 372 mAh/g ( $\text{LiC}_6$  stokiyometrisine göre), zayıftır.  $\text{C}_6$  içindeki  $\text{Li}^+$  iyonunun kimyasal difüzyon sabiti  $10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$  seviyesindedir [1,22,47,65].



Şekil 2.23. Grafitin hegzagonal kristal yapısının şematik gösterimi [26].

Karbon nanotüplerin (CNT) lityum-iyon pillerde anot olarak kullanımına ilgi büyüktür. Özellikle çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT) lityum-iyon piller için yüksek kapasiteli anot olarak ilgi çekmektedir. Çalışmalar CNT'de 1400 mAh/g'dan daha fazla  $\text{Li}^+$  girişi göstermektedir. Bununla birlikte tersinmez kapasiteleri pratik uygulanabilirlik için oldukça fazladır. CNT esaslı anotları geliştirmek için lityum metal alaşımı kompozitleri incelenmektedir. CNT-metal kombinasyonu üzerindeki incelemeler Sn,  $\text{Sn}_2\text{Sb}$ , SnNi ve AgFeSn gibi bileşikler içerir. Diğer metallerle doldurmak yüksek tersinir kapasite vermektedir fakat metal dolgululu CNT'lerin tersinmez kapasiteleri ve yüksek maliyetleri ticari kullanımdan caydırmaktadır. CNT iyi kimyasal kararlılığa, yüksek gerilme direncine (50 GPa) ve

kesme mukavemetine (500 MPa) sahiptir.  $\text{Li}^+$  iyonlarının kısa difüzyon mesafesi yüksek şarj-deşarj hızını kolaylaştıran gelişmiş yük transfer dinamiği sağlamaktadır. Ayrıca CNT yüksek güç çıkışına izin veren yüksek elektrik iletkenliğine ( $10^{-4}$  S/cm) ve termal iletkenliğe (2000-4000 W/mK) sahiptir [20,22,25].

En geniş olarak çalışılan intermetalik anotlar kalay esaslı olanlardır.  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ,  $\text{FeSn}_2$ ,  $\text{SnSb}$  tipik örnekleridir.  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  gibi intermetalikler kapasite tuttuğu halde uzun döngüler için kullanışsızdır. Bu elektrotların elektrokimyasal davranışları morfolojileri ve intermetalik boşlukları optimize edilerek geliştirilebilir. Elektrodepozisyon ile elde edilen.  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  elektrotlar 1C hızda 70 döngünün üzerinde 300 mAh/g kapasite vermektedir. Son zamanlarda nano mimariye sahip yüksek performanslı  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  anotlar bozulmadan 200 döngünün üzerinde 500 mAh/g kapasite vermektedir [22].

Fuji Foto Film tarafından 1997 yılında ticari pillerde kullanılmak üzere kalay esaslı,  $\text{SnO}_x$ , anot materyalleri duyurulmuştur. Bir oksit, örneğin  $\text{SnO}_2$  lityum-iyon pillerde negatif kutuplandığında ilk tersinmez reaksiyon meydana gelir [25]:



Lityum ile reaksiyona giren  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  ve nano boyutlu kalay partiküller oluşturur. Kalay partiküller  $\text{Li}_2\text{O}$  matris içinde dağılır ve  $\text{Li}_2\text{O}$ 'yi alaşım oluşumu-bozunması boyunca meydana gelen mekanik gerilmelerin yerleştiği kalay partikülleri çevreler. Bu, sonraki tersinir lityum alaşım oluşum prosesi için tercih edilen ortamı oluşturmaktadır [25]:



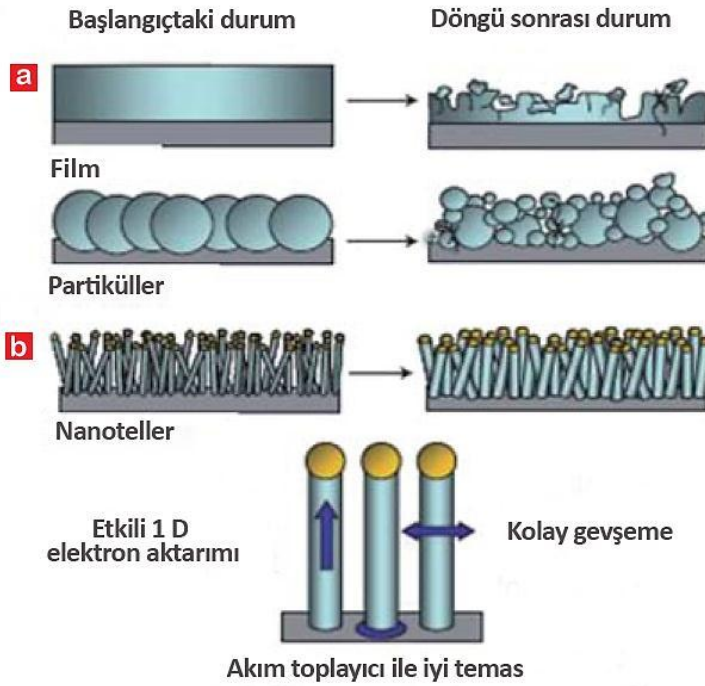
İlk döngü boyunca önemli ölçüde tersinmez kapasite kaybına rağmen döngü performansını oldukça artırır. Bu tip bileşikler ilk şarj vedeşarjda sırasıyla 650 mAh/g ve 800 mAh/g kapasite verir fakat ilk döngüden sonra 300 mAh/g'a düşer. Uzun süreli döngülerde kapasite kaybı olur. Çok yakın bir geçmişte çeşitli anot aktif materyali olarak nano mimariler takip edilmeye başlandı. Örneğin çok duvarlı

karbon nanotüpler üzerinde büyütülen mezogözenekli SnO<sub>2</sub>, karbon nanotüp kaplı SnO<sub>2</sub> nanoteller, oyuk çekirdek-kabuk (core-shell) SnO<sub>2</sub> ve karbon mezoküreler, oyuk karbon kürelerde kaplanmış kalay partiküller ilginç elektrokimyasal özellikler göstermektedir [1,20,26].

Si<sub>5</sub>Li<sub>22</sub> bileşiğinin sahip olduğu 4199 mAh/g kapasite ile silikon karbona karşı alternatif elektrot materyalidir. Ayrıca yeryüzünde en çok bulunan ikinci elementtir. Bununla birlikte başlangıç döngüsü boyunca büyük ölçüde kapasite kaybı ve şarj-deşarj prosesine eşlik eden % 400 oranında hacim değişimi gözlenmesi silikon anodun ticarileşmesini engellemektedir. Kapasite kaybını azaltmak için birkaç metodoloji geliştirilmiştir, bunlar: (i) silikon ince filmler, (ii) mikro ve nano boyutta nano tozlar, (iii) silikonun aktif ve inaktif matrisler içinde dağıtılması ve (iv) farklı bağlayıcılarla silikon kullanılması. Kwon *et al.* Tarafından yapılan çalışmada amorf karbon kaplı silikon kuantum dotların % 71 kulombik etkiye ve ilk döngüde 1257 mAh/g kapasiteye sahip olduğu bildirilmiştir [2,22].

Farklı morfolojilerde (çekirdek-kabuk yapıları) Si-C kompozit partiküller üzerine birçok yaygın bulunmaktadır. Bununla birlikte en umut verici Si elektrotlar, kimyasal buhar çöktürme (CVD) metodu ile doğru metalik yüzeylerde (nikel folyo gibi) büyütülen veya silikonu dağılayarak elde edilen (yukarıdan aşağıya-top/down-yaklaşımı) silikon nanotellerden oluşan monolitik halılardır (Şekil 2.24). Bu fırça tipi morfoloji, Li-Si lityumlanmasından dolayı oluşan hacim değişimlerini düzenlemektedir [1,2,20,47].

Nano kristalin Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> spinel yapıda kristallenir. Bileşiğe Li<sup>+</sup> iyonlarının giriş-çıkışı esnasında kafes boyutlarında çok küçük değişimler meydana gelir. Yukarıda bahsedilen alaşımların aksine yapısal deformasyonun olmaması Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> bileşiğini, döngü esnasında çok az kapasite kaybı ve çok iyi döngü kabiliyeti ile karakterize edilen “sıfır gerilme-zero strain-” elektrot materyali yapar [25].



Şekil 2.24. Lityum-iyon piller için Si anotlar a) Si film anot, b) CVD ile hazırlanmış dikey hizalanmış Si nano çubuklar [47].

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  1,5 voltta  $\text{Li}^+$  girişi ile 150-160 mAh/g civarında kapasiteye ulaşır. Bu materyal diğerlerine nazaran düşük enerji yoğunluğuna sahiptir. Bununla birlikte çok hızlıdır ve birçok uygun aprotik elektrolit çözeltilerin indirgenme potansiyellerinden daha yüksek redoks voltajına sahip olduğundan pasivasyon olayı yoktur ve bu anot materyali kararlılığı sağlamak için pasif yüzey filmine ihtiyaç duymaz.  $\text{Ti}^{3+/4+}$ :  $t_{2g}$  bandı,  $\text{O}^{2-}$ :  $2p$  bandının üst kısmının üzerinde uzanır ve  $\text{Ti}^{3+/4+}$  çiftinin mükemmel kimyasal kararlılığı, nano yapılı  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  bileşiğinin elektrolit ile istenmeyen reaksiyonlar vermesine imkân vermeksizin iyi çalışmasına izin verir. Bu yüzden nano toz halinde kullanılabilir. Sonuç olarak  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  elektrotlar çok hızlıdır ve mükemmel düşük sıcaklık performansı gösterir. Aslında standart elektrolit çözeltilerin indirgenme potansiyelleri bu anot materyalinin redoks potansiyelinde değildir. Bu da bu materyalin çok uzun döngü ömrü sergilemesini engellemektedir [20,47].

Genel olarak nanomateryaller ve nano mimari, anotlarla ilgili devamlı sorunların üstesinden gelebilmek için büyük bir potansiyel sunmaktadır. Küçük partikül boyutu volumetrik enerji yoğunluğunu düşürmesine rağmen alaşım anot materyallerin çok

daha yüksek kapasiteleri bu durumu telafi etmektedir. Yeni sentez ve proses yaklaşımları başarılı alaşım anotların gelişimini önemli ölçüde destekleyebilir.

#### 2.4.4. Elektrolitler

Geniş elektrolit penceresine ek olarak elektrolitler, birkaç ilave gereksinimi de karşılamalıdır. Bunlardan bazıları:

- a) Döngü esnasında elektrot aktif materyallerinin partikülleri hacimlerini değiştirirken elektrot/elektrolit arayüzeyinin değişmeden kalması gerekmektedir.
- b) Pilin çalışma sıcaklık aralığında  $\text{Li}^+$  iyon iletkenliği  $\sigma_{\text{Li}} > 10^{-4}$  S/cm olmalıdır.
- c) Transfer sayısı  $\sigma_{\text{Li}}/\sigma_{\text{toplam}} \sim 1$  olmalıdır,  $\sigma_{\text{toplam}}$  elektrolitteki diğer iyonlardan kaynaklanan iletkenlikleri içerir.
- d) Ortam sıcaklığının üzerindeki aralıklarda ve yüksek güç altındaki sıcaklıklarda kimyasal kararlılık göstermelidir.
- e) Hızlıca SEI tabakası oluşturma kabiliyetini barındıran elektrotlarla ilgili kimyasal kararlılık kinetik kararlılığı gerektirir çünkü elektrot potansiyeli elektrolit penceresinin dışına uzanır.
- f) Kısa devre halinde tercihen alevlenmeyen ve patlamayan kimyasallar gibi güvenli materyaller olmalıdır.
- g) Zehirsiz ve düşük maliyetli olmalıdır.

Genelde elektrolitler pil uygulamalarına özgü olarak özel tasarlanır. Tablo 2.3 lityum-iyon piller için kullanılan çeşitli elektrolit materyallerini göstermektedir [14].

Organik karbonatlar lityum tuzları için makul çözücülerdir. Yükseltgenme potansiyelleri (HOMO) 4,7 V ve indirgenme potansiyelleri (LUMO) yaklaşık 1 V civarındadır. Diğer yandan  $\text{Li}^+$  iyon difüzyonu için düşük aktivasyon enerjisini sonuç veren oldukça düşük viskoziteye sahiptir. Bu yüzden en çok kullanılan elektrolitler propilen karbonat (PC), etilen karbonat (EC), dietil karbonat (DEC), dimetil karbonat (DMC) veya etilmetil karbonat (EMC) içeren karbonat karışımlarıdır. Bununla birlikte karbonat esaslı çözücüler yüksek alevlenebilir yapıya sahiptirler. Ek olarak, tercih edilen  $\text{LiPF}_6$  tuzu  $\text{LiF}$  ve  $\text{PF}_5$  vermek üzere otokatalitik bozunmaya uğrar.  $\text{PF}_5$ ,



mevcutsa biraz su ile (Reaksiyon 2.8) ve 60°C üzerinde karbonat elektrolit ile tersinmez olarak reaksiyon verir. Bu reaksiyonlar pili bozar ve güvenlik sorunlarına sebep olur [14,15,25,47,66].

Oda sıcaklığı iyonik sıvılar (RTIL: Room-temperature ionic liquids) lityum-iyon piller için alternatif elektrolit olarak düşünülebilir. Karbonat esaslı elektrolitlere göre daha fazla avantaja sahiptirler: (i) yüksek bir oksidasyon potansiyeli (5,3 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ ), (ii) tutuşmazlık, (iii) düşük buhar basıncı, (iv) daha iyi termal kararlılık, (v) daha zehirsiz, (vi) yüksek kaynama noktası ve (vii) yüksek lityum tuzu çözünürlüğü. Maalesef bunlar  $\text{Li}^+$  iyon iletkenliğini düşüren daha yüksek viskoziteye sahiptirler. Oda sıcaklığındaki yüksek  $\text{Li}^+$  tuzu çözünürlüğü ve düşük viskozitelerinden dolayı İmidazolyum esaslı katyonlar barındıran iyonik sıvılar en uygun aday olarak görünmektedir [14,22].

$\text{LiAlCl}_4$  ve  $\text{SO}_2$  esaslı inorganik sıvı elektrolitler oda sıcaklığında iyi bir  $\text{Li}^+$  iletkenliğine ( $\sigma_{\text{Li}}=7 \times 10^{-2}$  S/cm) ve tutuşmazlığa sahiptir fakat elektrolit penceresi rekabet için küçüktür.

$\sigma_{\text{Li}} > 10^{-4}$  S/cm olan inorganik katı  $\text{Li}^+$  iyon iletken materyaller lityum esaslı elektrolitler olarak görülebilir çünkü bunlar geniş bir elektrokimyasal pencereye sahiptir ve ek olarak yukarıda belirtilen elektrolitin sahip olması gereken özellikleri 2'den 7'ye kadar karşılar. Bununla birlikte katı elektrot içeren büyük ölçekli piller bunun dışında kalmaktadır. Sadece ince film pil uygulamalarında kullanılmaktadır [14].

Hibrit elektrolitler, organik sıvı elektrolitlerin, iyonik sıvıların, polimer elektrolitlerin ve/veya inorganik katı elektrolitlerin karışımıdır: Polimer + organik sıvı; iyonik sıvı + polimer elektrolit; iyonik sıvı + polimer elektrolit + sıvı organik elektrolit; iyonik sıvı + sıvı organik elektrolit; polimer elektrolit + inorganik katı sıvılar. İki veya daha fazla sıvının karışımı, her bir bileşenin avantajlarını belirlemek için incelenmiş fakat her birinin ayrıca dezavantajları görülmüştür. Örneğin polimer elektrolitlerde iyonik iletkenlik artar fakat halen alevlenebilir ve 1 V altında tersinmez kapasite kaybı olur [14].

Susuz sıvı elektrolitlerin içine alümina, silikon veya zirkonyum gibi nanopartiküller sokularak elektrolit iletkenliği altı kata kadar artırılmaktadır. PEO tabanlı katı polimer elektrolitler (solid polymer electrolytes: SPE) oda sıcaklığında düşük iletkenliğe sahiptirler ve SPE bileşimine bağlı olarak arayüzey aktivitesi ve mekanik kararlılığı yeteri kadar iyi değildir. Bu noktada nanokompozit polimer elektrolitler yüksek etkinliğe, güvenliğe sahip ve çevre dostu pillerin fabrikasyonuna yardım edebilmektedir. Örneğin polimer elektrolitlerin içine seperatör olarak seramik nanomatyallerin sokulması oda sıcaklığında bu materyallerin elektrik iletkenliğini arttırmaktadır [23].

Katı bir elektrolit seperatör olarak davranabilir ve katı bir polimer elektrolit, pilin şarj konumu ile elektrot hacmindeki değişimler boyunca elektrolit/elektrot arayüzeyinde temasta kalabilir. Bir lityum tuzu içeren ( $\text{LiPF}_6$  veya  $\text{LiAsF}_6$ ) Polietilen oksitler (PEOs) düşük maliyetlidir, zehirsizdir.  $\text{Li}^+$  iyon polimer elektrolitler iyi bir kimyasal kararlılığa sahiptir fakat oda sıcaklığında  $\text{Li}^+$  iyon iletkenliği ( $\sigma_{\text{Li}} < 10^{-5}$  S/cm) yüksek güç pilleri için çok düşüktür [14,22,25,65].

Tablo 2.4. Lityum-iyon piller için susuz elektrolitler.

Elektrolitler	Elektrolit Örnekleri	Oda sıcaklığında İyonik İletkenlik ( $\times 10^{-3}$ S/cm)	Elektrokimyasal Pencere (V) vs Li <sup>+</sup> /Li <sup>0</sup>		Açıklama
			İndirgenme	Yükseltgenme	
Sıvı Organik	1M LiPF <sub>6</sub> /EC:DEC (1:1)	7	1,3	4,5	Alevlenebilir
	1M LiPF <sub>6</sub> /EC:DMC (1:1)	10	1,3	>5	
İyonik Sıvılar	1M LiTFSI/EMI-TFSI	2	1	5,3	Alevlenmez
	1M LiBF <sub>4</sub> /EMI-BF <sub>4</sub>	8	0,9	5,3	
Polimer	LiTFSI-P(EO/MEEGE)	0,1	<0	4,7	Alevlenebilir
	LiClO <sub>4</sub> -PEO <sub>8</sub> +%10TiO <sub>2</sub>	0,02	<0	5	
İnorganik Katılar	Li <sub>4-x</sub> Ge <sub>1-x</sub> P <sub>x</sub> S <sub>4</sub> (x=0,75)	2,2	<0	5	Alevlenmez
	0,05Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> +0,57Li <sub>2</sub> S+0,38SiS <sub>2</sub>	1	<0	8	
İnorganik Sıvılar	LiAlCl <sub>4</sub> +SO <sub>2</sub>	70	-	4,4	Alevlenmez
Sıvı Organik+Polimer	0,04LiPF <sub>6</sub> +0,2EC+0,62DMC+0,14PAN	4,2	-	4,4	Alevlenebilir
	LiClO <sub>4</sub> +EC+PC+PVdF	3	-	5	
İyonik Sıvı+Polimer	1M LiTFSI+P <sub>13</sub> TFSI+PVdF-HFP	0,18	<0	5,8	Az Alevlenir
İyonik Sıvı+Polimer+Sıvı Organik	%56 LiTFSI-Py <sub>24</sub> TFSI+	0,81	1,5	4,2	Az Alevlenir
	%30 PVdF-HFP+				
	%14 EC/PC				
Polimer+İnorganik Sıvı	%2 LiClO <sub>4</sub> -TEC 19+%98 95(0,6 Li <sub>2</sub> S+0,4Li <sub>2</sub> S)+5Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	0,03	<0	>4,5	Alevlenmez
İyonik Sıvı+Sıvı Organik		-	-	-	Alevlenmez

## BÖLÜM 3. MATERYAL ve METOT

Spinel katot aktif materyallerinin teorik kapasitesinin 148 mAh/g ve uygulamadaki kapasitesinin 100-120 mAh/g olduğu bilinmektedir. Tabakalı–spinel kompozit ( $\text{Li}_2\text{MnO}_3 + \text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) elektrotların kapasiteleri ise yaklaşık 200 mAh/g civarındadır. Bu çalışmada daha yüksek kapasitelere ulaşılması hedeflenmiş ve düşük deşarj hızlarında yaklaşık 600 mAh/g kapasiteye ulaşılmıştır. Literatürde bu kadar yüksek kapasiteye rastlanmamıştır. Bu yüksek kapasiteli lityumca zengin katot materyalleri lityumlanmış halde sentezlenememektedir. Şu an bilinen tek yöntem elektrokimyasal aktivasyon ve ardından deşarj prosesidir. Fakat bu çalışmada geliştirilen mikrodalga destekli sentez metodu ile bu materyal tek basamakta sentezlenmiştir.

Deneysel kısım 3 temel aşamadan oluşmaktadır:

- a)  $\text{LiM}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$  (M: Fe, Ni, V, Zn, Cu, Co, Al) katot aktif nanopartiküllerin üretilmesi, yapısal ve morfolojik karakterizasyonlarının yapılması
- b) Üretilen katot aktif nanopartiküllerle CR 2016 buton pillerin katotlarının üretilmesi
- c) CR 2016 buton pillerin üretilmesi ve elektrokimyasal karakterizasyonun yapılması

### 3.1. $\text{LiM}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$ Katot Aktif Nanopartiküllerin Üretilmesi

Spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  fazını elde edebilmek için bir dizi deney yapılmıştır ve bunların sonucunda spinel  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  fazı üzerinden  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  fazı elde edilmiştir. Bu deneyler sırasında sıcaklık, reaksiyon süresi ve hacmin  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  kristalinin elde edilmesine etkileri incelenmiştir. Mikrodalga gücü 1000 W değerinde sabit tutularak, sıcaklık aralığı 120°C ile 240°C arasında değiştirilmiştir.

Üretim prosesinin şematik gösterimi Şekil 3.1'de görülmektedir.  $5 \times 10^{-3}$  mol  $\text{LiNO}_3$  (0,370 g) %7 fazlasıyla ve  $9,95 \times 10^{-3}$  mol  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (1,72 g), 50 mL'lik

balonjojede saf su ile tamamen çözülmüştür. Bu çözelti vessellere boşaltılarak katkı metal tuzları;

$1 \times 10^{-4}$  mol  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  (0,0404 g),

$1 \times 10^{-4}$  mol  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (0,0290 g),

$1 \times 10^{-4}$  mol  $\text{V}(\text{Cl})_3$  (0,0156 g),

$1 \times 10^{-4}$  mol  $\text{ZnCl}_2$  (0,006814 g),

$1 \times 10^{-4}$  mol  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  (0,01208 g),

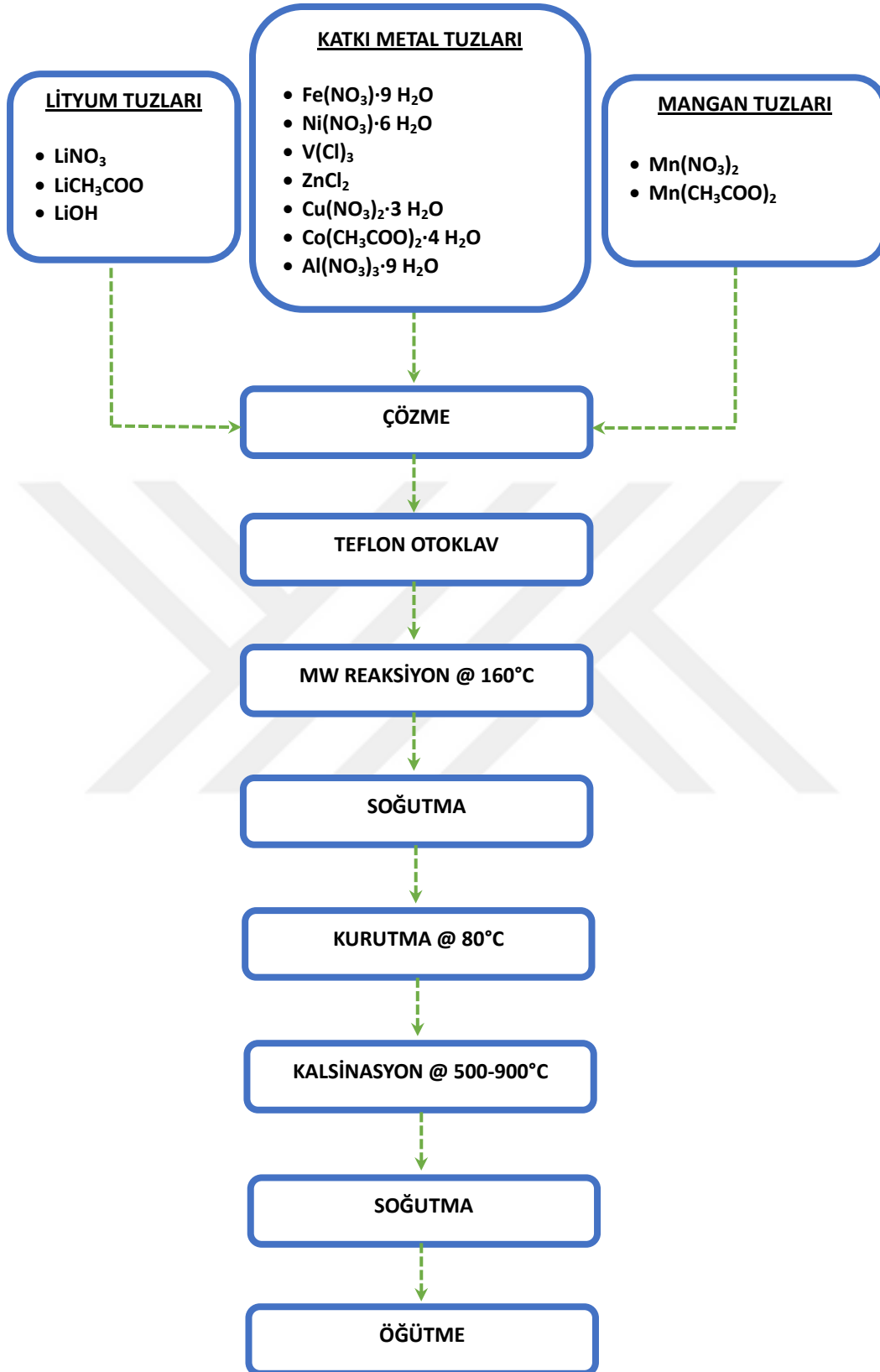
$1 \times 10^{-4}$  mol  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  (0,0125 g),

$1 \times 10^{-4}$  mol  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  (0,0188 g)

bu çözeltilerde çözülmüştür. Vesselerin ağzı sıkıca kapatılarak mikrodalga fırına yerleştirilmiştir (MILESTONE StartD Digestion System ). Fırına 1200 W güç verilerek 160°C sıcaklığa çıkılmış ve kendi halinde oda sıcaklığına kadar soğumaya bırakılmıştır.

Elde edilen çözeltiler kapsüllere boşaltılarak kapsüller fırına yerleştirilmiş ve önce 80°C sıcaklıkta kurutulmuştur. Kuruyan malzeme 500°C sıcaklıktan 900°C sıcaklığa kadar 100°C aralıklarla 3 saat kalsine edildikten sonra kendi halinde soğutulmuştur.

Kalsinasyon sonrasında elde edilen katot aktif materyallerinin yapısal karakterizasyonu RIGAKU D max 2200 (Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 0.154$  nm)) X ışınları difraktometresi (XRD) ile yapılmıştır. Morfolojik karakterizasyon ise JEOL JSM-6060 LV taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve JEOL JEM 2100 yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (HRTEM) ile yapılmıştır.

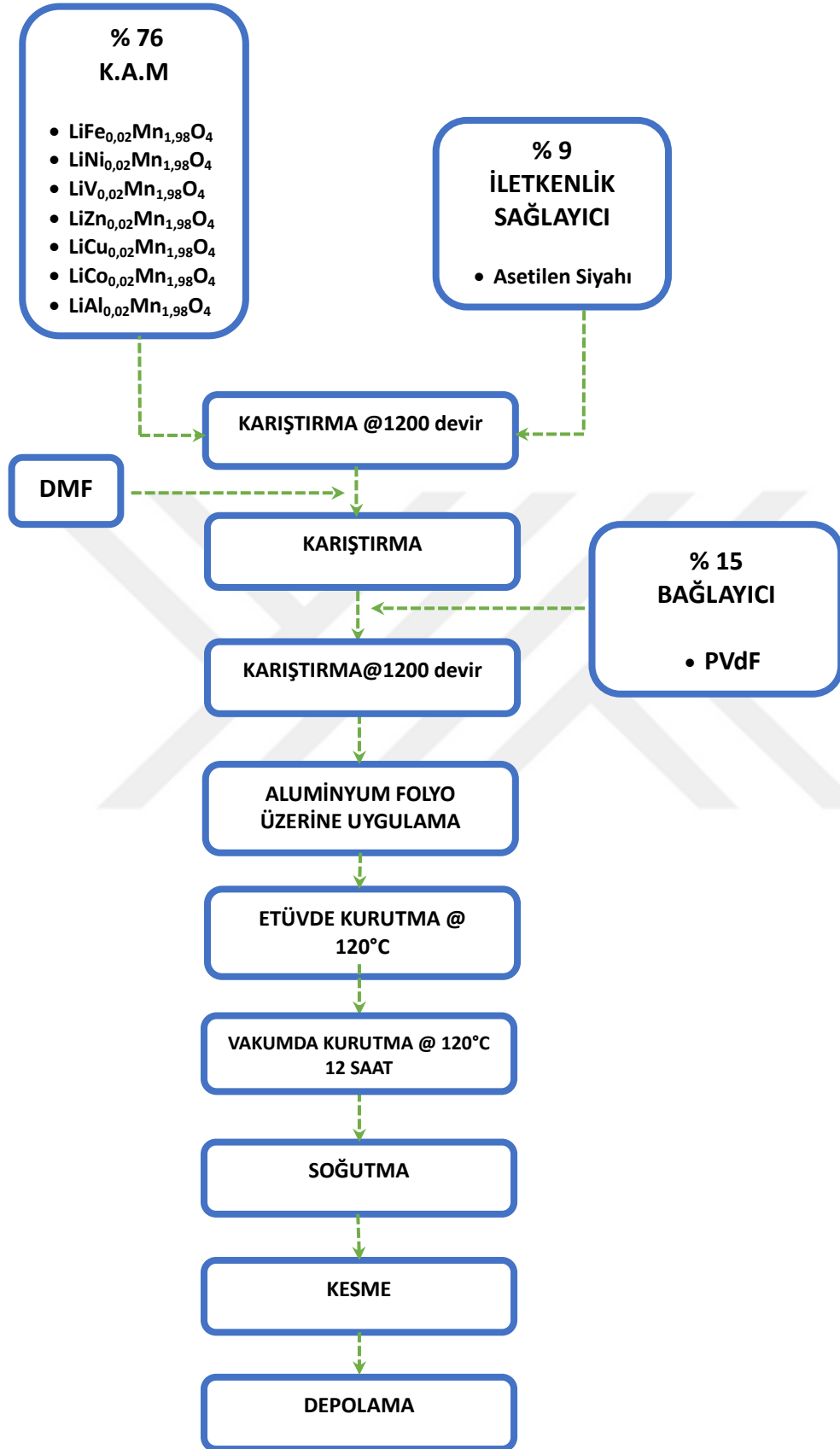


Şekil 3.1. Mikrodalga destekli hidrotermal sentezin akım şeması.

### 3.2. Lityum-iyon Piller İçin Katotların Üretilmesi

Üretilen katot aktif materyallerinin elektrokimyasal performans testlerinin yapılması için CR 2016 buton yarı hücreler kullanılacaktır. Bunun için ilk önce üretilen aktif materyallerin katot olarak hazırlanması gerekmektedir (Şekil 3.2). Katot aktif materyallerinden ağırlıkça % 76 ve iletkenlik sağlayıcı olarak % 9 asetilen siyahı tartılarak 1200 devir hızda 30 dakika boyunca karıştırıldı. Üzerine çözücü olarak *N,N* dimetilformamit (DMF) ilave edilerek 30 dakika daha karıştırıldı. Karıştırma sonunda bağlayıcı olarak % 15 oranında polivinilden florür (PVdF) ilave edilerek 1200 devir hızla karıştırılmaya devam edildi. Burada kullanılan yardımcı materyaller ve oranları belirlenirken literatür taranarak (Tablo 3.1) karar verilmiştir. Elde edilen karışımın viskozitesine bakılarak gerekirse DMF ilavesi veya buharlaştırma yapılarak sürülmeye uygun karışım elde edildi. Alüminyum folyo temizlenip pürüzsüz biçimde cam yüzeyine yayıldıktan sonra elde edilen katot karışımı homojen olarak bu yüzeye sürüldü. Elde edilen katotlar 120°C sıcaklıkta kurumak üzere etüve yerleştirildi ve burada 12 saat bekletildi. Süre sonunda buradan alınan katotlar vakumlu etüve yerleştirilerek 120°C sıcaklıkta 12 saat bekletildi. Katotlar soğuduktan sonra 13 mm çapında daireler halinde kesilerek bir kısmı pile dönüştürüldü, geri kalan kısmı ise saklamak üzere desikatöre kaldırıldı.

Katot aktif materyallerinin elektrokimyasal karakterizasyonunda döngüsel voltametri (CV) ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) için CHI 660C elektrokimyasal iş istasyonu kullanılmıştır. Galvanostatik şarj-deşarj döngüleri için bu cihazın yanı sıra MTI BST8-MA çevrim cihazı kullanılmıştır.

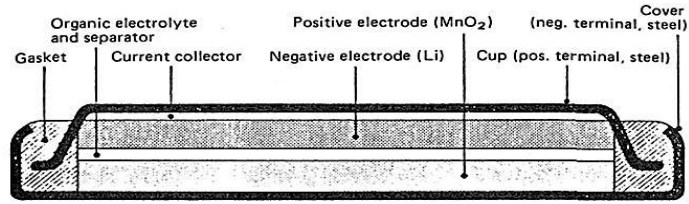


Şekil 3.2. Lityum-iyon piller için katot hazırlama akış şeması



### 3.3. CR 2016 Buton Pillerin Üretilmesi

Elde edilen  $\text{LiM}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$  katot aktif materyallerinin elektrokimyasal karakterizasyonunun yapılabilmesi için hazırlanan katotlar ile CR 2016 buton piller üretilmiştir.



Şekil 3.3. CR 2016 buton pillerin yapısı ve pil yapımında kullanılan pil donanımı.

Pillerin üretilmesi için kullanılan materyaller:

- 1) Buton pil donanımı
  - a) Alt kasa
  - b) Paslanmaz çelik disk
  - c) Yay
  - d) Üst kapak
  - e) Conta
- 2) Anot: 16 mm metalik lityum folyo
- 3) Seperatör: Mikro gözenekli polietilen film
- 4) Elektrolit: 1:1 Etilen karbonat (EC) ve Dimetil karbonat (DMC) karışımı içinde çözünmüş 1 M LiPF<sub>6</sub>

Şekil 3.3’de CR 2016 buton pil yapımında kullanılan donanım görülmektedir. Buton pillerin hazırlanması glovebox içerisinde 0,5 ppm nem ve 0,5 ppm oksijen içeren azot atmosferinde gerçekleştirildi. Paslanmaz çelik alt kasa üzerine hazırlanan katot yerleştirildi. Bunun üzerine birkaç damla elektrolit damlatılarak seperatör olarak polietilen film yerleştirildi. Seperatör 5-6 damla elektrolit damlatılarak ıslatıldı ve üzerine anot olarak 16 mm çapında metalik lityum folyo yerleştirildi. Anot üzerine paslanmaz çelik disk ve yay kondu. Üst kapak kapatılarak preslenen piller glovebox dışına çıkarılarak 2 saat bekletildi ve elektrokimyasal performansı karakterize edildi.

Tablo 3.1. Literatürde geçen çeşitli hücre sistemleri ve bunlarda kullanılan bileşenler.

Hücre sistemi	Aktif materyal	%	İletken materyal	%	Bağlayıcı	%	Çözücü	Akım toplayıcı	Üretim şekli	Kurutma	Elektrolit	Çözücü	Membran	Karşıt/Ref.	Kaynak
CR 2016	Nano-LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	76	Kynar 2801 (a copolymer based on PVDF) and super S carbon	12	PVDF	12		Al			1 M LiPF <sub>6</sub>	EC/DMC (1/1)		Li	[67]
CR 2016	Nano-LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	85	Acetylene black (AB)	10	PTFE	5		Al	Sıkıştırma	120°C 12 saat	1 M LiPF <sub>6</sub>	EC/PC/D EC (1/1/1)		Li	[59]
CR 2016	Nano-LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	85	Acetylene black (AB)	10	PTFE	5		Cu	Sıkıştırma		1 M LiPF <sub>6</sub>	EC/PC/ DEC (3/1/1)		Li	[57]
SUS-304 (3 elektrotlu)	Nano-LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	50	Acetylene black (AB)	45	PTFE	5			Sıkıştırma		1 M LiClO <sub>4</sub>	EC/DEC (1/1)		Li\Li	[58]
Caffe bag Pouch cell	Nano-LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	85	Carbon black	10	PVDF	5	NMP	Al	Slurry	100°C 12 saat	1 M LiPF <sub>6</sub>	EC/DEC (1/1)	Celgard 2321 3 tabaka polipropilen esashi	Li	[68]
Buton	Li <sub>1,05</sub> Co <sub>1,05</sub> Mn <sub>1,85</sub> O <sub>4</sub>	88	Grafen\AB	6\2	PVDF	4	DMF	Al	Slurry		1 M LiPF <sub>6</sub>	EC/DEC (1/1)		Li	[69]
053450 Prizmatik (tam hücre)	Li <sub>1,05</sub> Co <sub>1,05</sub> Mn <sub>1,85</sub> O <sub>4</sub>	87	KS-6\Carbon black	3\5	PVDF	5	NMP	Al	Slurry		1 M LiPF <sub>6</sub>	EC/DEC (1/1)		%83 Grafen + %10 KS-6 + %7 PVDF in NMP, on copper foil	[69]
CR 2016	LiZn <sub>x</sub> Ce <sub>y</sub> Mn <sub>2-x-y</sub> O <sub>4</sub>	80		10	PVDF	10	NMP	Al	Slurry	Vakumda 110°C 2 saat	1 M LiPF <sub>6</sub>	EC/DEC (1/1)	Celgard 2400	Li	[59]
Swagelok	Nano-LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> film										1 M LiPF <sub>6</sub>	EC/DEC (1/1)			[70]
CR 2025	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /C kompozit	80	Carbon black	10	PVDF	10			Sıkıştırma 20 Mpa		1 M LiPF <sub>6</sub>	EC/DMC (1/1)		Li	[71]
Buton	Nano-LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	76	Active carbon + binder			24		Al grid	Sıkıştırma 81 Mpa	120°C 4 saat	1 M LiPF <sub>6</sub>	EC/DMC (1/1)	Polipropilen	Li	[72]
CR 2025	Nano-LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	80	Carbon black	10	PVDF	10	NMP	Al	Slurry	Vakumda 100°C 10 saat	1 M LiPF <sub>6</sub>	EC/EMC/ DMC (1/1/1)		Li	[73]

Tablo 3.1. (devamı) Literatürde geçen çeşitli hücre sistemleri ve bunlarda kullanılan bileşenler.

Hücre sistemi	Aktif materyal	%	İletken materyal	%	Bağlayıcı	%	Çözücü	Akım toplayıcı	Üretim şekli	Kurutma	Elektrolit	Çözücü	Membran	Karşıt/Ref.	Kaynak
CR 2016	Mesoporous LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	80	Acetylene black	15	PTFE	5		Al grid	Sıkıştırma 10 Mpa	120°C 12 saat	1 M LiPF <sub>6</sub>	EC/EMC/ DMC (1/1/1)		Li	[74]
	Nano-LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	85	Acetylene black	10	PVDF	5	NMP	Al	Slurry		1 M LiPF <sub>6</sub>	EC/DMC (1/1)		Li	[75]
Behar tipi (Baker type) 3 elektrotlu	Nano-LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	70	Acetylene black	20	PTFE	10					1 M LiClO <sub>4</sub>	EC/DEC (1/1)		Li/Li	[76]
2 elektrot Swagelok	Nano-LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		SuperP Carbon black	15							1 M LiPF <sub>6</sub>	EC/DMC (1/1)	Whatman GF/D boro silicate glass fibre	Li	[77]
3 elektrot Swagelok	Li <sub>1,05</sub> Mn <sub>1,96</sub> O <sub>4</sub>	85	Carbon black	10	PVDF	5	Cyclohexanone	Al	Slurry	Vakumda 55°C 24 saat	1 M LiPF <sub>6</sub>	EC/DEC (1/1)	Celgard 2300	Li/Li	[78]
Teflon cell	Mg and Fe doped Li <sub>1,03</sub> Mn <sub>1,97</sub> O <sub>4</sub>	70	Acetylene black	15	PVDF	15	NMP	Al	Slurry	Vakumda 140°C 24 saat	1 M LiPF <sub>6</sub>	EC/DEC (1/1)	Polypropylene	Li	[79]
flat, flexible, laminated cells	Li <sub>x</sub> Mn <sub>1,96</sub> O <sub>4</sub> (0≤x≤1)										1 M LiPF <sub>6</sub> + LiBF <sub>4</sub>	EC/DMC (2/1)			[18]
For initial charge and discharge tests, a three-electrode glass cell	Li <sub>1,05</sub> Mn <sub>0,02</sub> Mn <sub>1,98</sub> O <sub>3,98</sub> N <sub>0,02</sub> (M=Ga <sup>3+</sup> , Al <sup>3+</sup> , or Co <sup>3+</sup> ; N=S <sup>2-</sup> or F <sup>-</sup> )	85	Carbon black Vulcan XC 72-6P 2800, Cabot	10	PVDF	5	Cyclohexanone	Pt	Thermopress at 3,45 Mpa and 130°C for 20 min.	Vakumda 80°C 24 saat	1 M LiClO <sub>4</sub>	EC/DMC (2/1)		Li	[80]
For long cycling studies, a Teflon Swagelok-type cell	Li <sub>1,05</sub> Mn <sub>0,02</sub> Mn <sub>1,98</sub> O <sub>3,98</sub> N <sub>0,02</sub> (M=Ga <sup>3+</sup> , Al <sup>3+</sup> , or Co <sup>3+</sup> ; N=S <sup>2-</sup> or F <sup>-</sup> )	85	Carbon black Vulcan XC 72-6P 2800, Cabot	10	PVDF	5	Cyclohexanone	Pt	Thermopress at 3,45 Mpa and 130°C for 20 min.	Vakumda 80°C 24 saat	Polymeric gel electrolyte (see ref. 114)			Li	[80]
	Nano-LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	80	Carbon black	10	PVDF	10					1 M LiPF <sub>6</sub>	EC/DMC (1/1)	Celgard 2400	Li	[22]
CR 2032	Li and Ni doped LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	20 mg	Conductive binder	13 mg				Stainless Steel mesh	press at 300 kg/cm <sup>2</sup>	200°C 5 saat	1 M LiPF <sub>6</sub>	EC/DMC (1/2)	Celgard 3401	Li	[81]
CR 2032	LiM <sub>y</sub> Mn <sub>2-y</sub> O <sub>4</sub> and LiM <sub>y</sub> Mn <sub>2-y-z</sub> Li <sub>z</sub> O <sub>4</sub> (M=Co, Ni, Cu)	75	carbon	20	PTFE	5			Rolling the mixture into thin sheets		1 M LiPF <sub>6</sub>	EC/DEC (1/1)	Celgard polypropylene	Li	[82]

Tablo 3.1. (devamı) Literatürde geçen çeşitli hücre sistemleri ve bunlarda kullanılan bileşenler.

Hücre sistemi	Aktif materyal	%	İletken materyal	%	Bağlayıcı	%	Çözücü	Akım toplayıcı	Üretim şekli	Kurutma	Elektrolit	Çözücü	Membran	Karşıtl/Ref.	Kaynak
Three electrodecell	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	80	Carbon black (Vulcan XC-72)	10	PVDF	10	NMP	316 stainless-steel-ex-met		Vakumda 120°C	1 M LiClO <sub>4</sub>	PC		Li/Li	[83]
	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	75	Acetylene black	20	PVDF	5	NMP	Al		Vakumda 110°C 12 saat	1 M LiAsF <sub>6</sub>	EC/DMC (1/1)	Celgard 2400	Li	[84]
2 elektrot Swagelok	LiNi <sub>0,5-2x</sub> Ru <sub>x</sub> Mn <sub>1,5</sub> O <sub>4</sub>	80	Carbon black or Super P	10	PVDF	10					1 M LiPF <sub>6</sub>	EC/DEC (1/1)		Li	[85]
CR 2032	LiNi <sub>0,45</sub> Co <sub>0,1</sub> Mn <sub>1,45</sub> O <sub>4</sub>		Super P		PVDF		NMP	Al		Vakumda 1 gece	1,2 M LiPF <sub>6</sub>	EC/EMC (3/7) PANAX ETEC Co.	Celgard 2400 Polyethylene	Li and Sn-C	[86]
Pt Micro Electrode	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>										1 M LiPF <sub>6</sub>	PC/DME (1/1)		Li/Li	[87]
CR 2026	Aucoated LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>										1 M LiPF <sub>6</sub>	EC/DMC (1/1)		Li	[49]
CR 2450	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	90	Acetylene black	5	PTFE	5		Al Microgrid	press at 5 tonnes/cm <sup>2</sup>	Havada 120°C	1 M LiPF <sub>6</sub>	EC/MF/DMC (5/1/4)	Celgard 2400	Li and C	[88]
	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	85	Acetylene black	10	PTFE	5				Vakumda 120°C 12 saat	1 M LiPF <sub>6</sub>	EC/DEC/DMC (1/1/1)	Celgard 2300	Li	[89]
screwcell	LiAl <sub>x</sub> Mn <sub>2-x</sub> O <sub>4</sub>	25 mg	Conductive binder (10 mg Teflonized Acetylene black, TAB + 5 mg graphite)	15 mg				Stainless Steel mesh	press at 300 kg/cm <sup>2</sup>	Havada 200°C 5 saat	1 M LiPF <sub>6</sub>	EC/DMC (1/2)	Celgard 3401	Li	[90]
CR 2016	LiAl <sub>x</sub> Mn <sub>2-x</sub> O <sub>4</sub>	80	Carbon black	10	PVDF	10	NMP	Al		Vakumda 110°C	1 M LiPF <sub>6</sub>	EC/DEC (1/1)	Celgard 2400	Li	[91]
CR 2016	LiCr <sub>x</sub> Mn <sub>2-x</sub> O <sub>4</sub>	80	Carbon black	10	PVDF	10	NMP	Al	Coated foil pressed at 10 tonnes/cm <sup>2</sup>	Vakumda 110°C 2 saat	1 M LiPF <sub>6</sub>	EC/DEC (1/1)	Celgard 2400	Li	[92]
CR 2032	LiCr <sub>x</sub> Mn <sub>2-x</sub> O <sub>4</sub>	70	Acetylene black	20	PVDF	10	NMP	Al	Coated foil was pressed	120°C 1 gece	1 M LiClO <sub>4</sub>	EC/DEC (1/1)	Polypropylene	Li	[93]
Open beakercell	Agdoped LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> film							Pt-coated substrate			1 M LiPF <sub>6</sub>	EC/DMC (1/1)		Li/Li	[94]

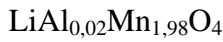
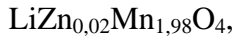
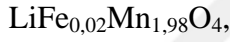
Tablo 3.1. (devamı) Literatürde geçen çeşitli hücre sistemleri ve bunlarda kullanılan bileşenler.

Hücre sistemi	Aktif materyal	%	İletken materyal	%	Bağlayıcı	%	Çözücü	Akım toplayıcı	Üretim şekli	Kurutma	Elektrolit	Çözücü	Membran	Karşıt/Ref.	Kaynak
2 elektrot Swagelok	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Ti}_x\text{Mn}_{1.5-x}\text{O}_4$	86	Graphite and Carbon black	4/4	PVDF	6					1 M $\text{LiPF}_6$	EC/DEC (1/1)	porous glass-paperdisks (Whatman)	Li	[95]
Coin	$\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (M= Co, Ni, Cr)	80	Carbon	10	Teflonated Acetylene black	10		Stainless Steel mesh	Press	Vakumda 180°C 5 saat	1 M $\text{LiPF}_6$	EC/DMC (1/1)	glass fiber and separator	Li	[96]
	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	80	Acetylene black	10	Aqueous binder (?)	10		Al	Slurry	Vakumda 110°C 12 saat	1 M $\text{LiPF}_6$	EC/DEC (1/1)	Celgard 2400	Li	[97]

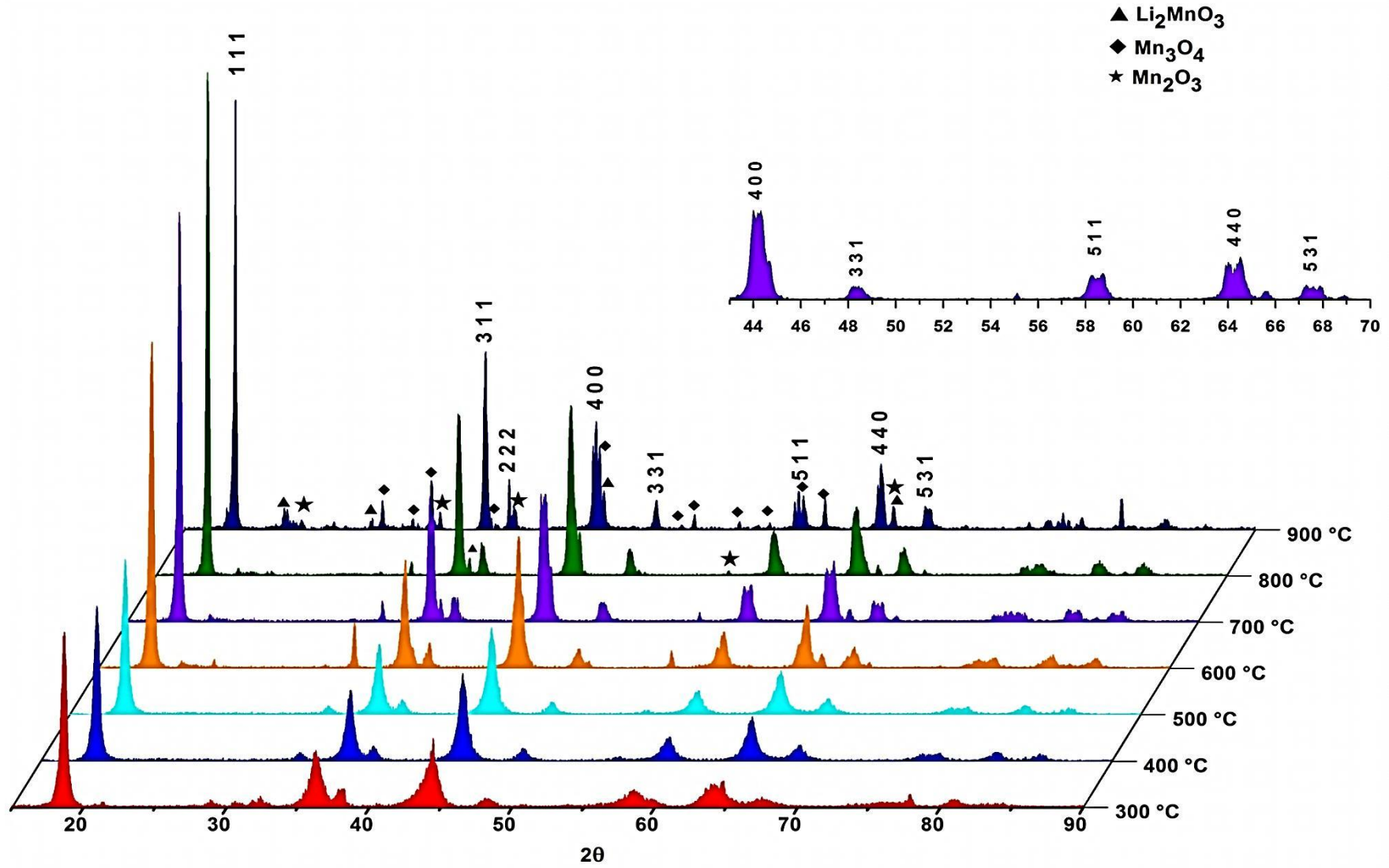
## BÖLÜM 4. YAPISAL ve MORFOLOJİK SONUÇLAR

Üretilen spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ve katkılı  $\text{LiM}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$  katot aktif materyallerinin yapısal karakterizasyonu iki şekilde değerlendirilecektir. İlkinde, üretilen bir katot aktif materyalinin farklı kalsinasyon sıcaklıklarında gösterdiği yapısal değişiklik incelenirken ikincisinde sabit bir kalsinasyon sıcaklığında elde edilen katot aktif materyallerinin XRD paternleri karşılaştırılacaktır.

Spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  katot aktif materyalinin yanı sıra, teorik olarak 0,02 stokiyometri ile 7 katyonun katıldığı



katot aktif materyalleri hazırlanmıştır. Şekil 4.1,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  bileşiğine ait sıcaklığa bağlı XRD paternlerini göstermektedir. Lityum elementinin zayıf saçılması ve çeşitli katyon kısımlarını kısmen doldurması dolayısıyla XRD paternlerini yorumlamak her zaman kolay değildir. Çoğu zaman sadece saf faz içindeki iyonların dağılımını belirlemek zordur ayrıca aynı kafes parametresine sahip farklı fazları da ayırt etmek zordur. Ne  $\text{Li}^+$  iyonlarının dağılımının ne de  $\text{Mn}^{n+}$  ve katkı katyonlarının konumlarının XRD ile belirlenemeyeceği açıktır [97].  $300^\circ\text{C}$  kalsinasyon sıcaklığında bileşiğin çok geniş ve amorf pikler vermesi kristal yapısının tamamlanamadığını göstermektedir. Geniş pikler birçok spinel faza ( $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  v.s.) uyum sağlamaktadır.

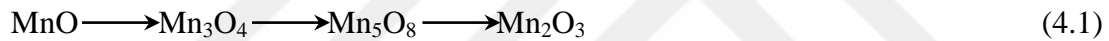


Şekil 4.1. Spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  katot aktif materyalinin kalsinasyon sıcaklığına bağlı XRD paternleri.



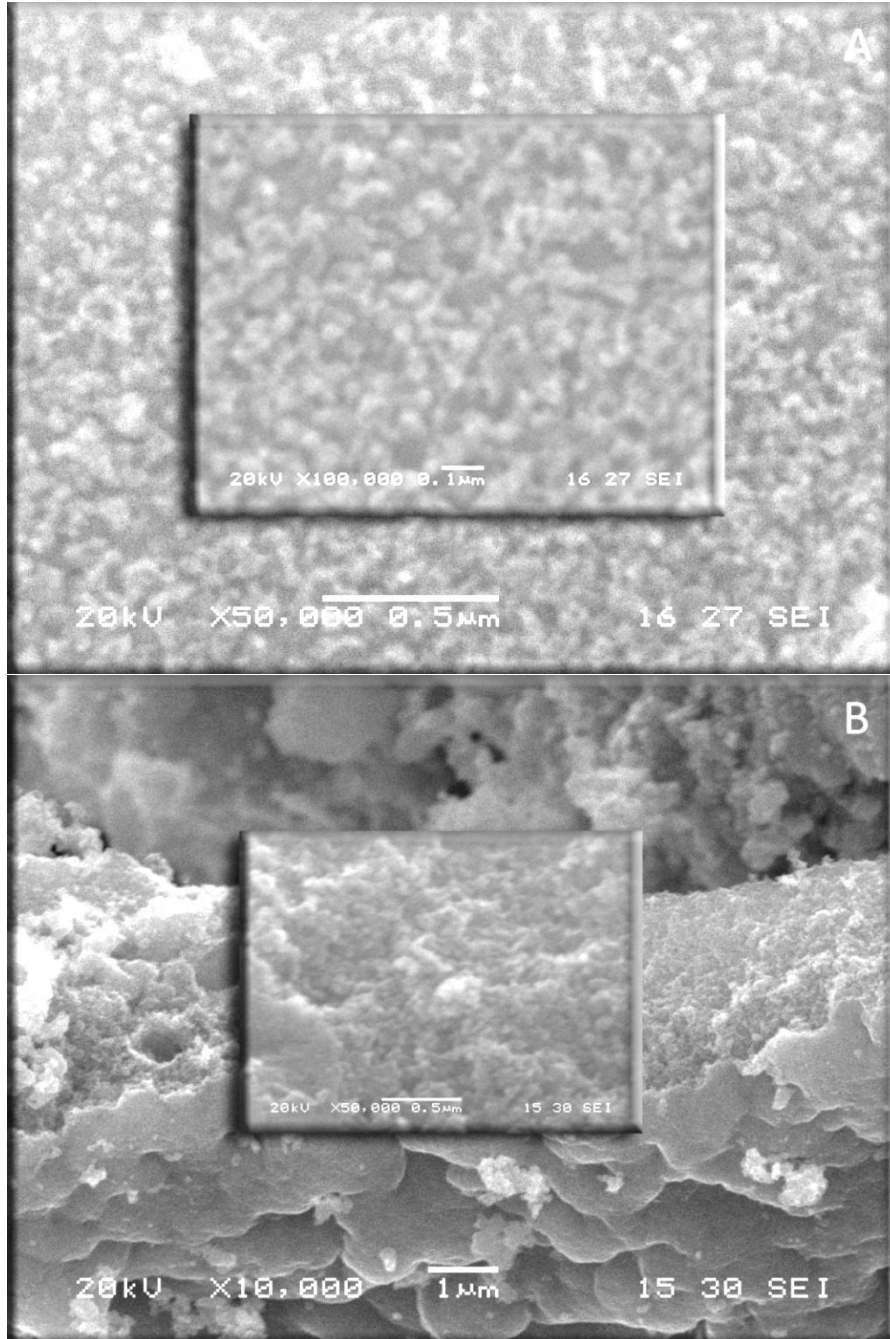
Bileşik 400°C sıcaklıkta kalsine edildiğinde pikler belirginleşmiştir. Patern  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  fazını göstermektedir. 400°C sıcaklığın altında ortamda termodinamik olarak kararlı spinel  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  fazı bulunmaktadır fakat yüksek sıcaklıklarda  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $x < 0,33$ ) ve  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 'e bozunur [98,99].

Spinel fazın kristalizasyonunun 400°C sıcaklıkta başladığı ve 700°C sıcaklığın altında  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  fazıyla birlikte bulunacağı bildirilmiştir ve 700°C sıcaklıktan itibaren tek faz  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  oluşacağı ifade edilmiştir [99,22]. Şekil 4.1'e bakıldığında 400°C için elde edilen XRD paterninde  $2\theta=33^\circ$  ve  $55^\circ$  civarında  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  fazına ait pikler de oluşmaya başlamıştır. 700°C ve üzerinde  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  fazına ait pikler azalmakta fakat tamamen kaybolmamaktadır. Mikrodalga sentez esnasında oluşan MnO nanopartiküllerin oksidasyonunda partikül boyutuna göre 2 yol olduğu öne sürülmüştür. 14-18 nm MnO nanopartiküllerin oksidasyonu 4.1 yolunu izlerken 50 nm ve daha büyük partiküller 4.2 yolunu izler [100].



500°C sıcaklığa çıkıldığında spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  fazının yanı sıra lityum fazlası  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $\text{Li}_{1,24}\text{Mn}_{1,73}\text{O}_4$ ) fazı da oluşmuştur. Bunun sebebi lityumun yüksek sıcaklıklarda buharlaşmasından dolayı sentez esnasında fazladan ilave edilen % 7  $\text{LiNO}_3$ 'tür. Bunun bir kısmı buharlaşmakta bir kısmı da lityum fazlası yapı oluşturmaktadır. Piklerin geniş olması yapının nano boyutta olmasından kaynaklanmaktadır. Pik genişlemesi nano kristalin malzemelerde daha küçük boyutu, daha fazla istiflenme hatasını, mikro gerilmeyi ve kristal yapısındaki diğer kusurları; katı çözeltilerde homojen olmayan bir bileşimi göstermektedir [101]. Şekil 4.2'deki SEM görüntülerinden ve XRD verileri ile yapılan hesaplamalardan (Tablo 4.2) partikül ve kristal boyutlarının nano ölçeklerde olduğu görülmektedir. Bununla birlikte piklerin geniş olmasında, oluşan birden fazla spinel fazın kafes parametrelerinin birbirine çok yakın olması da etkili olmaktadır [102]. Bileşik 600°C sıcaklıkta kalsine edildiğinde spinel fazlara ait pik şiddetleri artmaktadır.  $2\theta=33^\circ$  ve  $55^\circ$ 'deki  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  fazına ait piklerin şiddetinin de arttığı ve bu faza ait  $65,7^\circ$  civarında yeni bir pik görülmektedir. Ayrıca  $2\theta=21^\circ$ 'de şiddeti çok düşük olan ve  $66^\circ$

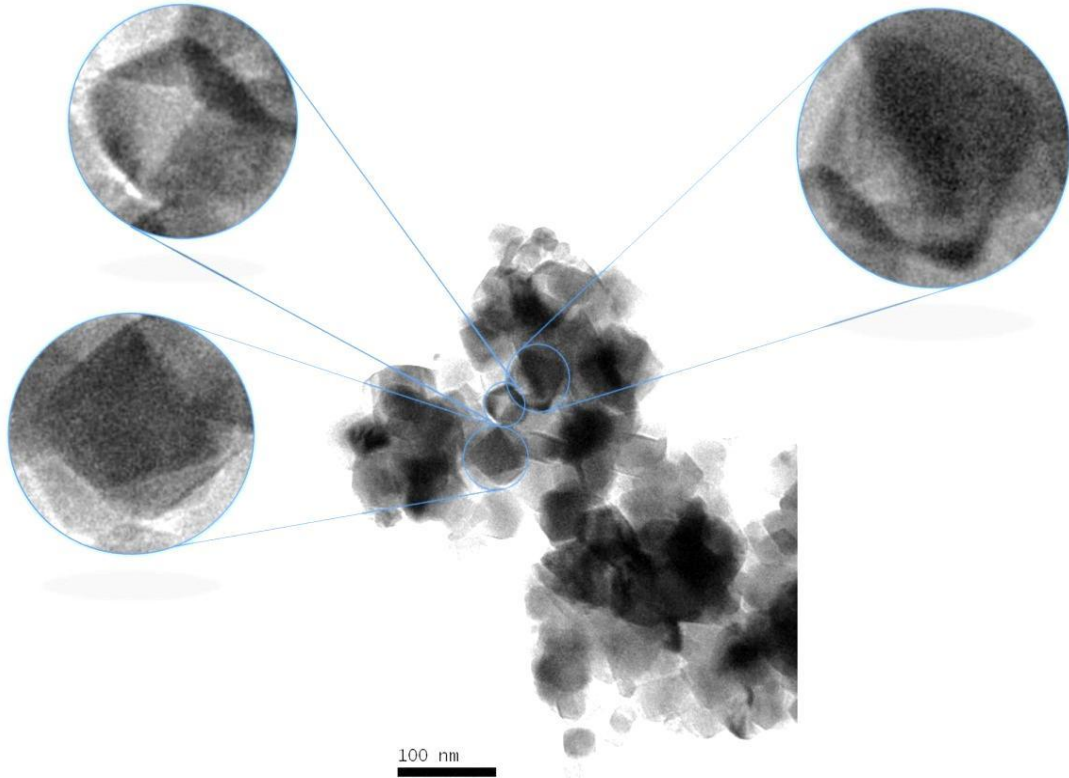
civarındaki  $Mn_2O_3$  fazının o bölgedeki piki ile çakışan  $Li_2MnO_3$  fazına ait pikler görünmeye başlamıştır.  $Li_2MnO_3$  safsızlık oluşturan diğer bir fazdır. Ana fazın  $\{311\}$  pikinde meydana gelen omuz da  $Li_2MnO_3$  ait  $2\theta=37^\circ$  pikinin oluşmaya başladığını göstermektedir.



Şekil 4.2. Katkılı ve katkısız  $LiM_xMn_{2-x}O_4$  katot aktif nanopartiküllerin 500°C (a) ve 600°C (b) kalsinasyon sonucu elde edilen morfolojileri.

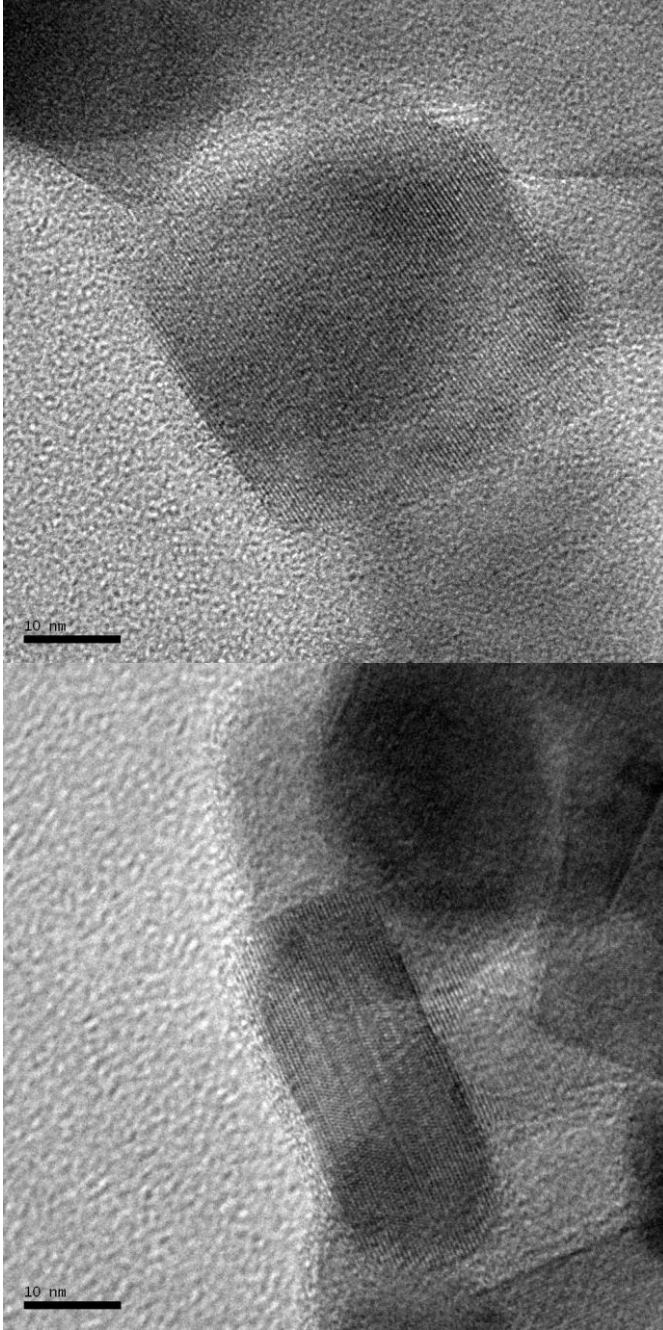
Sentezlenen katot aktif materyallerin partikül boyutlarının ve morfolojilerinin belirlenmesi için taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Bütün kalsinasyon sıcaklıklarında, katkılı ve katkısız materyallerden elde edilen morfoloji ve tanecik boyutu birbirine çok yakındır. Şekil 4.2 (A)'daki SEM görüntüsü incelendiğinde 500°C sıcaklıkta kalsinasyon sonucu elde edilen nanopartiküllerin boyutu 100 nanometrenin altında gözükmektedir. Kalsinasyon sıcaklığı 600°C olduğunda yüzeyde sinterlenme başlamakta fakat sinterlenen yüzeyin iç kısımlarında yine 100 nanometrenin altında boyuta sahip partiküller görülmektedir (Şekil 4.2. B).

Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (HRTEM) katot aktif nanopartiküllerin küçük boyutlarda olduğundan emin olmamızı sağlamıştır (Şekil 4.3). HRTEM incelemesi için seçilen bölgede görünen partiküllerin boyutu yaklaşık 30 nm civarında ve dar bir boyut dağılımı görülmektedir. Partiküller 8 tane  $\{111\}$  yüzeyi ile bağlanmış keskin köşeli tam bir oktahedrali göstermektedir.



Şekil 4.3. Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikrografında görülen oktahedral şekilli nanopartiküller

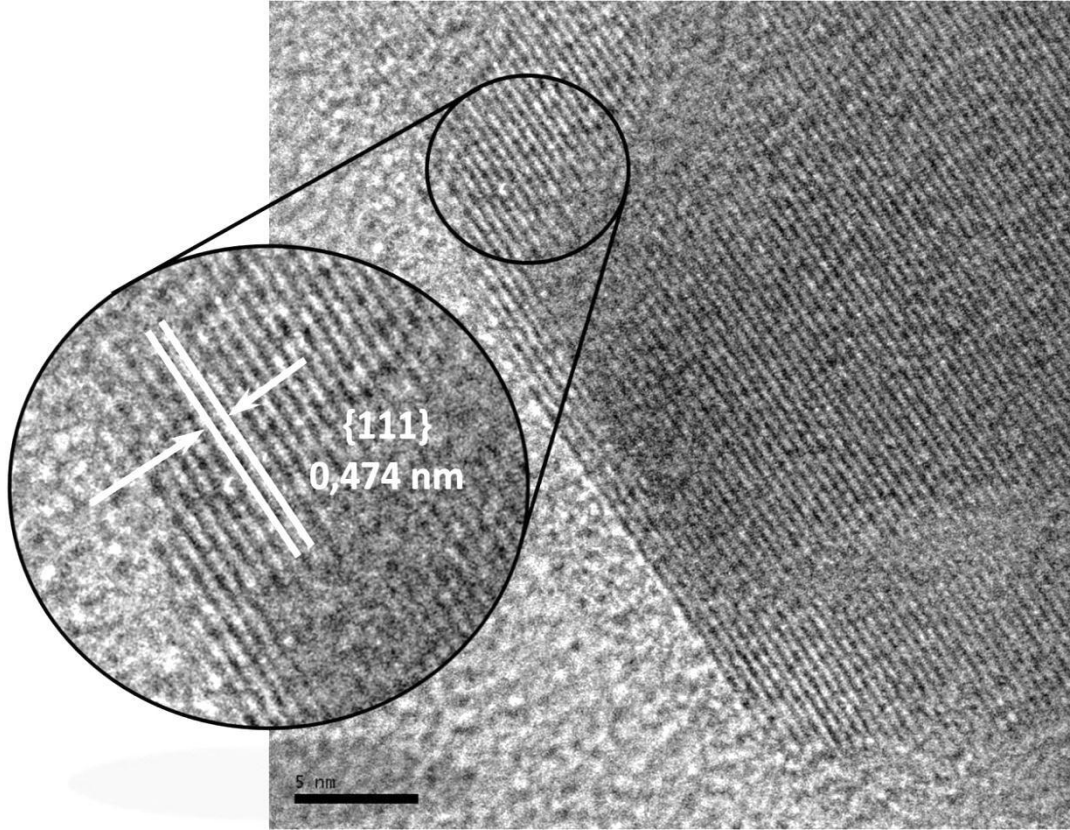
Kristal düzlemlerinin bile görülebildiği daha yüksek büyütme fotoğraflar (Şekil 4.4), nano boyutlu partikülleri göstermektedir [103]. Kristal boyutu yaklaşık 15-20 nm olan oldukça küçük partiküller görülmektedir.



Şekil 4.4. HRTEM mikrografında görülen kristal düzlemleri.

Şekil 4.5’de bir nanopartikül üzerine odaklanmış HRTEM fotoğrafı sentezlenen bileşiğin kristalin karakterini göstermektedir. Ölçülen düzlemler arası mesafenin,

0,474 nm, kübik spinelin  $\{111\}$  düzlemi ile uyum sağlaması yüksek kristaliniteyi gözler önüne sermektedir [76,71,104,105]. Bununla birlikte burada HRTEM ile ölçülen düzlemler arası mesafe ile XRD ile elde edilen düzlemler arası mesafe değeri (d) birbiri ile aynıdır.



Şekil 4.5.  $\{111\}$  düzlemlerini ve düzlemler arası mesafeyi gösteren HRTEM mikrografı.

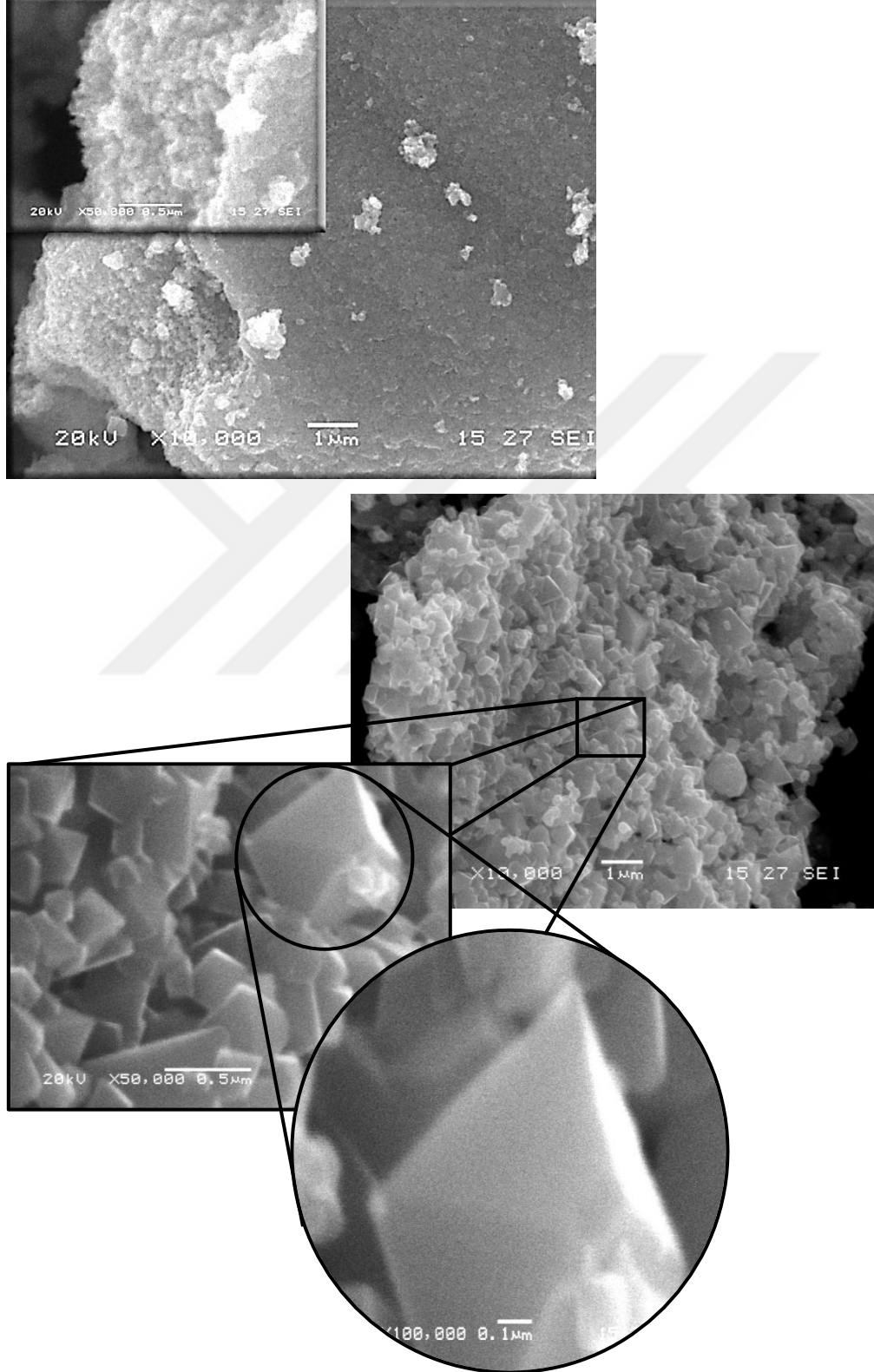
700°C sıcaklıkta ana faza ait kırınım piklerinin şiddeti daha da artmış fakat bu piklerde yarılmalara meydana gelmiştir. Şekil 4.1 iç grafikte 700°C sıcaklıkta kalsine edilen numuneye ait  $2\theta=47^\circ-70^\circ$  arasındaki çift faz bölgesi görülmektedir. Buradaki piklerdeki yarılmalara iki kübik faz sebep olmaktadır [102]. Bu bölge spinel fazların çakıştığı bölgedir [106]. Katı çözeltilerin bileşimindeki türlemeler kristalografik düzlemde d boşluklarında dağılmaya sebep olabilir [101]. 700°C sıcaklıkta çift faz bölgesinde meydana gelen pik yarılmaları ortamda birden fazla spinel yapının varlığını göstermektedir. Bununla birlikte  $\{400\}$  pikinde yarılma görülmesi de birden fazla kübik fazın aynı anda var olduğunu göstermektedir [107]. Çift faz bölgesi başlangıç maddelerindeki Li/Mn oranından çok fazla etkilenir. Li/Mn oranı artarsa spinel yapılarda tek faz oluşumu düşük sıcaklıklarda meydana gelir, yüksek

sıcaklıklarda çoklu faz oluşumu gerçekleşmektedir [99].  $\text{Li}^+$  içeriğinin artması fazlardaki kristalinitenin azalmasını ve görünür pik yarılımlarını sonuç verir [108].  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  ait  $2\theta=37^\circ$  pikindeki omuz burada pike dönüşmüştür. Literatürde  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  içindeki safsızlık fazı  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , kübik spinel fazın ortorombiğe kaymasını engellediği rapor edilmiştir [109].  $700^\circ\text{C}$  sıcaklıkta  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  fazı diğer fazların içine gömülmekte ve piklerin şiddeti azalmaktadır.

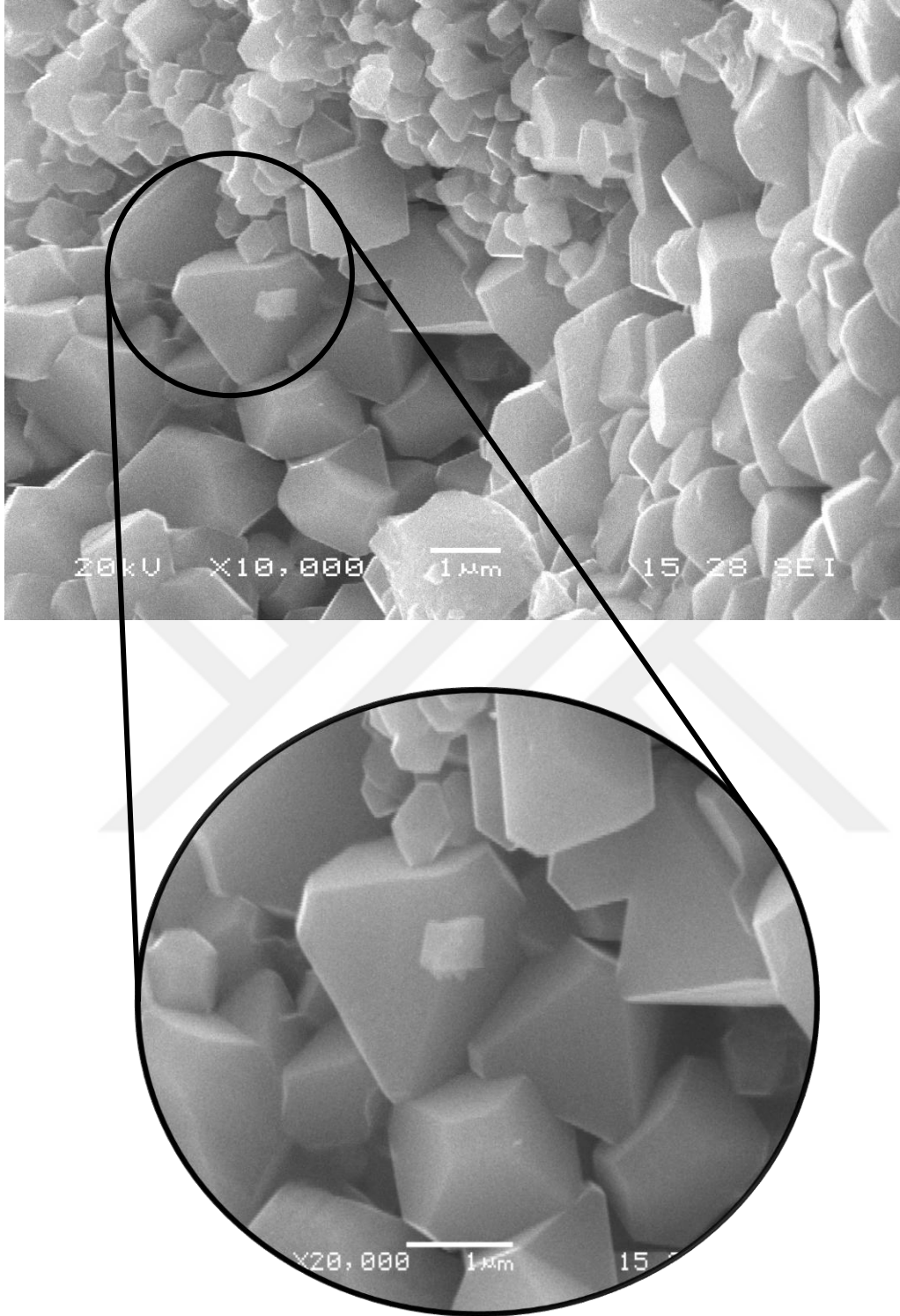
Şekil 4.6 (A)'da  $700^\circ\text{C}$  sıcaklıkta meydana gelen partiküllerin SEM görüntüleri yer almaktadır. Partiküller büyümekte ve yüzeydeki sinterlenme devam etmektedir (Şekil 4.6 A). Malzemelerin içerisinde sinterlenen partiküllerin yanı sıra sinterizasyona uğramayan ancak agrega olan partiküller de mevcuttur. Birincil partiküllerin yaklaşık 50 nanometreden küçük olduğu ve bir araya gelerek yığın oluşturdukları görülmektedir. Kalsinasyon sıcaklığının artması ile yığın yüzeyinde sinterlenme meydana gelmiş fakat kalsinasyon süresi kısa olduğu için iç kısımdaki partiküller etkilenmemiştir. Büyük partiküllerin iç kısımlarında nano boyutlu alt taneciklerin varlığının (Şekil 4.2 B) 3 V bölgesindeki Jahn-Teller bozunmasından kaynaklanan kapasite düşüşüne engel olduğu bildirilmiştir [22].

Kalsinasyon sıcaklığı  $800^\circ\text{C}$  olduğunda ana faz aynı kalmakla birlikte safsızlık fazı  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  miktarı daha da düşmekte  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  fazının  $2\theta=37^\circ$  ve  $45^\circ$  pikleri [110] halen gözlenebilmektedir. Kalsinasyon sıcaklığı 800 ve  $900^\circ\text{C}$ 'ye ulaştığında partiküller en yüksek kristaliniteye ulaşmakta ve partikülün morfolojisi tamamlanarak oktahedral ve kesik oktahedral şekil almakta (Şekil 4.6 (B), Şekil 4.7) ve partikül boyutu mikrometreye yaklaşmaktadır.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  pik sinyalleri  $250^\circ\text{C}$  sıcaklıkta başlamakta ve  $850^\circ\text{C}$  sıcaklıkta en yüksek kristaliniteye ulaşarak kristal yapısı tamamlamaktadır [50,99]. Bu sıcaklıklarda hem normal oktahedral hem de kesik oktahedral (truncated octahedral) morfoloji gözlenmektedir. Oktahedral partiküllerin oluşma sebebi  $\{111\}$  yüzeyinin düşük enerjili olmasıdır. Enerjisi düşük olduğu için bu yüzey boyunca büyüme daha hızlıdır ve tercih edilir.  $\{100\}$  yüzeyi  $\{111\}$  yüzeyinden daha düşük enerjili ise kesik oktahedral meydana gelir [78]. En son kalsinasyon sıcaklığı  $900^\circ\text{C}$ 'dir. Bu sıcaklıkta ortaya birçok spinel  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ve  $\text{MnO}$  fazı çıkmaktadır. Tespit edilebilen en baskın fazlar;  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Çıkış maddesi olan  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $200^\circ\text{C}$  üzerinde kaybolurken  $800^\circ\text{C}$  üzerinde yeniden

oluşmaya başlamıştır.  $Mn_2O_3$  hava ortamında  $830^\circ C$  sıcaklıkta,  $Mn_3O_4$ 'e dönüşmektedir [78,79].



Şekil 4.6. Katkılı ve katkısız  $LiM_xMn_{2-x}O_4$  katot aktif nanopartiküllerin  $700^\circ C$  (a) ve  $800^\circ C$  (b) kalsinasyon sonucu elde edilen morfolojileri.



Şekil 4.7. Katkılı ve katkısız  $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  katot aktif nanopartiküllerin  $900^\circ\text{C}$ 'de kalsinasyonu sonucu elde edilen morfolojileri.

Sentezlenen spinel katot aktif materyallerinin XRD verilerinden (tabakalar arası mesafe (d), miller indisleri (hkl), yarı yükseklikteki tam genişlik (FWHM), pik



şiddeti,  $2\theta$  değerleri) yararlanarak kristal boyutu, kafes parametresi, kafes hacmi, kafes gerilmeleri ve kristal indeksi gibi değerler hesaplanmıştır.

Kristal boyutu ve kafes gerilmesi Williamson-Hall metodu kullanılarak hesaplanmıştır (Şekil 4.8) [22,102,111].

$$\beta \cdot \cos\theta = K\lambda/D + 4\epsilon \cdot \sin\theta \quad (4.3)$$

$\beta$  = FWHM

$\theta$  = Kırılma açısı

$\lambda$  = Gelen X-Ray dalgası (1,54059 Å)

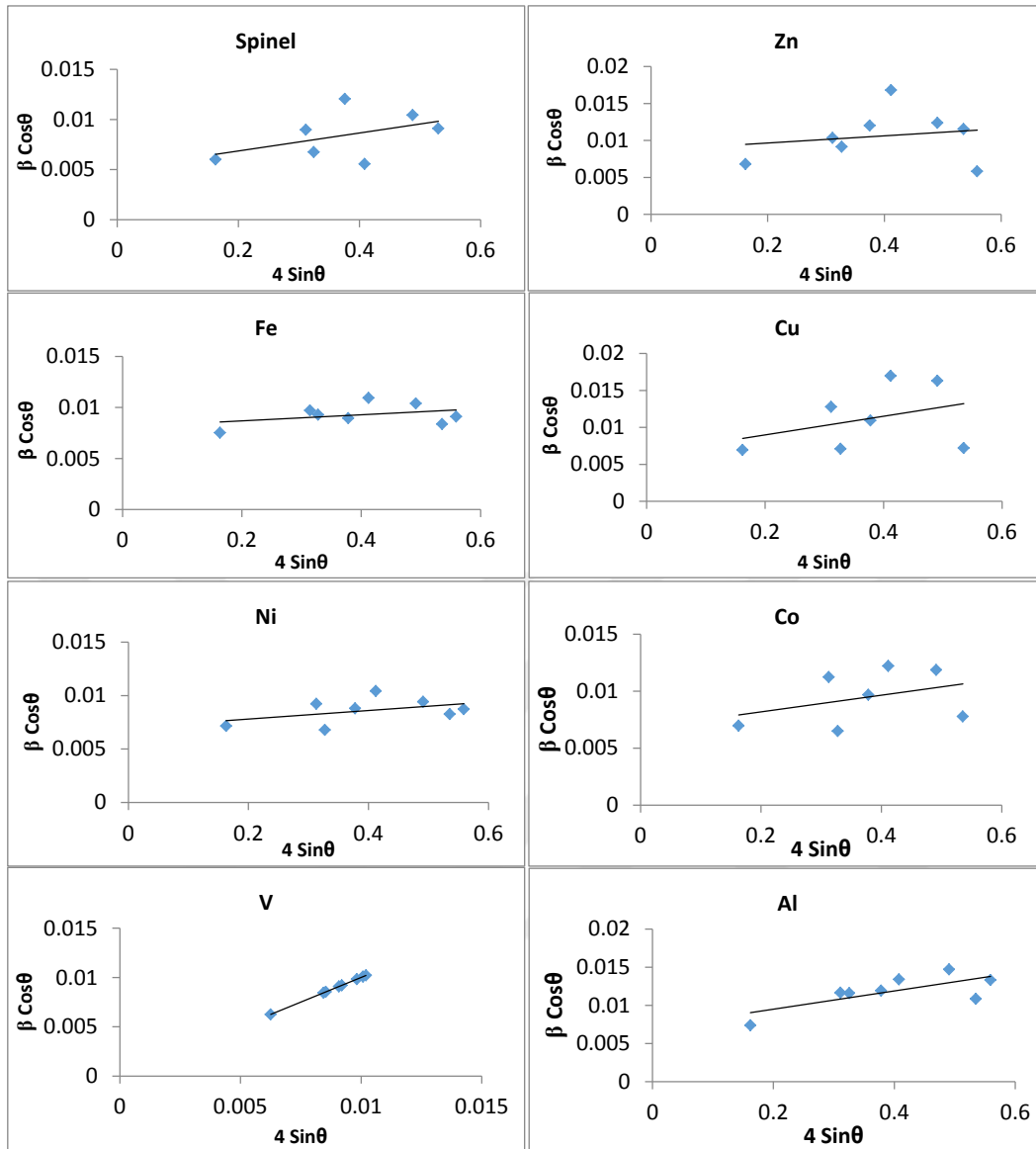
D = Kristal boyutu (nm)

K = Şekil sabiti (0,94 kübik kristaller için) [101]

$\epsilon$  = mikro gerilme  $\delta d/d$  (d: düzlemler arası uzaklık)

Bu metotta  $\beta \cdot \cos\theta$  fonksiyonu olarak  $4\sin\theta$  grafiğinde  $\epsilon$  mikro gerilmeyi,  $K\lambda/D$  kristal boyutunu vermektedir. Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında her bir spinel bileşik için hesaplanan kristal boyutu ve kafes gerilme değerleri Tablo 4.1'de gösterilmektedir.

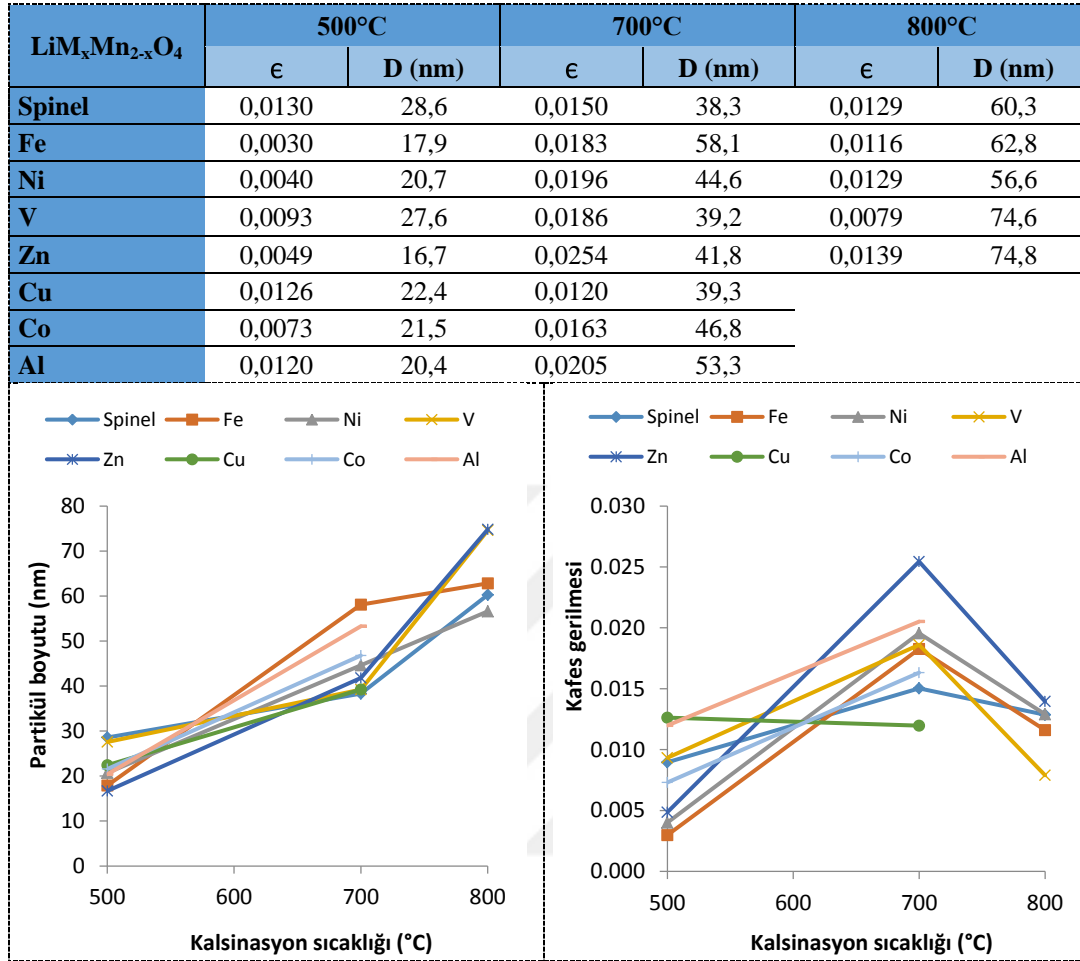
Katkı metallerinin iyon yarıçapları  $Mn^{3+}$  iyonundan küçük olduğu için kafes parametresini düşürür yani kafeste büzüşmeye sebep olur. Katkılama ile kafes gerilmelerindeki düşüş bu büzüşmeyi göstermektedir. Fakat sıcaklık  $700^\circ C$  ve üzerine çıktığında katkı katyonları ve  $Mn^{3+}$  arasındaki uyumsuzlıktan dolayı birim hücredeki mikroskobik gerilme piklerde genişlemeye sebep olur [112]. Ayrıca  $500^\circ C$  sıcaklıktaki partiküllerde katkılama ile birlikte gerilme katkısız spinele nazaran düşmeltedir ancak yükselen sıcaklıklarda spineller arasındaki gerilmeler arasında çok büyük farklar mevcut değildir. Sıcaklık arttıkça gerilme artmakta çünkü kristalinite artmaktadır.



Şekil 4.8. 500°C kalsine edilen  $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  katot aktif nanopartiküllerin Williamson-Hall metodu ile kristal boyutu ve gerilme analizi.

Tüm bileşiklerde kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla kristal boyutunun arttığı görülmektedir. Boyutlar 16,7 nm ve 74,8 nm arasında değişmektedir. 700°C ve üzerindeki kalsinasyon sıcaklıklarında katkılanmış partiküllerin kristal boyutu normal partiküllerin kristal boyutuna nazaran daha büyüktür. Bunun sebebi ise, katkılanmış partiküllerdeki büyüme hızının çekirdeklenme hızına göre daha büyük olmasıdır [78,113].

Tablo 4.1. Kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak spinel bileşiklerin kristal boyutları (nm) ve kafes gerilmeleri

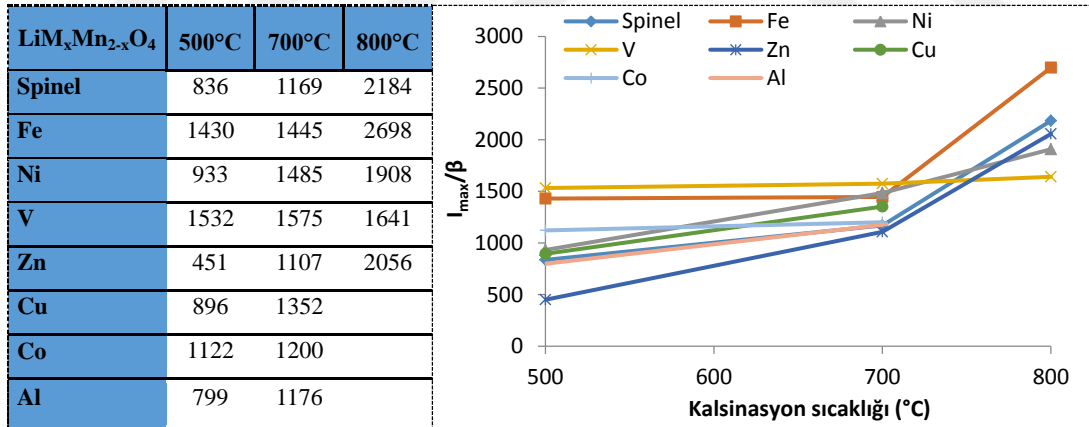


Tablo 4.3’de spinel bileşiklerin 8 XRD piki ile en küçük kareler metoduna göre hesaplanmış kafes parametreleri ( $a$  değeri) ve kafes hacimleri gösterilmiştir.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ – $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ – $\text{MnO}_2$  üçgeni içinde sonsuz sayıda spinel bileşik vardır ve bunların kafes sabitleri 8,03 ile 8,24 Å arasındadır. Bu sebeple aynı kafes parametresine sahip birçok bileşik olacaktır. Thackeray’a göre  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ – $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ – $\text{MnO}_2$  üçgenindeki tüm bileşiklerin kafes parametreleri  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ’ten küçüktür [47,114]. Üretilen katkısız spinelin  $a$  değeri 8,212 Å olarak hesaplanmıştır. Literatürde normal spinel için  $a$ , yaklaşık 8,240-8,247 Å aralığında bildirilmiştir [75,79,98,115-117]. Bununla birlikte nano yapılı spinellerin  $a$  değeri normal spinellere nazaran daha küçüktür. Bunun sebebi yüzeydeki atom veya iyonların kristaldeki toplam atom ve iyonlara oranla artmasıdır [71]. Nano spineller için  $a$ , yaklaşık 8,220-8,230 Å aralığında bildirilmiştir [57,71]. Buradan da hareketle elde edilen yapıların nano kristalin olduğu söylenebilmektedir. Bunun yanı sıra lityum

fazlası spinellerde  $\text{Li}^+$  iyonları  $\text{Mn}^{3+}$  iyonları ile yer değiştirdiği için manganın ortalama değeri azalmakta ve kafes parametresi de düşmektedir [109]. Ayrıca sıcaklık arttıkça kristalinite arttığı için kafes parametresinin arttığı görülmektedir ancak  $800^\circ\text{C}$  sıcaklıkta kalsinasyon sonrasında dahi elde edilen kafes parametresi değeri literatürdeki nano kristalin malzemelerin değeri ile uyum halindedir.

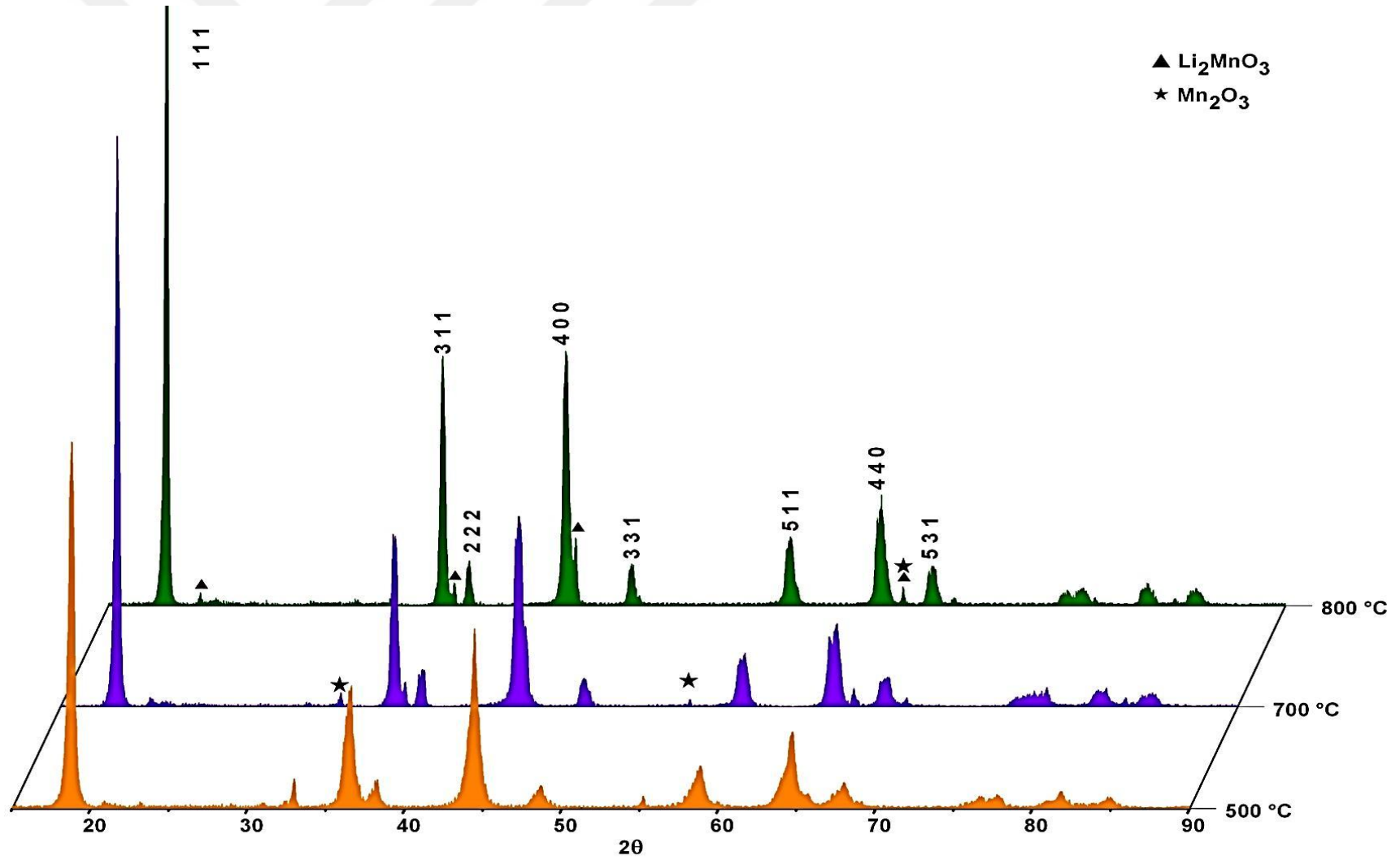
Kristal indeksi,  $I_{\max}/\beta$ , toz difraktogramında kristaliniteyi göstermek amacıyla tanımlanmıştır [118]. Burada  $I_{\max}$ ; pikin maksimum şiddeti,  $\beta$  ise pikin FWHM değerini temsil etmektedir. Spinel tozların kristallik derecesini göstermek açısından {400} pikinin konumu ve FWHM değeri önemli faktörlerdir [78,79,89,109,119]. Bu sebeple kristal indeksinin hesaplanmasında {400} pikinin verileri kullanılmıştır. Kalsinasyon sıcaklığı arttıkça kristalinitenin arttığı Tablo 4.2’de görülmektedir.  $900^\circ\text{C}$ ’de meydana gelen düşüş, bu sıcaklıkta spinelin bozunmasından kaynaklanmaktadır. Katkılı spineller daha küçük FWHM değerine ve daha şiddetli piklere sahiptirler. Bunların kristalinitesi daha yüksektir.

Tablo 4.2. Kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak spinel bileşiklerin kristal indeksi.

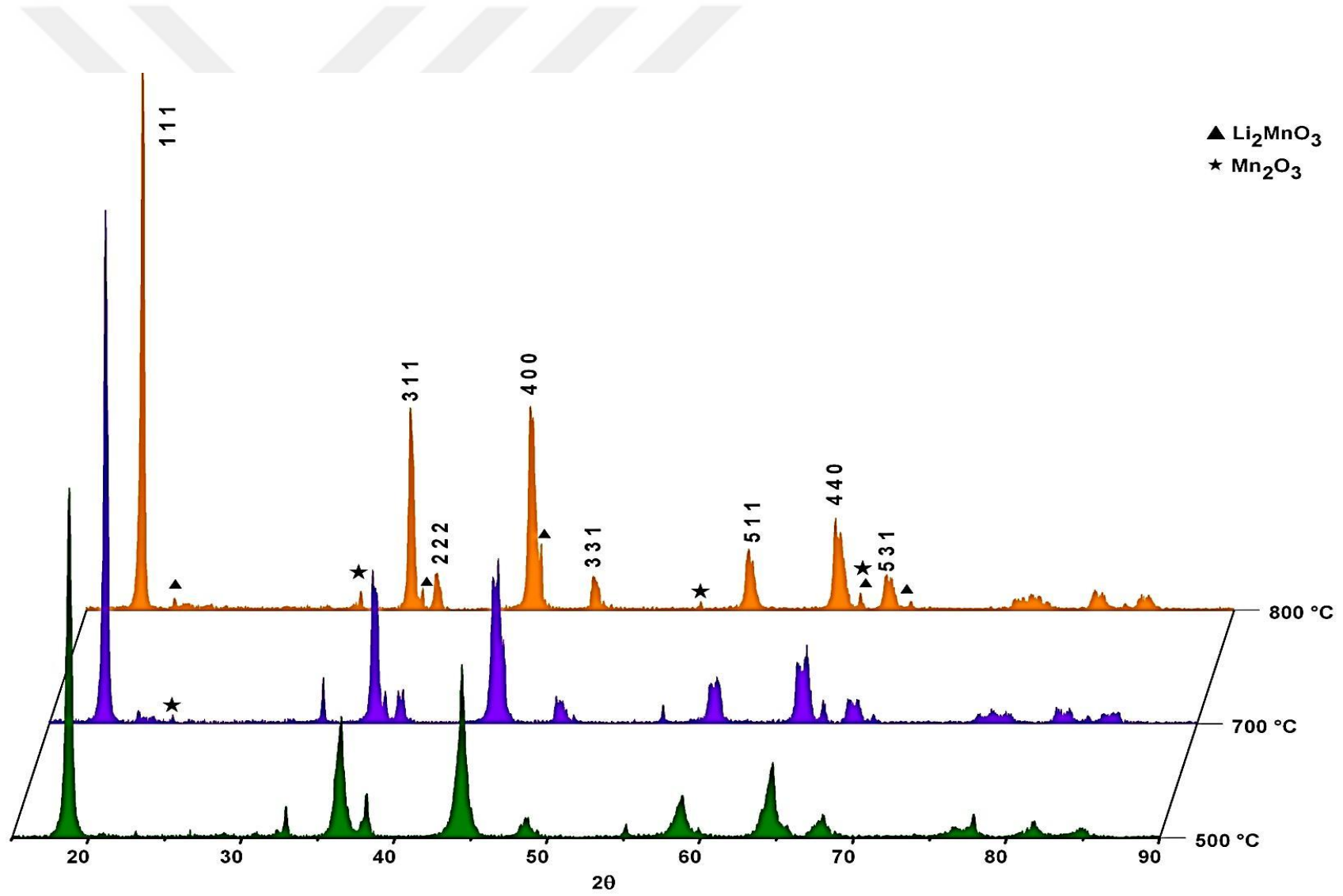


$\text{Fe}^{3+}$  ve  $\text{Ni}^{2+}$  iyonları katılanmış  $\text{LiFe}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$  ve  $\text{LiNi}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$  katot aktif materyallerinin  $500^\circ\text{C}$  sıcaklıkta kalsine edilmiş XRD paternleri Şekil 4.9 ve Şekil 4.10’de görülmektedir. Bu bileşiklerde  $2\theta=30,9^\circ$ ’da şiddeti zayıf olan {220} piki gözlenmiştir. Bu pik, spinel yapının tetrahedral kısımlarındaki değişimlerle ortaya çıkmaktadır. Spinel yapıda tetrahedral 8a kısımları  $2\theta\approx 30^\circ-31^\circ$  civarında {220} pikini gösterir. Burasını  $\text{Li}^+$  doldurduğunda ve  $\text{Li}^+$  iyonlarının XRD ile tespiti çok zor olduğundan XRD paterninde  $\text{Li}^+$  ile dolu tetrahedral 8a kısmına ait bu {220} piki

gözlenmez. Ancak katkılar esnasında metal katyonları oktahedral kısma değil de tetrahedral kısma yerleşirse XRD paterninde {220} piki gözlenir [120,84,78].  $\text{Fe}^{3+}$  ve  $\text{Ni}^{2+}$  iyonlarının kafes içindeki dağılımını belirlemek için {400}/{311} ve {220}/{311} piklerinin şiddet oranları kullanılmaktadır. {400}/{311} ve {220}/{311} piklerinin şiddet oranları birbirinin zıttıdır. 8a kısmındaki  $\text{Fe}^{3+}$  ve  $\text{Ni}^{2+}$  iyonları miktarı arttıkça {220}/{311} piklerinin şiddet oranı artar ve {400}/{311} piklerinin şiddet oranı azalır [121]. Hesaplanan şiddet oranlarından oktahedral kısımda yer değiştiren katkı metali miktarının tetrahedral kısımda yer değiştirenlerden daha fazla olduğu görülmüştür. Katkı iyonlarının tetrahedral kısımları doldurması istenmeyen bir durumdur çünkü oktahedral kısımlardaki  $\text{Mn}^{3+}$  ile yer değiştirerek Jahn-Teller bozunmasını engellemesi beklenmektedir. Bununla birlikte, G. Pistoia ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada tetrahedral kısımlara giren katyonlarında spinel yapıda kararlı kılma etkisinin olduğu gösterilmiştir [110]. Burada bahsedildiği gibi katı çözelti mekanizması katkı metal katyonlarının oktahedral ve tetrahedral kısımlardaki dağılımı ile kolayca açıklanamaz [121]. Ana faza ek olarak safsızlık fazı olan  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  ve  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  pikleri de zayıf şiddette görünmektedir.



Şekil 4.9.  $\text{Fe}^{3+}$  iyonları katkılanmış  $\text{LiFe}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$  katot aktif materyalinin kalsinasyon sıcaklığına bağlı XRD paternleri.



Şekil 4.10.  $\text{Ni}^{2+}$  iyonları katkılanmış  $\text{LiNi}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$  katot aktif materyalinin kalsinasyon sıcaklığına bağlı XRD paternleri.

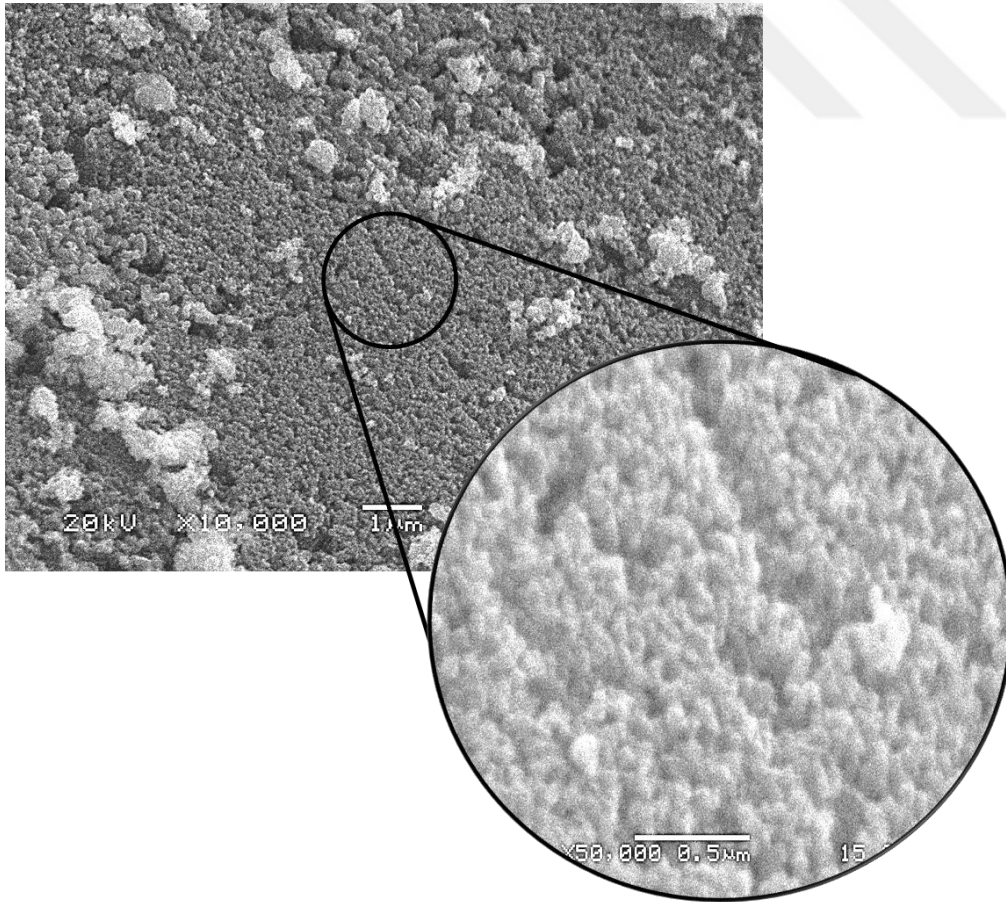
Oktahedral kısımlarda yer değiştiren katkı metalleri XRD paternlerinde ilave bir pik oluşturmaz. Katkılamanın meydana geldiği XRD verileri ile hesaplanan kafes parametrelerindeki değişimler ile belirlenmektedir. Tablo 4.3'de spinel bileşiklerin en küçük kareler metotuduna göre hesaplanmış kafes parametreleri ( $a$  değeri) ve kafes hacimleri gösterilmiştir. Saf spinelin  $a$  değeri 8,212 Å, Fe<sup>3+</sup> ve Ni<sup>2+</sup> katkılı spinellerin  $a$  değerleri sırasıyla 8,145 Å ve 8,150 Å olarak bulunmuştur. Katkılı spinellerin kafes parametreleri katkısız nazaran daha küçüktür [79]. Çünkü katkılama esnasında, iyonik yarıçapı 0,79 Å olan oktahedral 16d kısımlarındaki 6 koordinasyonlu Mn<sup>3+</sup> iyonları aynı koordinasyon sayısına ve daha küçük iyonik yarıçapa sahip Fe<sup>3+</sup> ve Ni<sup>2+</sup> katyonları ile (Fe<sup>3+</sup>=0,69 Å, Ni<sup>2+</sup>=0,70 Å) yer değiştirmektedir. İyonik çapın azalmasına bağlı olarak  $a$  değeri de azalmakta ve bu sonuç katkılamının gerçekleştiğine delil olmaktadır. Tablo 4.2'deki kristal indeksi değerlerinden de görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça kristalinite arttığı için kafes parametresinin her iki bileşikte de arttığı görülmektedir. Fe<sup>3+</sup> ve Ni<sup>2+</sup> katkılı spineller, normal spinellere nazaran daha kristalindir [120]. Bununla birlikte 800°C sıcaklıkta kalsinasyon sonrasında dahi elde edilen kafes parametresi değeri literatürdeki nano kristalin malzemelerin değeri ile uyum halindedir. Elde edilen yapılar kübik simetride oldukları için kafes hacimleri de kafes parametresi ile doğru orantılı olarak değişmektedir. Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'da 500°C sıcaklıkta elde edilen Fe<sup>3+</sup> ve Ni<sup>2+</sup> katkılı spinellerin SEM görüntüleri görülmektedir. Bu sıcaklıkta elde edilen partiküller 50 nanometrenin altındadır. 700°C ve üzerindeki kalsinasyon sıcaklıklarında katkılanmış partiküllerin hesaplanan kristal boyutu normal partiküllerin kristal boyutuna nazaran daha büyüktür (Tablo 4.1). Bunun sebebi ise, katkılanmış partiküllerdeki büyüme hızının çekirdeklenme hızına göre daha büyük olmasıdır [78,113]. 700°C ve üzerindeki partikül morfolojileri Şekil 4.6'deki normal spinellerin morfolojileri ile aynıdır.

Tablo 4.3. Kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak Fe<sup>3+</sup> ve Ni<sup>2+</sup> katkılı spinel bileşiklerin kafes parametreleri ve hacimleri

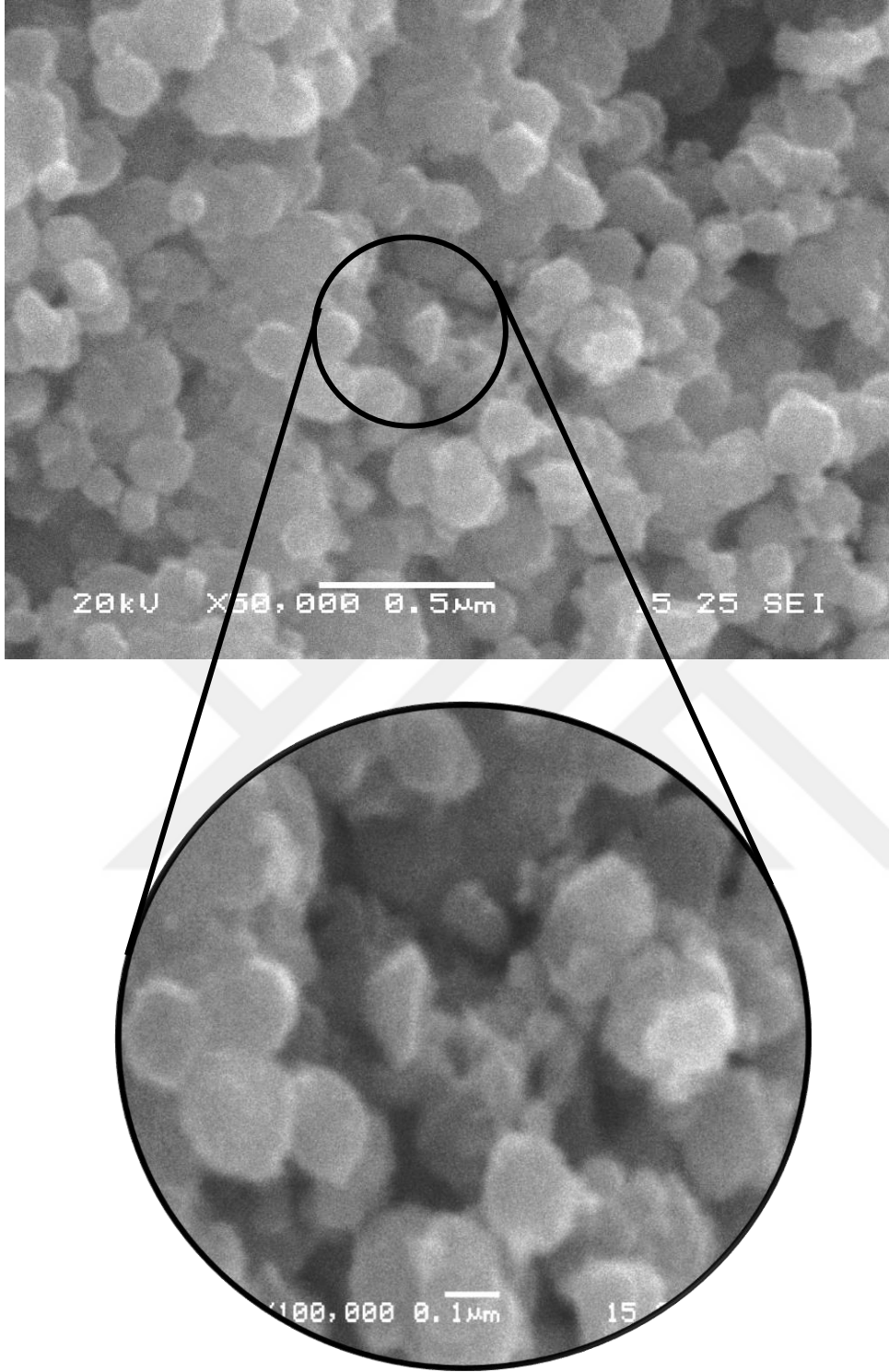
Kalsinasyon sıcaklığı	Kafes parametresi (Å)			Kafes hacmi (Å <sup>3</sup> )		
	Spinel	Fe	Ni	Spinel	Fe	Ni
500°C	8,212	8,145	8,15	553,8	540,4	541,3
700°C	8,223	8,182	8,199	554,8	547,9	551,2
800°C	8,227	8,194	8,222	556,0	550,3	555,9



Kalsinasyon sıcaklığı 700°C olduğunda XRD piklerindeki homojenlik kaybolmakta ve yeni pikler görünmeye başlamaktadır ve bu  $\text{LiFe}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$  ve  $\text{LiNi}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$  fazlarının tek faz olarak bulunmadığını göstermektedir. Ana fazlarla birlikte ikinci spinel faz ( $\text{Li}_{0,74}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ) görülmektedir.  $\text{LiFe}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$  paterninde (Şekil 4.9)  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  pikleri zayıflamakta  $\text{LiNi}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$  paterninde (Şekil 4.10) ise artmaktadır. Her iki bileşiğin ana fazlarındaki piklerde yarılmalar, normal spinelde olduğu gibi burada da görülmektedir. Yarılan pikler oluşan diğer kübik spinel fazların ve  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  fazının oluşmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca  $2\theta=30,9^\circ$ 'daki {220} piki de 700°C kalsinasyon sıcaklığında kaybolmaktadır. Buradan hareketle  $\text{Fe}^{3+}$  ve  $\text{Ni}^{2+}$  iyonlarının önce tetrahedral  $\text{Li}^+$  ile yer değiştirdiği, sıcaklık arttıkça da oktahedral 16d kısımlarında yer değiştirdiği önerilebilir [110]. 800°C sıcaklığa gelindiğinde ise  $\text{Fe}^{3+}$  katkılı bileşikte  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  pikleri kaybolurken  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  pikleri oluşmaya başlamıştır fakat safsızlık olan bu her iki fazın pikleri çok şiddetli olmadığından katot aktif materyali içindeki oranları düşüktür.



Şekil 4.11. 500°C sıcaklıkta kalsinasyon sonucu elde edilen katkılı  $\text{LiFe}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$  katot aktif nanopartiküller.



Şekil 4.12. 500°C sıcaklıkta kalsinasyon sonucu elde edilen katkılı  $\text{LiNi}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$  katot aktif nanopartiküller.

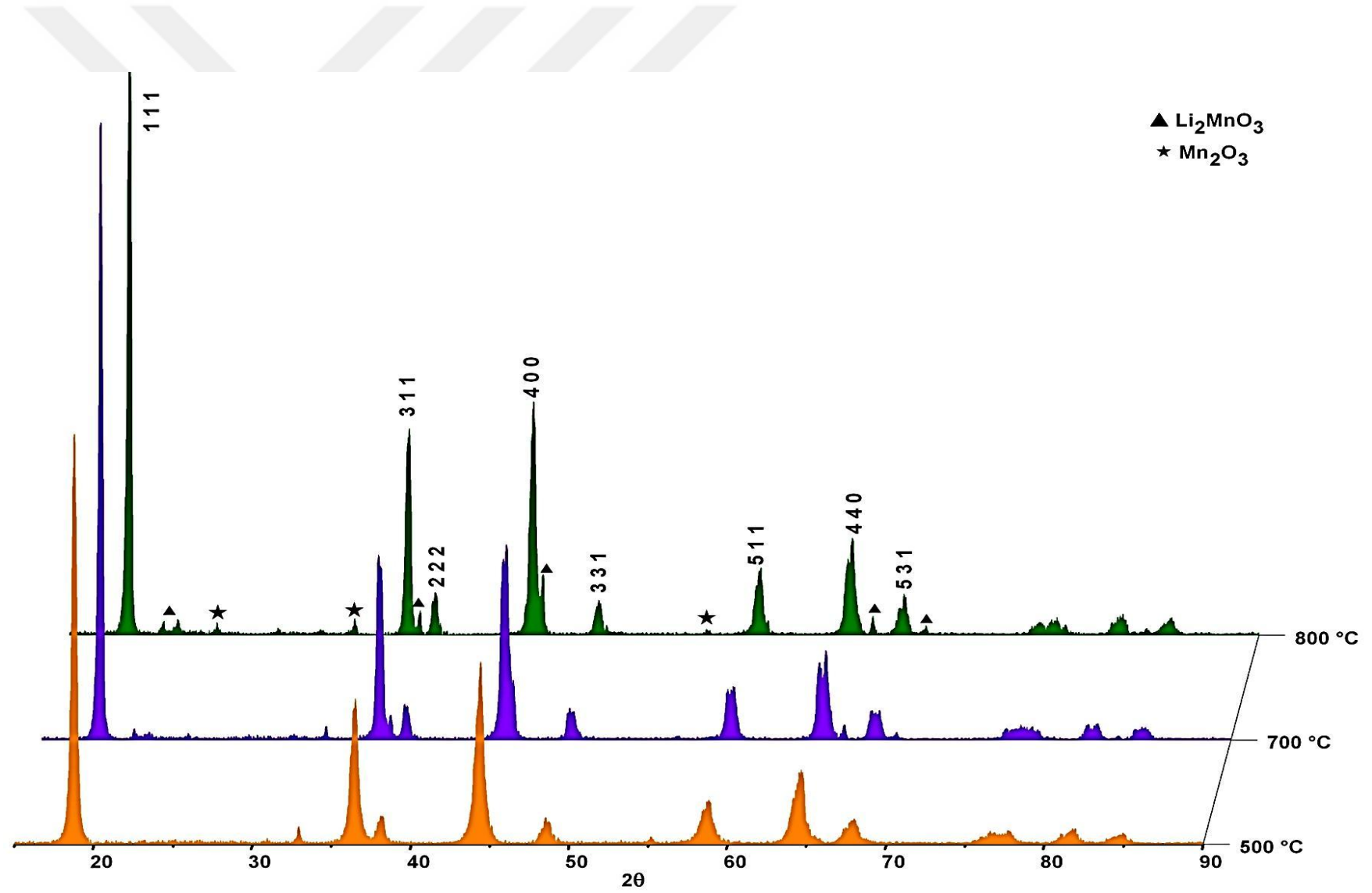
$\text{V}^{3+}$  ve  $\text{Zn}^{2+}$  iyonu katkılanan  $\text{LiV}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$  ve  $\text{LiZn}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$ , 500°C sıcaklıkta kalsine edilmiş XRD paternleri Şekil 4.13. ve Şekil 4.14'de görülmektedir. 500°C sıcaklıkta kalsine edilen  $\text{V}^{3+}$  katkılı bileşiklerde tetrahedral 8a kısımlarındaki

doluluğu gösteren  $2\theta=30^\circ$  civarındaki  $\{220\}$  piki gözlenmezken  $Zn^{2+}$  katkılı spinelde bu pik görülmektedir. Literatürde  $Zn^{2+}$  tetrahedral kısım tercihli iyon olarak bildirilmiştir [1] ancak ilerleyen kalsinasyon sıcaklıklarında  $2\theta=30^\circ$  civarındaki kırınım pikinin kaybolması tetrahedral kısımları dolduran  $Zn^{2+}$  iyonu oktahedral 16d kısımlarına geçtiğini göstermektedir.  $V^{3+}$  katkılı spinellerde her kalsinasyon sıcaklığında  $V^{3+}$  iyonu 16d oktahedral kısımlarda yer değiştirmektedir. Tablo 4.4’de spinel bileşiklerin en küçük kareler metotuduna göre hesaplanmış kafes parametreleri ( $a$  değeri) ve kafes hacimleri gösterilmiştir. Katkılı spinellerin kafes parametreleri katkısız nazarın daha küçüktür. Çünkü katkılama ile manganın kafesteki ortalama değeri yükselir ve çapı küçülür. İyonik çapın azalmasına bağlı olarak  $a$  değeri de azalmaktadır. Bileşik içinde  $Li_2MnO_3$  fazı ve  $Mn_2O_3$  fazının miktarı oldukça azdır.  $Zn^{2+}$  katkılanan spinelin piklerinde yarılmalarda meydana gelmiştir. Bu yarılmalarda oluşan ikinci spinel fazdan ( $Li_{1,27}Mn_{1,73}O_4$ ) kaynaklanmaktadır.  $700^\circ C$  sıcaklıkta  $Mn_2O_3$  fazı her iki bileşikte de daha da azalmakta ve  $Li_2MnO_3$  fazı az miktarda görünmeye başlamaktadır. Kalsinasyon sıcaklığı  $800^\circ C$  olduğunda  $LiV_{0,02}Mn_{1,98}O_4$  içindeki  $Li_2MnO_3$  fazı biraz daha artmakta fakat  $LiZn_{0,02}Mn_{1,98}O_4$  içindeki miktar değişmemektedir. Ayrıca piklerin şiddeti ve kristalinitesi de artmaktadır (Tablo 4.2).

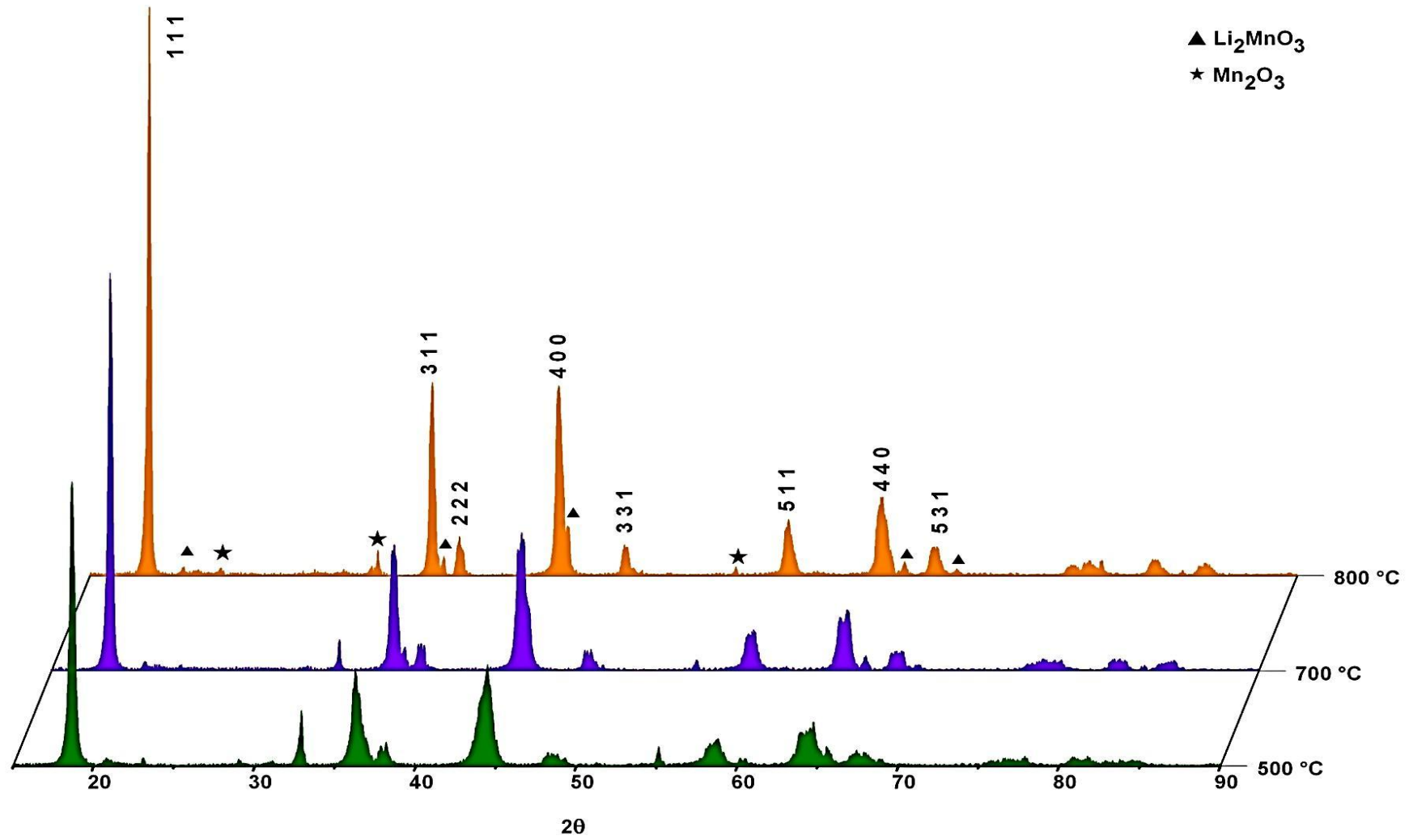
Şekil 4.15 ve Şekil 4.16’de  $500^\circ C$  sıcaklıkta elde edilen  $V^{3+}$  ve  $Zn^{2+}$  katkılı spinellerin SEM görüntüleri görülmektedir. Bu sıcaklıkta elde edilen partiküller 50 nanometrenin altındadır.  $700^\circ C$  ve üzerindeki kalsinasyon sıcaklıklarında katkılanmış partiküllerin hesaplanan kristal boyutu normal partiküllerin kristal boyutuna nazaran daha büyüktür (Tablo 4.1)  $700^\circ C$  ve üzerindeki partikül morfolojileri Şekil 4.6’deki normal spinellerin morfolojileri ile aynıdır.

Tablo 4.4. Kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak  $V^{3+}$  ve  $Zn^{2+}$  katkılı spinel bileşiklerin kafes parametreleri.

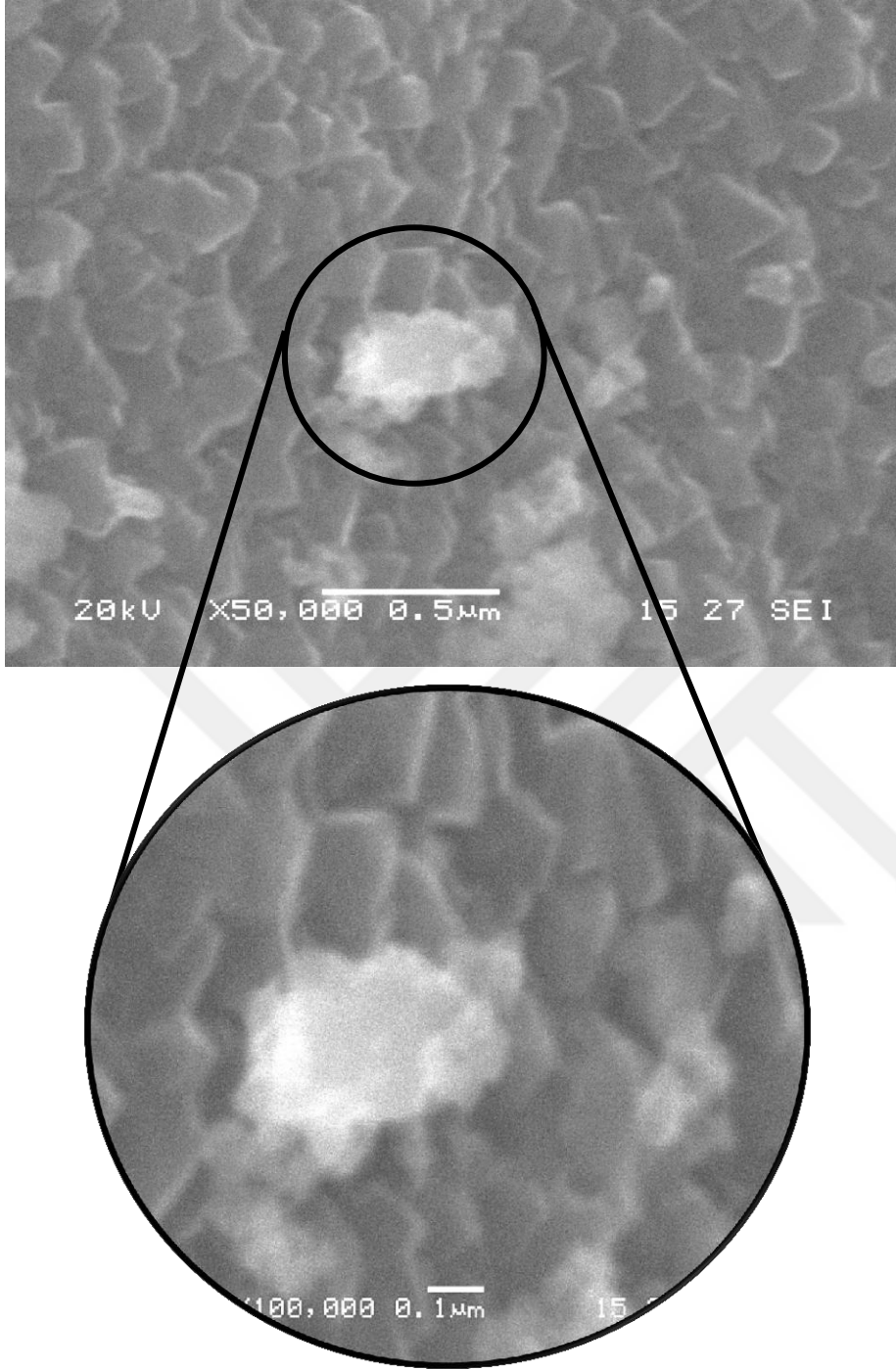
Kalsinasyon sıcaklığı	Kafes parametresi (Å)			Kafes hacmi (Å <sup>3</sup> )		
	Spinel	V	Zn	Spinel	V	Zn
500°C	8,212	8,157	8,160	553,862	542,879	543,495
700°C	8,223	8,181	8,199	554,895	547,627	551,164
800°C	8,227	8,206	8,209	556,033	552,685	553,183



Şekil 4.13.  $\text{V}^{3+}$  iyonları katılanmış  $\text{LiV}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$  katot aktif materyalinin kalsinasyon sıcaklığına bağlı XRD paternleri.



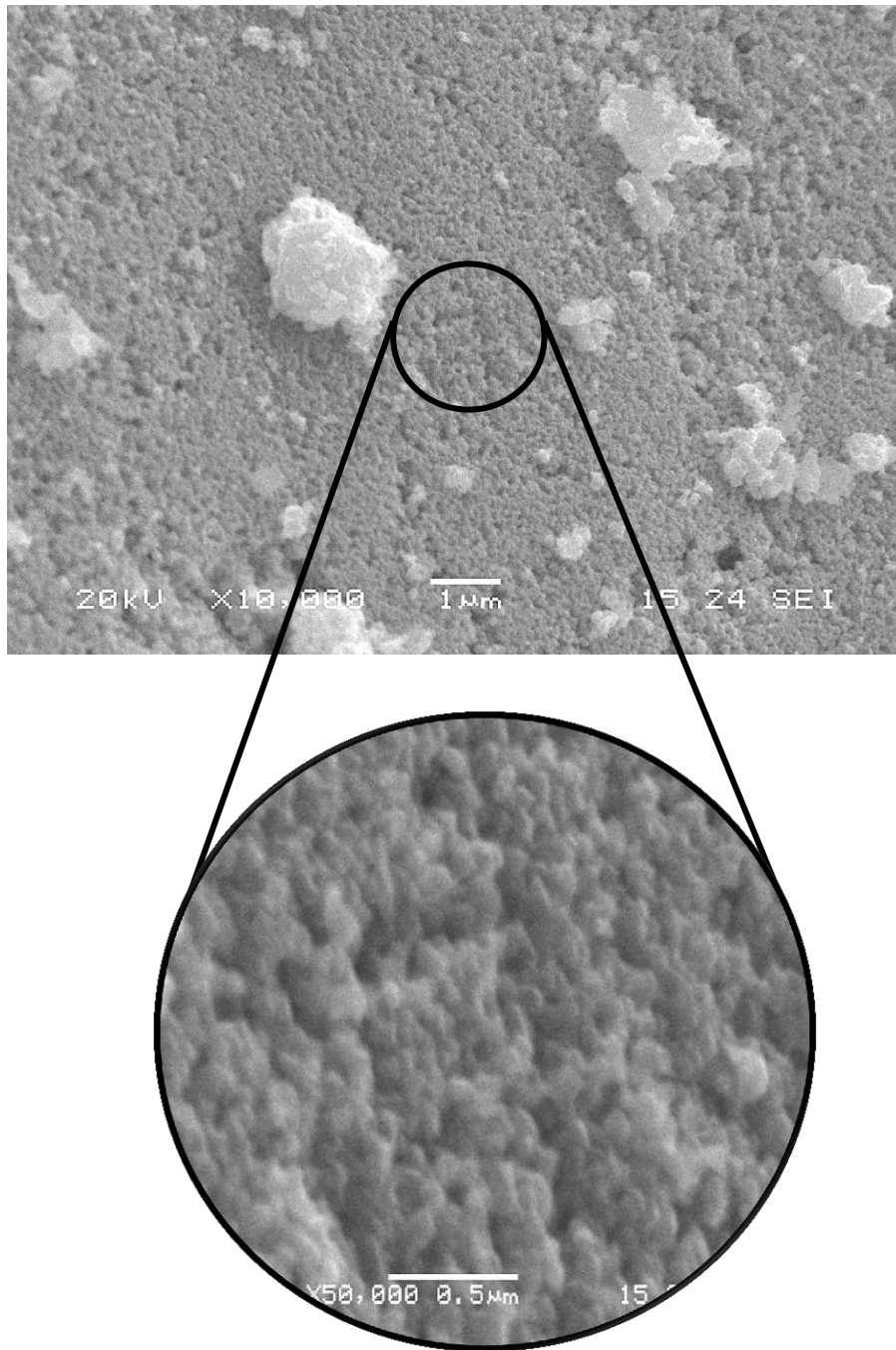
Şekil 4.14.  $\text{Zn}^{2+}$  iyonları katkılanmış  $\text{LiZn}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$  katot aktif materyalinin kalsinasyon sıcaklığına bağlı XRD paternleri.



Şekil 4.15. 500°C sıcaklıkta kalsinasyon sonucu elde edilen katkılı  $\text{LiV}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$  katot aktif nanopartiküller.

Şekil 4.17, Şekil 4.18 ve Şekil 4.19 sırasıyla,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$  ve  $\text{Al}^{3+}$  iyonları katkılanmış  $\text{LiCu}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$ ,  $\text{LiCo}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$  ve  $\text{LiAl}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$  spinellere ait XRD paternlerini göstermektedir. 500°C sıcaklıkta kalsine edilen katkılı bileşiklerde tetrahedral 8a kısımlarındaki doluluğu gösteren  $2\theta=30^\circ$  civarındaki  $\{220\}$  piki gözlenmemiştir. Tablo 4.5’de spinel bileşiklerin en küçük kareler metotuduna göre

hesaplanmış kafes parametreleri ( $a$  değeri) ve kafes hacimleri gösterilmiştir. Katkılı spinellerin kafes parametreleri katkısız nazaran daha küçüktür. Çünkü katkılama esnasında, iyonik yarıçapı  $0,79 \text{ \AA}$  olan oktahedral 16d kısımlarındaki 6 koordinasyonlu  $\text{Mn}^{3+}$  iyonları aynı koordinasyon sayısına ve daha küçük iyonik yarıçapa sahip  $\text{Co}^{3+}$  ve  $\text{Al}^{3+}$  katyonları ile ( $\text{Co}^{3+}=0,69 \text{ \AA}$ ,  $\text{Al}^{3+}=0,68 \text{ \AA}$ ) yer değiştirmektedir [68].



Şekil 4.16.  $500^{\circ}\text{C}$  sıcaklıkta kalsinasyon sonucu elde edilen katkılı  $\text{LiZn}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$  katot aktif nanopartiküller.

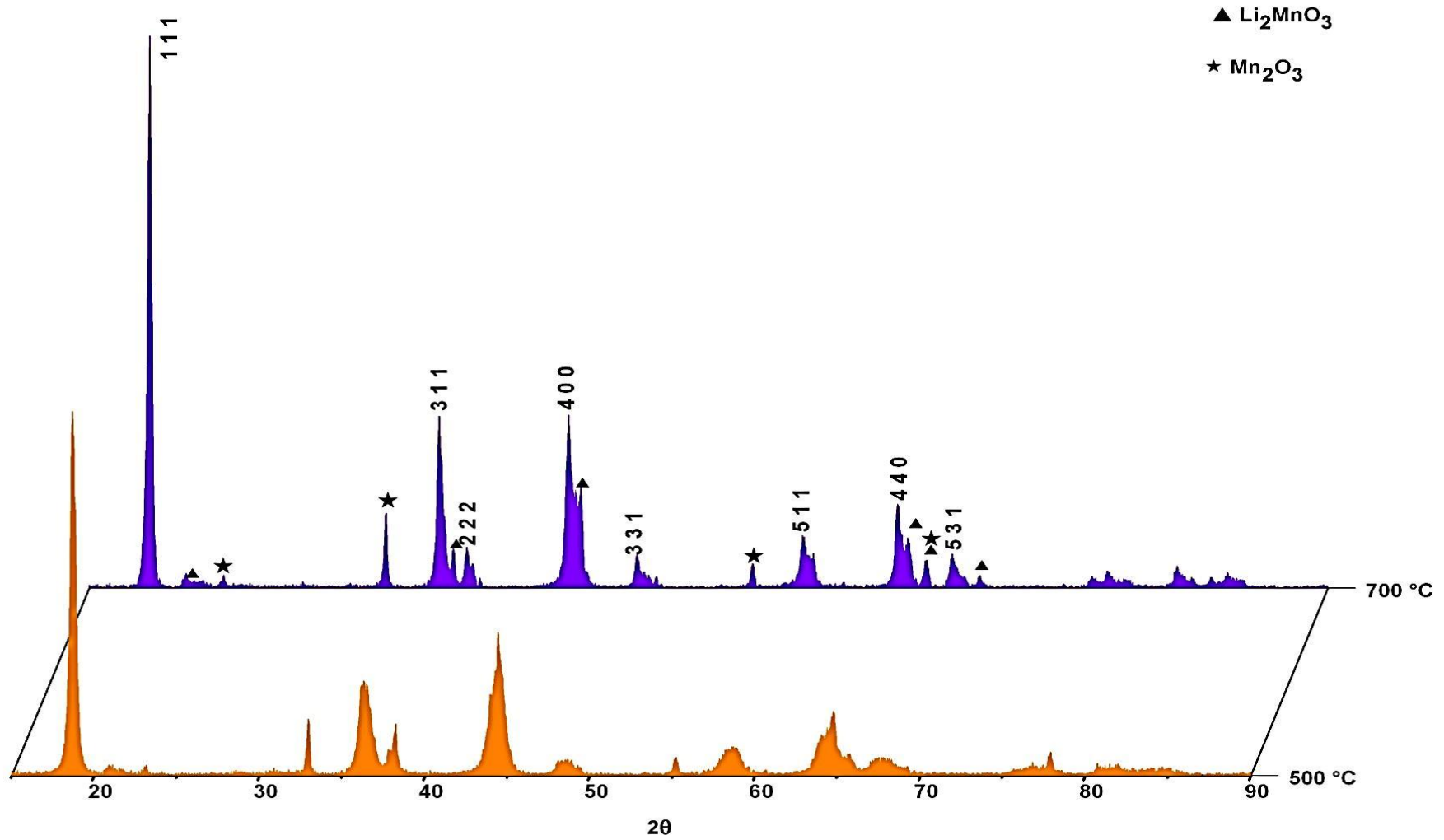
İyonik çapın azalmasına bağlı olarak  $a$  değeri de sade spinele nazaran azalmakta ve bu sonuç katkılamanın gerçekleştiğine delil olmaktadır. Katkılamayla pikler sağa doğru kaymakta ve piklerde genişleme gözlenmektedir. {440} piki ve çift faz bölgesinde  $56^{\circ}$ - $70^{\circ}$  aralığında olan pikler kafes parametresindeki azalmadan dolayı hafif bir yer değiştirme gösterir [112]. Ayrıca katkılama ile manganın kafesteki ortalama değeri yükselir ve çapı küçülür. İyonik çapın azalmasına bağlı olarak  $a$  değeri de azalmaktadır.  $Mn^{3+}$  ve  $Co^{3+}$  yer değiştirdiğinde 16d oktahedral kısımları dolduran katyonlar arası elektrostatik itme minimize olur [112]. Bileşik içinde  $Li_2MnO_3$  fazı ve  $Mn_2O_3$  fazının miktarı oldukça azdır.  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{3+}$  ve  $Al^{3+}$  katkılanan spinellerin  $500^{\circ}C$  sıcaklıkta elde edilen çift faz bölgesi piklerinde genişleme,  $700^{\circ}C$  piklerinde yarılmalar meydana gelmiştir. Bu genişleme ve yarılmalar, oluşan ikinci spinel fazdan ( $Li_{1.27}Mn_{1.73}O_4$ ) kaynaklanmaktadır.  $Mn_2O_3$  fazının  $500^{\circ}C$  ve  $700^{\circ}C$  kalsinasyon sıcaklığında her üç bileşikteki şiddetleri değişmemektedir. Buna ek olarak  $700^{\circ}C$ 'de  $Li_2MnO_3$  fazı görünmeye başlamaktadır. Sıcaklık arttıkça piklerin şiddeti ve kristalinitesi de artmaktadır (Tablo 4.2).

Şekil 4.20, Şekil 4.21 ve Şekil 4.22 sırasıyla,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{3+}$  ve  $Al^{3+}$  iyonları katkılanmış  $LiCu_{0,02}Mn_{1,98}O_4$ ,  $LiCo_{0,02}Mn_{1,98}O_4$  ve  $LiAl_{0,02}Mn_{1,98}O_4$  spinellere ait SEM görüntüleri görülmektedir. Bu sıcaklıkta elde edilen partiküller 50-100 nm aralığındadır.  $700^{\circ}C$  ve üzerindeki kalsinasyon sıcaklıklarında katkılanmış partiküllerin hesaplanan kristal boyutu normal partiküllerin kristal boyutuna nazaran daha büyüktür (Tablo 4.1)  $700^{\circ}C$  ve üzerindeki partikül morfolojileri Şekil 4.6'deki normal spinellerin morfolojileri ile aynıdır.

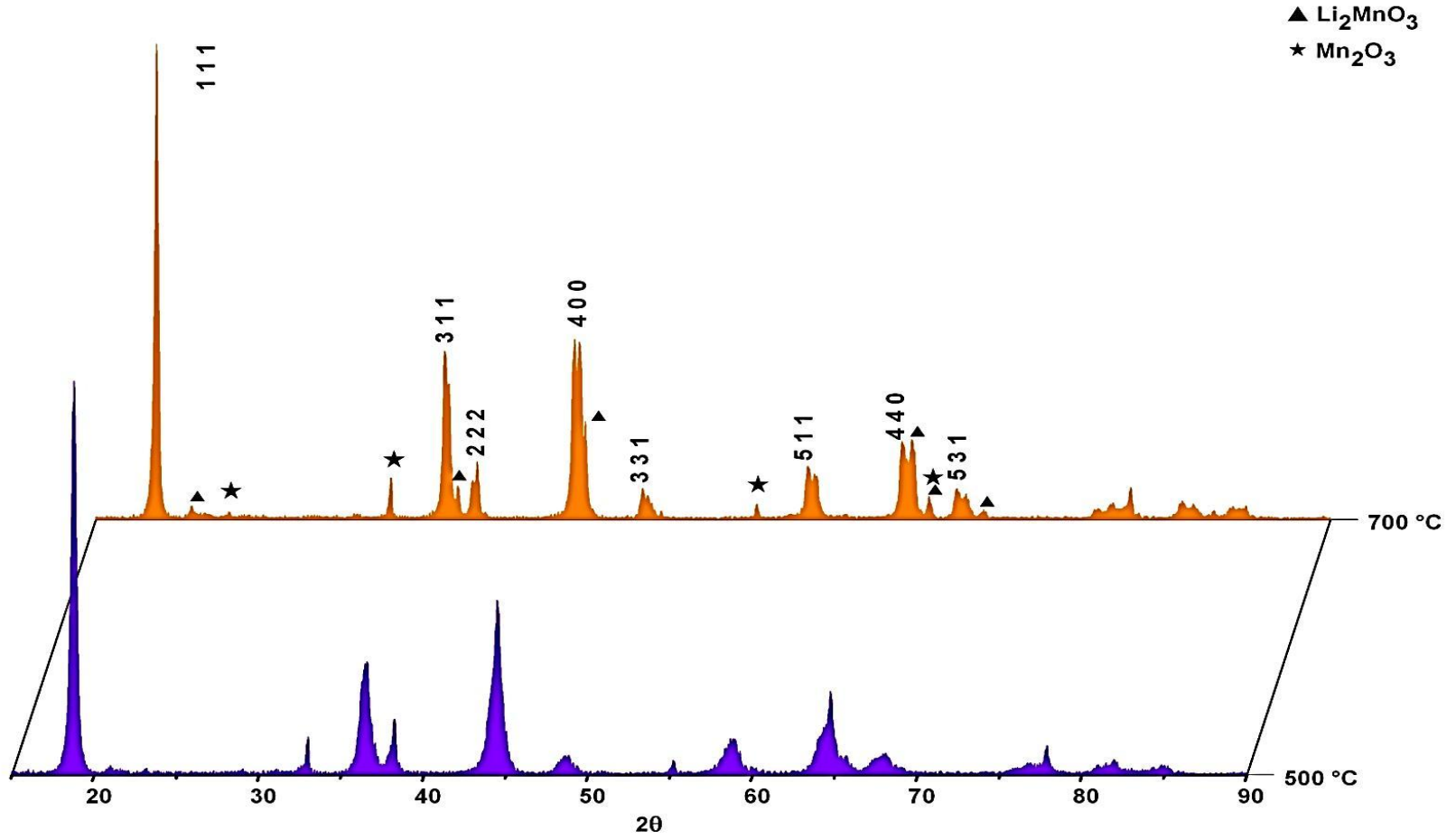
Tablo 4.5. Kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{3+}$  ve  $Al^{3+}$  katkılı spinel bileşiklerin kafes parametreleri.

Kalsinasyon sıcaklığı	Kafes parametresi (Å)				Kafes hacmi (Å <sup>3</sup> )		
	Spinel	Cu	Co	Al	Cu	Co	Al
500°C	8,212	8,154	8,149	8,166	542,1631	541,2885	544,6871
700°C	8,223	8,2	8,217	8,196	551,3929	554,9089	550,7473

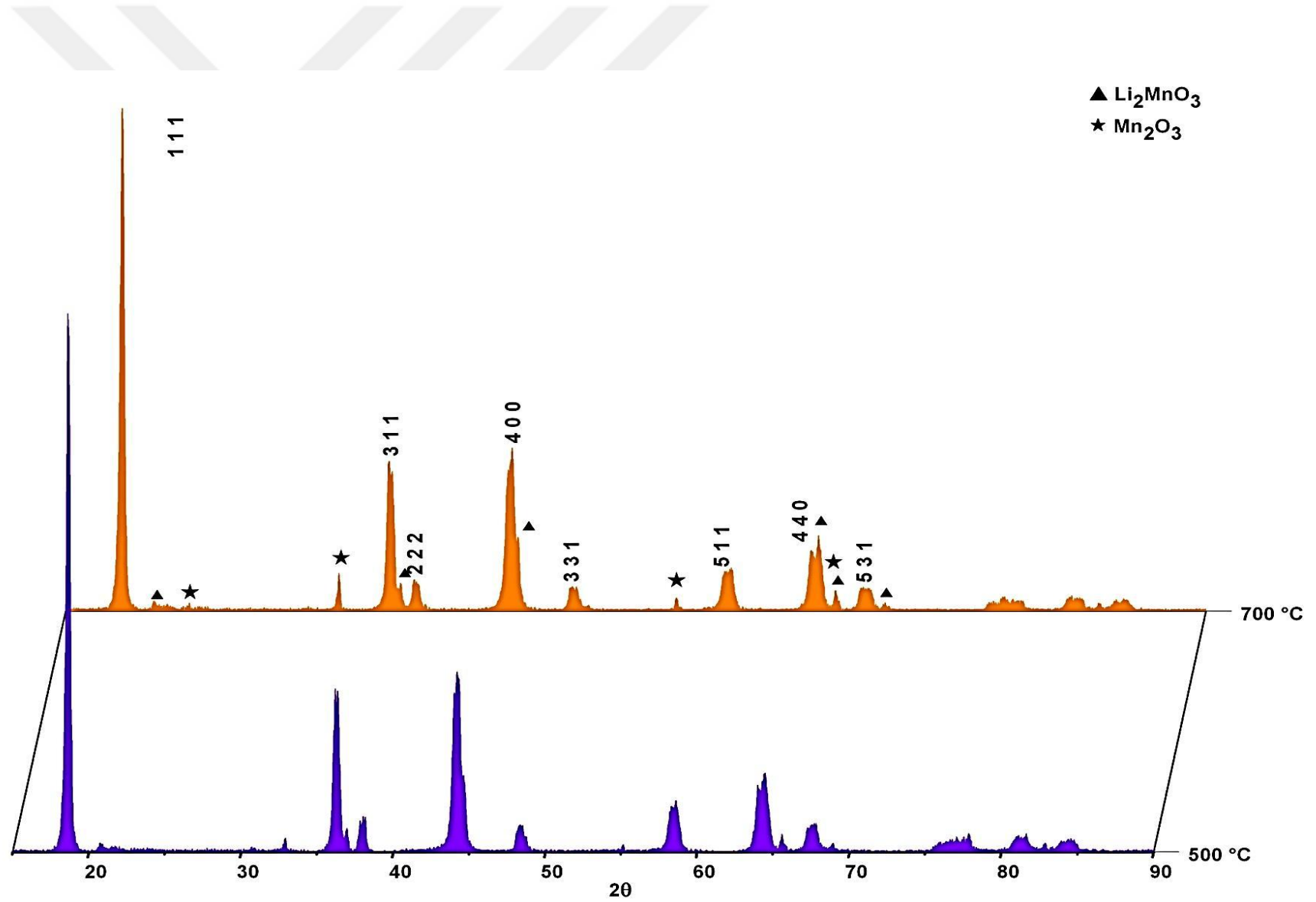




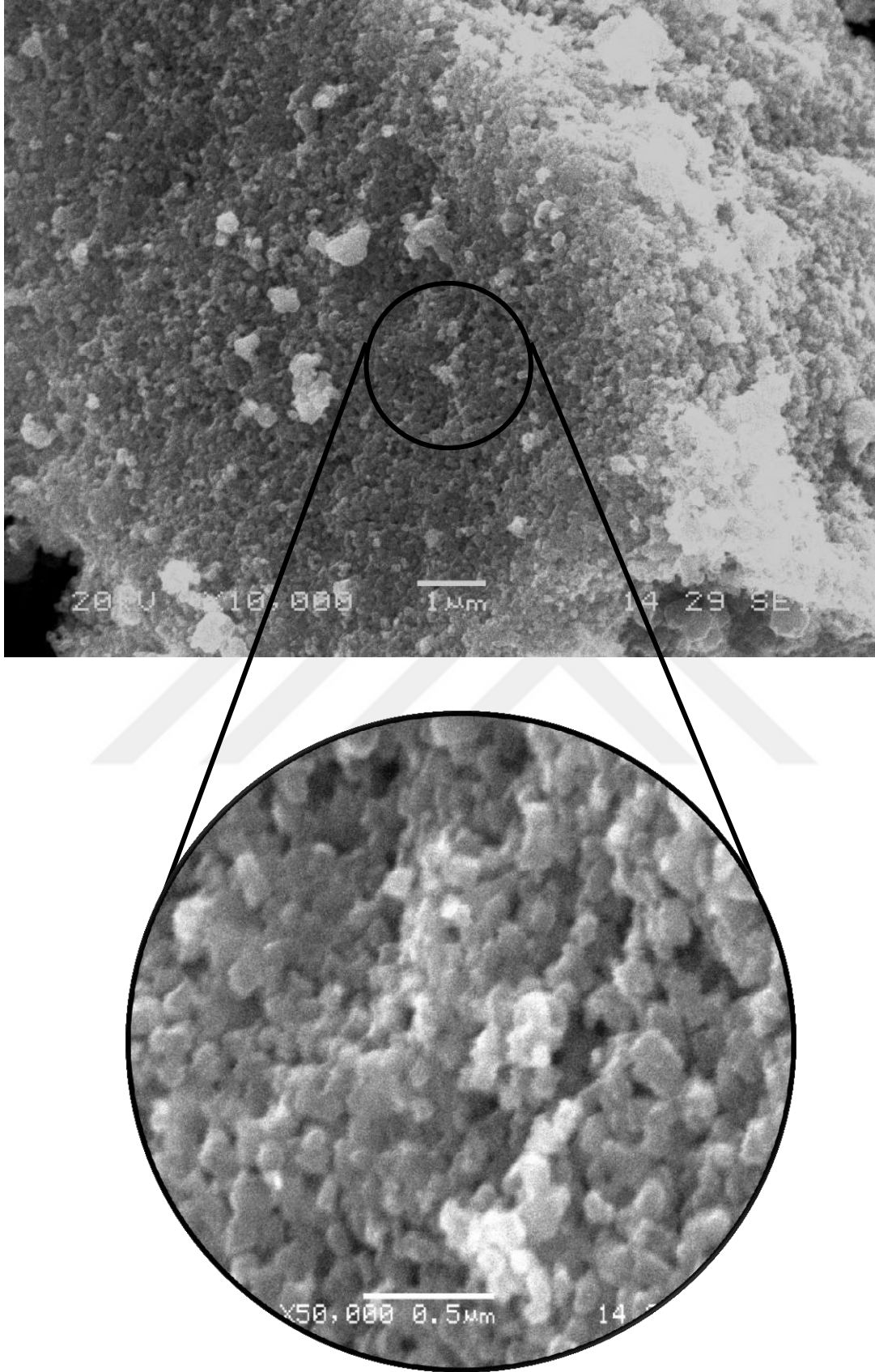
Şekil 4.17.  $\text{Cu}^{2+}$  iyonları katkılanmış  $\text{LiCu}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$  katot aktif materyalinin kalsinasyon sıcaklığına bağlı XRD paternleri.



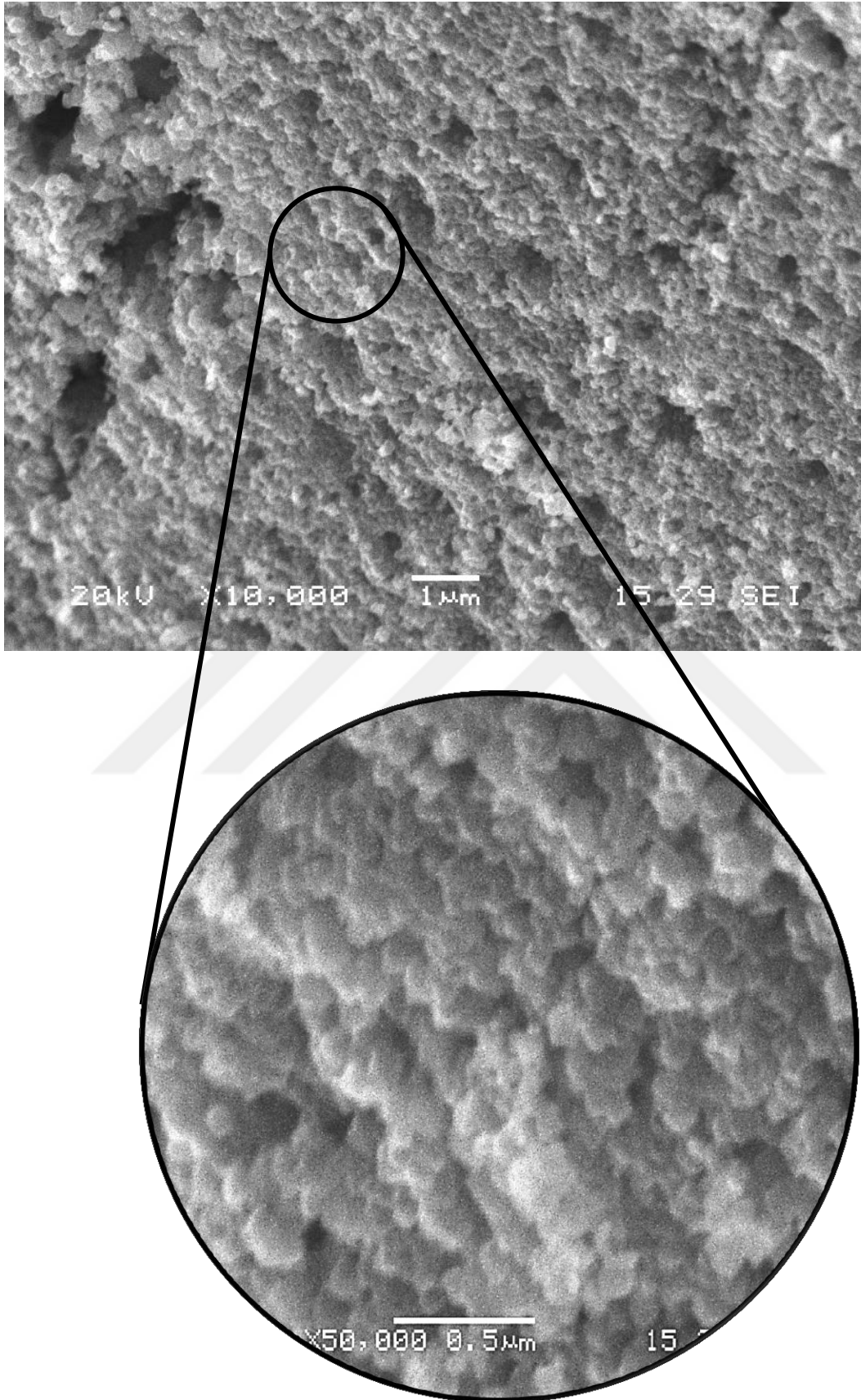
Şekil 4.18.  $\text{Co}^{2+}$  iyonları katılan  $\text{LiCo}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$  katot aktif materyalinin kalsinasyon sıcaklığına bağlı XRD paternleri.



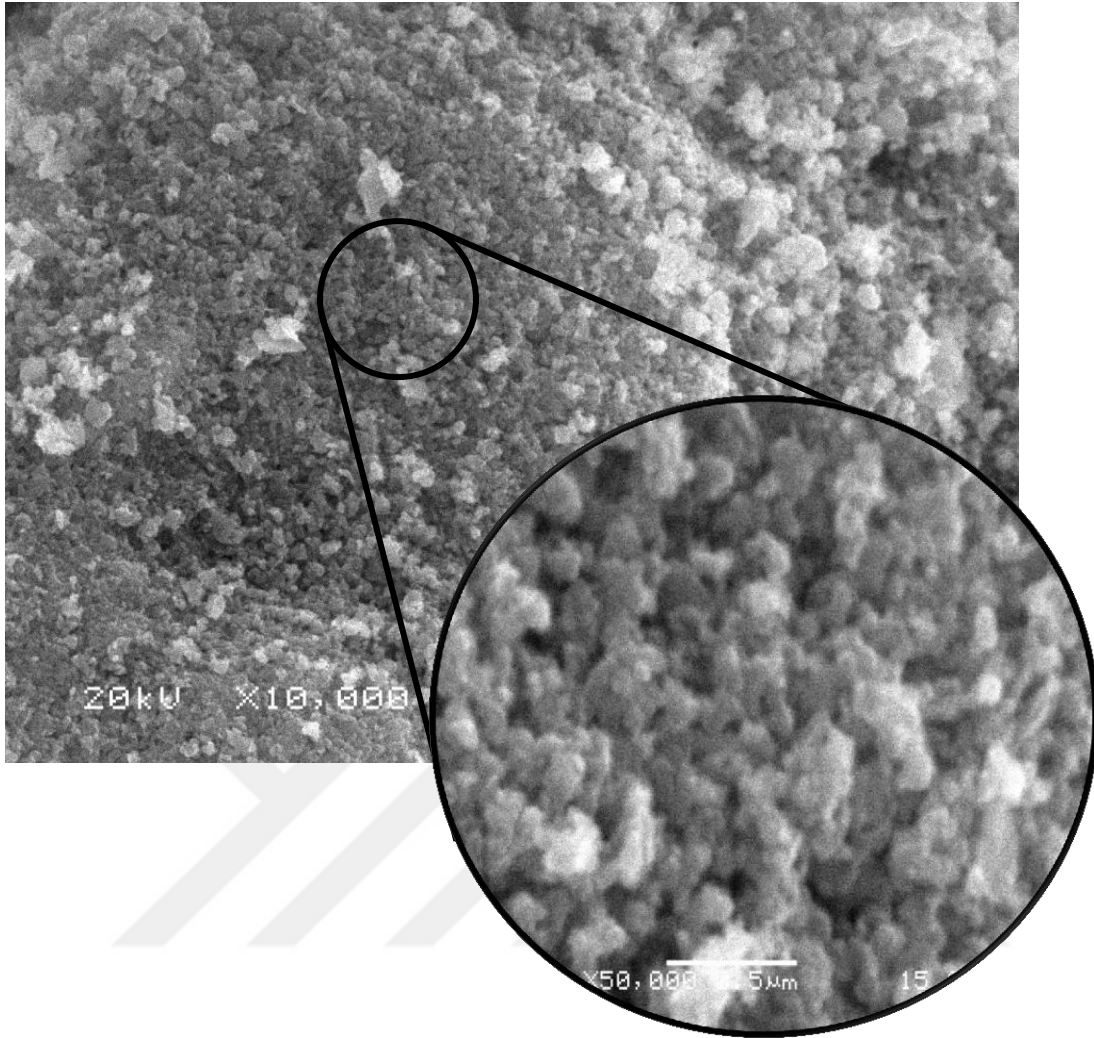
Şekil 4.19.  $\text{Al}^{3+}$  iyonları katkılanmış  $\text{LiAl}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$  katot aktif materyalinin kalsinasyon sıcaklığına bağlı XRD paternleri.



Şekil 4.20. 500°C sıcaklıkta kalsinasyon sonucu elde edilen katkıli LiCu<sub>0,02</sub>Mn<sub>1,98</sub>O<sub>4</sub> katot aktif nanopartiküller.



Şekil 4.21. 500°C sıcaklıkta kalsinasyon sonucu elde edilen katkılı LiCo<sub>0.02</sub>Mn<sub>1.98</sub>O<sub>4</sub> katot aktif nanopartiküller.



Şekil 4.22. 500°C sıcaklıkta kalsinasyon sonucu elde edilen katkıli  $\text{LiAl}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$  katot aktif nanopartiküller.

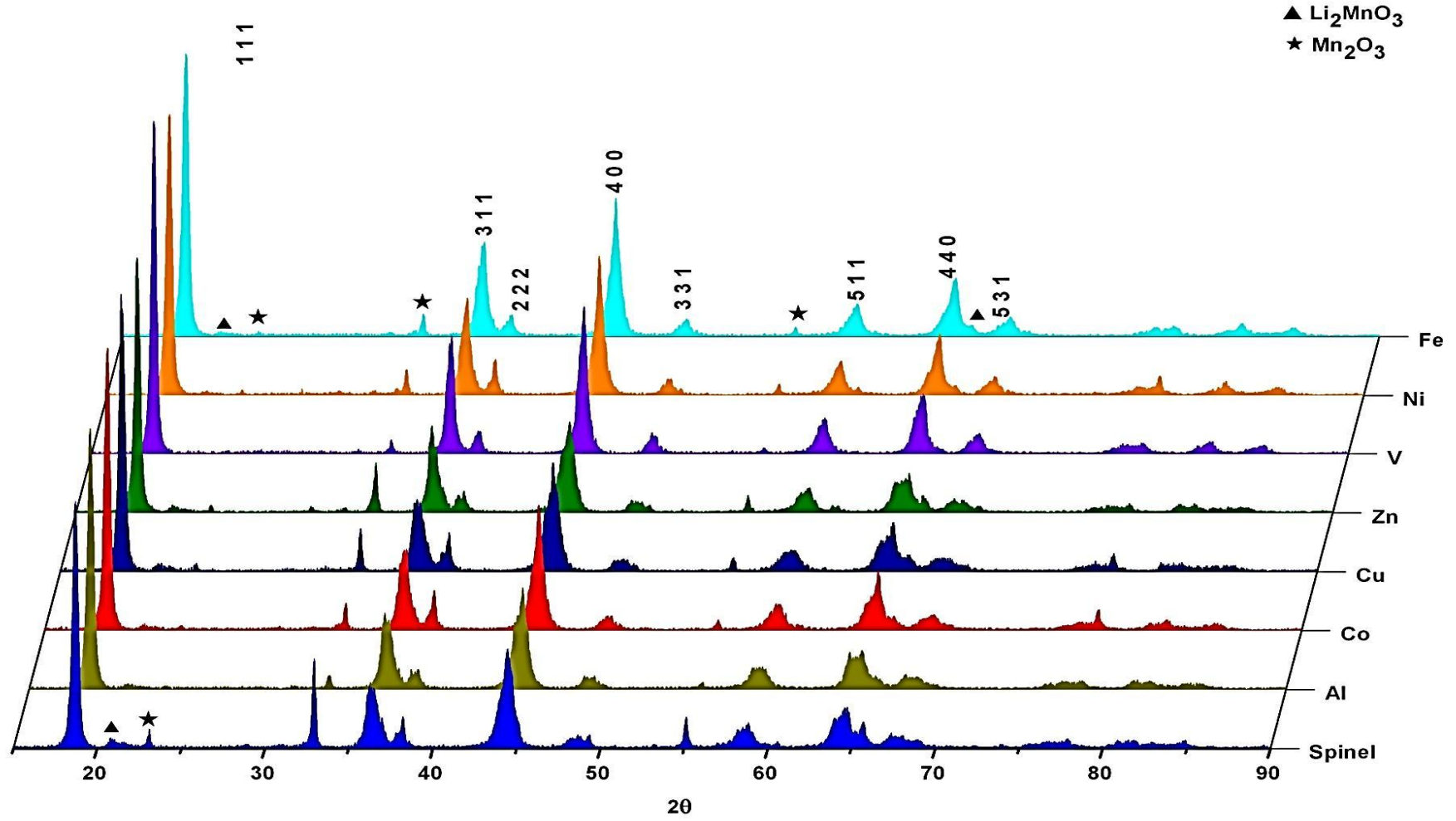
Buraya kadar, üretilen her bir bileşiğin farklı kalsinasyon sıcaklıklarındaki XRD çözümlenmeleri karşılaştırılmıştır. Bundan sonra da aynı kalsinasyon sıcaklığında katkıli ve katkısız spinellerin paternleri karşılaştırılacaktır.

Üretilen 8 çeşit spinel katot aktif materyalinin 500°C sıcaklıkta kalsine edildikten sonra elde edilen XRD paternleri Şekil 4.23’de karşılaştırılmıştır. Bütün paternlerde ana faz olarak  $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  (M:  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  ve  $\text{Al}^{3+}$ ) görülmektedir. Bunun yanı sıra XRD paterninde çift faz bölgesini gösteren  $2\theta=47^\circ$ - $70^\circ$  arasındaki piklerde meydana gelen genişlemeler ve yarılmalar başka spinel fazların ortamda mevcut olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte hiçbir spinelin paterninde, Jahn-Teller bozunmasını gösteren tetragonal spinele ait  $\{220\}$ ,  $\{224\}$ ,  $\{400\}$  piklerine rastlanmaması tetragonal spinelin değil kübik spinelin elde edildiğini

göstermektedir [106]. Zaten düşük sıcaklıklarda (550-650°C) sentezlenen spinel yapılarıdaki kusurlardan dolayı Jahn-Teller bozunmasına doğru kayma olmayacağı bildirilmiştir [122]. Tüm paternlerde ana faz yanında  $Mn_2O_3$  fazı da görülmektedir. Buna ek olarak tüm spinellerde az miktarda tabakalı  $Li_2MnO_3$  fazı tespit edilmiştir.

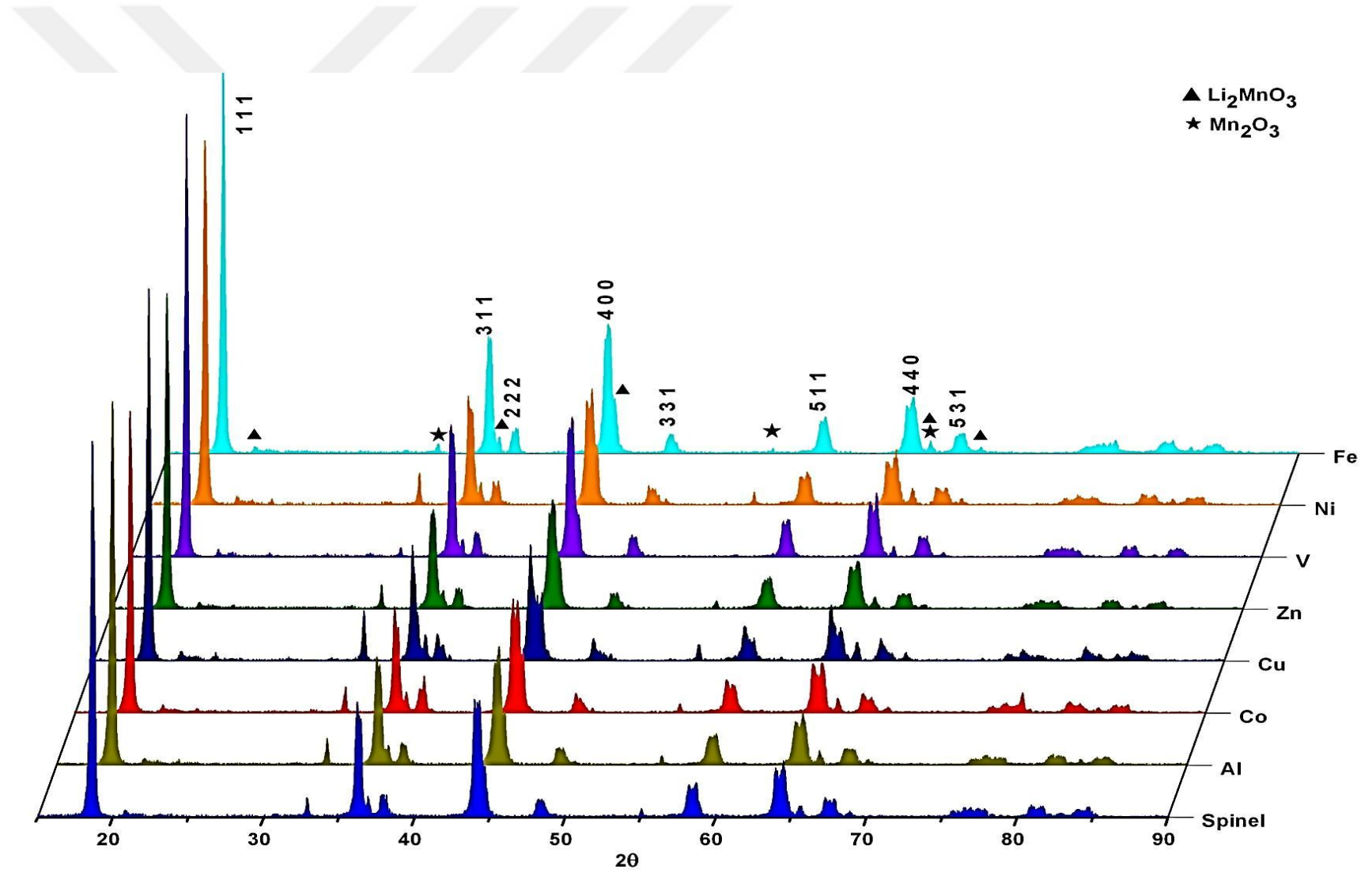
Şekil 4.24'da 700°C sıcaklıkta ana faza ait kırınım piklerinin şiddeti daha da artmış fakat bu piklerde yarılmalara meydana gelmiştir. Çift faz bölgesinde piklerdeki yarılmalara iki kübik faz sebep olmaktadır [102]. Bu bölge spinel fazların çakıştığı bölgedir [106]. Katı çözeltilerin bileşimindeki türlemeler kristalografik düzlemde boşluklarında dağılmaya sebep olmaktadır [101]. 700°C sıcaklıkta çift faz bölgesinde meydana gelen pik yarılmaları ortamda birden fazla spinel yapının varlığını göstermektedir. Bununla birlikte {400} pikinde yarılma görülmesi de birden fazla kübik fazın aynı anda var olduğunu göstermektedir [107]. Spinel yapıdaki  $Li^+$  içeriğinin artması fazlardaki kristalinitenin azalmasını ve görünür pik yarılmalarını sonuç verir [108]. Tüm spinellerde  $Li_2MnO_3$  fazına ait piklerin ana fazdan ayrıldıkları ve belirginleşmeye başladığı görülmektedir. Literatürde  $LiMn_2O_4$  içindeki safsızlık fazı  $Li_2MnO_3$ , kübik spinel fazın ortorombiğe kaymasını engellediği rapor edilmiştir [109].

800°C'ye gelindiğinde piklerdeki yarılmalara yerini keskin piklere bırakmakta (Şekil 4.25) ve az miktardaki  $Li_2MnO_3$  pikleri yükselmektedir.  $Mn_2O_3$  piklerinin şiddeti ise daha da azalmaktadır.

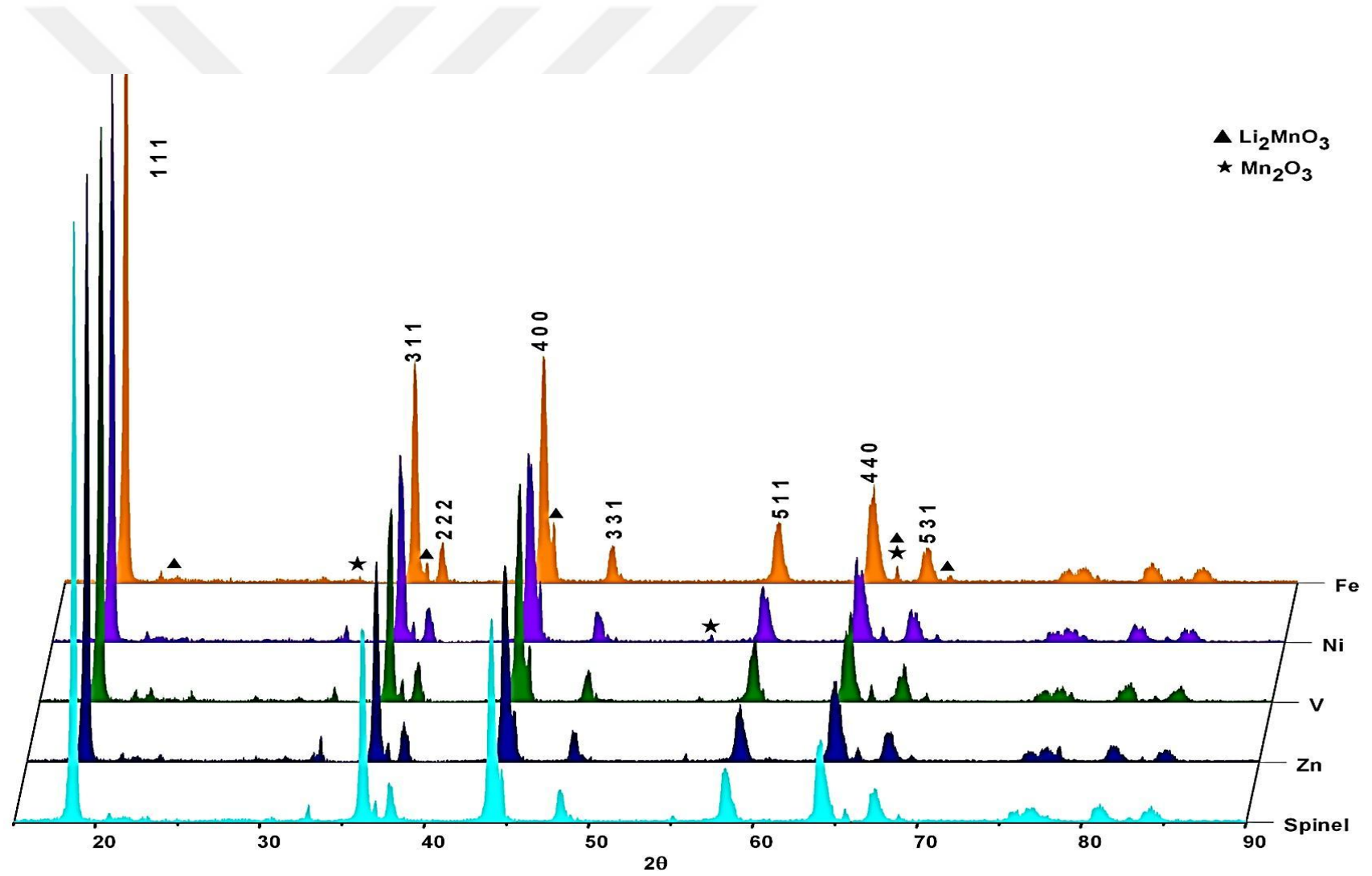


Şekil 4.23. 500°C sıcaklıkta kalsine edilen katot aktif materyallerinin XRD paternleri.





Şekil 4.24. 700°C sıcaklıkta kalsine edilen katot aktif materyallerinin XRD paternleri.



Şekil 4.25. 800°C sıcaklıkta kalsine edilen katot aktif materyallerinin XRD paternleri.

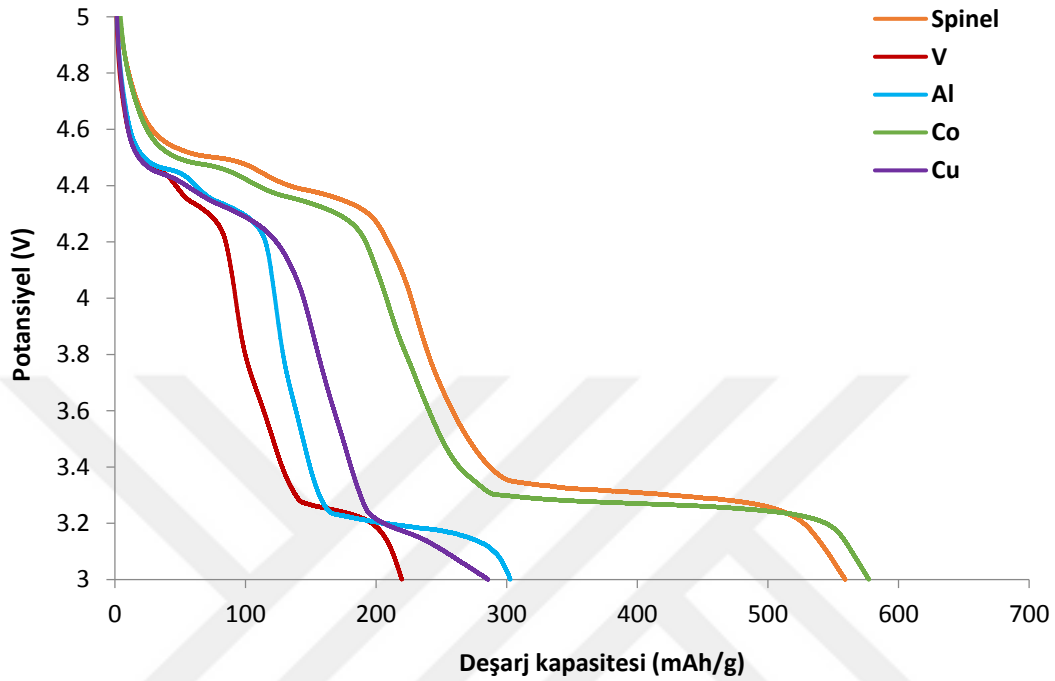
## BÖLÜM 5. ELEKTROKİMYASAL SONUÇLAR

Burada 500°C sıcaklıkta kalsine edilen  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiV}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$ ,  $\text{LiCu}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$ ,  $\text{LiCo}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$  ve  $\text{LiAl}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$  katot aktif materyallerinin elektrokimyasal karakterizasyonu yapılmıştır. Sentezlenen katot aktif materyalleri kullanılarak hazırlanan katotlar ile CR 2016 buton piller yapılarak kronopotansiyometrik şarj-deşarj testleri, döngüsel voltametri (CV) testleri ve elektrokimyasal impedans testleri yapılmıştır. Kronopotansiyometrik testler 3-5 volt aralığında yapılmıştır. 0,1 C hız ile (1 C = 148 mAh/g)deşarj profili çıkarılmış ve döngü kabiliyeti, kulombik etkinlik gibi performans değerlerini belirlemek için 0,5 C hız ile 50 döngü yapılmıştır. CV testleri yine 3-5 volt aralığında 0,1 mV/s tarama hızı ile yapılmıştır. Elektrokimyasal impedans testleri döngü sonrasında katot aktif materyallerinin iç direnç değişimlerinden yola çıkarak elektrokimyasal performansı hakkında bilgi vermektedir.

Şekil 5.1'de katkısız ve  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  katkılı katot aktif materyallerine ait 0,1 C (14,8 mA/g) hız ile yapılan ilkdeşarj kapasitelerine ait potansiyel-kapasite grafiği görülmektedir. Burada görülendeşarj profillerinin şekilleri tabakalı ve spinel kompozit yapılarını göstermektedir ( $\text{Li}_2\text{MnO}_3+\text{LiMn}_2\text{O}_4+\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ). 4 V bölgesindeki başlangıçdeşarj eğrisi spinel ve tabakalı kompozit elektrotu düşündürmektedir [123].

Elde edilen ilk spesifikdeşarj kapasiteleri sırasıyla 560, 220, 285, 577, 303 mAh/g olarak hesaplanmıştır. Yaklaşık 600 mAh/g spesifik kapasite değeri literatürde spinel-tabakalı kompozit materyaller içinde dahi görülmeyen bir değerdir. Normal  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinelin teorik kapasitesi 148 mAh/g'dır [61,96,110] fakat uygulamadaki kapasitesi 80-120 mAh/g aralığındadır [61,96,110,124-126]. Burada elde edilen kapasitelerin 200 mAh/g üzerinde olması yapının sadece  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  fazından oluşmamasının

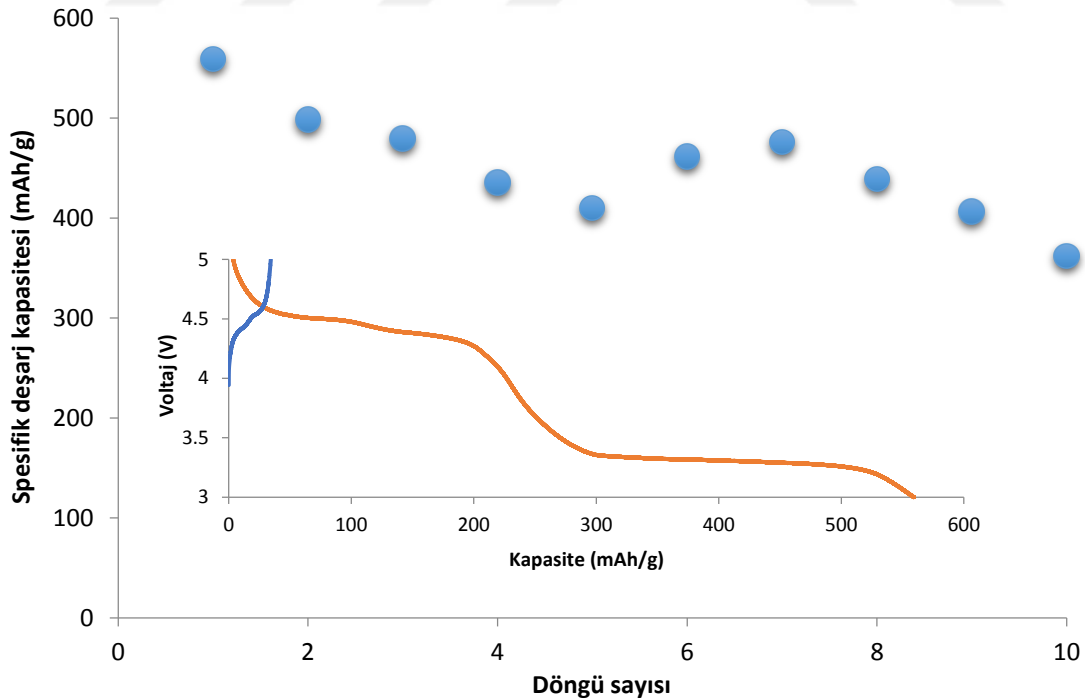
sonucudur. Elde edilen katot aktif materyalleri tabakalı-spinel-lityumca zengin spinel 3 entegre fazdan ( $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ - $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ - $\text{Li}_{1.27}\text{Mn}_{1.73}\text{O}_4$ )



Şekil 5.1. Sentezlenen katot aktif nanopartiküller ile 0,1 C hızda elde edilen ilk deşarj kapasiteleri.

meydana gelmektedir. Eğer  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  başka fazlarla birlikte bulunuyorsa ( $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ,  $\text{LiMnO}_2$ ...v.s) kapasitesi daha yüksek olabilir. 120 mAh/g veya daha fazla kapasite değeri sadece karılık fazların varlığıyla açıklanabilir [110]. Tetraivalent geçiş metallerinin sınırının ötesindeki ekstra şarj kapasitesi (250-270 mAh/g)  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  fazının karakteristik özelliği ile alakalıdır [127]. Sentezlediğimiz katot aktif materyalindeki  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  fazının üzerindeki kapasite de  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  fazına aittir. 0,1 C hızla katı katot aktif materyali ile yaptığımız 10 döngüde kapasite gittikçe düşmektedir (Şekil 5.2). Bunun sebebi de  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  kafesinin bozunarak  $\text{O}^{2-}$  salması ve bir sonraki döngüde daha az kapasite vermesidir. Normal  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spineli karakteristik olarak 3,9-4,1 V aralığında birbirine yakın 2 deşarj platosu gösterir [61,67,59,128]. 4 V bölgesindeki iki plato, tetrahedral kısımdaki  $\text{Li}^+$  veya oktahedral kısımdaki  $\text{Mn}^{3+}$  düzenlenmesinden kaynaklanmaktadır [22]. Fakat elde ettiğimiz katot aktif materyallerinde bu plato 4,3-4,5 V aralığına kaymaktadır. Bu iki basamak Şekil 5.5'teki CV voltamogramındaki voltajlarla da uyum halindedir. Bunun sebebi üçlü entegre faz içinde bulunan Lityumca fazla tabakalı mangan oksitlerdir. Yapılan

başka bir çalışmada  $\text{Li}^+$  fazlası spinellerin 4,5 V civarında kapasite gösterdiği ileri sürülmektedir [81,108].  $\text{Li}^+$  fazlası spinellerde açık devre voltajları (OCV) yüksek fakat kapasite düşüktür [129]. Nitekim elektrokimyasal impedans spektroskopisi esnasında katot materyallerin ölçülen OCV, 4 V üzerindedir (Tablo 5.1). Fakat bu voltajdaki kapasite düşük hızlarda görülmektedir, yüksek hızlarda kapasite düşmektedir. Manganın değeri  $4^+$ 'e varduktan sonra eğer tetrahedral kısımda halen  $\text{Li}^+$  varsa materyal 4,5 V civarında kapasite göstermektedir. Yüksek voltaj kapasitesi birçok durumda  $\text{Mn}^{4+/5+}$  ve/veya  $\text{O}^{2-}$  çiftleri ile alakalıdır.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinelinde mangan  $4^+$ 'e ulaştıktan sonra 8a tetrahedral kısımlarında  $\text{Li}^+$  kalmadığından  $\text{Mn}^{4+}$  ve  $\text{O}^{2-}$  daha fazla yükseltgenemez. Diğer yandan  $\text{Mn}^{3+}$  ile yer değiştirmiş  $\text{LiMn}_{2-y}\text{Li}_y\text{O}_4$  numunesinde bütün  $\text{Mn}^{3+}$ 'ler  $\text{Mn}^{4+}$ 'e yükseltgindikten sonra bile tetrahedral 8a kısımlarında  $\text{Li}^+$  bulunduğundan  $\text{Mn}^{4+}$  ve  $\text{O}^{2-}$  yükseltgenmesi gerçekleşebilir [81]. 4,6 V üzerindeki voltaj platosu için diğer alternatif bir açıklama ise 4,6 V üzerinde elektrolitin oksidasyonunun meydana gelebileceğidir. Aslında yüksek potansiyellerde elektrolitin bozunması tartışmaya açıktır ve döngü esnasında 5 Volttaki başlangıç kapasitesini engelleyen baskın bir faktör olabilir [108].



Şekil 5.2. Sentezlenen katot aktif nanopartiküller ile 0,1 C hızda elde edilen 10 deşarj döngüsü.

Lityumca fazla tabakalı mangan oksitlerin ( $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ) reaksiyon mekanizması geniş ölçüde çalışılmaktadır. Birçok soru halen cevapsızdır çünkü lityum fazlası barındıran tabakalı mangan oksitlerin yüzey bileşimi hakkında erişilebilen bilgi azdır. Cevaplanamayan sorulardan birisi lityumca fazla tabakalı mangan oksitlerde ilk şarj ve sonrasındaki döngülerde salınan oksijen molekülünün spesifik rolüdür [127].

$\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , elektrokimyasal olarak inaktif kabul edilirdi. Ancak lityumca fazla tabakalı mangan oksitler –hatta saf  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ - gerçekte elektrot materyali gibi elektrokimyasal olarak aktiftir. İlk şarjda 4,5-4,6 voltteki plato ile birlikte bu lityumca fazla tabakalı mangan oksitlerden önemli miktarda  $\text{Li}^+$  ayrılır [127]. Bu bileşiklerde yapıdan  $\text{Li}^+$  ayrılırken mangan daha fazla yükseltgenmez fakat yük dengesini sağlamak için  $\text{Li}^+$  ile eş zamanlı olarak  $\text{O}^{2-}$  ayrılmaktadır yani  $\text{Li}_2\text{O}$  ayrılmaktadır. Bruce tarafından yapılan çalışmada,  $\text{Li}^+$  iyonlarının oksijen kaybı olmadan yalnız olarak  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  yapısına girip-çıkacağı ve  $\text{Li}^+$  çıktıktan sonra manganın değerliğinin de 4+ kaldığı XPS ve elektrokimyasal tekniklerle ispatlanmıştır [130].  $\text{Mn}^{4+}$  içeren bileşikler ( $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ,  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  gibi) 3V bölgesinde kapasiteye sahiptir [98]. Şekil 5.1’de 3 V bölgesindeki plato  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  fazından ve platonun küçük bir kısmı da oksijence kusurlu spinelden kaynaklanmaktadır. Oksijence kusurlu spinele ait kısmın Şekil 5.1’de görülen deşarj eğrilerindeki 4,5 voltteki plato ile doğrusal bir ilişkisinin olduğu belirtilmiştir [1]. Tabakalı yapıya daha fazla  $\text{Li}^+$  girdiğinde 3 V civarında farklı bir plato oluşur. 3 V platosu,  $\text{Li}^+$  iyonlarının oktahedral kısımları doldurduğu  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  spinel fazın karakteristiklerinden biridir. İlerleyen döngülerde 3 V ve 4 V bölgesi platolarının düzleşmesi, yapının yavaşça spinele kaydığını göstermektedir.  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  elektrotun elektrokimyasal döngü davranışı kısmen spinel fazın oluşumuna bağlıdır [123].

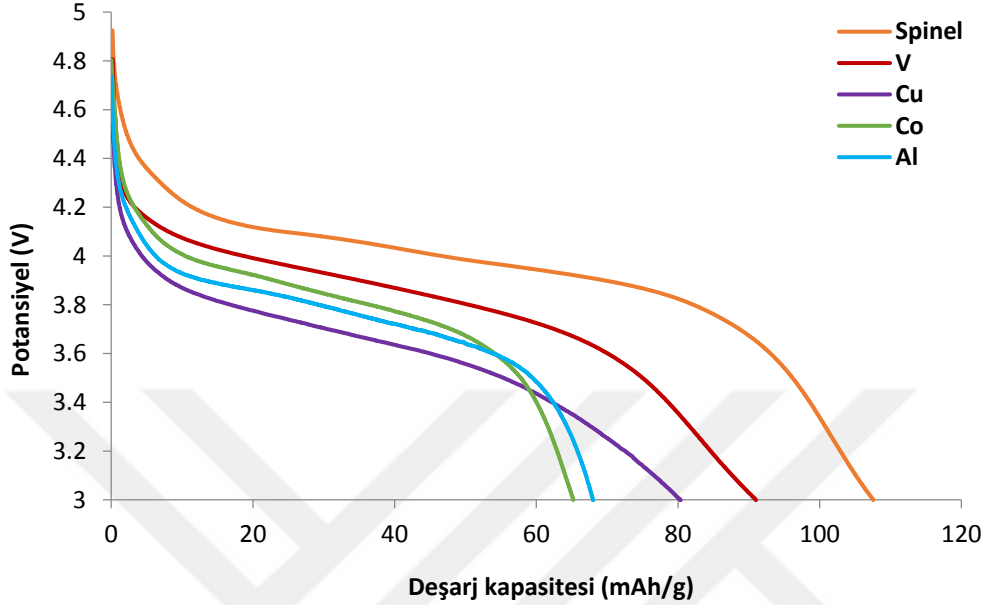
Elde edilen materyallerin şarj eğrileri incelendiğinde şarj prosesinin çok hızlı gerçekleştiği görülmektedir (Şekil 5.2 iç grafik). Gelişmiş spesifik kapasite nano materyallerde kafes parametresinin azalmasından kaynaklanır. Kafes parametresi azalınca  $\text{Li}^+$  alacağı yol da azalmaktadır. Böylece iyonların elektrolit-elektrot arasındaki göçü de hızlanmaktadır. Ayrıca boyuttaki azalma yüzey alanının artmasına sebep olur. Yüzey alanı/hacim oranı artacağından elektrolitle katot arasındaki etkileşim artar yani  $\text{Li}^+$  iyonunun katota giriş-çıkışı hızlanır [71,131].

Şekil 5.3’de sentezlenen katot aktif nanopartiküller ile 0,5 C hızda elde edilen deşarj kapasiteleri görülmektedir. Deşarj hızı 0,1 C’den 0,5 C’ye arttırıldığında kapasitede ciddi bir düşüş meydana gelmektedir. Bunun sebebinin yüksek hızlarda lityum fazlası yapıda oktahedral 16d’deki fazla  $\text{Li}^+$  iyonlarının, tetrahedral 8a’daki  $\text{Li}^+$  iyonları üzerinde yapışma etkisi (pinning effect) olduğu düşünülmektedir [110]. Yüksek akım yoğunluklarında bir elektrottaki ve/veya elektrot/elektrolit arayüzeyindeki iyon hareketi yük dağılımının dengeye ulaşması için çok yavaştır. Bu, pildeki akım yoğunluğunun artması ile tersinir kapasitenin azalmasının ve bu kapasite kaybının şarj ve/veya deşarj hızının azalması ile iyileşmesinin sebebidir [14]. Şekil 5.5’teki döngüsel voltamogram grafikleri de bu etkiyi doğrulamaktadır. Katkısız ve  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  katkılı katot aktif materyalleri için elde edilen ilk deşarj kapasiteleri sırasıyla 108, 91, 80, 65, 69 mAh/g olarak hesaplanmıştır.  $\text{Mn}^{3+}$  iyonunun  $\text{Li}^+$  ve diğer katkı katyonları ile yer değiştirmesi 4 V bölgesindeki kapasiteyi düşürmektedir çünkü bu iyonlar 4 V bölgesinde inaktiftir [47,68,107,113]. Katkılama ile spesifik kapasitedeki azalışın sebebi konak materyalden ekstrakte olabilen  $\text{Li}^+$  miktarının azalmasıdır. Bununla birlikte katkılı spinellerde elektronötralite kuralı genel formülü akla getirmektedir:



Bu formüle göre katkı metalinin değerliğini düşürmek  $\text{Mn}^{3+}$  içeriğini düşürür ve böylece spinel kapasitesi azalır [110]. Spinelde  $\text{Li}^+$  ayrılması  $\text{Mn}^{3+}$ ’ün  $\text{Mn}^{4+}$ ’e yükseltgenmesi ile birlikte olur.  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  iyonlarının bu potansiyelde yükseltgenemeyeceği hesaba katılırsa ayrılabilir  $\text{Li}^+$  miktarı  $\text{Mn}^{3+}$  içeriği ile belirlenir. Bu yüzden sadece (1-x) kadar  $\text{Li}^+$ ,  $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$  kafesinden ayrılabilir [107]. Katkılamalar kapasiteyi düşürebilir ancak kapasite tutma kabiliyetini arttırmaktadırlar. Katkılı spinellerin döngü performansının daha iyi olmasının sebebi katkılanan metal katyonlarının spinel yapıda önemli değişikliklere sebep olmadan oktahedral kısımların kararlılığını sağlamasıdır [68,132]. Ayrıca şarj-deşarj ayrımı,  $\Delta V$ , (şarj-deşarj eğrileri arasındaki boşluk) tüm katkılı materyallerde katkısız olan materyale nazaran azalmaktadır. Bunun sebebi olarak  $\text{Li}^+$  ayrılması esnasında daha az gerilmenin olduğu ileri sürülmektedir [110]. Tablo 5.1’de deşarj konumundaki

materyaller için hesaplanan  $\epsilon$  değerleri incelenecek olursa katkılı materyallerdeki gerilmenin daha az olduğu görülecektir.



Şekil 5.3. Sentezlenen katot aktif nanopartiküller ile 0,5 C hızda elde edilen ilk deşarj kapasiteleri.

Sentezlediğimiz katot aktif nanopartiküllerle 0,5 C hızla 50 galvanostatik şarj-deşarj döngüsü yapılmıştır (Şekil 5.4). Her bir aktif materyalin döngü başına kulombik etkisi ortalama % 95 civarındadır (Şekil 5.4 iç grafik). 50 döngü sonrasındaki kapasiteler sırasıyla 104, 90, 42, 62, 68 mAh/g olmuştur. 50 döngüde kapasite tutma kabiliyeti sırasıyla % 96,2; % 98,9; %52,5; % 95,4; % 98,7 olarak hesaplanmıştır.

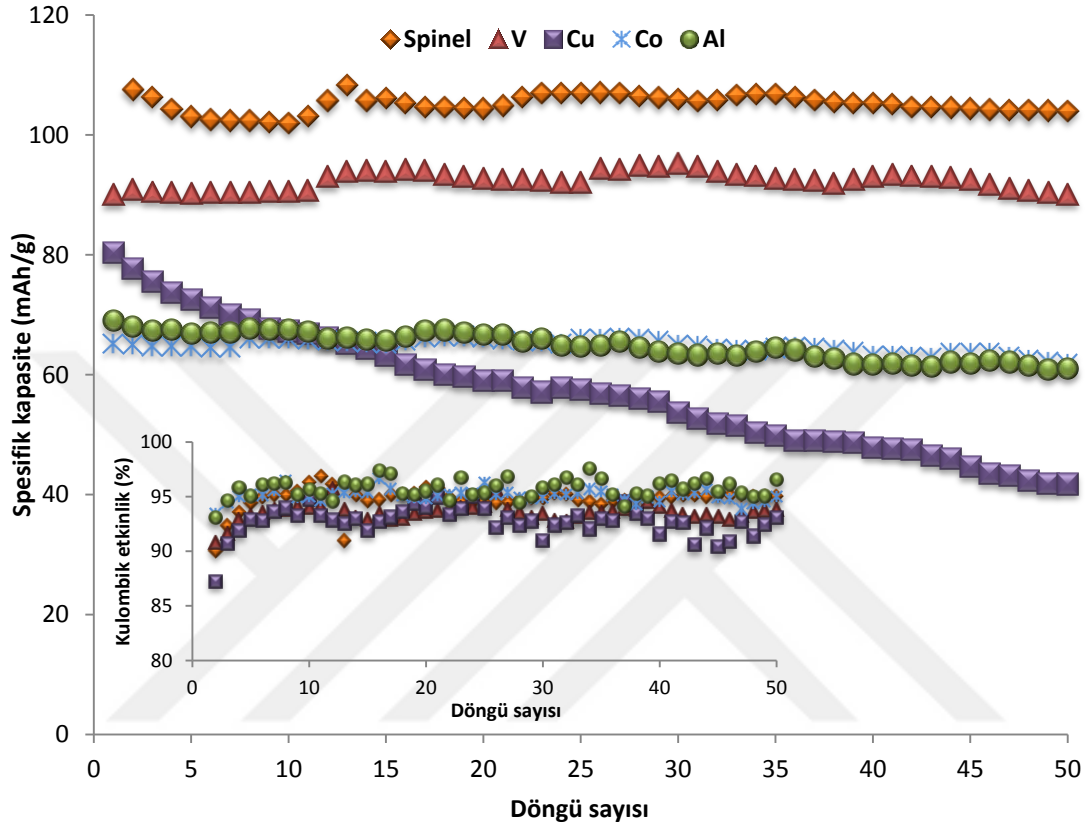
Döngü kararlılığının bu kadar iyi olması birkaç şekilde açıklanabilir:

- Üretilen katot aktif materyalinin kompozit yapıda (üçlü entegre faz) olması ve  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  fazının spinel kafesin dağılmasını engellemesi [129].
- Divalent ve trivalent katyonların kısmi yer değiştirmesinin döngü boyunca kapasite düşüşüne karşı daha etkili olması [50,102,133-136].
- V-O ( $626,8 \pm 18,8$  kJ/mol) bağları ve Al-O bağları ( $511 \pm 3$  kJ/mol) gibi katkı metali ile oksijen arasındaki bağların, Mn-O bağlarından ( $402,9 \pm 41,8$  kJ/mol) daha kuvvetli olması [112,137].



d) Düşük sıcaklıklarda (500-650°C) sentezlenen spinel yapılarıdaki kusurlardan dolayı Jahn-Teller bozunmasına doğru kayma olmaması [131].

e) Katot aktif materyallerinin nano boyutlarda olması [135].



Şekil 5.4. Katkısız ve  $V^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  katkı katot aktif nanopartiküller ile 0,5 C hızda yapılan döngü performansı grafiği ve her bir döngüye ait kulombik etki performans grafiği.

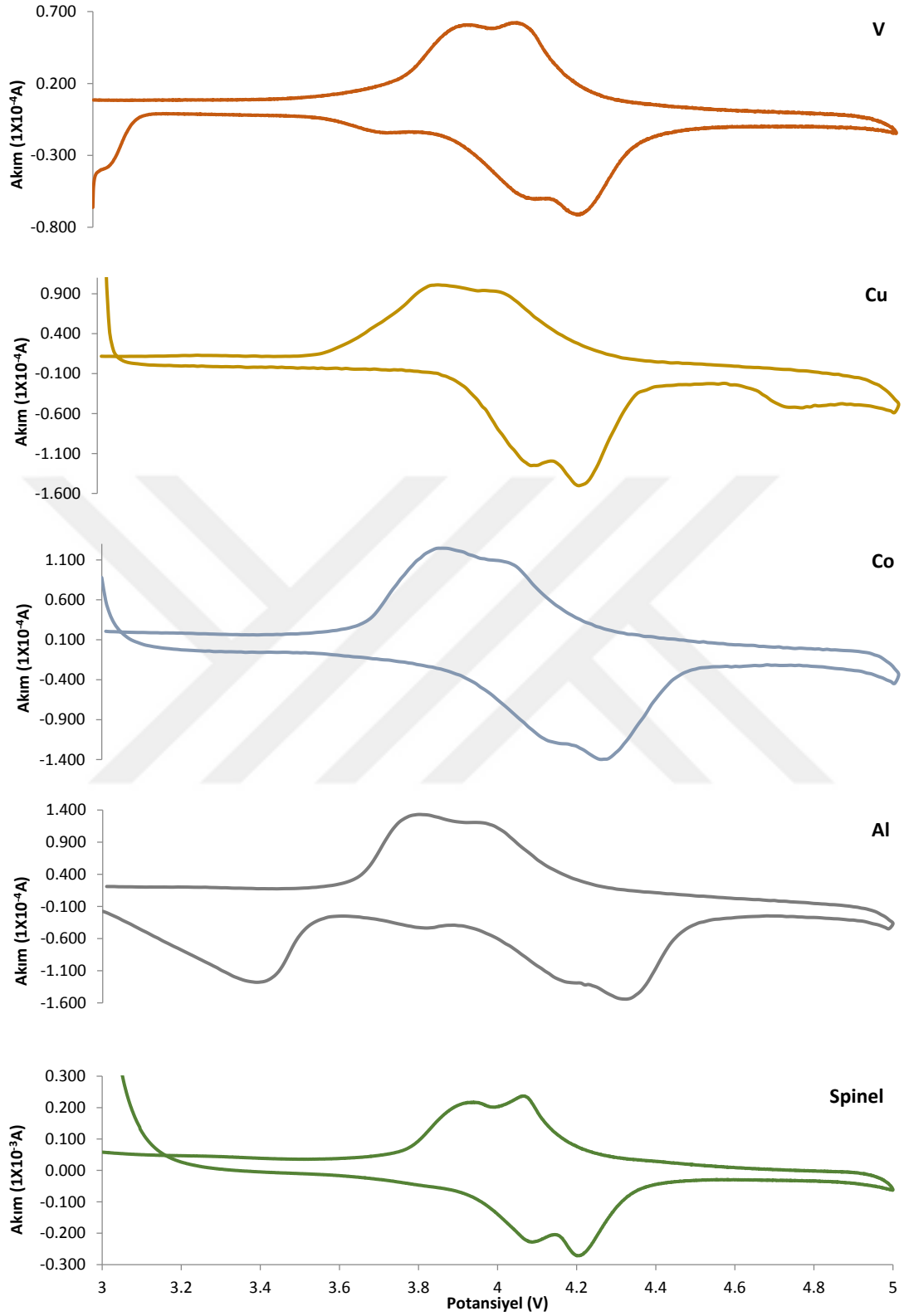
Bu katot aktif materyalleri içinde  $Cu^{2+}$  katkılı olan materyal düşük kapasite sergilemektedir.  $Cu^{2+}$  kare geometrilili ( $dsp^2$ ) kuvvetli kovalent bağlar yapan oktahedral kısımları doldurmak için alışılmadık bir iyonudur ve Jahn-Teller etkisine sebep olmaktadır [110]. Bu etkiye sahip olan tek iyonudur bu yüzden hızlı bir kapasite düşüşü sergilemektedir.

500°C'de kalsine edilen materyallerin zayıf kristal yapısından dolayı şarj-deşarj eğrileri arasındaki geniş boşluklar oluşmakta ve önemli bir polarizasyon meydana gelmektedir [135]. Katkısız materyalin 4 V bölgesindeki iki şarj-deşarj platosu belirgindir fakat katkılı spinellerde belirgin değildir. Bu,  $V^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  ve  $Li^+$  iyonlarının  $Mn^{3+}$  iyonları ile yer değiştirmesi sonucu 4 V bölgesindeki kapasitenin

düşmesi ile açıklanabilir.  $\text{Co}^{3+}$  hariç bu potansiyelde bu katkı iyonları inaktiftir [68,107]. Aynı şekilde lityumca fazla spinellerde de bu 4 V civarındaki iki plato arasındaki bükülme zor belli olmaktadır [110].

Şekil 5.5'te katot aktif materyallerine ait döngüsel voltamogramlar (CV) görülmektedir. CV eğrisi  $\text{Li}^+$  ekstraksiyonu esnasında iki oksidatif pike ve  $\text{Li}^+$  girişi ile iki redüktif pike sahiptir. İlk iki anodik pik (4,01 V ve 4,15 V) sırasıyla  $\text{Mn}^{3+}$  ve  $\text{Mn}^{4+}$  aittir. 4,12 V ve 3,99 V arasındaki katodik pikler spinelin katodik hareketinden dolayıdır [50,75,84,102]. Katyon katılanmasıyla pikler arasındaki çözünürlük baskılanmasına rağmen tek (katyon) ve çift (katyon+ $\text{Li}^+$ ) katkılı spinellerde de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  fazında olduğu gibi 3,9 ve 4,1 V civarında iki pik gözlenmektedir. Elde ettiğimiz katot aktif materyallerinin kompozit yapısı dolayısıyla üçlü fazın pikleri üst üste binerek anodik bölgede yüksek voltaj değerine doğru kaymış ve 4,1-4,2 V civarında görülmüştür. Katodik bölgedeki pikler de 4-4,1 V civarında ortaya çıkmaktadır. Bu iki pik ve arasındaki minimum,  $\text{Li}^+$  iyonunun kafesten ayrılması ile sırasıyla bozulma-düzenlenme-bozulmanın (disorder-order-disorder) sonucudur [110]. Bu piklerin keskin olması malzemenin yüksek kristaliniteye sahip olduğunu gösterir [71,90] fakat ürettiğimiz materyaller nano boyutlarda olduğu için kristalinitesi düşük ve CV akım pikleri de daha geniş ve yayvandır. İlk pik tetrahedral kısımdan  $\text{Li}^+$  ayrıldığını ve Li-Li etkileşimi meydana geldiğini gösterir. İkinci pikte de terahedral kısımdan  $\text{Li}^+$  ayrılır fakat Li-Li etkileşimi meydana gelmez [71].

Nano materyallerin CV pik potansiyelleri normal spinellere nazaran daha düşük, bu da  $\text{Li}^+$  iyonunun kristal içine girmesi ve çıkması için daha az enerji gereksinimi demektir [71]. Düşük iletkenlikten dolayı  $\text{Li}^+$ , yüksek hızlı deşarj esnasında partikül yüzeyine yapışır. İletkenliği arttırmak,  $\text{Li}^+$  difüzyon yolunu kısaltmak için nanopartiküller sentezlenmektedir. İletkenliğin arttırılması için diğer bir metot da 3d katyonların katılanmasıdır [84]. Elde edilen katot aktif materyalleri içerisinde katkılı olan materyallerin pik potansiyelleri normal olana nazaran daha düşüktür çünkü katkılı materyallerin kapasitesi normal materyale nazaran daha düşüktür. Ayrıca katkılı spinellerde pikler arasındaki ayrımın azalması lityum fazlası yapıda oktahedral 16d'deki fazla  $\text{Li}^+$  iyonlarının, tetrahedral 8a'daki  $\text{Li}^+$  iyonları üzerinde



Şekil 5.5. Üretilen katot aktif nanopartiküllere ait döngüsel voltamogram grafikleri.

yapışma etkisinden (pinning effect) dolayıdır. Sonuç olarak daha sonraki iyonlar 8a alt kafesinde hareket etmek için daha az serbest olacaktır böylece yukarıda

bahsedilen düzenlenme etkileri daha az belli olacaktır [110].  $V^{3+}$  ve  $Al^{3+}$  katkılı materyallerde 3,2-3,4 V civarında geniş bir pik görülmektedir. Bu pikler materyal içinde bulunması muhtemel oksijence kusurlu spinellerin varlığı ile birlikte  $Li_2MnO_3$  fazına ait tek redoks pikini göstermektedir [1,132]. Diğer materyallerde de  $Li_2MnO_3$  fazı bulunmasına rağmen miktarı az olduğu için buradaki voltamogramlarda görünmemektedir.

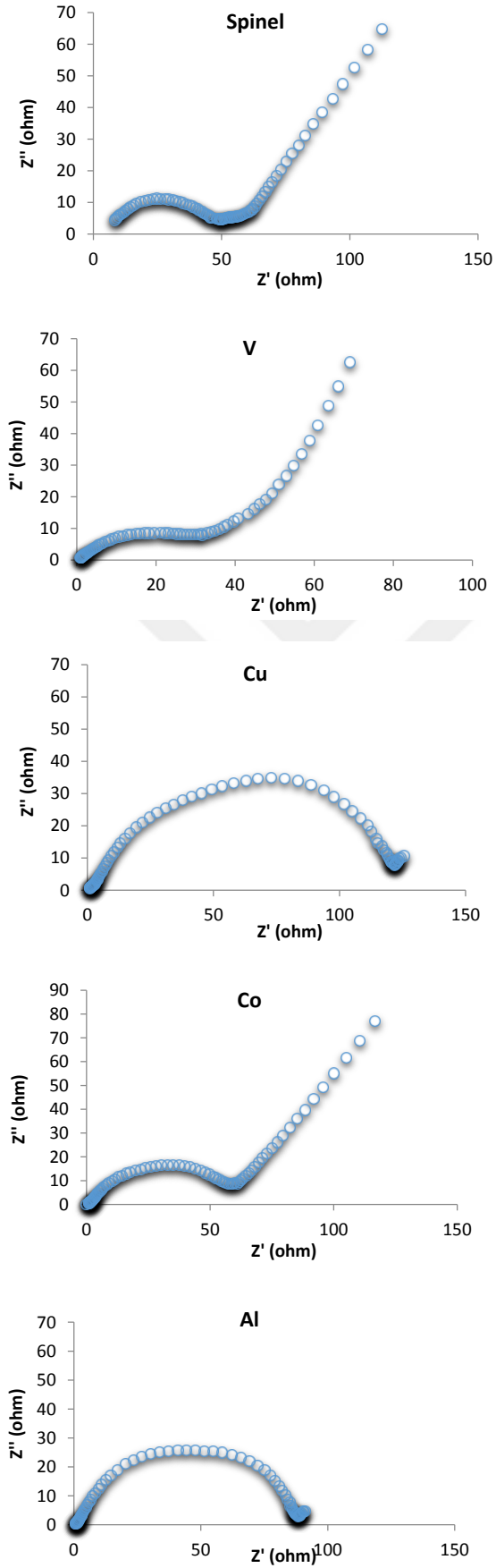
Şekil 5.6. üretilen katot aktif materyallerine ait elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) grafiklerini göstermektedir. Nyquist eğrisi 3'e ayrılabilir:

- Yüksek frekanslı negatif sanal impedanslı kısım. Bu kısım tel v.s bileşenlerden kaynaklanır.
- Orta frekanslı yarı daire kısmı yük transferi ve elektrokimyasal pil reaksiyonlarının kinetiğini gösterir.
- Düşük frekanslı kısım  $45^\circ$  eğime sahiptir ve kütle transferindeki sınırlardan kaynaklanır. Difüzyon sınırlı kısım olarak da bilinir [138].

Tablo 5.1. Katkılı ve katkısız materyallerin  $R_e$ ,  $R_{ct}$  ve  $R_{sf}$  değerleri.

$LiM_xMn_{2-x}O_4$	OCV	$R_e$ (ohm/cm <sup>2</sup> )	$R_{sf}$ (ohm/cm <sup>2</sup> )	$R_{ct}$ (ohm/cm <sup>2</sup> )
Spinel	4,2	1,59	0,37	3,98
V	4,1	1,68	0,68	3,18
Cu	4,1	2,35	0,96	16,19
Co	4,6	2,15	0,80	7,35
Al	4,1	1,75	0,71	13,02

İmpedans ölçümleri formasyon döngüleri yapıldıktan sonra % 0 şarj konumunda (% 0 SOC: State Of Charge) ve açık devre voltajı için yapılmıştır. Şekil 5.6'daki tüm katot aktif nanopartiküllere ait Nyquist eğrilerinde yüksek ve orta frekans aralıklarında yarım elips görünümünde yarım daire ve düşük frekansta sabit açılı düz bir çizgi oluşmaktadır. Akım toplayıcı ile katot arasındaki arayüzey  $Li^+$  iyonlarını engellediğinden frekans sıfıra giderken sanal kısım ( $Z''$ ) sonsuza gitmektedir [139]. Yarım dairenin gerçek eksene ( $Z'$ ) yaklaşma eğilimi katot aktif materyalindeki,  $Li_{1-x}Mn_2O_4$ , x değerinin değişmesi ile elektronik iletkenlikteki değişimlerle açıklanabilmektedir [139]. Şarj konumundaki artış ile özdirenç azalır.



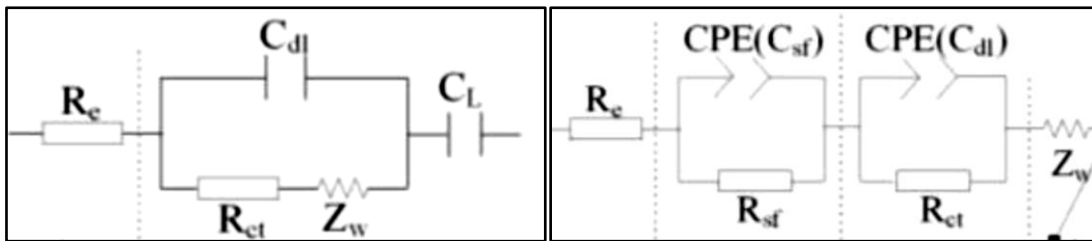
Şekil 5.6. Katot aktif materyallerine ait elektrokimyasal impedans grafikleri.

Şarj olurken spinel elektrottan  $\text{Li}^+$  ayrılır bu yüzden iletkenliği artar. Böylece pil öz direnci şarj konumuyla değişir [114]. Ürettiğimiz katot materyalleri lityumca fazla olduğu için iletkenliği normal spinellere nazaran daha düşük bu yüzden de Nyquist eğrisindeki yarım dairelerin çapı büyüktür. Fakat partiküllerin nano boyutlarda olması dolayısıyla direnç değerleri beklenenin altında elde edilmiştir. Partikül boyutu azalırken elektrokimyasal alan artar ve daha küçük aktif materyal partikülleri materyal içerisine difüzyonu daha da kolaylaştırdığından öz direnç azalır [131].

$$Q = \int_0^{t_{\text{cut}}} \frac{(E_0 - V) dt}{R_{\Omega} + R_p} \quad (5.2)$$

$E_0$  konsantrasyona bağlı denge potansiyeli,  $R_p$  anot ve katotun toplam direnci,  $R_{\Omega}$  ohmik dirençtir. Galvanostatik deşarj boyunca  $E_0$  azalır ve tüm pil öz direnci artar. Pilin ohmik direnci ( $R_{\Omega}$ ) şarj durumu (SOC) ile değişmediğinden pil öz direncindeki artış  $R_p$  değerinin artışına bağlıdır. Böylece  $R_p$  değerindeki artış  $E_0$  değerindeki azalıştan dolayı pil voltajı kesme voltajına (cut-off voltage) düşer. Pilin emk değerindeki, katot ve anot direncindeki değişimler direkt olarak  $\text{Li}^+$  miktarına bağlıdır [131].

Üretilen katot aktif materyallerinin EIS spektrumlarını inceleyebilmek için Şekil 5.7'deki eşdeğer devreler kullanılmış ve analiz edilen impedans spektrumu verileri Tablo 5.1'de gösterilmiştir. Başlangıçta yani % 0 şarj konumundayken (% 0 SOC) 100 KHz-44,1 Hz frekans aralığında Şekil 5.6'da Cu, Co, Al katkılı materyallerde olduğu gibi tek yarım daire gözlenmiştir. Elektrolit direnci ( $R_e$ ), yük transfer direnci



Şekil 5.7. EIS eğrilerini incelemek için devre şemaları.

( $R_{ct}$ ) ve çift tabaka kapasitansı ( $C_{dl}$ ) toplam impedans sayılmaktadır.  $Z_w$ , Warburg direncidir ve katı içerisindeki  $\text{Li}^+$  iyonlarının difüzyonunu yansıtmaktadır

[41,88,139,140].  $C_L$  basitçe konak materyale giriş kapasitansıdır. Cu, Co, Al katkıli materyallerde yüksek frekanstaki tek yarı daire mevcuttur ve Şekil 5.7 (a) devresi kullanılmıştır. Bu tek yarı daire  $Li^+$  giriş-çıkış prosesi ( $R_{ct}$ ) ile alakalıdır. Katkısız ve V katkıli materyal için Şekil 5.7(b) devresi kullanılmıştır. Burada da ikinci küçük yarı daire  $Li^+$  giriş-çıkış prosesi ( $R_{ct}$ ) ile alakalıdır. Önceki büyük yarı daire elektrolit direnci ( $R_e$ ) ve yüzey filminin direncini ( $R_{sf}$ ) göstermektedir. 0,33 Hz-0,001Hz frekans aralığında, katkısız, V ve Co katkıli materyallerde görülen ve devrede  $Z_w$  ile temsil edilen düz çizgi katot materyallerinde  $Li^+$  difüzyonunu göstermektedir.



Tablo 5.2. Üretilen katot aktif materyallerinin yapısal ve elektrokimyasal karakterizasyonu sonucu elde edilen sonuçları gösteren özet tablo.

LiM <sub>x</sub> Mn <sub>2-x</sub> O <sub>4</sub>	500°C								700°C					800°C				
	ε	D (nm)	Kristal indeksi	Kafes sabiti (Å)	Kafes hacmi (Å <sup>3</sup> )	0,1 C'de İlk deşarj kapasitesi (mAh/g)	0,5 C'de İlk deşarj kapasitesi (mAh/g)	50 Döngü sonunda şarj tutma kabiliyeti (%)	ε	D (nm)	Kristal indeksi	Kafes sabiti (Å)	Kafes hacmi (Å <sup>3</sup> )	ε	D (nm)	Kristal indeksi	Kafes sabiti (Å)	Kafes hacmi (Å <sup>3</sup> )
<b>Spinel</b>	0,013	28,6	836	8,212	553,8	560	104	96,2	0,015	38,3	1169	8,223	540,4	0,0129	60,3	2184	8,227	541,3
<b>Fe</b>	0,003	17,9	1430	8,145	554,8				0,0183	58,1	1445	8,182	547,9	0,0116	62,8	2698	8,194	551,2
<b>Ni</b>	0,004	20,7	933	8,15	556				0,0196	44,6	1485	8,199	550,3	0,0129	56,6	1908	8,222	555,9
<b>V</b>	0,0093	27,6	1532	8,157	542,9	220	90	98,9	0,0186	39,2	1575	8,181	547,7	0,0079	74,6	1641	8,206	552,7
<b>Zn</b>	0,0049	16,7	451	8,16	543,5				0,0254	41,8	1107	8,199	551,2	0,0139	74,8	2056	8,209	553,2
<b>Cu</b>	0,0126	22,4	896	8,154	542,2	285	42	52,5	0,012	39,3	1352	8,2	551,4					
<b>Co</b>	0,0073	21,5	1122	8,149	541,3	577	62	95,4	0,0163	46,8	1200	8,217	555					
<b>Al</b>	0,012	20,4	799	8,166	544,7	303	68	98,7	0,0205	53,3	1176	8,196	550,8					



## BÖLÜM 6. TARTIŞMA ve ÖNERİLER

### 6.1. Tartışma

Bu çalışmada mikrodalga destekli hidrotermal sentez yöntemiyle geçiş metalleri ile katkılanmış  $\text{LiM}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$  (M:  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) spinel-tabakalı ( $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ) kompozit katot aktif nanopartiküller üretilmiş, yapısal ve morfolojik olarak karakterize edilmiş; elektrokimyasal performansları test edilmiştir.

Geleneksel hidrotermal metot ile 12 saat [58], 24 saat [70,73], 72 saat [75,141], 96 saat [57,74] süren reaksiyonlar sonucu elde edilen spinel partiküller, mikrodalga destekli hidrotermal sentez yöntemiyle 6-7 dakika gibi çok kısa sürelerde ve nano boyutlarda elde edilmiştir.

Kalsinasyon sıcaklığı  $300^\circ\text{C}$  iken XRD pikleri Li-Mn-O faz diyagramındaki (Bkz. Şekil 3.17) birçok spinel fazı karşılamaktadır.  $400^\circ\text{C}$  sıcaklıkta  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  fazı oluşmaktadır. Bu sıcaklığın üzerine çıkıldığında  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  fazı  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $x < 0,33$ ) ve  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 'e bozunmaktadır ve bu sıcaklıktan sonra  $900^\circ\text{C}$  sıcaklığa kadar bu fazların pikleri yükselmektedir.  $900^\circ\text{C}$ 'de bu fazlar parçalanarak birçok mangan oksit ve lityum mangan oksit fazı ortaya çıkmaktadır. Buradan hareketle spinel fazların elde edilmesi için gerekli optimum sıcaklığın  $500\text{-}800^\circ\text{C}$  aralığında olduğu söylenebilir. Ayrıca katkılı materyallerin kristal kalitesi katkısızlara nazaran daha yüksektir.

Kalsinasyon sıcaklığı kristal ve partikül boyutunu da etkilemektedir. Sıcaklık arttıkça hesaplanan kristal boyutunun  $16\text{ nm}$ 'den  $74\text{ nm}$ 'ye yükseldiği ve partikül boyutunun yaklaşık  $30\text{ nm}$ 'den  $400\text{-}500\text{ nm}$ 'ye kadar arttığı gözlenmektedir. Nano boyutlarda partiküller elde edebilmek için kalsinasyon sıcaklığının  $700^\circ\text{C}$  sıcaklığın altında olması gerekmektedir.

Elde edilen tabakalı-spinel kompozit materyalin içinde birden fazla spinel faz vardır.  $\text{LiM}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$  fazıyla birlikte lityumca zengin  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  fazları bulunmaktadır. Bu fazın oluşmasındaki en büyük etken ortamda bulunan % 7 fazla  $\text{Li}^+$  iyonu kaynağıdır ( $\text{LiNO}_3$ ). Bu fazla lityumun bir kısmı buharlaşırken kalan kısım lityumca fazla spinelin oluşmasına sebep olmaktadır. Lityumca zengin spinelin avantajlarının yanında dezavantajları da görülmektedir. Lityumca zengin spinellerde deşarj platosu 0,3 C'den düşük hızlarda 4,5 V civarına taşınmaktadır ve spesifik enerjiyi arttırmaktadır. 0,1 C hızda 200 ve 600 mAh/g aralığında kapasite değerleri elde edilmiştir. Kapasitenin bu kadar yüksek olması kompozit yapı içindeki lityumca zengin spinel ve tabakalı  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  fazlarıdır. Bununla birlikte 0,3 C'den yüksek hızlarda Spinel kafes içinde oktahedral 16d kısımlarına yerleşen  $\text{Li}^+$  iyonları tetrahedral 8a kısmındaki  $\text{Li}^+$  iyonları üzerinde yapışma etkisi gösterdiğinden 8a kısımlarındaki  $\text{Li}^+$  iyonlarının hareketi sınırlanmakta, güç yoğunluğu ile birlikte kapasite de düşmektedir. Ayrıca kafes içindeki fazla  $\text{Li}^+$  iyonu yük transfer direncini arttırmakta bununla birlikte pilin toplam impedansı da artmaktadır. Partiküllerin nano boyutlarda olması difüzyon yolunu kısalttığı için impedansı düşürmektedir.

Tüm materyallerin kapasite tutma kabiliyeti % 90'nın üzerindedir. Özellikle katkılı materyallerin spesifik kapasiteleri biraz daha düşük olmasına rağmen kapasite tutma kabiliyetleri normal materyale nazaran daha yüksektir. Diğer yandan, her bir döngüdeki kulombik etki de % 95 civarındadır.

Bu çalışmada üretilen katot aktif materyalleri cep telefonları, dizüstü bilgisayarlar, tablet bilgisayarlar gibi düşük akım yoğunluğu gerektiren cihazların enerji gereksinimlerinin sağlanması amacıyla kullanılabilir. Günümüzde bu tür cihazlarda kullanılan pillerin kapasiteleri sınırlı seviyededir fakat burada üretilen katot aktif materyallerinin düşük güç yoğunluklarındaki kapasiteleri günümüzde kullanılan pillerin yaklaşık 4 kat üzerindedir. Bununla birlikte ürettiğimiz materyallerin kulombik etkilerinin ve kapasite tutma kabiliyetlerinin de % 90-95'in üzerinde olduğu hesaba katılırsa taşınabilir elektronik cihazlar için günümüzdeki pillerden çok daha uzun bir döngü ömrü sağlayacağı yani tek şarjla çok daha uzun süre çalışan cihazların üretilebileceği ön görülebilmektedir.

Bu çalışmada üretilen katot aktif materyalleri düşük güç yoğunluğu gerektiren cihazların güç kaynakları olan pillerin geliştirilmesine katkı sağlayabilecektir ancak yüksek güç yoğunluğuna ihtiyaç duyulan elektrik araçlar ve akıllı şebekelerde kullanılması için üzerinde çalışılması gerekmektedir.

## 6.2. Öneriler

Farklı kalsinasyon sıcaklıklarındaki materyallerin galvanostatik şarj-deşarj döngüleri yapılarak kalsinasyon sıcaklığının sebep olduğu faktörlerin (kristalinite, partikül boyutu, kafes gerilmesi, v.s) elektrokimyasal performansa etkileri incelenebilir.

Burada sadece 50 galvanostatik döngü yapılabildiği görülmüştür. Döngü sayıları artırılarak aktif materyallerin uzun süreli kullanım performansı belirlenebilir.

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi farklı şarj konumlarında (% SOC) yapılarak aktif materyallerin yük transfer dirençleri ve  $\text{Li}^+$  iyonlarının difüzyon katsayıları hesaplanabilir.

## KAYNAKLAR

- [1] NAZRI, G.A., PISTOIA, G., *Lithium Batteries Science and Technology*. Springer, New York, 2009.
- [2] THACKERAY, M.M., WOLVERTON, C., ISAACS, E.D., Electrical energy storage for transportation approaching the limits. *Energy Environ. Sci.*, v. 5, p. 7854, 2012.
- [3] SCROSATI, B., GARCHE, J., Lithium batteries: Status, prospects and future. *J. Power Sources*, v. 195, p. 2419, 2010.
- [4] HOSSAIN, S., LINDEN, D., *Handbook of Batteries*. McGraw-Hill, New York, 1995.
- [5] MOHRI, M., Rechargeable lithium battery based on pyrolytic carbon as a negative electrode. *J. Power Sources*, v. 26, p. 545-551, 1989.
- [6] OHZUKA, T., BRODD, R.J., An overview of positive-electrode materials for advanced lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, v. 174, p. 449-456, 2007.
- [7] MELIGRANA, G., Hydrothermal synthesis of high surface  $\text{LiFePO}_4$  powders as cathode for Li-ion cells. *J. Power Sources*, v. 160, p. 516-522, 2006.
- [8] GIRISHKUMAR, G., Lithium-Air Battery: Promise and Challenges. *J. Phys. Chem. Lett.*, v. 1, p. 2193-2203, 2010.
- [9] KOWALCZK, I., READ, J., SALOMON, M., Li-air batteries: A classic example of limitations owing to solubilities. *Pure Appl. Chem.*, v. 79, n. 5, p. 851-860, 2007.
- [10] LEE, J.S., Metal-air batteries with high energy density: Li-air versus Zn-air. *Adv. Energy Mater.*, v. 1, p. 34-50, 2011.
- [11] THAPA, A.K., ISHIHARA, T., Mesoporous  $\alpha\text{-MnO}_2/\text{Pd}$  catalyst air electrode for rechargeable lithium-air battery. *J. Power Sources*, v. 196, p. 7016-7020, 2011.

- [12] CROWTHERA, O., Electrolyte optimization for the primary lithium metal air battery using an oxygen selective membrane. *J. Power Sources*, v. 202, p. 347–351, 2012.
- [13] BRUCE, P.G., Li–O<sub>2</sub> and Li–S batteries with high energy storage. *Nat. Mater.*, v. 11, p. 19–29, 2012.
- [14] GOODENOUGH, J.B., KIM, Y., Challenges for rechargeable Li batteries. *Chem. Mater.*, v. 22, p. 587–603, 2010.
- [15] WAKIHARA, M., YAMAMOTO, O., Lithium ion batteries fundamentals and performance. WILEY-VCH, Weinheim, 1998.
- [16] KIEHNE, H.A., Battery Technology Handbook. 2. ed., Expert Verlag, Renningen-Malsheim, 2003.
- [17] WHITTINGHAM, M.S., Lithium batteries and cathode materials. *Chem. Rev.*, v. 104, p. 4271–4301, 2004.
- [18] MANTHIRAM, A., KIM, J., Low temperature synthesis of insertion oxides for lithium batteries. *Chem. Mater.*, v. 10, p. 2895–2909, 1998.
- [19] GOODENOUGH, J.B. Cathode materials: A personal perspective. *J. Power Sources*, v. 174, p. 996–1000, 2007.
- [20] MANTHIRAM, A., Nanostructured electrode materials for electrochemical energy storage and conversion. *Energy Environ. Sci.*, v. 1, p. 621–638, 2008.
- [21] DOEFF, M.M., Batteries: Overview of Battery Cathodes. *Encyclopedia Of Sustainability Science And Technology*. eScholarship, 2011.
- [22] SHUKLA, A.K., KUMAR, T.P., Materials for next-generation lithium batteries. *Current Science*, v. 94, n. 3, p. 314–331, 2008.
- [23] SERRANO, E., RUS, G., GARCIA-MARTINEZ, J., Nanotechnology for sustainable energy. *Renew Sustain Energy Rev.*, v. 13, p. 2373–2384 2009.
- [24] YING, W., GUOZHONG, C., Developments in nanostructured cathode materials for high-performance lithium-ion batteries. *Adv. Mater.*, v. 20, p. 2251–2269, 2008.
- [25] SCROSATI, B., Recent advances in lithium ion battery materials. *Electrochimica Acta*, v. 45, p. 2461–2466, 2000.
- [26] BALBUENA, P. B., WANG, Y., Lithium-Ion Batteries Solid-Electrolyte Interphase. Imperial College Press, London, 2004.

- [27] ELLIS, B.L., LEE, K.T., NAZAR, L.F., Positive electrode materials for lithium ion and Li-batteries. *Chem. Mater.*, v. 22, p. 691–714, 2010.
- [28] GU, M., Conflicting roles of nickel in controlling cathode performance in lithium ion batteries. *Nano Lett.*, v. 12, p. 5186–5191, 2012.
- [29] PATIL, A., Issue and challenges facing rechargeable thin film lithium batteries. *Mater. Res. Bull.*, v. 43, p. 1913–1942, 2008.
- [30] [http://www.batteryuniversity.com/part one](http://www.batteryuniversity.com/part%20one), Erişim tarihi: 01/12/2012.
- [31] YANG, S., ZAVALIJ, P.Y., WHITTINGHAM, M.S., Hydrothermal synthesis of lithium iron phosphate cathodes. *Electrochem. Commun.*, v. 3, p. 505-508, 2001.
- [32] HERLE, P.S., Nano-network electronic conduction in iron and nickel olivine phosphates. *Nat. Mater.*, v. 3, p. 147-152, 2004.
- [33] ÖRNEK, A., BULUT, E., ÖZACAR, M., Determination of optimal carbon content on a particle size of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  cathode active nano-material for lithium-ion batteries. 7. Nanoscience and Nanotechnology Conference NANOTR-VII, İSTANBUL/TURKIYE, p. P3.O3, June 27-July 01, 2011.
- [34] ÖRNEK, A., BULUT, E., ÖZACAR, M., Effect of temperature on synthesis of nano  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  cathode active material for lithium-ion batteries. *Ad. Sci. Eng. Med.*, v. 3, n. 1/2, p. 104-107, 2011.
- [35] ÖRNEK, A., BULUT, E., ÖZACAR, M., Effects of different carbon sources on a particle size of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  nanocomposite cathode active material for lithium-ion batteries. *Adv. Sci. Eng. Med.*, v. 3, n. 1/2, p. 108-112, 2011.
- [36] ÖRNEK, A., BULUT, E., ÖZACAR, M., Sol-gel assisted carbothermal reduction synthesis of copper doped  $\text{LiCu}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4/\text{C}$  ( $x=0.05-0.20$ ) nanocomposite materials. 8. Nanoscience and Nanotechnology Conference NANOTR-VIII, Ankara/TURKIYE, p. pp-024, June 25-29, 2012.
- [37] ÖRNEK, A., BULUT, E., ÖZACAR, M., Synthesis and characterization of  $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4/\text{C}$  ( $x=0.05-0.20$ ) nanoparticles as a cathode material for lithium-ion battery. 8. Nanoscience and Nanotechnology Conference NANOTR-VIII, Ankara/TURKIYE, p. pp-480, June 25-29, 2012.
- [38] WHITTINGHAM, M.S., Some transition metal (oxy)phosphates and vanadium oxides for lithium batteries. *J. Mater.Chem.*, v. 15, p. 3362-3379, 2005.

- [39] MANEV, V., Rechargeable lithium battery with spinel-related  $\text{MnO}_2$  II. Optimization of the  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  synthesis conditions. *J. Power Sources*, v. 41, p. 305-314, 1993.
- [40] XIA, Y., Studies on an  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  spinel system (obtained by melt-impregnation) as a cathode for 4 V lithium batteries part 1. Synthesis and electrochemical behaviour of  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ . *J. Power Sources*, v. 56, p. 61-67, 1995.
- [41] LEE, S.W., Electrochemical characteristics of metal oxide-coated lithium manganese oxide (spinel type): Part II. In the range of 3.0–4.4 V. *J. Power Sources*, v. 130, p. 233-240, 2004.
- [42] JULIEN, C.M., MASSOT, M., Lattice vibrations of materials for lithium rechargeable batteries I. Lithium manganese oxide spinel. *Mater. Sci. Eng.*, v. B97, p. 217-230, 2003.
- [43] ISHIZAWA, N., Structural disorder along the lithium diffusion pathway in cubically stabilized lithium manganese spinel I. Synchrotron X-ray studies. *J. Solid State Chem.*, v. 174, p. 167-174, 2003.
- [44] ARIZA, M.J., Muon spin relaxation study of spinel lithium manganese oxides. *J. Phys. Chem. B*, v. 107, p. 6003-6011, 2003.
- [45] JULIEN, C.M., MASSOT, M., POINSIGNON, C., Lattice vibrations of manganese oxides: Part I. Periodic structures. *Spectrochim. Acta A*, v. 60, p. 689-700, 2004.
- [46] JULIEN, C.M., MASSOT, M., Lattice vibrations of materials for lithium rechargeable batteries I. Lithium manganese oxide spinel. *Mater. Sci. Eng. B*, v. 97, p. 217-230.
- [47] THACKERAY, M.M., Spinel electrodes for lithium batteries. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 82, n. 12, p. 3347-3354, 1999.
- [48] ERIKSSON, T., Influence of temperature on the interface chemistry of  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  electrodes. *Langmuir*, v. 18, p. 3609-3619, 2002.
- [49] TU, J., Improved performance of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode materials for lithium ion batteries by gold coating. *Mater. Lett.*, v. 60, p. 3251-3254, 2006.
- [50] THIRUNAKARAN, R., Cerium and Zinc: Dual-doped  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinels as cathode material for use in lithium rechargeable batteries. *J. Power Sources*, v. 187, p. 565-574, 2009.
- [51] BULUT, E., ÖRNEK, A., ÖZACAR, M., Effect of calcination temperature on synthesis of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode active nanoparticles for rechargeable Li-ion batteries. *Adv. Sci. Eng. Med.*, v. 3, n. 1/2, p. 67-71, 2011.

- [52] BULUT, E., ÖRNEK, A., ÖZACAR, M., Doping effect of Fe<sup>3+</sup> And Ni<sup>2+</sup> cations on synthesis of spinel LiM<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> cathode active nanoparticles for rechargeable Li-Ion batteries. *Adv. Sci. Eng. Med.*, v. 3, n. 1/2, p. 44-47, 2011.
- [53] BULUT, E., ÖRNEK, A., ÖZACAR, M., Electrochemical performance of LiNi<sub>0,01</sub>Mn<sub>1,99</sub>O<sub>4</sub> cathode active nanoparticles. *Chemical Physics Congress X. Ankara/TURKIYE*, p. p55, October 10-12, 2012.
- [54] BULUT, E., ÖRNEK, A., ÖZACAR, M., LiZn<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> cathode active nanoparticles. 8. Nanoscience and Nanotechnology Conference NANOTR-VIII. ANKARA/TURKIYE, p. pp-029, June 25-29, 2012.
- [55] BULUT, E., ÖRNEK, A., ÖZACAR, M., Microwave hydrothermal synthesis of vanadium doped LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cathode active nanoparticles. 8. Nanoscience and Nanotechnology Conference NANOTR-VIII. ANKARA/TURKIYE, pp-248, June 25-29, 2012.
- [56] FERGUS, J.W., Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries. *J. Power Sources*, v. 195, p. 939–954, 2010.
- [57] HOSONO, E., Synthesis of single crystalline spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanowires for a lithium ion battery with high power density. *Nano Lett.*, v. 9, n. 3, p. 1045-1051, 2009.
- [58] KIM, D.K., Spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanorods as lithium ion battery cathodes. *Nano Lett.*, v. 8, n. 11, p. 3948-3952, 2008.
- [59] LI, X., Template-synthesized LiCoO<sub>2</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, and LiNi<sub>0,8</sub>Co<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> nanotubes as the cathode materials of lithium ion batteries. *J. Phys. Chem. B.*, v. 109, p. 14017-14024, 2005.
- [60] KANG, S., GOODENOUGH, J.B., RABENBERG, K.L., Effect of ball-milling on 3-v capacity of lithium–manganese oxospinel cathodes. *Chem. Mater.*, v. 13, p. 1758-1764, 2001.
- [61] SHAJU, K.M., BRUCE, P.G., A Stoichiometric nano-LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel electrode exhibiting high power and stable cycling. *Chem. Mater.*, v. 20, p. 5557-5562, 2008.
- [62] VIDU, R., STROEVE, P., Improvement of the thermal stability of li-ion batteries by polymer coating of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 43, p. 3314-3324, 2004.
- [63] MANTHIRAM, A., KIM, J., Low temperature synthesis of insertion oxides for lithium batteries. *Chem. Mater.*, v. 10, p. 2895, 1998.



- [64] CHENG, F., Template-directed materials for rechargeable lithium-ion batteries. *Chem. Mater.*, v. 20, p. 667-681, 2008.
- [65] VINCENT, C.A., SCROSATI, B. Modern batteries an introduction to electrochemical power sources. 2. ed., Butterworth-Heinemann, Burlington, 2003.
- [66] LINDEN, D., REDDY, T.B., Handbook of batteries. 3. ed. McGraw-Hill, New York, 2002.
- [67] LUO, J.Y., XIONG, H.M., XIA, Y.Y.,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nanorods, nanothorn microspheres, and hollow nanospheres as enhanced cathode materials of lithium ion battery. *J. Phys. Chem. C.*, v. 112, p. 12051–12057, 2008.
- [68] WANG, C., Enhanced capacity retention of Co and Li doubly doped  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . *J. Power Sources*, v. 189, p. 607-610, 2009.
- [69] TANG, S.B., LAI, M.O., LU, L., Electrochemical studies of low-temperature processed nano-crystalline  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin film cathode at  $55^\circ\text{C}$ . *J. Power Sources*, v. 164, p. 372-378, 2007.
- [70] YUE, H.J., Hydrothermal synthesis of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$  composite as a cathode for rechargeable lithium-ion battery with excellent rate capability. *Electrochim. Acta*, v. 54, p. 5363-5367, 2009.
- [71] KAMARULZAMAN, N., Investigation of cell parameters, microstructures and electrochemical behaviour of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  normal and nano powders. *J. Power Sources*, v. 188, p. 274-280, 2009.
- [72] FANG, H., Low-temperature synthesis of highly crystallized  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  from alpha manganese dioxide nanorods. *J. Power Sources*, v. 184, p. 494-497, 2008.
- [73] LUO, J.Y., Ordered Mesoporous Spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  by a Soft-Chemical Process as a Cathode Material for Lithium-Ion Batteries. *Chem. Mater.*, v. 19, p. 4791-4795, 2007.
- [74] LI, X., Synthesis and electrochemical properties of nanostructured  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  for lithium-ion batteries. *Mater. Lett.*, v. 61, p. 3597-3600, 2007.
- [75] JIANG, C.H., Synthesis of spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nanoparticles through one-step hydrothermal reaction. *J. Power Sources*, v. 172, p. 410-415, 2007.
- [76] CABANA, J., Enhanced high rate performance of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel nanoparticles synthesized by a hard-template route. *J. Power Sources*, v. 166, p. 492-498, 2007.

- [77] WU, C., BAI, Y., WU, F., Fourier-transform infrared spectroscopic studies on the solid electrolyte interphase formed on Li-doped spinel  $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.96}\text{O}_4$  cathode. *J. Power Sources*, v. 189, p. 89-94, 2009.
- [78] SINGH, P., Preparation and characterization of lithium manganese oxide cubic spinel  $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{1.97}\text{O}_4$  doped with Mg and Fe. *Physica B*, v. 405, p. 649-654, 2010.
- [79] AMARAL, F.A., Structural and electrochemical properties of the doped spinels  $\text{Li}_{1.05}\text{M}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_{3.98}\text{N}_{0.02}$  ( $\text{M}=\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , or  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{N}=\text{S}^{2-}$  or  $\text{F}^-$ ) for use as cathode material in lithium batteries. *J. Power Sources*, v. 195, p. 3293-3299, 2010.
- [80] PARK, K.S., The effects of Ni and Li doping on the performance of lithium manganese oxide material for lithium secondary batteries. *Electrochim. Acta*, v. 47, p. 2937-2942, 2002.
- [81] SHIN, Y., MANTHIRAM, A., Origin of the high voltage (>4.5 V) capacity of spinel lithium manganese oxides. *Electrochim. Acta*, v. 48, p. 3583-3592, 2003.
- [82] HAN, Y.S., KIM, H.G., Synthesis of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  by modified Pechini method and characterization as a cathode for rechargeable Li/ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cells. *J. Power Sources*, v. 88, p. 161-168, 2000.
- [83] RAGUPATHY, P., VASAN, H.N., MUNICHANDRAIAH, N., Microwave driven hydrothermal synthesis of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nanoparticles as cathode material for Li-ion batteries. *Mater. Chem. Phys.*, v. 124, p. 870-875, 2010.
- [84] WANG, H., High-Rate Performances of the Ru-Doped Spinel  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ : Effects of Doping and Particle Size. *J. Phys. Chem. C*, v. 115, p. 6102-6110, 2011.
- [85] HASSOUN, J., An Advanced Lithium Ion Battery Based on High Performance Electrode Materials. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 133, p. 3139-3143, 2011.
- [86] TANG, X.C., Synthesis and phase transition of Li-Mn-O spinels with high Li/Mn ratio by thermo-decomposition of  $\text{LiMnC}_2\text{O}_4(\text{Ac})$ . *J. Solid State Chem.*, v. 179, p. 1100-1109, 2006.
- [87] PRABAHARAN, S.R.S., Soft-chemistry synthesis of electrochemically-active spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  for Li-ion batteries. *Solid State Ionics*, v. 112, p. 25-34, 1998.
- [88] LI, T., Effect of sintering time on the electrochemical properties of spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  synthesized by solid-state reaction. *Materials*, v. 15, n. 1, p. 74-78, 2008.

- [89] LEE, Y.S., KUMADA, N., YOSHIO, M., Synthesis and Characterization of lithium aluminum doped spinel ( $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ) for lithium secondary battery. *J. Power Sources*, v. 96, p. 376-384, 2001.
- [90] THIRUNAKARAN, R., Electrochemical behaviour of nano-sized spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  and  $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $x$ : 0.00–0.40) synthesized via fumaric acid-assisted sol–gel synthesis for use in lithium rechargeable batteries. *J. Phys. Chem. Solids*, v. 69, p. 2082-2090, 2008.
- [91] THIRUNAKARAN, R., Phthalic acid assisted nano-sized spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  and  $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $x$ : 0.00–0.40) via sol–gel synthesis and its electrochemical behaviour for use in Li-ion-batteries. *Mater. Res. Bull.*, v. 43, p. 2119-2129, 2008.
- [92] TAIGUCHI, I., Physical and electrochemical properties of spherical nanostructured  $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  particles synthesized by ultrasonic spray pyrolysis. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 44, p. 6560-6565, 2005.
- [93] WU, X.M., Silver-doped lithium manganese oxide thin films prepared by solution deposition. *Mater. Lett.*, v. 60, p. 2497-2500, 2006.
- [94] ALCANTARA, R., Structural and electrochemical study of new  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Ti}_x\text{Mn}_{1.5-x}\text{O}_4$  spinel oxides for 5-V cathode materials. *Chem. Mater.*, v. 15, p. 2376-2382, 2003.
- [95] YOON, Y.K., Synthesis and characterization of spinel type high-power cathode materials  $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $M=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Cr}$ ). *J. Phys. Chem. Solids*, v. 68, p. 780-784, 2007.
- [96] CHEN, Y., Effect of calcination temperature on the electrochemical performance of nanocrystalline  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  prepared by a modified resorcinol–formaldehyde route. *Solid State Ionics*, v. 181, p. 1445-1450, 2010.
- [97] WOLSKA, E., Structural and magnetic properties of the iron substituted lithium–manganese spinel oxides. *Solid State Sci.*, v. 8, p. 31-36, 2006.
- [98] TANG, X.C., HUANG, B.Y., HE, Y.H., Phase transition of lithiated-spinel  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  at high temperature. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, v. 16, p. 438-444, 2006.
- [99] KOMABA, S., YABUUCHI, N., IKEMOTO, S., High-temperature X-ray diffraction study of crystallization and phase segregation on spinel-type lithium manganese oxides. *J. Solid State Chem.*, v. 183, p. 234-241, 2010.
- [100] PIKE, J., Synthesis and Redox Behavior of Nanocrystalline Hausmannite ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ). *Chem. Mater.*, v. 19, p. 5609-5616, 2007.

- [101] SPEAKMAN, S. A. MIT Center for Materials Science and Engineering. <<http://prism.mit.edu/xray>>. Erişim tarihi: 03/12/2011.
- [102] SHIN, Y., MANTHIRAM, A., Influence of the lattice parameter difference between the two cubic phases formed in the 4 V region on the capacity fading of spinel manganese oxides. *Chem. Mater.*, v. 15, p. 2954-2961, 2003.
- [103] LAFONT, U., LOCATI, C., KELDER, E.M., Nanopowders of spinel-type electrode materials for Li-ion batteries. *Solid State Ionics*, v. 177, p. 3023-3029, 2006.
- [104] SUN, C. Y., Nanoparticles-assembly of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  hollow microspheres with improved rate capability and cycleability for lithium ion batteries. *Int. J. Electrochem. Sci.*, v. 7, p. 6191 - 6201, 2012.
- [105] ARREBOLA, J.C., Improving the performance of lithium-ion batteries by using spinel nanoparticles. *J. Nanomat.*, p. 1-10, 2008.
- [106] MUKERJEE, S., In situ synchrotron X-ray studies on copper–nickel 5 V Mn oxide spinel cathodes for Li-ion batteries. *Electrochim. Acta*, v. 49, p. 3373-3382, 2004.
- [107] WOHLFAHRT-MEHRENS, M., The influence of doping on the operation of lithium manganese oxide spinel. *J. Power Sources*, v. 68, p. 582-585, 1997.
- [108] HERNAN, L., Sol–gel derived Li–V–Mn–O spinels as cathodes for rechargeable lithium batteries. *Solid State Ionics*, v. 133, p. 179-188, 2000.
- [109] KOPEC, M., X-ray diffraction and impedance spectroscopy studies of lithium manganese oxide spinel. *J. Power Sources*, v. 159, p. 412-419, 2006.
- [110] PISTOIA, G., ANTONINI, A., ROSATI, R., Doped Li-Mn Spinel: Physical/chemical characteristics and electrochemical performance in Li batteries. *Chem. Mater.*, v. 9, p. 1443-1450, 1997.
- [111] MOTE, V.D., PURUSHOTHAM, Y., DOLE, B.N., Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles. *J. Theo. App. Phys.*, v. 6:6, p. 1-8, 2012.
- [112] AMDOUNI, N.,  $\text{LiMn}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_4$  ( $0 \leq y \leq 1$ ) intercalation compounds synthesized from wet-chemical route. *Mater. Sci. Eng. B*, v. 129, p. 64-75, 2006.

- [113] YANG, M.C., Electronic, structural, and electrochemical properties of  $\text{LiNi}_x\text{Cu}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$  ( $0 < x < 0.5$ ,  $0 < y < 0.5$ ) high-voltage spinel materials. *Chem. Mater.*, v. 23, p. 2832-2841, 2011.
- [114] RAMADASS, P. Capacity fade analysis of commercial Li-ion batteries. Doktora Tezi, University of South Carolina, Department of Chemical Engineering College of Engineering and Information Technology, 2003.
- [115] GABRISCH, H., OZAWA, Y., YAZAMI, R., Crystal structure studies of thermally aged  $\text{LiCoO}_2$  and  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathodes. *Electrochim. Acta*, v. 52, p. 1499-1506, 2006.
- [116] FREITAS, B.H., Study of the potentiometric response of the doped spinel  $\text{Li}_{1.05}\text{Al}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$  for the optimization of a selective lithium ion sensor. *Electrochim. Acta*, v. 55, p. 5659-5664, 2010.
- [117] JULIEN, C.M., CAMACHO-LOPEZ, M.A., Lattice vibrations of materials for lithium rechargeable batteries II. Lithium extraction–insertion in spinel structures. *Mater. Sci. Eng. B*, v. 108, p. 179-186, 2004.
- [118] SHIH, F.Y., FUNG, K.Z., Effect of annealing temperature on electrochemical performance of thin-film  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode. *J. Power Sources*, v. 159, p. 179-185, 2006.
- [119] LISOVYTSKIY, D., In situ impedance and X-ray diffraction study of phase transformation in lithium manganese spinel. *Solid State Ionics*, v. 176, p. 2059-2064, 2005.
- [120] XIAO, L., Enhanced electrochemical stability of Al-doped  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  synthesized by a polymer-pyrolysis method. *Electrochim. Acta*, v. 54, p. 545-550, 2008.
- [121] OHZUKU, T., Synthesis and characterization of 5 V insertion material of  $\text{Li}[\text{Fe}_y\text{Mn}_{2-y}]\text{O}_4$  for lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta*, v. 46, p. 2327-2336, 2001.
- [122] JAYALAKSHMI, M., RAO, M.M., SCHOLZ, F., Electrochemical behavior of solid lithium manganate ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) in aqueous neutral electrolyte solutions. *Langmuir*, v. 19, p. 8403-8408, 2003.
- [123] PARK, S.H., Powder property and electrochemical characterization of  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  material. *Mater. Chem. Phys.*, v. 102, p. 225-230, 2007.
- [124] YAN, H., HUANG, X., CHEN, L., Microwave synthesis of  $\text{LiMnO}$  cathode material. *J. Power Sources*, v. 81-82, p. 647-650, 1999.

- [125] GUO, H., Novel synthesis of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  with large tap density by oxidation of manganese powder. *Energy Convers. Manage.*, v. 52, p. 2009-2014, 2011.
- [126] HE, X., Preparation of spherical spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode material for Li-ion batteries. *Mater. Chem. Phys.*, v. 95, p. 105-108, 2006.
- [127] YABUUCH, N., Detailed studies of a high-capacity electrode material for rechargeable batteries,  $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ . *J. Am. Chem. Soc.*, v. 133, p. 4404-4419, 2011.
- [128] NISHIZAWA, M., Electrochemical quartz crystal microbalance for insertion/extraction of lithium in spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin films. *Langmuir*, v. 15, p. 4949-4951, 1999.
- [129] ZHANG, Y., Sputtered Al-doped lithium manganese oxide films for the cathode of lithium ion battery: The post-deposition annealing temperature effect. *J. Alloys Compounds*, v. 480, p. 981-986, 2009.
- [130] ROBERTSON, A.D., BRUCE, P.G., Mechanism of Electrochemical Activity in  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ . *Chem. Mater.*, v. 15, p. 1984-1992, 2003.
- [131] GUNEN, E. AC Impedance and DC electrochemical modeling of Li-ion cells. *Doktora Tezi, Illinois Institute of Technology*, 2003.
- [132] BANG, H.J., Electrochemical and thermodynamic studies of the electrode materials for lithium ion batteries. *Doktora Tezi, Illinois Institute of Technology*, 2003.
- [133] CABANA, J., Composition-structure relationships in the Li-ion battery electrode material  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ . *Chem. Mater.*, v. 24, p. 2952-2964, 2012.
- [134] ARUMUGAM, D., Synthesis and electrochemical characterizations of nano-scaled Zn doped  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode materials for rechargeable lithium batteries. *Electrochim. Acta*, v. 55, p. 8439-8444, 2010.
- [135] CAPSONI, D., Inhibition of Jahn-Teller cooperative distortion in  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel by  $\text{Ga}^{3+}$  doping. *J. Phys. Chem. B*, v. 106, p. 7432-7438, 2002.
- [136] IKUTA, H., TAKANAKA, K., WAKIHARA, M., The effect of chromium substitution on the phase transition of lithium manganese spinel oxides. *Thermochim. Acta*, v. 414, p. 227-232, 2004.
- [137] LIDE, D.R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 85. ed., CRC Press, Boca Raton FL, 2005.

- [138] JESPERSEN, J.L., Capacity measurements of Li-ion batteries using AC impedance spectroscopy. *World Electric Vehicle Journal*, v. 9, p. 1-8, 2009.
- [139] WANG, L., Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) study of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  for Li-ion batteries. *Int. J. Electrochem. Sci.*, v. 7, p. 345-353, 2012.
- [140] LEE, D.K., Suppression of phase-transition in  $\text{LiTb}_{0.01}\text{Mn}_{1.99}\text{O}_4$  cathodes with fast  $\text{Li}^+$  diffusion. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, v. 4, p. 6842-6848, 2012.
- [141] YAN, D., Fabrication, In-depth characterization, and formation mechanism of crystalline porous birnessite  $\text{MnO}_2$  film with amorphous bottom layers by hydrothermal method. *Cryst. Growth Des.*, v. 9, p. 218-222, 2009.
- [142] ÖRNEK, A., BULUT, E., ÖZACAR, M., Effects of different carbon sources on a particle size of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  nanocomposite cathode active material for lithium-ion batteries. 2nd Nanomaterials and Nanotechnology Meeting, NANO OSTRAVA. OSTRAVA/CZECH REPUBLIC, p. p-87, 2011.
- [143] HAN, S.C., Gadolinium-doped  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathodes in Li ion batteries: Understanding the stabilized structure and enhanced electrochemical kinetics. *J. Electrochem. Soc.*, v. 159, p. A1867-A1873, 2012.

## ÖZGEÇMİŞ

Emrah BULUT, 03.01.1981 tarihinde Bursa' da doğdu. 1999 yılında İngilizce Ağırlıklı Bursa Atatürk Lisesinden mezun oldu. 2000 yılında Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne başladı ve 2004 yılında bölümü derece ile bitirdi. 2005 Güz döneminde Sakarya Üniversiteinde yüksek lisansa başladı. Gümüş nanopartiküllerin sentezi ve karakterizasyonu üzerine yaptığı yüksek lisans tezini 2007 yılında bitirdi. 2006 Mart ayında Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak başladığı görevine halen devam etmektedir.