

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SOL-JEL YÖNTEMİ UYGULANARAK ZrO₂ İLE YÜZEY MODİFİKASYONU
YAPILMIŞ LiMn₂O₄ YAPISININ SENTEZLENMESİ VE KATOT AKTİF
MALZEMESİ OLARAK İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mehmet Emre ÇETİNTAŞOĞLU

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

EKİM 2016

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SOL-JEL YÖNTEMİ UYGULANARAK ZrO_2 İLE YÜZEY MODİFİKASYONU
YAPILMIŞ $LiMn_2O_4$ YAPISININ SENTEZLENMESİ VE KATOT AKTİF
MALZEMESİ OLARAK İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Mehmet Emre ÇETİNTAŞOĞLU
506131420**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Özgül KELEŞ

EKİM 2016

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506131420 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Mehmet Emre ÇETİNTAŞOĞLU, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “Sol-Jel Yöntemi Uygulanarak ZrO₂ İle Yüzey Modifikasyonu Yapılmış LiMn₂O₄ Yapısının Sentezlenmesi Ve Katot Aktif Malzemesi Olarak İncelenmesi” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

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

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Sebahattin GÜRMEN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Hatem AKBULUT
Sakarya Üniversitesi

Teslim Tarihi : 18 Ağustos 2016
Savunma Tarihi : 5 Ekim 2016

Aileme,

ÖNSÖZ

Metalurji ve malzeme mühendisliği yüksek lisans öğrenimimin sonlarına doğru 240 yıllık köklü bir geçmişi olan İstanbul Teknik Üniversitesi ailesi ve özellikle kendi bölüm hocalarımdan aldığım üç yıllık eğitimin tüm çıktılarını kullanarak hazırladığım bitime projemi tamamlamış bulunmaktayım. Hazırladığım projenin haklı sevincini paylaşırken biryandan da İTÜ ailesinden ayrılacak olmamın hüznünü yaşamaktayım.

Bu mükemmel eğitim kadrosu içinde yer alan bölümdeki diğer tüm akademik personel gibi saygın ve müstesna bir yeri olan, bilgilerini bizle paylaşmaktan çekinmeyen, desteğini hiç eksiltmeyen, bizim için zoru kolaya çeviren ve tasarım projemde tez danışmanlığımı yapan hocam Doç. Dr. Özgül KELEŞ'e katkılarından dolayı teşekkür ediyor, kendisinin öğrencisi olmaktan dolayı gurur duyduğumu belirtmek istiyorum.

Yapmış olduğumuz çalışmalar boyunca, laboratuvar ortamında yapılan deneylerde yardımlarını esirgemeyen metalurji ve malzeme mühendisi Ceren YAĞŞI, Burçin BİLİCİ ile Araş. Gör. Billur Deniz POLAT KARAHAN'a da teşekkür ediyorum.

Son olarak tez konumu 39312 proje numarası ile bilimsel araştırma projesi kapsamında destek almaya layık bulan ve çalışmalarına katkı sağlayan İstanbul Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Birimi'ne de teşekkürlerimi sunuyorum.

Ekim 2016

Mehmet Emre ÇETİNTAŞOĞLU
Metalurji ve Malzeme Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xix
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI	3
2.1 Lityum İyon Bataryalar	3
2.1.1 Kullanım alanları.....	4
2.1.2 Bileşenleri	5
2.1.2.1 Anot (Negatif Elektrot)	5
2.1.2.2. Katot (Pozitif Elektrot).....	8
2.1.2.3. Elektrolit.....	13
2.1.2.4. Seperatör	14
2.1.2.5. Çalışma prensibi.....	14
3. SPİNEL LiMn_2O_4	17
3.1 LiMn_2O_4 Yapısı.....	18
3.2 Spinel LiMn_2O_4 Tozunun Üretim Yöntemleri	20
3.2.1 Pechini üretim yöntemi	20
3.2.2 Yanma sentez yöntemi	20
3.2.3 Katı hal reaksiyonları ile sentez	21
3.2.4 Mikrodalga sentez yöntemi	22
3.2.5 Emülsiyon kurutma yöntemi	22
3.2.6 Sol-Jel yöntemi	23
3.2.6.1 Sol-Jel yönteminin temel bileşenleri.....	24
3.2.6.2 Sol-Jel yönteminin kademeleri.....	25
3.2.6.3 Sol-Jel yöntemine etki eden parametreler	27
3.2.7 Spinel LiMn_2O_4 üretim yöntemlerinin kıyaslaması	28
3.3 Spinel LiMn_2O_4 Filmin Üretim Yöntemleri	30
3.3.1 Döndürmeli kaplama tekniği.....	30
3.3.2 Laminer kaplama yöntemi	32
3.3.3 Laminasyon kaplama yöntemi	33
3.3.4 Daldırmalı kaplama yöntemi	34
3.4 LiMn_2O_4 Yapısının Sorunları ve Çözümleri	36
3.4.1 Katyon doplama	37
3.4.2 Yüzey modifikasyonu	38
3.4.2.1 ZrO_2 yüzey modifikasyonu	40

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	43
4.1 LiMn ₂ O ₄ Üretimi.....	45
4.1.1 Sol-Jel	45
4.1.2 Kurutma.....	47
4.1.3 Isıl işlemler.....	47
4.2 ZrO ₂ Kaplanmış LiMn ₂ O ₄ Üretimi.....	47
4.2.1 Sol-Jel.....	47
4.2.2 Kurutma.....	48
4.2.3 Isıl işlemler.....	48
4.3 Toz Karışımının Hazırlanması	48
4.4 Laminasyon ve Kurutma	48
4.5 Pilin Kapatılması	49
4.6 Analiz ve Karakterizasyon Yöntemleri	49
4.6.1 Galvanostatik testler.....	49
4.6.2 XRD analizi.....	49
4.6.3 SEM görüntüleri ve EDS analizi	49
4.6.4 Çevrimsel voltametri analizi	50
4.6.5 Empedans analizi.....	50
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	51
5.1 Tozların Yapısal Karakterizasyon Sonuçları.....	51
5.2 Tozların Boyut ve Morfolojileri	53
5.3 Elektrokimyasal Test Sonuçları.....	56
5.4 Çevrimsel Voltametri Sonuçları	59
5.5 Empedans Analizi ve Hız Testi Sonuçları.....	62
5.6 Elektrokimyasal Deneyler Sonrası Toz Morfolojileri	65
6. GENEL SONUÇLAR	69
7. ÖNERİLEN ÇALIŞMALAR	71
KAYNAKLAR.....	73
ÖZGEÇMİŞ.....	81

KISALTMALAR

ALD	: Atomik katman kaplama
CV	: Çevrimsel voltametri
DMC	: Dimetil karbonat
EDS	: Enerji dağıtım spektroskopisi
EIS	: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
HF	: Hidroflorik asit
LFP	: Lityum demir fosfat
LCO	: Lityum kobalt oksit
LMO	: Lityum metal oksit
MK	: Manyetik karıştırıcı
MWCNT	: Karbon nano tüp
NCA	: Nikel kobalt alüminyum oksit
NCM	: Nikel kobalt mangan oksit
Ni-Cd	: Nikel-kadmiyum
Ni-MH	: Nikel metal hidrit
NMC	: Nikel mangan kobalt oksit
NMP	: N-Metil pirolidon
PVDF	: Polivinil diflorid
SEI	: Katı elektrolit arayüzeyi
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SHS	: Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi
UK	: Ultrasonik karıştırıcı
XRD	: X-ışını difraktometresi
YMK	: Yüzey merkezli kübik

SEMBOLLER

°C	: Celsius
nm	: Nanometre
µm	: Micrometre
ppm	: Parts per million
kHz	: Kilo hertz

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Şarj edilebilir lityum iyon bataryaların avantaj ve dezavantajları.....	4
Çizelge 2.2 : Ticari olarak kullanılan katotların yapısal ve elektrokimyasal performanslarının kıyaslaması	8
Çizelge 2.3 : Tek boyutlu, laminer ve spinel yapılarda olan katot malzemelerinin özelliklerinin karşılaştırılması.....	12
Çizelge 3.1 : Lityum mangan oksit, lityum kobalt oksit ve lityum demir fosfat katot malzemelerinin elektrokimyasal performanslarının kıyaslaması	17
Çizelge 3.2 : Spinel yapıya sahip katot malzemelerinin kıyaslanması.....	18
Çizelge 3.3 : Sol jel yönteminin avantajları ve dezavantajları	28
Çizelge 3.4 : Spinel LiMn_2O_4 üretim yöntemlerinin kıyaslanması.. ..	29
Çizelge 3.5 : LiMn_2O_4 'e uygulanmış farklı yüzey modifikasyonlarının elektrokimyasal performanslarının kıyaslaması.	39
Çizelge 4.1 : Çalışmalar kapsamında yapılan deneylerde sabit tutulan parametreler	44
Çizelge 4.2 : Yapılan deneylerdeki değişken parametreler	45
Çizelge 5.1 : Lamine edilmiş folyoda yer alan malzemelerin ağırlıkları (g) ve uygulanan akım değerleri (mA).....	57
Çizelge 5.2 : D orbitalindeki elektron sayısının Jahn-Teller bozulmasına olan etkisi.....	66

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : İkincil batarya türlerinin gravimetrik ve volumetrik enerji yoğunluklarının karşılaştırılması	3
Şekil 2.2 : Lityum iyon bataryaların kullanım alanları	4
Şekil 2.3 : Lityum iyon batarya bileşenleri.....	5
Şekil 2.4 : ABA tabaka istif sırasına ve hekzagonal kristal yapısına sahip grafitik karbonun şematik olarak gösterimi.....	7
Şekil 2.5 : LiCoO_2 'in katmanlı yapısı	9
Şekil 2.6 : Kübik spinel yapı	10
Şekil 2.7 : LiFePO_4 'nin kristal yapısı: (a) ideal model (b) gerçek yapı	11
Şekil 2.8 : Lityum İyon Bataryada Şarj / Deşarj Mekanizması	15
Şekil 3.1 : a) Li-Mn-O faz diyagramı. (b) Li-Mn-O faz diyagramının Li_2MnO_3 - LiMnO_2 - λ - MnO_2 kısmı	19
Şekil 3.2 : LiMn_2O_4 birim hücresinin bir kısmında oktahedral olarak bağlanmış mangan etrafındaki lokal yapı.....	19
Şekil 3.3 : SHS yönteminin adımlarını gösteren şematik bir gösterim	21
Şekil 3.4 : Emülsiyon oluşum aşamaları.	23
Şekil 3.5 : Sol jel yöntemi ile üretilebilecek malzeme çeşitlerini ve kademelerini genel olarak belirten şematik bir gösterim.....	24
Şekil 3.6 : Asidik katalizör kullanımı neticesi ile elde edilen jel yapısı ve hidroliz reaksiyonu.....	25
Şekil 3.7 : Bazik katalizör kullanımı neticesi ile elde edilen jel yapısı ve hidroliz reaksiyonu.....	25
Şekil 3.8 : Sol-Jel yönteminin ara kademelerini belirten şematik bir gösterim.....	26
Şekil 3.9 : Sol jel prosesine etki eden parametreler	28
Şekil 3.10 : Döndürmeli kaplama yöntemi aşamaları.....	31
Şekil 3.11 : Döndürmeli kaplama yönteminde film kalınlığına a) döndürme hızı b) döndürme süresi etkisi	32
Şekil 3.12 : Laminer Kaplama Yönteminin aşamalarını gösteren şematik bir gösterim	33
Şekil 3.13 : Laminasyon cihazının şematik gösterimi	34
Şekil 3.14 : Daldırılmalı kaplama yönteminin aşamaları	35
Şekil 3.15 : Film tabakasının oluşumu	36
Şekil 3.16 : ZrO_2 'in faz diagramı ve kristal yapılarının gösterimi	41
Şekil 3.17 : Monoklinik ZrO_2 'nin kristal yapısı. Kırmızı küreler ve küçük gri küreler sırasıyla O ve Zr atomlarını temsil etmektedir	41
Şekil 4.1 : Deney akış şeması.	43
Şekil 4.2 : Kullanılan jel öncülleri a) Lityum asetat b) Mangan asetat c) Sitrik asit.....	45
Şekil 4.3 : Sol eldesinde gerçekleşen reaksiyonlar a) Mn'nin hidroliz reaksiyonu b) Sitrik asit ile mangan hidroksitin şelasyonu.	46
Şekil 4.4 : Jel eldesinde gerçekleşen reaksiyonlar	46

Şekil 4.5 : Jel öncülleri, şelatlaştırıcı ve distile su kullanılarak elde edilen jel	46
Şekil 4.6 : Kapatılan pilin bileşenleri.....	49
Şekil 5.1 : LiMn_2O_4 tozuna ait (300 °C - 6saat, 800 °C - 6 saat ısıtma işlemi) XRD verileri.	51
Şekil 5.2 : ZrO_2 tozuna ait (500 °C - 5saat ısıtma işlemi) XRD verileri.	53
Şekil 5.3 : LiMn_2O_4 tozuna ait elektrokimyasal deneyler öncesi SEM görüntüleri a) Genel görüntü b) Yüksek büyütmede alınan görüntü	53
Şekil 5.4 : ZrO_2 yüzey modifikasyonu gerçekleştirilmiş sahip LiMn_2O_4 tozlarının SEM görüntüleri a) 2 nolu numune genel görüntü b) 2 nolu numune yüksek büyütmede alınan görüntü c) 3 nolu numune genel görüntü d) 3 nolu numune yüksek büyütmede alınan görüntü e) 4 nolu numune genel görüntü f) 4 nolu numune yüksek büyütmede alınan görüntü g) 5 nolu numune genel görüntü h) 5 nolu numune yüksek büyütmede alınan görüntü.	54
Şekil 5.5 : ZrO_2 yüzey modifikasyona sahip LiMn_2O_4 tozlarının elektrokimyasal deneyler öncesi EDS haritalama görüntüleri a) M.K. 500 rpm EDS haritalama görüntüsü b) U.K % 10 sonikasyon gücü EDS haritalama görüntüsü c) U.K % 30 sonikasyon gücü EDS haritalama görüntüsü d) U.K % 50 sonikasyon gücü EDS haritalama görüntüsü	56
Şekil 5.6 : ZrO_2 yüzey modifikasyona sahip LiMn_2O_4 tozlarının elektrokimyasal 1 (LiMn_2O_4), 2 ($\text{LiMn}_2\text{O}_4 - \text{ZrO}_2$ (Manyetik karıştırıcı)), 3 ($\text{LiMn}_2\text{O}_4 - \text{ZrO}_2$ (Ultrasonik karıştırıcı %10 sonikasyon gücü)), 4 ($\text{LiMn}_2\text{O}_4 - \text{ZrO}_2$ (Ultrasonik karıştırıcı %20 sonikasyon gücü)), 5 ($\text{LiMn}_2\text{O}_4 - \text{ZrO}_2$ (Ultrasonik karıştırıcı %30 sonikasyon gücü)) numunelerine ait özgül kapasite- çevrim verilerinin karşılaştırılması (farklı karıştırma parametrelerinin etkisi)	58
Şekil 5.7 : LiMn_2O_4 (1 nolu) numunesine ait CV grafiği.	60
Şekil 5.8 : Manyetik ve ultrasonik karıştırmanın kullanıldığı numunelere ait CV grafikleri a) 2 nolu numune b) 3 nolu numune c) 4 nolu numune d) 5 nolu numune.....	61
Şekil 5.9 : LiMn_2O_4 (1 nolu) numunesine ait nyquist grafiği.	62
Şekil 5.10 : Manyetik ve ultrasonik karıştırmanın kullanıldığı numunelere ait nyquist grafikleri a) 2 nolu numune b) 3 nolu numune c) 4 nolu numune d) 5 nolu numune.....	63
Şekil 5.11 : 1 ve 5 nolu numunelerin empedans modelleme sonucu elde edilen datalarının nyquist dataları ile kıyaslaması	64
Şekil 5.12 : 1, 2, 3, 4 ve 5 nolu numunelerin hız testi kapasite-çevrim grafiği.	65
Şekil 5.13 : ZrO_2 yüzey modifikasyonu gerçekleştirilmiş LiMn_2O_4 tozlarının 100 çevrim sonrası SEM görüntüleri a) 2 nolu numune b) 3 nolu numune c) 4 nolu numune d) 5 nolu numune	66

SOL-JEL YÖNTEMİ UYGULANARAK ZrO_2 İLE YÜZEY MODİFİKASYONU YAPILMIŞ $LiMn_2O_4$ YAPISININ SENTEZLENMESİ VE KATOT AKTİF MALZEMESİ OLARAK İNCELENMESİ

ÖZET

Günümüzde enerji depolama sistemlerine artan ihtiyaç nedeniyle yüksek enerji yoğunluğuna sahip, güvenli, uzun ömürlü, bakımı kolay, kısa sürede şarj edilebilen ve çevreye zarar vermeyen enerji kaynağı alternatifleri oluşturulmaya çalışılmaktadır. Günlük yaşantımızda ihtiyaca göre her büyüklükte ve şekilde üretilebildiklerinden farklı alanlardaki (askeri, sağlık, tüketici elektroniği, elektrikli araçlar vb.) uygulamalarıyla bataryalar yaygın olarak kullanılmaya başlamıştır.

Bataryalar, kimyasal enerjiyi depolayıp isteğe göre elektrik enerjisine çeviren sistemlerdir. İkincil bataryalar tekrar şarj edilip kullanılabilme özelliğine sahip elektrokimyasal hücrelerdir. Lityum iyon bataryalarda ikincil batarya grubuna girmekte olup, çalışma prensibi lityum iyonlarının şarj-deşarj sırasında elektrotlar (anot ve katot) arasında hareket etmesine dayanmaktadır. Yüksek özgül enerji ile yüksek enerji verimine sahip oluşu, uzun ömürlü olması ve hafıza etkisinin olmaması lityum iyon bataryaların en önemli avantajlarıdır. Bu bataryaların katot ve anot aktif malzemeleri üzerine yapılan araştırma geliştirme çalışmaları elektrik ve elektronik cihazlara artan talebin yanı sıra elektrikli arabaların öneminin artmasıyla da gün geçtikçe değer kazanmaktadır.

Lityum iyon bataryaların geliştirilmesine yönelik çalışmalar anot, katot ve elektrolit üzerinde ayrı ayrı ele alındığı gibi tüm sistemi ele alan çalışmalar da yürütülmektedir. Bu çalışmaya da konu olan lityum iyon bataryaların katot aktif malzemesi kolay hazırlanmalı (seri üretime uygun olmalı), yüksek çalışma voltajına, yüksek kapasiteye, uzun çevrim ömrüne ve kimyasal kararlılığa sahip olmalıdır.

Lityum iyon bataryalarda katot aktif malzemesi olarak $LiMO_2$ türündeki yapılar (M: Co, Ni, Mn, V) kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalar neticesinde günümüzde kullanılan ticari katotlar arasında en uygun yapının $LiCoO_2$ olduğu gözlenmiştir; ancak Co'nun pahalı olması ve toksik etkisi göstermesi nedeniyle farklı metal oksit yapıların üzerine yapılan çalışmalar büyük bir önem kazanmaya başlamıştır.

$LiMn_2O_4$ ucuz ve güvenli olması, yüksek çalışma potansiyeline sahip olması, toksik etkisinin olmaması, Mn'nin bol bulunması açısından daha avantajlı ve cazip bir malzeme olarak görülmektedir. Temin edilmesi kolay olan ucuz ve çevre dostu $LiMn_2O_4$ katot aktif malzemesi ticari olarak günümüzde kullanılmakta olup, elektrokimyasal performansının artırılması için yoğun bir çaba harcanmaktadır.

Lityum iyon bataryalarda görülen başlangıç kapasitesindeki kayıp, düşük şarj hızı ve güvenlik problemleri çoğu zaman elektrotlarda kullanılan aktif malzemelerden kaynaklanmaktadır. Bu durum araştırmacıları daha güvenilir, yüksek özgül kapasite ve kapasite tutma oranına sahip yeni aktif malzemeleri geliştirmeye ve aynı zamanda hali hazırda kullanılan elektrot malzemelerine de çeşitli modifikasyonlar (farklı katkı

malzemeleri ekleme, yüzey kaplama gibi) uygulayarak elektrokimyasal performansı arttırmaya ve kararlılığını sürdürebilmesini sağlamaya yönelmiştir.

Katot malzemelerinin elektrokimyasal performanslarının geliştirilmesinde anyonik ve katyonik doplamalar ile yüzey modifikasyonları uygulanan en önemli yöntemlerdir. Doplama yöntemiyle yapısal kararlılığın artırılması amaçlanmaktadır. Yüzey modifikasyonlarında ise aktif malzemenin elektrolitte oluşan aşırı reaktif HF çözeltisi ile olan reaksiyonları azaltılması amaçlanmakta olup koruyucu bir tabaka oluşturularak aktif malzeme içerisindeki metallerin tersinir olmayan reaksiyonlar ile katot yapısından çıkması önlenmeye çalışılmaktadır. Ayrıca bu yüzey modifikasyonlarıyla akım toplayıcı üzerindeki film tabakasının mekanik bütünlüğünün korunması ve elektrot-elektrolit arayüzeyindeki iyon transfer direncini azaltarak yüksek şarj/deşarj hızlarında yüksek kapasite tutma oranlarının elde edilmesi de sağlanmaya çalışılmaktadır.

LiMn_2O_4 katı-hal reaksiyonları, Pechini ve Sol-Jel yöntemi gibi farklı üretim yöntemleri ile üretilmektedir. Özellikle Sol-Jel yöntemi ucuz bir üretim yöntemi olması, çevre sorunu teşkil etmemesi, kolay müdahale edilebilmesi ve mikron altı boyutta malzeme üretilmesinden ötürü sıkça tercih edilen bir üretim yöntemi haline gelmiştir. Bu yöntem sadece üretim değil aynı zamanda bir malzemenin yüzeyinde farklı bir malzemenin çekirdeklenmesine olanak tanıyacak bir metot olup, bu tez kapsamında da bu üretim yöntemi uygulanmıştır.

Bu çalışmada Sol-Jel yöntemi ile LiMn_2O_4 bileşimi üretilmiş olup ardından aynı yöntem ile ZrO_2 malzemesi LiMn_2O_4 yüzeyinde çekirdeklenilerek yüzeye kaplanmıştır. LiMn_2O_4 tozu için sol hazırlanarak 200 dev/dk karıştırma hızında ve 80 °C'de 4 saat boyunca karıştırılıp jel yapısı elde edilmiştir. Elde edilen jel 100 °C sıcaklıkta 24 saat kurutulmaya bırakılmış, ardından 1 °C/dk ısıtma hızıyla önce 500 °C'de 5 saat, sonrasında ise 850 °C'de 5 saat tutularak ısıtma işlemi uygulanmıştır. Yapılan bu ısıtma işlemleri sonucu jel öncüllerinin yapısındaki asetatlar uçurularak LiMn_2O_4 kristal yapısına sahip tozlar elde edilmiştir.

Yüzey modifikasyonu için yapılan çalışmada bir önceki işlemde elde edilen LiMn_2O_4 tozları ZrO_2 için hazırlanan solün içine atılmıştır. ZrO_2 tozu için ise 15 ml sol hazırlanarak ultrasonik karıştırıcı içinde karıştırıcının % 15, % 30 ve % 45 gücü kullanılarak 60 °C'de 2 saat tutulup LiMn_2O_4 tozlarını içinde hapseden jel yapısı elde edilmiştir. Elde edilen bu yapıya ZrO_2 'nin kristalizasyonu için 500 °C'de 5 saat ısıtma işlemi uygulanmıştır. ZrO_2 'nin yüzey modifikasyonunda seçilmesinin sebebi elektrolit içerisindeki tuzlara ve kimyasal olarak reaktif bileşiklere gösterdiği yüksek dirençtir. Sonikasyon işlemi farklı güç parametrelerinin denenmesinin amacı ise ZrO_2 'nin LiMn_2O_4 yüzeyindeki dağılımını ve buna bağlı olarak LiMn_2O_4 'in elektrokimyasal performansına olan etkilerinin incelenmesidir.

Yapılan yüzey modifikasyon işlemlerinin LiMn_2O_4 çevrim performansına olan etkisini değerlendirmek için SEM, XRD ve EDS tekniklerinden yararlanılmıştır. XRD verileri incelendiğinde hem LiMn_2O_4 , hem de ZrO_2 için kapasite düşüşüne neden olacak empürite fazları içermediği, LiMn_2O_4 için spinel fazın ve ZrO_2 için tetragonal ve monoklinik fazların elde edildiği görülmüştür. LiMn_2O_4 'in latis parametresi $a=8.214$ Å olarak bulunmuştur. SEM görüntülerine bakıldığında ise üretilen LiMn_2O_4 tozunun keskin köşeli ve düz yüzeye sahip olduğu, yüzey modifikasyonu uygulanmış numunelerde ise yapılan kaplama nedeniyle yüzeylerin pürüzlü olduğu ve partiküllerin keskin köşeli yapısını kaybettiği görülmüştür. Partikül boyutunun da 0,75µm – 1,5µm arasında değişmekte olduğu belirlenmiştir.

Üretilen tozlara %10 bağlayıcı (PVDF) ve %10 karbon siyahı eklenerek %80 aktif malzeme içeren toz çamuru haline getirilmiştir. Bu toz çamuru laminasyon (doctor blade) yöntemi ile akım toplayıcı olarak kullanılan 13 µm kalınlığındaki alüminyum folyo üzerine kaplanmıştır. Yapılan kaplamalarda bıçak (doctor blade) aralığı 150 µm olarak ayarlanmış olup kurutma işlemi sonrası 45-50 µm kalınlıkta kaplamalar elde edilmiştir. Partiküller arasındaki elektriksel kontakların artırılması adına üretilen kaplamalar iki defa haddeleme işlemine tabi tutulmuş olup kaplama kalınlıkları yaklaşık %30 oranında düşürülmüştür.

Hazırlanan elektrotlar CR2032 standartlarında olacak şekilde 1,6 cm'lik çapta kesilmişlerdir ve farklı akım yoğunluklarında galvanostatik ve potansiyostatik ölçümleri yapılmıştır. Yapılan analizlerde 100 çevrim sonunda yüzey modifikasyonunun yapılmadığı numunede % 41,66 oranında kapasite tutma oranı elde edilmiştir. Manyetik karıştırıcının kullanıldığı ZrO₂ modifikasyonunda bu oran % 45,9'a çıkartılmıştır. ZrO₂ dağılımının daha yüksek olduğu ultrasonik karıştırıcının kullanıldığı numunelerde ise kapasite tutma oranı % 57,06'ya kadar çıkartılabilmektedir. Bu denli yüksek değerlerin elde edilmesinde ki sebep sonikasyon kuvvetinin artmasıyla LiMn₂O₄ yüzeyinin elektrolit ile daha az temas etmesi, buna bağlı olarak da manganezin elektrolit içerisinde çözünmesinin önüne geçilmesidir.

Elektrotların elektrokimyasal performanslarının detaylı olarak incelenmesi için CV ve EIS analiz tekniklerinden faydalanılmıştır. Ayrıca pillere 2 C hızına kadar ulaşan hız testi uygulanarak EIS sonuçları ile veriler kıyaslanmıştır. İlk dört çevrimdeki CV analizleri incelendiğinde yapılan ZrO₂ modifikasyonu ile beraber LiMn₂O₄ yüzeyinde polarizasyonun artmasına bağlı olarak anodik ve katodik piklerde bir miktar kayma oluştuğu tespit edilmiştir. EIS sonuçlarında ise yüzeyde oluşan bu polarizasyonun genel empedans değerlerini çok fazla etkilemediği ve artan sonikasyon gücüne bağlı olarak yük transfer direncinin azaldığı tespit edilmiştir. Empedans sonuçlarını destekler nitelikteki hız testlerinde ise 2C hızında düşük empedans değerine (yüksek sonikasyon gücü uygulanan) sahip numunelerin daha yüksek elektrokimyasal performans sergilediği görülmüştür.

Yapılan 100 çevrimin ardından numunelerin SEM görüntüleri ise tekrar alınmıştır. Elde edilen sonuçlarda kaplama yüzeyinde çatlaklar oluşmadığı görülmüştür. Jahn-Teller etkisinin yapı içerisinde fazla miktarda bulunan düşük spin durumundaki Mn⁺³ iyonları nedeni ile azaldığı ve bu nedenle çatlakların oluşmadığı düşünülmektedir.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ZrO_2 SURFACE MODIFIED LiMn_2O_4 AS A CATHODE MATERIAL IN LITHIUM ION BATTERIES

SUMMARY

At present time, the most of the individual and massive requirements are met by using advanced energy storage devices. There is an increasing demand on portable electrical and electronic equipment in markets due to these requirements. The basic terms to sustain the functionality and high efficiency of these devices are having a safe energy storage with high energy density, long lasting, easily maintained, environmentally benign and charged at short time. Thus, in recent years in order to meet the individual and massive requirements, research and development activities relative to lithium ion batteries have become crucial.

A lithium ion cell basically consists of anode, cathode and electrolyte. The working principle of lithium-ion batteries is the movement of lithium ions between anode and cathode through an electrolyte.

Lithium-ion is a low maintenance battery, an advantage that most other chemistries can not claim. There is no memory effect and no scheduled cycling is required to prolong the battery's life, performs high specific and volumetric energy density. In addition, the self-discharge is less than half compared to nickel-cadmium. Because of its advantages lithium ion batteries has become primary energy sources for consumer electronics and EVs. With the increasing demand in those applications R&D studies for LIBs has been accelerated to meet the requirements.

LiMn_2O_4 is ideal as a high-capacity Li-ion battery cathode material by virtue of its low toxicity, low cost, and the high natural abundance of Mn. The architecture forms a three-dimensional spinel structure that improves ion flow on the electrode, which results in lower internal resistance and improved current handling. A further advantage of spinel is high thermal stability and enhanced safety, but the cycle and calendar life are limited.

Initial capacity lost and low rate performance are most crucial drawbacks for LIBs. There are lots of researches continues to commercialize new active materials and also improve the electrochemical performance of commercial active materials. Surface modification, doping using different additives are some of these techniques for enhancement.

Anionic and cationic dopings and surface modifications are one of the most important methods to improve the electrochemical performance of cathodes. By doping structural stability can be increased and with surface modifications active material can be protected from the highly reactive hydrofluoric acid which improves the cyclability. As the solid electrolyte interface (SEI) of cathode is far thinner than anode SEI there should be an extra passivation film at the surface of cathodes to prevent the irreversible reactions that causes loss of active material.

Furthermore, surface modification can preserve the electrode integrity and it can also decrease the charge transfer resistance that enhances the rate performance of electrode.

LiMn₂O₄ can be synthesized by different methods like solid-state reactions, pechini and sol-gel methods. Among these methods sol-gel offers low cost, less toxicity and sub-micron particle size. This method not only for material production but also for surface modifications. To this respect in this study that production method was chosen.

In the scope of this thesis LiMn₂O₄ active material is synthesized and it was modified by nucleating the ZrO₂ particles at surface of LiMn₂O₄. Gel precursors is dissolved in distilled water and stirred at 200 rpm and 80 °C temperature for 4 hours until the gel structure attained. After that, obtained gel dried at 100 °C for 24 hours and than heat treatment is applied. First treatment was for removing organic compounds from gel (500 °C) and the second heat treatment for crystallization of LiMn₂O₄ (850 °C) in order to obtain fine LiMn₂O₄ powders.

Surface modification of LiMn₂O₄ is started by adding LiMn₂O₄ powders in to zirconia sol. Than, sonication was started and three different sonication powers were tested (10%, 30%, 50%). After the second gel is obtained, last heat treatment for ZrO₂ crystallization was done at 500 °C for 5 hours.

For surface modification ZrO₂ is chosen due to its excellent corrosive resistance against reactive compounds and the reason to test different sonication parameters was to observe the distribution of ZrO₂ particles at LiMn₂O₄ surface and its effects at electrochemical performance of LiMn₂O₄.

After surface modification, powder mix is obtained (which contains 80% of active powder, %10 carbon black, %10 binder) by adding binder polymer and carbon black. Than this powder mix is laminated on 12 µm aluminium foil. Each coating thickness is adjusted to 150 µm by Doctor Blade gauge.

XRD, SEM techniques are used to observe the effect of surface morphology to charge/discharge performances. XRD values show that active powders do not contain any impurity phases which have negative effect on capacity values, instead powders contain LiMn₂O₄ spinel phase primarily. In SEM images, powder particle size vary between 750 nm-1500 nm. Particles are sharp edged and have smooth surface. After ZrO₂ coating particles have soft edges with rough surface.

For galvanostatic and potentiostatic analyzes electrodes are punched and tested with different current densities. After 100 cycle 46.66 % capacity retention is obtained from bare LiMn₂O₄. ZrO₂ coated sample with magnetic stirring is showed 45.9 % capacity retention and this ratio is increased by using ultrasonic stirring.

The sample that has the highest sonication power achieved 57.06 % capacity retention. This shows that with the increase of sonication power ZrO₂ particles distributed at LiMn₂O₄ surface more homogenously and by this way Mn dissolution is restrained.

CV and EIS analyzes are performed for further information of cathode structure. In CV graphs, polarization at the surface of LiMn₂O₄ can be seen by comparing bare LiMn₂O₄ and ZrO₂ coated LiMn₂O₄ due to shift at cathodic and anodic peaks. However, in EIS results this polarization that occurs because of the low conductivity of ZrO₂ did not effect the overall empedance and the charge transfer resistance is decreased with the increase of sonication power.

C-rate tests also proofed the EIS results. At 2C charge/discharge rate best performance is achieved from the highest sonication speed performed sample.

SEM analyses performed again after 100 cycles. There is no crack observed at the surface of samples. This shows there is a low Jahn-Teller effect inside the structure due to low spin Mn^{+3} ions.

1. GİRİŞ

Şarj edilebilir bataryalar içerisinde en çok bilineni 1859 yılında Plante tarafından geliştirilen kurşun asit bataryalar olup daha sonra nikel-demir (1908) ve nikel-kadmiyum takip etmiştir. Artan gereksinimler ve teknoloji nikel-hidrojen, nikel-çinko, gümüş-çinko ve lityum iyon gibi yeni nesil bataryaların geliştirilmesine yol açmıştır [1].

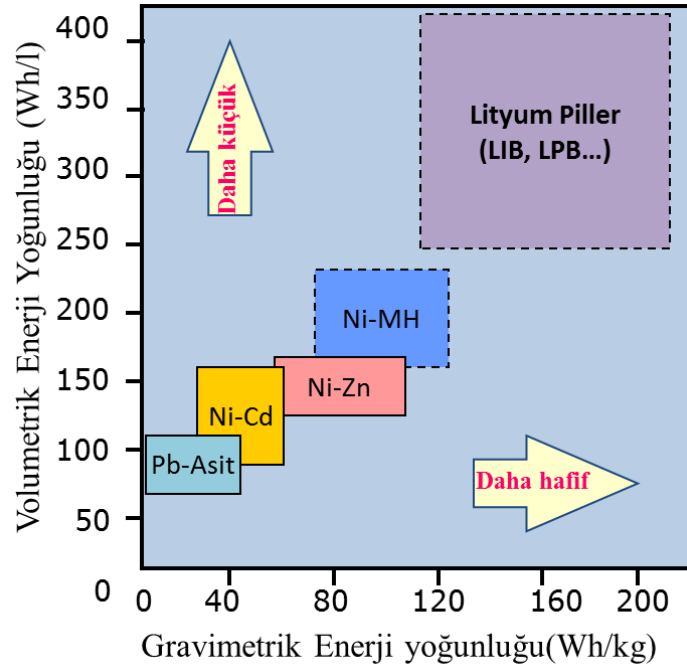
Lityum bataryalarla ilgili ilk çalışma 1912 yılında G. N. Lewis tarafından yapılmıştır. Buna rağmen ilk ticari lityum birincil batarya (şarj edilemeyen) 1970'li yıllarda piyasaya sürülebilmiştir. Şarj edilebilir lityum bataryalarla ilgili araştırma-geliştirme çalışmaları 1980'li yıllarda hız kazanmıştır, ancak lityum alkali metalinin hava veya nem ile teması sonucu oluşan ekzotermik reaksiyona bağlı oluşan kazalar sonucunda artan güvenlik hassasiyetleri nedeniyle bu çalışmalar aksamıştır. Lityum bataryalar ilgili yapılan araştırmalar neticesinde lityum metalik halde elektrot malzemesi olarak kullanıldığında ilerleyen çevrimlerle beraber termal kararlılığının azalarak termal bozunmaya uğradığını ortaya koymuştur. Meydana gelen bu değişme sonucu, bataryanın sıcaklığının hızlıca lityumun ergime noktasına (180 °C) ulaştığı ve bataryada şiddetli tepkimeler meydana geldiği saptanmıştır. Nitekim cep telefonlarında kullanılmak üzere üretilen lityum bataryalarda gaz sıkışmasından dolayı kullanıcıya zarar veren ani patlamalar gerçekleşmiş ve bu durum bataryaların 1991 yılında piyasadan geri çekilmesine sebebiyet vermiştir. Lityum bataryalardaki bu problemi aşmak için doğal haliyle stabil olmayan metalik lityum yerine zamanla yeni malzemeler geliştirilmiştir. Katot için geliştirilen lityum metal oksitler ve anot için geliştirilen karbon bazlı aktif malzemeler sağlayabileceği enerji yoğunluğu bakımından metalik lityumdan düşük olsa bile bu bataryalarda ciddi bir güvenlik problemi kalmamıştır [2]. Yüksek enerji yoğunluğu ve yüksek deşarj voltajına (3,7 volt) sahip ilk ticari lityum iyon bataryalar ise 1991 yılında Japon Sony firması tarafından geliştirilerek piyasaya sürülmüştür. İlk yıllarda silindirik şekilli bataryalar kullanılmasına rağmen cep telefonlarının yaygınlaşmasıyla birlikte prizmatik ve kare şekilli farklı tasarımlarda piyasada yer almaya başlamıştır [3].

1991 yılında ticarileşmelerinden beri lityum iyon bataryalar sahip oldukları yüksek enerji yoğunluğu ile cep telefonları, dizüstü bilgisayarlar, dijital kameralar ve fotoğraf makineleri ve diğer kablosuz, taşınabilir elektronik cihazlar için güç kaynağı olarak yaygın şekilde tercih edilmektedirler. Ayrıca askeri uygulamalarda ve havacılık alanında lityum iyon bataryalar kullanılmaktadır. Öte yandan son yıllarda lityum iyon batarya teknolojisindeki büyük gelişmeler bu bataryaların elektrikli araçlarda, güneş ve rüzgar enerjisi gibi yenilenebilir enerji türlerinin depolanması amaçlı sabit enerji depolama sistemlerinde ve akıllı şebekelerde kullanımını mümkün hale getirmiştir [4]. Sürekli büyüyen ve büyük potansiyele sahip bu sektörde 2013 yılı itibariyle 17,5 milyar dolar olan lityum iyon batarya pazarı 2015 yılında 23,5 milyar dolara ulaşmıştır. Bu pazarın 2011 yılından bu yana %10 ile %13 oranında büyüme gösterdiği görülmektedir [5]. Ancak elektrikli araçların kullanımının 2020 yılına doğru artış göstereceği tahmin edilerek 2020 de pazar büyüklüğünün 76,4 milyar dolara ulaşması öngörülmektedir. Elektrikli ve hibrit araçlarda da lityum iyon bataryaların tercih edilmesi nedeniyle diğer batarya teknolojileri ile kıyaslandığında lityum iyon batarya teknolojisi dünyada en çok bütçe ayrılan enerji depolama teknolojileri arasında yer almaktadır [6].

2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI

2.1 Lityum İyon Bataryalar

Tekrar şarj edilebilir ikincil bataryalar grubunun bir üyesi olan lityum iyon bataryalar günümüzde, hacim ve ağırlıklarına oranla sağlayabildikleri yüksek enerji miktarları sebebiyle başta tüketici elektroniği olmak üzere birçok alanda tercih edilmektedirler. En hafif ve yükseltgenme potansiyeli en yüksek metal olan lityum, bu bataryalara katkı sağlayarak onların en yüksek gravimetrik ve volumetrik enerji yoğunluğuna sahip olmasını sağlamaktadır (Bknz. Şekil 2.1) [8].



Şekil 2.1: İkincil batarya türlerinin gravimetrik ve volumetrik enerji yoğunluklarının karşılaştırılması [7].

Çizelge 2.1’de de görüldüğü gibi diğer ikincil batarya türlerinden olan Ni-Cd ve Ni-MH’nin aksine lityum iyon bataryalar hafıza etkisi göstermezler yani tamamen deşarj olmadıklarında şarj işlemi uygulanması sonucu ciddi bir kapasite kaybına uğramazlar. Hızlı şarj olabilirler ve kullanım halinde değil iken şarj kayıpları düşük ve yavaştır. Çalışma sıcaklık aralıkları geniştir. Kapalı hücre olmaları nedeniyle bakım gerektirmezler ve uzun raf ömrüne sahiptirler. Yüksek maliyet, aşırı şarja ya da yüksek

sıcaklıklara maruz kalma durumunda termal bozunma ve kapasite kaybına uğrama, koruyucu devre ihtiyacı gerektirmesi ise lityum iyon bataryaların var olan dezavantajları olarak söylenebilir [1].

Çizelge 2.1 : Şarj edilebilir lityum iyon bataryaların avantaj ve dezavantajları [1].

Avantajlar	Dezavantajlar
Kapalı hücre olup, bakım gerektirmez	Sarf malzemeleri ucuz değil
Uzun çevrim ömrü	Yüksek sıcaklıklarda bozunma göstermekte
Geniş çalışma sıcaklık aralığı	Koruyucu devre gerektirmekte
Uzun raf ömrü	Aşırı şarj durumunda kapasite kaybı
Kullanılmadığında düşük kapasite kaybı	
Hızlı şarj olabilme	
Yüksek güç yoğunluğu	
Yüksek kulombik verimlilik	
Yüksek özgül enerji ve enerji yoğunluğu	
Hafıza etkisi göstermez	

2.1.1 Kullanım alanları

1991 yılında ticarileşmelerinden beri lityum iyon bataryalar sahip oldukları yüksek enerji yoğunluğu ile cep telefonları, dizüstü bilgisayarlar, dijital kameralar ve fotoğraf makineleri ve diğer kablosuz, taşınabilir elektronik cihazlar için güç kaynağı olarak yaygın şekilde tercih edilmektedirler.

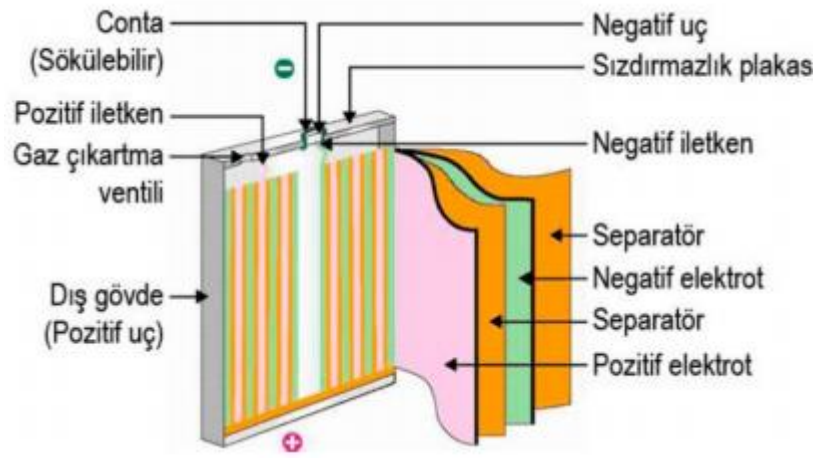


Şekil 2.2 : Lityum iyon bataryaların kullanım alanları [9].

Askeri uygulamalarda ve havacılık alanlarında da lityum iyon bataryalar kullanılmaktadır. Öte yandan son yıllarda lityum iyon batarya teknolojisindeki büyük gelişmeler bu bataryaları elektrikli araçlarda, güneş ve rüzgar enerjisi gibi yenilenebilir enerji türlerinin depolanması amaçlı sabit enerji depolama sistemlerinde ve akıllı şebekelerde kullanımını mümkün hale getirmiştir (Bknz. Şekil 2.2) [4].

2.1.2 Bileşenleri

Elektrokimyasal bir hücre olan bataryanın temel bileşenleri Şekil 2.3’de de görüldüğü gibi anot, katot, elektrolit ve seperatördür.



Şekil 2.3 : Lityum iyon batarya bileşenleri [2].

2.1.2.1 Anot (Negatif elektrot)

Sony Energytech firması tarafından 1980’lerin sonunda lityum iyon bataryaların ilk defa ticari olarak kullanılmasından bu yana, batarya performansının artırılması için başta grafitik karbon olmak üzere karbon temelli malzemeler, Si, SnSb gibi alaşımlar, Cr_2O_3 ve MnO gibi birçok malzeme ve malzeme grubu anot malzemesi olarak çalışılmaktadır. Karbon bazlı anotlar ucuz olmaları, lityumun yapıya tersinir olarak katılması ve yapıdan kolay ayrılabilmesi, birçok elektrolit çözeltisi ile koruyucu katı elektrolit ara yüzeyi (KEY) oluşturması nedeniyle ticari uygulamalarda başarıyla kullanılmaktadır. Bu nedenle karbon esaslı anot malzemeleri çalışmaların odak merkezi olmuştur. Bununla birlikte teknolojilerin gelişmesine paralel olarak önemli modifikasyonlar yapılarak karbon anot malzemelerin hazırlandığı görülmektedir. Karbon malzemeler içerisinde en çok grafit, grafit oksit, sert (hard) karbon, karbon nanotüp ile karbon esaslı malzemelerin kompozite dönüştürülmesi ile elde edilen

malzemelerin lityum iyon bataryalarda kullanılabilir potansiyele sahip olduğu gör÷lmektedir [8-11].

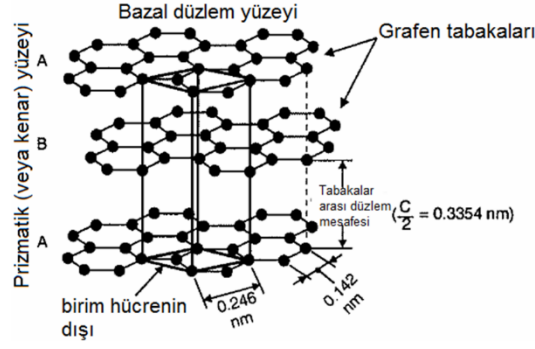
Bir anot malzemesinden beklenen özellikler aşağıda sıralanmıştır:

1. Lityum ile tersinir olarak reaksiyona girebiliyor olması
2. Lityumun yapıya girmesi ile meydana gelen hacimsel genişlemenin tolere edilebilmesi
3. Yüksek başlangıç kapasitesi,
4. Yüksek tersinir kapasite,
5. Uzun çevrimler sonrası düşük kapasite kaybı,
6. Kolay prosesleme,
7. Kalın kaplanabilmesi (cm^2 başına düşen aktif malzeme ağırlığının fazla olması)
8. Ucuz olması

Mevcut lityum iyon batarya teknolojilerinde kullanılan karbon temelli anotların büyük çoğunluğunu grafit oluşturur. Grafitin teorik kapasitesi 372 mAh/g civarında olup, tersinir kapasitesi ~330 mAh/g'dır. Grafite göre daha ucuz olan sert karbon malzemeler 1000 mAh/g seviyelerine kadar çıkan kapasite değerleri ile öne çıkmaktadır. Teorik kapasitesinin yüksek olması birçok araştırmacının ilgisini çekmekte fakat hızlı şarj/deşarj sonucunda çevrimleri esnasında fiziksel olarak bozunmaya uğrayarak bataryanın performansını olumsuz etkilediği bilinmektedir. Günümüzde ticari olarak kullanılan batarya hücrelerinde grafitin yanı sıra yumuşak ve sert karbon diye adlandırılan karbon malzemeleri de kullanılmaktadır [12,13].

Doğal veya sentetik olarak üretilmiş grafit

İstiflenmiş grafen tabakalarından oluşmakta olup, kristal yapıda ve anizotropiktir. Düzlemler arası mesafesi 0,335 nm'dir ve lityum yer değiştirme reaksiyonu sonucu hacimsel genişlemesi yaklaşık %10'dur. Teorik maksimum kapasitesi ise 372 mAh/g (LiC_6)'dır [12].



Şekil 2.4 : ABA tabaka istif sırasına ve hekzagonal kristal yapısına sahip grafitik karbonun şematik olarak gösterimi [12].

Yumuşak karbon

Yumuşak karbonlar piroliz olmadan önce eriyen başlatıcılardan hazırlanır. Bu malzemede grafen tabakaları istiflenmiş durumdadır. Ancak katmanlar arası mesafe daha düşüktür ve her bir tabaka arasındaki mesafe 0,375 nm'dir. Bu durum da daha kısa uzun mesafeli diziliş düzenine sahip olduklarını gösterir [2].

Sert karbon

Sert karbonlar organik piroliz ile karbona dönüşen organik öncüllerden hazırlanır, karbon atomları yapıda düzenli olarak dağılmamıştır ve kristal yapıda değildirler. Karbon atom tabakaları amorf ve makroskopik izotropik yapıda istiflenmiştir. Tabakalar arası mesafe 0.38 nm'den büyüktür. Bu da neredeyse yerdeğiştirme (interkasyon) sırasında hacmin hiç değişmediği anlamındadır.

Ticari olarak kullanılan lityum iyon bataryalarda yaklaşık olarak % 43 oranında grafit, % 5 oranında yumuşak (soft) karbon, %52 oranında sert (hard) karbon kullanılmaktadır. Burada sert karbonun fazla kullanılmasındaki en önemli etken sert karbonun tersinir lityum kapasitesinin grafitten yüksek olmasıdır [14].

Yeni nesil anotlar

Lityum iyonları ile daha yüksek kapasitede tersinir bağ oluşturabilecek malzemelerin varlığı bilinmektedir. Bu malzemelerin başında silisyum (Si, 4200 mAh/g), kalay (Sn, 994 mAh/g) ve germanyum (Ge, 1600 mAh/g) gelmektedir. Bu metallerin bugüne kadar lityum iyon bataryalarında etkili bir biçimde kullanılamamalarının sebebi sahip oldukları düşük elektriksel iletkenlik ve daha da önemlisi lityum ile girdikleri tersinir

reaksiyonlar esnasında uğradıkları aşırı hacimsel değişikliğe tolerans gösterebilecek bir yapılarının olmamasıdır. Bu sebeplerden dolayı bilimsel çalışmalar her ne kadar bu metallerin farklı boyut ve şekildeki nano-parçacıklarının hacimsel değişimlerine müsaade edecek yeni anot yapılarının geliştirilmesi üzerine yoğunlaşmışsa da henüz etkin bir çözüm geliştirilememiştir [15].

2.1.2.2 Katot (Pozitif elektrot)

Günümüzde kullanılan ticari katotlarda katot aktif malzemesi olarak katmanlı, spinel ve olivine yapıya sahip LiMO_2 türündeki yapılar (M: Co, Ni, Mn, V) kullanılmaktadır. Katmanlı yapıda olan LiCoO_2 kullanılan ilk ticari katottur. Ancak kobaltın pahalı ve toksik etkisinin olması bataryalardaki Co kullanımının azaltılmasına veya tamamen değiştirilmesine sebebiyet vermiştir. Bu doğrultuda yapılan çalışmalar sonucunda günümüzde ticari olarak kullanılan 5 farklı katot bulunmaktadır. Bu katotların bileşenleri, yapısal ve elektrokimyasal performansları Çizelge 2.2’de belirtilmiştir. Bu değerler günümüzde tüketici elektroniğinde kullanılan cihazların ihtiyaçlarını kısmen karşılarsa da elektrikli araçlar gibi yüksek güç isteyen durumlarda yetersiz kalmaktadır. Bu nedenle daha yüksek voltaj değerlerinde çalışabilecek ve yüksek kapasite değerlerine ulaşacak katot malzemelerinin geliştirilmesi büyük bir önem arz etmektedir [4].

Çizelge 2.2 : Ticari olarak kullanılan katotların yapısal ve elektrokimyasal performanslarının kıyaslaması [4].

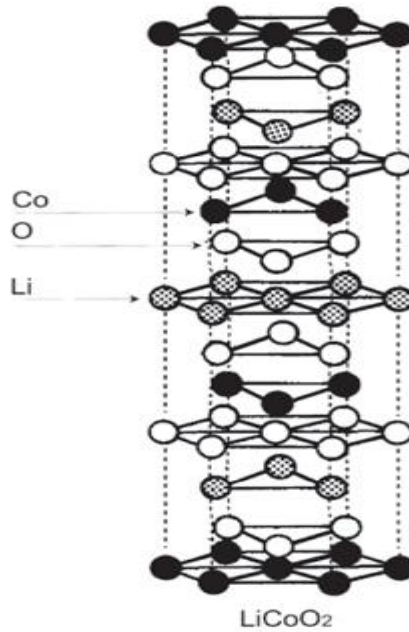
Malzeme	Yapı	Li/Li ⁺ ’ya karşı potansiyel, ortalama V	Özgül kapasite, mAh/g	Özgül enerji, Wh/kg
LiCoO_2	Katmanlı	3,9	140	546
$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA)	Katmanlı	3,8	180-200	680-760
$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC)	Katmanlı	3,8	160-170	610-650
LiMn_2O_4 ve türevleri (LMO)	Spinel	4,1	100-135	410-492
LiFePO_4 (LFP)	Olivin	3,45	150-170	518-587

Geçmişte yapılan çalışmalar göz önüne alındığında, katot malzemesi olarak kullanılacak malzemeden beklenen özellikler aşağıda verilmiştir:

1. Yüksek başlangıç kapasitesi,
2. Redoks reaksiyonlarında yüksek enerji sağlayabilmesi
3. Kristal yapısının yüksek miktarda lityum adsorbe edebilmesi
4. Düşük maliyetler ile hazırlanması, güvenli ve çevre dostu olması
5. Yüksek başlangıç kapasitesi,
6. Yüksek tersinir kapasite,
7. Uzun çevrimler sonrası düşük kapasite kaybı
8. Kolay prosesleme,
9. Kalın kaplanabilmesi (cm^2 başına düşen ağırlığın fazla olması)
10. Ucuz olması

Laminer yapılı katotlar

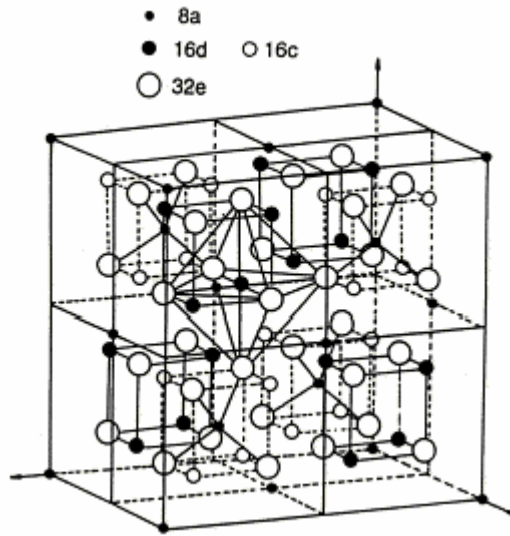
İlk olarak kullanılan ticari katot malzemesi $\alpha\text{-NaFeO}_2$ tipi katmanlı yapıya sahip LiCoO_2 'dir ve günümüzde de hala yaygın olarak tercih edilmektedir. Diğer katot malzemeleri olan LiNiO_2 , LiCrO_2 ve LiVO_2 'de LiCoO_2 ile aynı kristal yapıya sahiptir. LiNiO_2 , LiCoO_2 ' den yüksek özgül kapasiteye ve düşük maliyete sahip olmasına rağmen zayıf termal kararlılığa sahip olduğu için ticari olarak fazla tercih edilmemektedir [2].



Şekil 2.5: LiCoO_2 'nin katmanlı yapısı [1].

Spinel yapıli katot malzemeler

Spinel yapıdaki LiMn_2O_4 ve türevleri; Mn, Li ve başka metal tuzlarının stokiyometrik orandaki karışımlarının yüksek sıcaklıkta kristalizasyon işlemi ile hazırlanır. Bu yapıda dörtyüzlü 8a konumlarında Li, sekizyüzlü 16d konumlarında Mn atomları bulunurken sekizyüzlü 16c konumu boştur. Oksijen yüzey merkezli kübik (YMK) düzende istiflenmiştir. Difüzyon yolu (8a-16c-8a) olan Li^+ iyonu, difüzyon sırasında dörtyüzlü 8a konumundan komşu konum olan boş sekizyüzlü 16c konuma oradan da dörtyüzlü 8a konumuna geçer. Kübik spinel yapı lityum iyonlarının 3 boyutlu difüzyonunu mümkün kılmasına olanak tanıdığı için diğerk katot yapılarına göre en yüksek iyon difüzyon hızına sahiptir [2].



Şekil 2.6: Kübik spinel yapı [1].

Manganlı spinel katot malzemeleri katmanlı yapıdaki bileşiklere göre daha düşük kapasiteye sahip olmalarına rağmen daha ucuz ve bol bulunmaları, güvenli ve çevre dostu oldukları için lityum iyon bataryaların büyük ölçekte kullanımı için daha uygun olarak görölmektedirler [16].

Nano yapıli metal oksit katot malzemeler

Lityum iyon bataryalarda kullanılan diğerk bir katot malzeme tipi tek boyutlu nanoyapılı metal oksitlerdir. Nanoçubuk ve nanotel gibi birçok nanoyapılı katot aktif malzemeler sol-jel sentezi ya da hidrotermal sentez gibi düşük sıcaklıkta gerçekleştirilen yöntemler ile üretilebilmektedir [11].

Çizelge 2.3 : Tek boyutlu, laminer ve spinel yapılarda olan katot malzemelerinin özelliklerinin karşılaştırılması [18].

Özellikler	Lityum İyon Bataryalar		
	LiFePO ₄ (1D)	LiCoO ₂ (2D)	LiMn ₂ O ₄ (3D)
Enerji Yoğunluğu (Wh/kg)	135	150 - 170	140
İç Direnç (mΩ)	25 – 50 / Hücre Başına	75 – 150 / Hücre Başına	25 – 75 / Hücre Başına
Çevrim Ömrü (80 % deşarjda)	1500 - 2000	500 - 1000	500 - 1000
Hızlı Şarj Süresi	1 saat veya daha az	2 – 4 saat	1 saat veya daha az
Nominal Voltaj	3,3V	3,6V	3,8V
Şarj Kesim Voltajı (V/cell)	3,60	4,20	
Deşarj Kesim Voltajı (V/cell, 1C)	2,80	2,50 – 3,00	
Çalışma Sıcaklığı	-20 ile 60°C arası		
Bakım Gereksinimi	Gerekmiyor		
Güvenlik Koşulları	Koruyucu Devre Gerekli		
İlk Kullanım Yılı	1999	1991	1996

Yeni nesil katotlar

Anot alanında farklı malzemeler denendiği gibi katot için de farklı malzemeler ve yapılar üzerine çalışılmaktadır. Lityumca zengin katot malzemeler bu çalışmaların başında gelmektedir.

1991 yılında Rossouw ve Thackeray Li_2MnO_3 'ine asit ile liç işlemi uygulayarak stekiometrik oranlarda lityum içermeyen katmanlı yapıdaki $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ fazını önermişlerdir [19]. Thackeray vd. yaptıkları çalışmalarda iki farklı katmanlı yapının birbirine geçmesiyle oluşan yeni bir yapı oluşturdıklarını belirtmişlerdir [20,21]. Bu yapının sağladığı en büyük avantaj daha önce NCA veya NMC bataryalarının ulaşamadığı 200 mAh/g değerinde kapasitelere ulaşması olmuştur. Son senelerde katmanlı yapılar üzerine yapılan çalışmalar oda sıcaklığında 250 mAh/g ve yüksek sıcaklıkta (55°C) elde edilen 300 mAh/g kapasite değerleri nedeniyle büyük bir önem kazanmıştır. Lityumca zenginleştirilmiş oksitli yapılar olarak tabir edilen yeni nesil bu katotların yapısı incelendiğinde iki katmanlı bileşenden oluştuğu görülmektedir. Bu katmanlı yapılardan ilki C/2m uzay grubundaki Li_2MnO_3 fazıdır. İkinci katmanlı yapı ise rombohedral R-3m uzay grubundaki LiMO_2 (M=geçiş metallerini belirtmektedir) fazıdır. Li_2MnO_3 fazının düzenli bir biçimde LiMO_2 matrisi içinde dağılması ile oluşan bu elektrot yapısı katotun elektrokimyasal performansını önemli ölçüde arttırmaktadır [22].

Lityumca zenginleştirilmiş bu katmanlı yapılarda elektrotun şarjı esnasında LiMO_2 'den lityum iyon çıkışı potansiyel 4,5 V'un altında iken gerçekleşmektedir. Ancak Li_2MnO_3 yapısında potansiyel 4,5 V'un üzerine çıktığında dahi O_{2p} bandında oksidasyon sonucunda lityum iyonlarının çıkışının sürmesi bu yapılarda çok yüksek kapasite değerlerinin elde edilmesinin sebebidir. Ancak ilk çevrimde yüksek kapasite kaybı, gerilim azalışı, düşük yapısal kararlılık ve şarj/deşarj hızı nedeniyle günümüzde ticari olarak kullanılamamaktadırlar [23].

2.1.2.3 Elektrolit

Katot ve anot arasında taşıyıcı görevi gören elektrolit Li^+ iyonlarını taşınımında görev alır. Elektrolitin lityum ile tepkime vermeyecek ve yüksek iletkenliğe sahip olacak şekilde olması istenir. Yüksek lityum iyon iletkenliği ve yüksek elektrokimyasal kararlılık elektrolit için çok önemlidir [8].

Lityum iyon bataryalarda sıvı elektrolitler, jel elektrolitler, polimer elektrolitler ve seramik elektrolitler olmak üzere dört tip elektrolit kullanılmaktadır. Sıvı elektrolitler lityum tuzlarının karbonatlar gibi organik solventlerdeki çözeltileridir. Polimer elektrolit bir tuzun yüksek mol ağırlıklı bir polimer içinde çözünerek oluşturduğu iletken, sıvı bir malzemedir. Polimer elektrolitler düşük uçuculuk ve yüksek

viskoziteye sahip olduklarından, yanıcı solvent bileşenler içermezler ve bu nedenle güvenlidirler. Jel elektrolitler ise bir tuz ve solventin yüksek mol ağırlıklı bir polimer içinde çözünerek veya onla karıştırılarak oluşturulan elektrolitlerdir. Tipik olarak PVDF-HFP, LiPF_6 ya da LiBF_4 tuzu ve karbonat solvent karışımlarından üretilmektedir. Günümüzde çoğu lityum bataryada elektrolit olarak LiPF_6 tuzu yüksek iyonik iletkenlik ($>10^{-3}$ S/cm) sağladığı ve güvenli olduğu için tercih edilmektedir. Jel elektrolitli bataryalarda sıvı faz polimer içinde absorbe olduğundan sıvı elektrolit kullanılan bataryaların aksine sızıntı olma ihtimali oldukça düşüktür. Seramik elektrolitler ise inorganik, katı halli ve iyonik olarak iletken malzemelerdir [1].

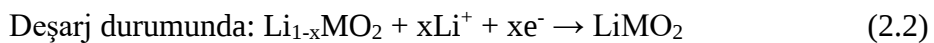
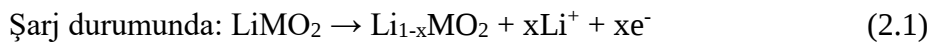
2.1.2.4 Seperatör

Lityum iyon batarya hücrelerinde anot ve katodu birbirinden izole etmek, iyon geçişi sırasındaki fiziksel teması ve dolayısıyla kısa devre olmasını engellemek için çok ince (10-30 μm), mikro gözenekli seperatörler kullanılmaktadır. Günümüzde sıvı elektrolitli bataryalarda yüksek mekanik özelliğe sahip, kimyasal kararlılık sergileyen ve düşük maliyete sahip mikro gözenekli poliolefin grubu (polietilen, polipropilen) malzemeler kullanılmaktadır. Bunun yanında seperatör olarak keçe malzemeler de geliştirilmiştir fakat bunların uniform yapıda ve sağlam olarak ince malzemeler halinde üretilmesi zor olduğundan fazla tercih edilmemektedirler [1].

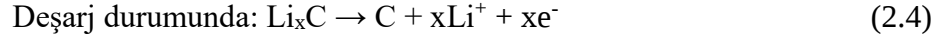
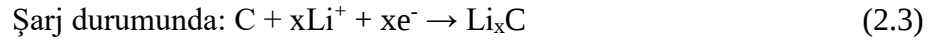
2.1.2.5 Çalışma prensibi

Lityum iyon bataryaların çalışma prensibi temelde, şarj ve deşarj sırasında katot veya anottan ayrılan Li^+ iyonlarının iletken elektrolit vasıtasıyla göç edip diğer elektrot yapısının içine girmesi bu sırada da akım toplayıcıları vasıtasıyla dış devreden elektron geçişinin sağlanmasına dayanmaktadır. Şarj durumunda lityum iyonları katotun (pozitif elektrot) yapısından ayrılır ve anodun (negatif elektrot) yapısına girer. Deşarj olayında da bu durumun tam tersi gerçekleşir. Şekil 2.8’de lityum iyon bataryada şarj/deşarj mekanizmasının şematik gösterimi verilmiş olup şarj/deşarj işleminde elektrotlarda meydana gelen reaksiyonlar ve toplam reaksiyon ise aşağıda belirtilmiştir [3]:

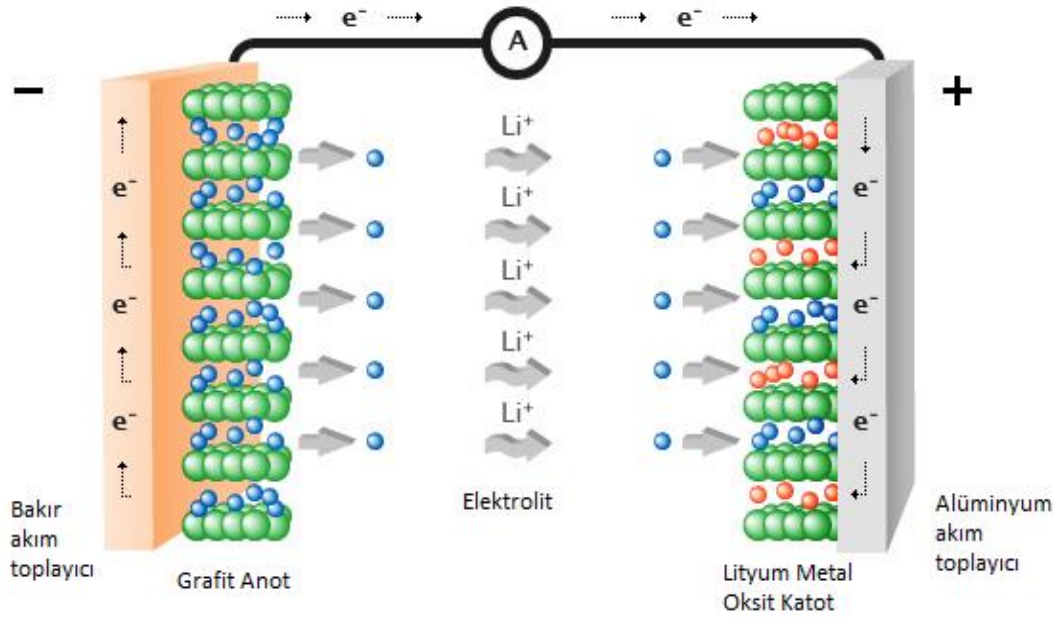
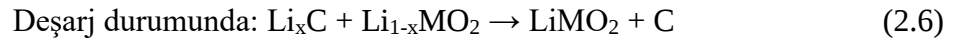
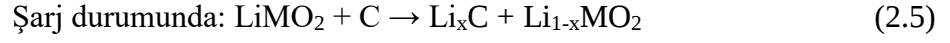
Katot (Pozitif elektrot) :



Anot (Negatif elektrot) :



Toplam reaksiyon:



Şekil 2.8: Lityum İyon Bataryada Şarj / Deşarj Mekanizması [24].

3. SPİNEL LiMn_2O_4

Lityum iyon bataryalarda genellikle katot malzemesi olarak lityum kobalt oksit, lityum mangan oksit ve lityum demir fosfat kullanılmaktadır. Spinel LiMn_2O_4 ise lityum iyon bataryalarda kullanılan diğer pozitif elektrot malzemelerine kıyasla gelecek için daha fazla ümit vermektedir. Diğer ticari olarak kullanılan katotlarla (lityum kobalt oksit ve lityum demir fosfat gibi) karşılaştırıldığında lityum mangan oksitin en önemli artıları üç boyutlu bir yapıya sahip olmasından dolayı lityum iyonlarının yapı içerisine difüzyonunun daha kolay olmasına bağlı olarak kısa sürede şarj olabilmesi ve yüksek potansiyellerde manganın redoks reaksiyonlarında yer alabilmesinden ötürü yüksek nominal voltaj değerine sahip olmasıdır. Sahip olduğu yüksek nominal voltaj sayesinde daha fazla güç açığa çıkarabilmesidir (Çizelge 3.1) [1].

Çizelge 3.1 : Lityum mangan oksit, lityum kobalt oksit ve lityum demir fosfat katot malzemelerinin elektrokimyasal performanslarının kıyaslaması [18].

Özellikler	Lityum İyon Bataryalar		
	Kobalt	Manganez	Fosfat
Özgül Enerji Yoğunluğu (Wh/kg)	150-170	140	135
Şarj Süresi (saat)	2 - 4	1 veya daha az	2-4
Nominal Pil Voltaj (V)	3,6	3,8	3,3

Spinel yapıya sahip farklı stokiometrik oranlarda katot malzemeleri bulunmaktadır. Bunların kıyaslaması Çizelge 3.2’de verilmiştir. Bu çizelgeye bakıldığında LiMn_2O_4 ’in en yüksek başlangıç kapasitesine sahip olduğu görülmektedir. Bunun yanı sıra artan latis parametresi ile de kapasitenin arttığı belirtilmiştir. Bu durumun sebebi artan latis parametresi değeri ile yapıya daha fazla lityum iyonunun adsorbe olabilmesinden kaynaklanmaktadır. Çizelge 3.2’e bakıldığında LiMn_2O_4 ’in latis parametresinin diğer yapılara kıyasla yüksek olduğu görülmektedir.

Çizelge 3.2: Spinel yapıya sahip katot malzemelerinin kıyaslanması [25].

Örnek	Bileşim	Mn Birleşme Değeri	Latis Parametresi (Å)	Başlangıç Kapasitesi mAh/g	Mn Çözünmesi (%)
1	LiMn ₂ O ₄	3,5	8,2451	119	3,2
2	LiMn ₂ O _{3,92} F _{0,08}	3,46	8,2497	119	2,6
3	LiMn _{1,8} Li _{0,2} O ₄	3,78	8,2002	78	1,5
4	LiMn _{1,8} Li _{0,2} O _{3,88} F _{0,12}	3,71	8,2034	86	1
5	Mn _{1,8} Li _{0,2} O _{3,79} F _{0,21}	3,66	8,2113	100	1,1
6	LiMn _{1,8} Li _{0,1} Ti _{0,1} O ₄	3,61	8,2142	103	2,5
7	LiMn _{1,8} Li _{0,1} Ti _{0,1} O _{3,9} F _{0,1}	3,56	8,2191	109	1,9
8	LiMn _{1,8} Li _{0,1} Cu _{0,1} O ₄	3,72	8,2069	86	2
9	LiMn _{1,8} Li _{0,1} Cu _{0,1} O _{3,9} F _{0,1}	3,67	8,2087	93	1,7
10	LiMn _{1,8} Li _{0,1} Ni _{0,1} O ₄	3,72	8,2091	82	1,1
11	LiMn _{1,8} Li _{0,1} Ni _{0,1} O _{3,9} F _{0,1}	3,67	8,2138	90	0,6
12	LiMn _{1,8} Li _{0,1} Ni _{0,1} O _{3,8} F _{0,2}	3,61	8,2252	10	0,8

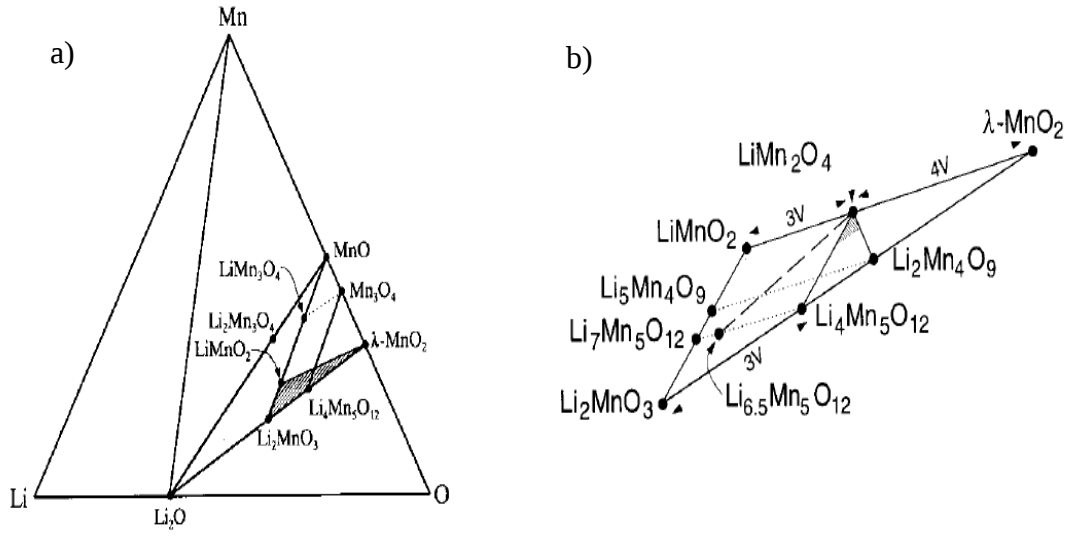
3.1 LiMn₂O₄ Yapısı

Spinel yapının genel kimyasal bileşim formülü AB₂O₄ olup önemli bir metal oksit sınıfıdır. Yapısı, tek bir birim hücrede boş 64 tetrahedral, 32 oktahedral konumdan ve 32 oksijen iyonunun kübik sıkı istifli diziliminden oluşmaktadır.

Şekil 3.1’deki Li-Mn-O faz diyagramında görüldüğü gibi, Mn’nin doğasından ve farklı oksidasyon durumları sergileyebilme kabiliyetinden dolayı birçok yapı ve bağ çizgisi bulunmaktadır. Mn’nin yükseltgenme durumları II, IV ve VII olup en kararlı olanı II’dir. LiMn₂O₄ spinel yapısı Li atomlarının 4 tane oksijen atomuyla tetrahedral olarak, Mn atomlarının 6 tane oksijen atomuyla oktahedral olarak bağlanmasından oluşmaktadır.

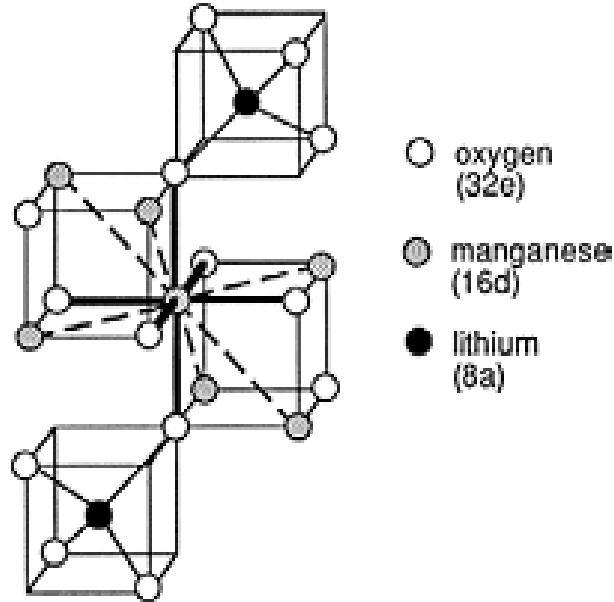
Genellikle II ve IV yükseltgenme durumu olan Mn bileşikleri oktahedral koordinasyon sergilemektedir. Ayrıca spinel LiMn₂O₄ yapısı, katmanlı ve olivine yapının aksine üç eksenenden lityum iyonunun bileşik yapısının içine ve dışına difüze etmesine olanak tanır [26].

Şekil 3.1’de lityum, mangan ve oksijenin oluşturduğu üçlü faz diyagramları gösterilmiştir.



Şekil 3.1: a) Li-Mn-O faz diyagramı. (b) Li-Mn-O faz diyagramının Li_2MnO_3 - $\lambda\text{-MnO}_2$ kısmı [26].

Şekil 3.2’de spinel LiMn_2O_4 birim hücre yapısı gösterilmektedir. Mn iyonları oksijenlerle oktahedral koordinasyonda bulunur ve üç boyutlu bir yapıda MnO_6 oktahedrası Li^+ iyonları için paylaşımlı durumdadır. Mn-O bağlar kalın düz çizgi ile temsil edilmekte ve kenar paylaşımı komşu oktahedralde bulunan doğrusal mangan iyonlarının zincirleri kesik çizgi ile görülmektedir [27].



Şekil 3.2: LiMn_2O_4 birim hücresinin bir kısmında oktahedral olarak bağlanmış mangan etrafındaki lokal yapı. [27].

3.2 Spinel LiMn_2O_4 Tozunun Üretim Yöntemleri

Spinel yapıda LiMn_2O_4 çok farklı yöntemlerle üretilmektedir, ancak değişen yöntemler sonucu elde edilen yapılarda saflık, partikül boyutu, latis parametresi, partikül boyut dağılımı gibi parametreler değişkenlik göstermektedir.

3.2.1 Pechini üretim yöntemi

Pechini methodu ilk olarak 1967 yılında kapasitörlerde kullanılan kurşunların ve alkali elementlerin yalıtkan titanat filmlerinin üretiminde kullanılmıştır. Sonraki dönemlerde metot ince homojen dağılımlı mikro yapıya sahip oksitli malzemelerin üretim için özelleştirilmiştir. Günümüzde Pechini yöntemi yaygın olarak metal oksit malzemelerin sentezinde, floresan ve manyetik malzemeler ile yüksek sıcaklığa dayanıklı süper iletkenlerin üretiminde kullanılmaktadır.

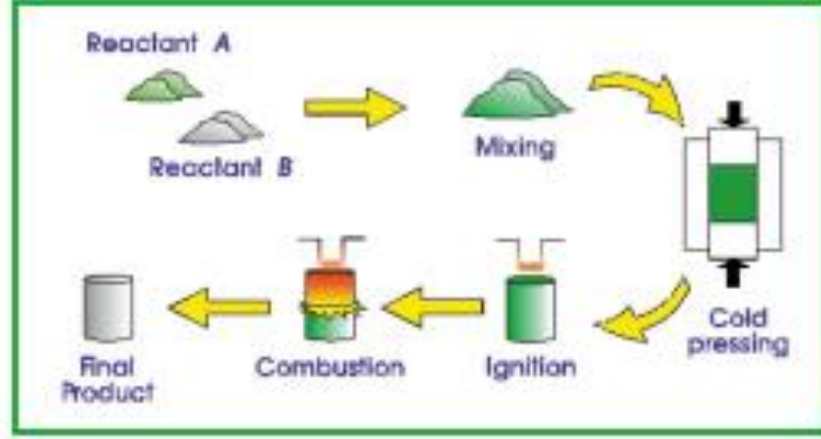
Yöntemin avantajları diğer metotlara göre basitliği, proses şartlarının hemen hemen tam bağımsız olması sayesinde metal oksitlerin tozlarının sinterlenmesine gerek olmayışıdır. Pechini yöntemin dezavantajları ise sentez sırasında toksik etilen glikol kullanımı, bazı elementlerin stabil sitrik komplekslerinin olmaması (bizmut, silisyum vb) olarak belirtilebilir .

Pechini metodu; çözeltide pozitif yüklü iyonların yoğun olarak karıştırılması, çözeltideki polimerlerin kontrollü bir şekilde çapraz bağ yapmasıyla jele dönüşmesi ve öncüllerinin yüksek sıcaklık değerlerinde kristal yapıyı oluşturması esasına dayanmaktadır. İşlem boyunca, metal tuzları veya alkoksitler, etilen glikol ile bir sitrik asit çözeltisi içine eklenir. Sitrik yapıların oluşumu ile sonraki süreçlerde çözeltinin homojen iyon dağılımının olması sağlanır. Polimer sitrat oluşumu, etilen glikol ve sitrik asitin 100°C üzerinde yoğunlaşması ile başlamaktadır. Isıtma sıcaklığı 400°C 'nin üzerine çıktığında oksidasyon ve polimer matrisin pirolizi başlar. Piroliz amorf oksit ve karbonatların öncüllerinin oluşumunu sağlar [28].

3.2.2. Yanma sentez yöntemi

Yanma sentez yöntemi yüksek ekzotermik özellik gösteren redoks reaksiyonlarının, metal ve metal olmayan malzemeler arasında veya reaktif bileşenler arasındaki metatetik reaksiyonların vuku bulmasıyla meydana gelmektedir. Yöntemin uygulamasında, kullanılacak reaktanlar ilk olarak karıştırılır, ardından soğuk presleme

yapılır. Daha sonra hazırlanan numune tutuşturularak yanma reaksiyonları başlatılır ve reaksiyonlar sonunda son ürün elde edilir. Bu yöntemin şematik gösterimi Şekil 3.3'te verilmiştir.



Şekil 3.3 : SHS (Self Propagating High Temperature Synthesis) yönteminin adımlarını gösteren şematik bir gösterim [29].

Yanma sentez yöntemi ile çok sayıda oksit (manyetik, dielektrik, yarı iletken, yalıtkan, katalist, refrakter oksitleri) ve oksit olmayan (karbürler, borürler, silisyürler, nitrürler) malzemeler üretilebilmektedir. Yanma sentez yöntemine son yıllarda ilgi büyük oranda artmaktadır. Bunun nedeni bu yöntemin basit, hızlı, enerji açısından ekonomik olması ve bilinen yollara kıyasla yüksek saflıkta ürün üretilebilmesidir. Bunun yanı sıra hızlı ısınma ve soğuma hızı sayesinde yeni ve özgün özelliklerde yarı kararlı malzemeler de üretilebilir; ancak bu bir yüksek sıcaklık prosesi olduğu için sadece termodinamik olarak stabil olan fazlar hazırlanabilir [30].

3.2.3 Katı hal reaksiyonları ile sentez

1912 yılından itibaren, özellikle A. Hedvall, G. Tammann ve W. Jander tarafından, katı maddelerin toz karışımları arasındaki reaksiyonlar incelenmeye başlanmıştır. Bu incelemeler sonucu bütün metallerin ve anorganik tuzların, uygun sıcaklıklarda ve her bir maddenin erime noktasının çok altında, katı faz reaksiyonuna girebilme yeteneğinde oldukları anlaşılmıştır [31].

Katı-hal reaksiyonlarını gerçekleştirmek, sıvı ve gaz fazındaki reaksiyonlarını gerçekleştirmekten daha zordur. Genellikle ekzotermik reaksiyonlar olup, bu reaksiyonlardaki başlangıç kimyasalları ve ürünler arasındaki Gibbs enerjisinin farklı olmasından dolayı meydana gelir ve reaksiyon boyunca malzeme sıcaklığı, açığa çıkan ısı ile artar.

Düşük sıcaklıklarda reaksiyonların olması ve üretilen partiküllerin yüzey alanının fazla olmasından ötürü metal oksitlerin üretiminde sıkça kullanılmaktadır; ancak bu yöntemde stokiometri kontrolü zor olduğundan, üretilecek bileşiklere yapılacak düşük oranlardaki doplamalarda istenilen sonuçlar alınamayabilmektedir [31].

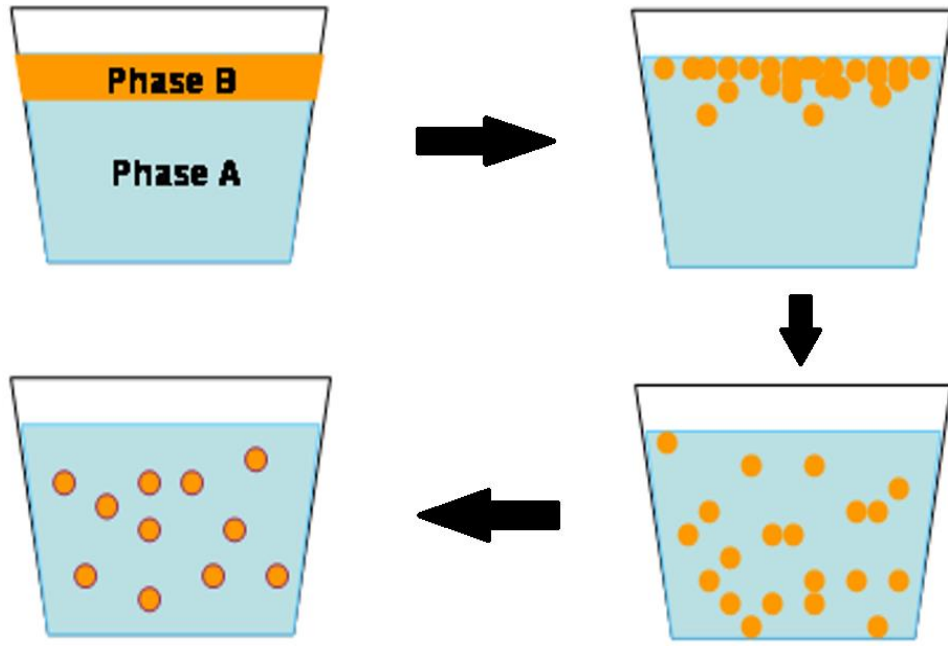
3.2.4 Mikrodalga sentez yöntemi

Mikrodalga 300 MHz ile 300 GHz frekansa sahip iyonize olmamış elektromanyetik radyasyon olarak tanımlanmaktadır. Son yıllarda daha hızlı, daha basit ve enerji verimli bir sentez yolu olan mikrodalga sentez gittikçe önem kazanmaktadır. Daha önceleri sadece organik reaksiyonlar için kullanılan mikrodalga sentez yöntemi artık birçok inorganik bileşiğin sentezlenmesinde de kullanılmaktadır. Maddelerin bu mikrodalgalar ile etkileşmesi sonucunda maddenin iç enerjisi hızla yükselmekte ve bu iç enerji sayesinde katı-katı kimyasal reaksiyonları gerçekleşmektedir. Materyallerin sentezi süresince başlangıç kimyasalları ile mikrodalga etkileşiminin doğası oldukça zor anlaşılır ve spekülatifdir. Bununla beraber mikrodalgalarla materyale enerji transferinin, hızlı ısınma ile sonuçlanan hem rezonans hem de relaksasyon (rahatlama, gevşeme) sayesinde meydana geldiği düşünülmektedir. Mikrodalga uygulamalarının en büyük dezavantajı üretilen madde miktarının sentez başına çok az olmasıdır. Sonuç olarak mikro dalga sentez yönteminin teknolojik yeterliliklerdeki kısıtlamalara bağlı yüksek miktarlarda (ton) ve uygun maliyetlerle üretim gerçekleştirilmesinin zorluğundan dolayı bu yöntemin seri üretime uygulanabilirliği şu aşamada zorlaşmaktadır [32].

3.2.5 Emülsiyon kurutma yöntemi

Emülsiyon, birbiri içerisinde çözünmeyen ve termodinamik olarak stabil olmayan bir karışıma emülsiyon yapıcı ajan eklenmesi sonucunda, kürecikler şeklinde disperse olmuş fazın diğer faz içerisinde homojen şekilde dağılmasının sağlandığı, termodinamik olarak stabil olan bir sistemdir [34].

Emülsiyon kurutma yöntemi, emülsiyon hazırlama ve kurutma olmak üzere temel olarak iki kademedir oluşmaktadır. Emülsiyon kurutma yönteminin avantajları küçük partikül boyutu ve homojen partikül boyut dağılımı elde edilebilmesidir.



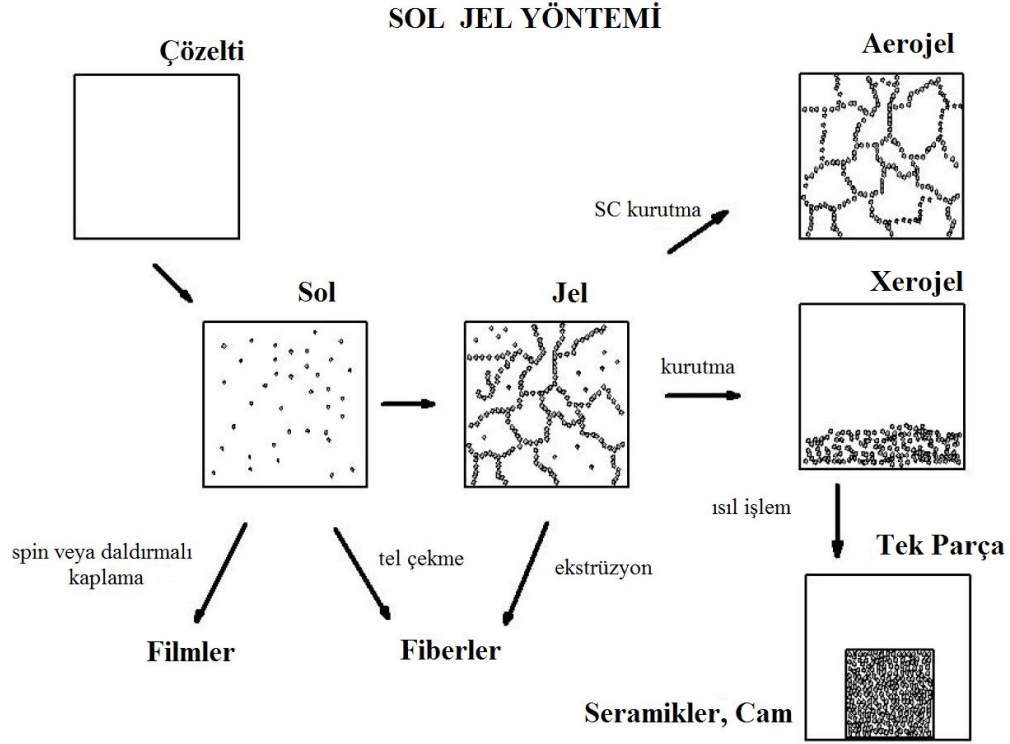
Şekil 3.4 : Emülsiyon oluşum aşamaları [33].

Şekil 3.4'te görüldüğü gibi A kademesinde birbirine karışmayan iki faz bulunmaktadır. B kademesinde, B fazının A fazı içerisinde disperse olduğu görülmektedir. C kademesinde, disperse olan fazın, stabil olmayan bir sistem oluşturacak şekilde yukarıda toplandığı görülmektedir. D kademesinde, emülsiyon yapıcı ajanın eklenmesiyle disperse olan fazın stabil bir sistem oluşturacak şekilde diğer faz içerisinde dağıldığı görülmektedir.

Emülsiyonlaşma teorisine göre, disperse olan fazın yüzey alanı ve dolayısıyla yüzey serbest enerjisi artmaktadır. Bu nedenle, disperse olan faz tekrardan birleşme eğilimindedir. Emülsiyon yapıcı bir ajan eklenerek disperse olan fazın yüzey gerilimi azaltılır ve stabil bir sistem elde edilir [34].

3.2.6 Sol - jel yöntemi

500 nm ve daha altındaki büyüklüğe sahip, üzerinde Van der Waals kuvvetlerinin etkili olduğu katı tanecikleri içeren kolloidal süspansiyona sol denir. Bu katı taneciklerin bir takım reaksiyonlar sonucunda çözelti içerisinde üç boyutlu katı inorganik ağ yapılarını oluşturması, yani katıların makro boyuta ulaştığı hal ise jel olarak anılır [35]. Şekil 3.5'de Sol – Jel yönteminin üretim kademeleri ve üretilebilecek malzeme çeşitleri belirtilmiştir.



Şekil 3.5: Sol jel yöntemi ile üretilebilecek malzeme çeşitlerini ve kademelerini genel olarak belirten şematik bir gösterim [36].

3.2.6.1 Sol-Jel yönteminin temel bileşenleri

Sol-jel yönteminde kullanılan temel bileşenler:

1. Başlangıç Malzemeleri

- a) Metalik Tuzlar M_mX_n
- b) Alkoksitler $M(OR)_n$

2. Çözücüler

- a) Su
- b) Alkol
- c) Alkil Halojenürler

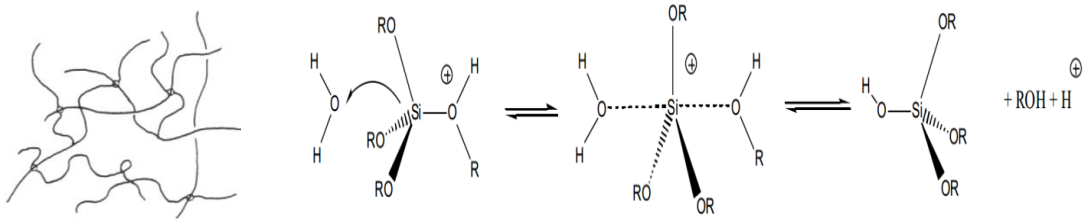
3. Katalizörler

- a) Asidik
- b) Bazik

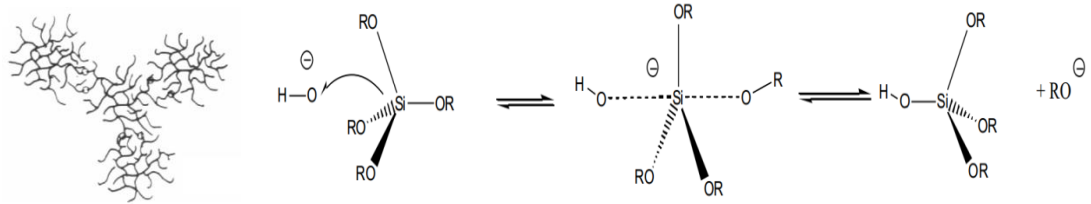
Sol veya Jel'deki M katyonunu içeren kimyasal reaktan “kimyasal başlangıç malzemesi” olarak adlandırılmaktadır. Metalik tuzların Sol-Jel metodu ile üretiminde, reaksiyon kontrolü zor olduğu için başlangıç malzemesi olarak alkoksitler tercih edilmektedir. Metalik tuzlardaki “X” anyonik grubu, “m ve n” ise stokiometrik katsayıları belirtmektedir. Alkoksitlerdeki “R” ise alkil grubunu temsil etmektedir.

Başlangıç malzemelerinin sahip oldukları farklı kimyasal yapılar Sol-Jel işleminde kullanılacak çözücünün türünü belirlemektedir. Bu çözücüler su, alkol veya alkil halojenürler olabilir. Seramiklerin ve bazı oksitlerin üretiminde çözücü olarak su, metal alkoksitlerde çözücü olarak ise alkoller kullanılmaktadır.

Sol-Jel yöntemindeki üçüncü bileşen ise reaksiyonu hızlandırmak için kullanılan katalizörlerdir. Asidik ve bazik karakterli katalizörlerin oluşturduğu Sol'lerin özellikleri farklılık göstermektedir. Asidik katalizörlerle üretilen Sol'ler rastgele dallanmış polimer oluştururken, bazik katalizörlerle üretilen Sol'ler de ise yüksek oranda dallanmış ve küme biçiminde polimerler elde edilmektedir [35].



Şekil 3.6: Asidik katalizör kullanımı neticesi ile elde edilen jel yapısı ve hidroliz reaksiyonu [37].



Şekil 3.7: Bazik katalizör kullanımı neticesi ile elde edilen jel yapısı ve hidroliz reaksiyonu [37].

Sol-Jel prosesinde metal tozunun üretimi için gerek jel öncülleri (nitratlar, hidroksitler, asetatlar vb.) belirli bir oranda katalizör ve çözücü ile karıştırarak solüsyon elde edilmektedir. Elde edilen solüsyon karıştırılarak polimer zincirleri arasında çapraz bağlanmaların olması sağlanır. Reaksiyonlar neticesinde bir ağ yapısı meydana gelir ve ağın büyüyerek sistem içindeki tüm noktalara ulaşması neticesinde bütün yapı elde edilir.

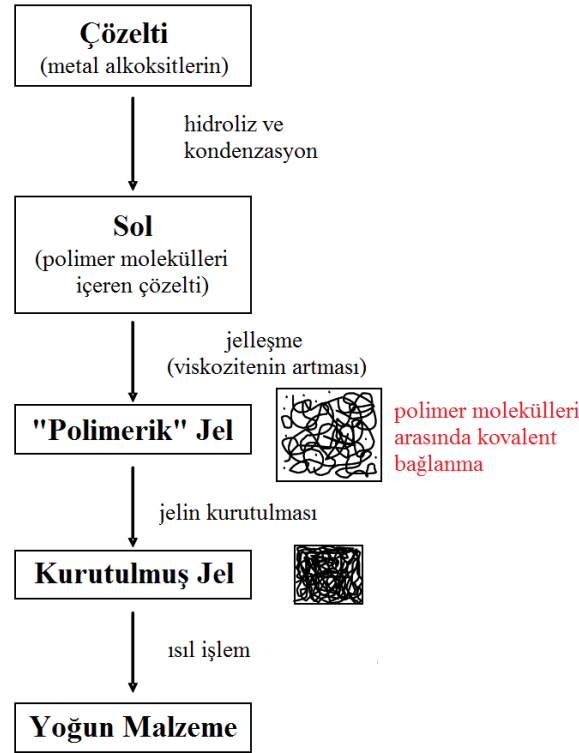
3.2.6.2 Sol - Jel yönteminin kademeleri

Sol- Jel yönetimi dört adımda toplamak mümkündür:

1. Hidroliz
2. Yoğunlaşma

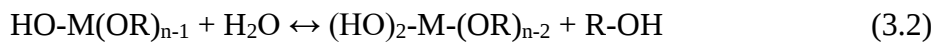
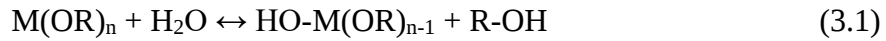
3. Polimerizasyon

4. Jelleşme



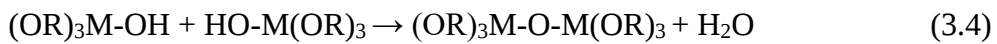
Şekil 3.8: Sol-Jel yönteminin ara kademelerini belirten şematik bir gösterim [37].

İlk olarak hidroliz reaksiyonları gerçekleşir. Bu reaksiyonlar su ilavesi ile asidik, bazik veya nötr ortamlarda olabilir. Hidroliz reaksiyonunun basamakları aşağıdadır.

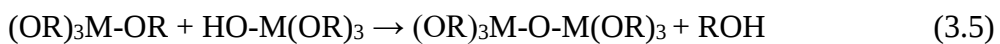


Bu reaksiyonlardaki OR gruplarının OH gruplarına dönüşümü su ve alkol miktarına bağlıdır ve uygun şartlarda tüm OR grupları OH olana kadar devam edebilir. Bu hidroliz reaksiyonlarına etki eden faktörler: su miktarı, katalizör tipi, çözücü derişimi, pH değeri ve sıcaklıktır.

Bu hidrolize uğrayan iki malzemenin birbirleriyle oksijen köprüsüyle bağlanmasına da yoğunlaşma reaksiyonu denir. Bu bağlanma aşağıdaki gibidir.



Bileşenlerden biri hidrolize uğramamış ise reaksiyon aşağıdaki gibi oluşur.



Bu tür durumlarda yoğunlaşma reaksiyonları ürünlerin tekrar hidrolize uğraması ve birleşmesi ile gerçekleşir. Monomerlerden elde edilen bu büyük çaplı moleküllere polimer, bu polimerlerin oluşumuna da polimerizasyon denir. Sol-Jel tekniğiyle olan polimerizasyon 3 kısımdan oluşur:

1. Monomerlerin polimerizasyonu sonucu taneciklerin meydana gelmesi
2. Bu taneciklerin büyümeleri
3. Sıvı içerisinde bir zincir içerisinde tanelerin bağlanarak ağ yapısını oluşturup kalınlaşarak jelleşmesi

Bu adımları etkileyen parametreler: pH, sıcaklık, konsantrasyon, reaksiyon süresi ve katalizör miktarıdır.

Polimerizasyon yönteminin son kademesi ise jel salkımlarının, yoğunlaşan polimerlerin kümeleşmesi ile büyümesidir ve bu adıma da jelleşme denir. Jeller viskoelastik yapıdadır, gözeneklere sahip ve birbirleriyle mikron boyutta bağ kurarlar. Bu bağlar, zayıf veya kuvvetli bağlar olabilmektedir.

Sol-jel yöntemini özetlemek gerekirse; ilk olarak yoğunlaştırma süresinde karışım çözeltisi sole dönüşür. Burada oluşan ilk bağlanmalar yoğunlaşmanın devam etmesiyle beraber diğer taneciklerle de bağlanarak polimerleri oluştururlar. Bu oluşumlar büyük polimerlerin teşekkül etmesi ile tüm çözeltinin katı ağlar ile kaplanmasına kadar sürer ve oluşan bu yapıya jel denir. Sol-Jel tekniğinin başlıca avantajları ve dezavantajları ise Çizelge 3.3' te belirtilmiştir [35].

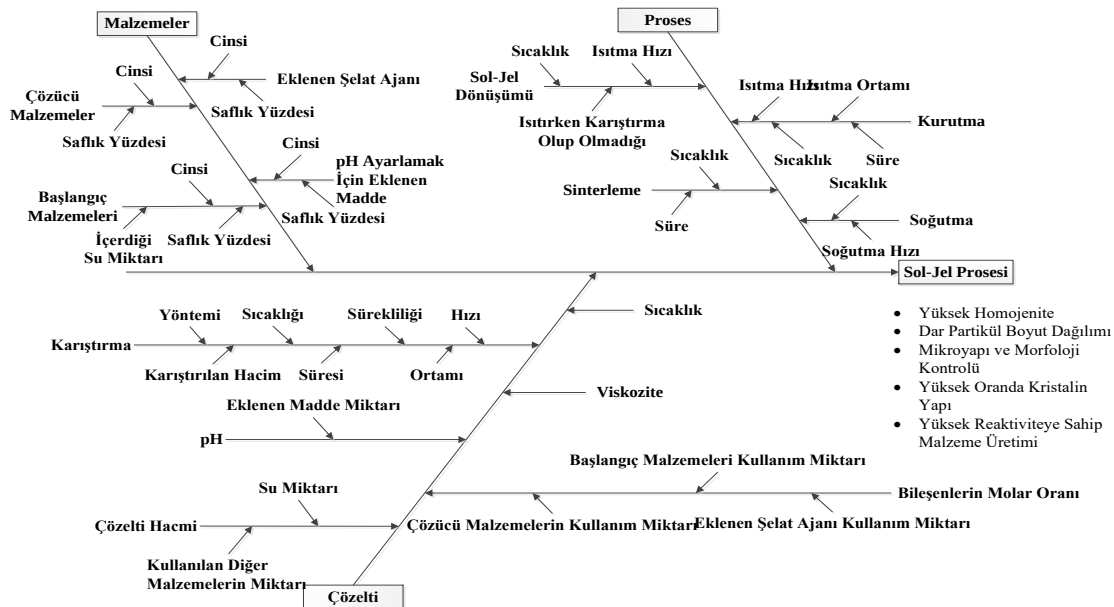
3.2.6.3 Sol Jel yöntemine etki eden parametreler

Sol-Jel prosesi uygulanarak elde edilecek tozların yüksek homojenlikte, düşük partikül boyutunda, segregasyonsuz ve kristal yapısının kuvvetli olması beklenmektedir. Bu özelliklere Sol-Jel sonrası yapılan ısıtılmasında etkisi olsada doğrudan jel üretim sırasında da uygulanan üretim parametrelerinin de etkisi bulunmaktadır. Bu beklentilerin karşılanabilmesi için dikkat edilmesi gereken parametreler Şekil 3.9'da balık kılçığı yöntemi ile belirlenmiştir.

Şekil 3.9'daki balık kılçığı diagramı incelendiğinde proses sonucu elde edilecek malzemeyi etkileyen en önemli parametrelerin kullanılan öncüllerin bileşeni, şelatlaştırıcıların oranı, proses süresi, sıcaklık ve pH belirlenmiştir.

Çizelge 3.3: Sol jel yönteminin avantajları ve dezavantajları [35].

AVANTAJLARI	DEZAVANTAJLARI
Yöntemin kimyasal yönünün kontrol edilebilir olması	Başlangıç malzemelerinin pahalı olması
Hammaddelere nazaran daha homojen olması	Malzeme kaybının uygulamada fazla olması
Mikronun altında toz boyutları elde edilebilmesi	Kullanılan kimyasalların sağlığa zararlı olması
Hazırlanan filmlerin saf olması	Yapıda kalıntı karbonun yer alabilmesi
Enerji tasarrufu sağlaması	Yapıda kalıntı hidroksil yer alabilmesi
Düşük sıcaklıklarda işlem yapılabilmesi	Uzun işlem süresi
Yeni özellikler ve malzemeler elde etmenin mümkün olması	Sol'un yaşlanıyor olması
İnce filmler gibi özel mamüllerin üretimine müsait olması	
Havayı daha az kirletmesi	
Basit bir proses olması	
Metal katkılarının olanağ vermesi	



Şekil 3.9: Sol jel prosesine etki eden parametreler.

3.2.7 Spinel LiMn_2O_4 Üretim Yöntemlerinin Kıyaslaması

Mn'li spinel yapının üretilmesi için farklı yöntemler olup bu yöntemlerle üretilen LiMn_2O_4 tozlarının her biri uygulanan üretim yönteminin karakteristik özelliklerini sergilemektedir. Bu durumda doğrudan üretilen tozların Li-iyon pillerdeki

elektrokimyasal performansına yansımaktadır. Bu tez kapsamında belirtilen üretim yöntemleri uygulanarak hazırlanan LiMn_2O_4 'lerin literatürde görülmüş elektrokimyasal performanslarının kıyaslaması Çizelge 3.4'te belirtilmiştir.

Çizelge 3.4: Spinel LiMn_2O_4 üretim yöntemlerinin kıyaslanması.

YÖNTEM	MAKALELER	AVANTAJLAR	DEZAVANTAJLAR
Pechini Üretim Yöntemi	Synthesis of LiMn_2O_4 by modified Pechini method and characterization as a cathode for rechargeable LiMnO cells [38].	LiMn_2O_4 'in üretiminde şelatlaştırıcı olarak sitrik asit ve etilen glikol kullanılmaktadır. Bilhassa kullanılan etilen glikolün molar oranı arttıkça bataryanın performansını etkileyen latis parametresi büyümekte, kristal yapıdaki homojenlik ve devir kapasitesi artmaktadır.	Kullanılan etilen glikolün toksit etkiye sahip olması yöntemin en önemli dezavantajlarından biridir. Ürün kütlesinde birim başına organik reaktiflerin önemli miktarda kullanımı nedeniyle maliyetin artması söz konusudur [28].
Yanma Sentez Yöntemi	Combustion synthesis of spinel LiMn_2O_4 cathode materials [30].	Yanma sentez yönteminde ısı işleme ihtiyacı duymadan oldukça homojen ve iyi tanımlanmış spinel LiMn_2O_4 yapısı elde edilmektedir. Bilinen yollara kıyasla yüksek saflıkta katot malzemesi üretilmektedir.	Üretilen malzemenin özgül kapasitesi diğer yöntemlerle üretilen malzemelere kıyasla daha düşük değerdedir. Elde edilen tane boyutu $\sim 5 \mu\text{m}$ civarındadır ve bu yöntemle mikron altı seviyede üretim gerçekleştirilememektedir.
Katı Hal Reaksiyonları ile Sentez	Synthesis of spinel LiMn_2O_4 using direct solid state reaction [39].	Bu yöntem ile saf LiMn_2O_4 spinel yapısı elde edilebilmektedir. Elde edilen yapı çevrim özellikleri açısından iyi performans sergilemektedir.	Düşük partikül yüzey alanına sahiptir.

Çizelge 3.4 (Devam): Spinel LiMn_2O_4 üretim yöntemlerinin kıyaslanması.

Mikrodalga Sentez Yöntemi	Microwave synthesis of LiMn_2O_4 cathode material [40].	Tek fazlı ve yüksek elektrokimyasal kapasiteye sahip spinel LiMn_2O_4 başarıyla üretilebilmektedir.	Üretilen toz spinel yapılı malzemenin partikül şekli ve boyutu büyük ölçüde başlangıç malzemesi MnO_2 'ye bağlı olduğundan sentezlenen LiMn_2O_4 tozun tane boyutu tane boyutu 10–40 μm arasındadır.
Sol Jel Üretim Yöntemi	Citric acid-assisted sol-gel synthesis of nanocrystalline LiMn_2O_4 spinel as cathode material [41].	Yüksek saflığa sahip LiMn_2O_4 nano partikülleri başarıyla üretilebilmektedir.	Sol jel yönteminde başlangıç malzemeleri pahalı olabilmektedir ve üretim süreleri uzundur.

3.3 Spinel LiMn_2O_4 Filmin Üretim Yöntemleri

LiMn_2O_4 tozları veya jelleri cam, seramik, metal ve plastik altlıklara kaplanabilmektedir. Bu kaplama teknikleri [42-46]:

1. Döndürme Kaplama Yöntemi (Spin Coating)
2. Laminer Kaplama Yöntemi (Laminar Coating)
3. Laminasyon Kaplama Yöntemi (Doctor Blade Coating)
4. Daldırmalı Kaplama Yöntemi (Dip coating)
5. Püskürtme Kaplama Yöntemi (Spray Coating)
6. Merdaneli Kaplama Yöntemi (Roll Coating)
7. Baskı Kaplama Yöntemi (Printing) şeklindedir.

Bu kaplama tekniklerinden günümüzde LiMn_2O_4 üretimi için en yaygın kullanılanları; döndürmeli, laminer, laminasyon ve daldırmalı kaplama yöntemleri olup bu yöntemlerin açıklamaları aşağıda alt başlıklar halinde belirtilmiştir.

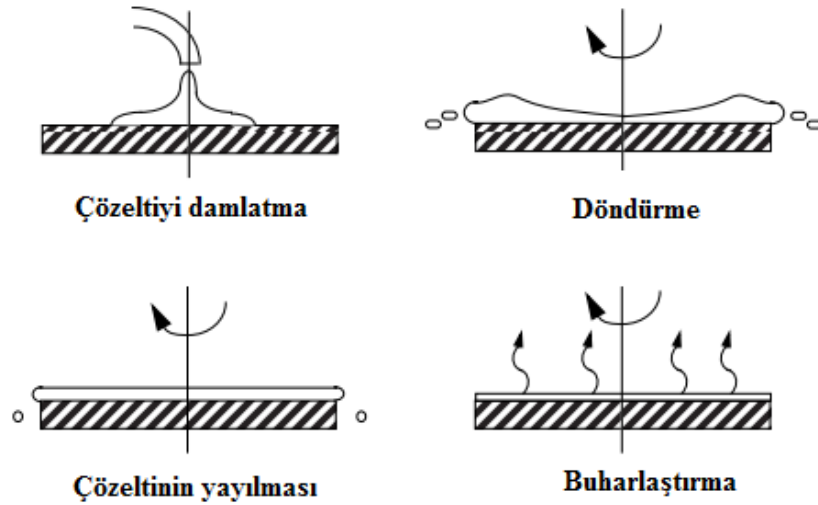
3.3.1 Döndürme kaplama tekniği

Döndürme Kaplama Yöntemi ince filmlerin üretiminde kullanılmaktadır. Yöntem bir çözelti damlasının, bir altlığın merkezine damlatılması ve sonra altlığın yüksek dönme

hızlarında (tipik olarak 3000 dev/dak) döndürülmesi esasına dayanmaktadır. Kaplama işlemi dört adımdan oluşmaktadır. Şekil 3.10'da da şematik olarak gösterilmiştir.

Hazırlanan altlık üzerine çözelti damlatılması ile başlayan işlem yüksek hızlarda döndürme ile fazla çözücünün yayılması ve uzaklaştırılması ile devam eder. Son aşamada çözeltinin buharlaştırılması ile kaplama işlemi tamamlanır.

İlk aşama olan çözeltiyi damlatma aşamasında, fazla miktardaki çözeltinin sabit veya yavaş dönmekte olan altlığa yayılması gerçekleşir. Kaplamada meydana gelebilecek düzensizlikleri önlemek için fazla miktarda çözelti kullanılır.



Şekil 3.10: Döndürmeli kaplama yöntemi aşamaları.

İkinci aşamada altlık en son seviyede döndürme hızına ulaşacak şekilde ivmelendirilir. Dönme kuvveti sıvının üst kısımlarına aktarıldığında, merkezkaç kuvveti tarafından sıvı düzgün bir dağılıma ulaşacak şekilde altlığı terk eder.

Merkezi hızlandırma işlemi, ikinci aşamada meydana gelen döndürme işleminden sonra belli bir süre boyunca uygulanır. Merkezi hızlandırma 2000-8000 devir/dk'da yapılarak fazla çözeltinin uzaklaştırılmasına ve kalan çözeltinin ise altlık yüzeyine ince film şeklinde yayılmasına neden olur [42].

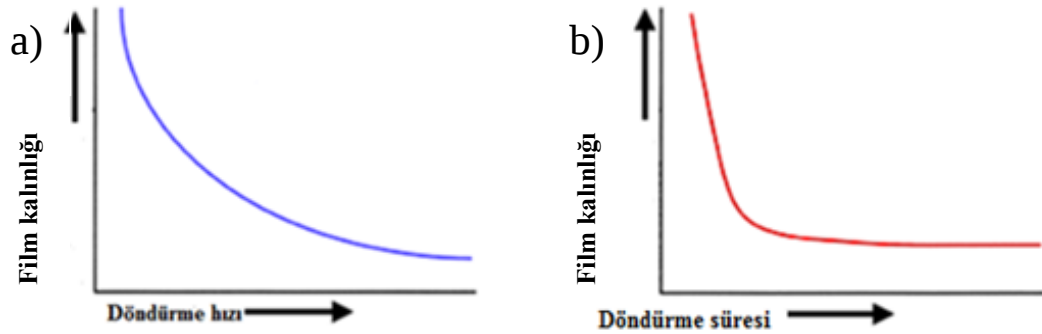
Döndürmeli kaplama prosesinde, buharlaştırma aşaması ise film kalınlığının ayarlanması açısından oldukça önemlidir. Eğer buharlaşma erken gerçekleşirse çözücünün buharlaşmasına engel olan katı tabakası oluşumu gözlenir; bu da kaplamada hataya yol açar.

Çözelti sırasında dinamik veya statik dağıtım kullanılır:

a) Statik dağıtım, çözelti damlasını altlığın merkezine veya merkezine yakın bölgeye damlatılmasıdır. Altlığın boyutlarına ve çözelti viskozitesine bağlı olarak gerekli çözelti miktarı 1-10 μm arasında değişir. Yüksek viskozitelerde veya büyük altlıklarda yüksek dönme hızlarında altlığın yüzeyini tamamen kaplaması için daha fazla çözelti damlatılması gerekir [42].

b) Dinamik dağıtım, ise altlık düşük hızlarda dönerken çözeltinin damlatılmasıdır. Bu proseste yaklaşık 500 devir/dk dönüş hızları kullanılır. Bu hızlar sıvının tüm altlık boyunca dağılmasını ve daha az çözelti kullanılmasını sağlar. Altlık veya çözelti zayıf ıslatma özelliğine sahip olduğunda ve bir avantaj sağlar ve filmde boşluk oluşmasını engeller [42].

Oluşan film kalınlığı iki parametreye bağlıdır: viskozite ve döndürme hızı (Şekil 3.11). Döndürmeli kaplamada elde edilecek kaplama kalınlığı aralığı 1-200mm'dir. Daha ince film kalınlık değerleri için yüksek viskoziteli malzemeler, düşük döndürme hızı, kısa döndürme süreleri gerekmektedir.

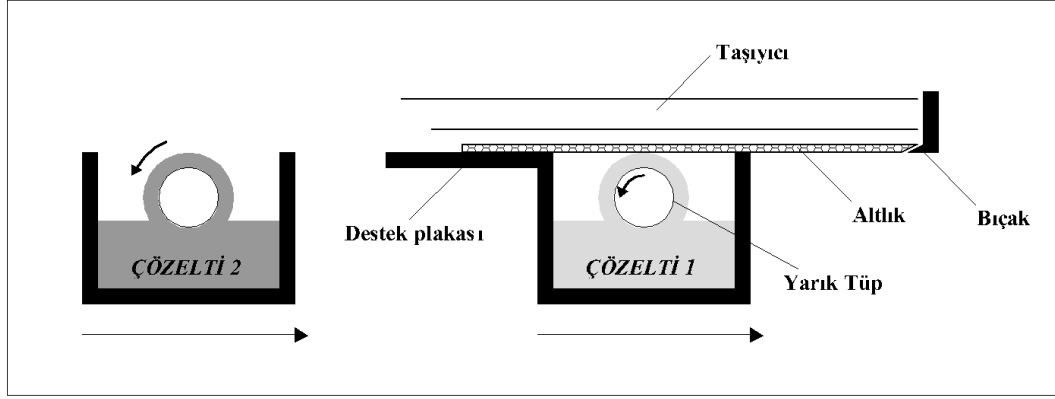


Şekil 3.11: Döndürmeli kaplama yönteminde film kalınlığına a) döndürme hızı b) döndürme süresi etkisi [42].

3.3.2 Laminer kaplama yöntemi

Laminer kaplamada yönteminde döndürme ve sprej kaplama tekniklerinde kaplanan miktardan daha fazla kaplama malzemesi kullanılmaktadır. Daldırma ve akış kaplama teknikleri genellikle kaplama malzemesinin raf ömrüne bağlı olup, optik uygulamalarda laminer kaplama tekniğinde kaplama sıvısının sadece % 10-20 kısmı kaplama üretimi için kullanılabilir. Tüm bu problemlerin çözülebilmesi için kılcal (kapiler veya laminer) akış prosesi geliştirilmiştir [43].

Boru şeklindeki dağıtım ünitesi altlığın yüzeyinin altında fiziksel temas olmadan hareket ettirilir. Gözenekli silindir merdane ve altlık yüzeyi arasında bulunan çözelti ile kılcal yığılma koşulları gerçekleştiğinde yüksek derecede tek düze bir kaplama oluşturulur. Laminer Kaplama Yönteminin aşamaları şekilde şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.12: Laminer Kaplama Yönteminin aşamalarını gösteren şematik bir gösterim.

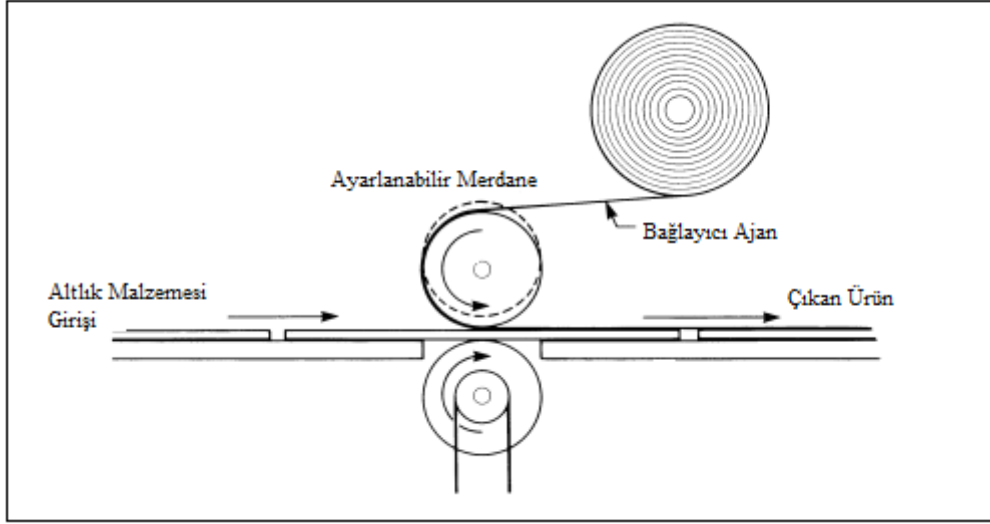
Bu tür kaplamalarda çok katmanlı kaplama uygulamaları yapmak da mümkündür. Şekilde gösterildiği gibi biri diğerini takip eden iki ayrı hat kullanılarak çok katmanlı kaplamalar üretilebilir [43].

3.3.3 Laminasyon kaplama yöntemi

Laminasyon, bir malzemeye bağlayıcı bir ajan ekleyerek oluşturulan karışımın, bir altlık malzemesi üzerine kaplanması şeklinde uygulanan bir kaplama yöntemidir. Yöntem, kaplanması istenen toz malzemenin bir çözelti içerisinde çözülmesi ve bağlayıcı bir ajan eklenmesi ile elde edilen karışımın, laminasyon makinesi ile altlık malzemesi üzerine kaplanması şeklinde uygulanır. Laminasyon yöntemi temel olarak üç kademede uygulanır. İlk olarak altlık malzemesi temizlenir ve hazırlanır. Sonra, toz malzeme, bağlayıcı ve çözücü miktarları optimum olacak şekilde karışım hazırlanır. Son kademede hazırlanan karışım ve altlık malzemesi, laminasyon makinasına konur ve kaplama işlemi gerçekleştirilir. Farklı tiplerde makinalar olmakla birlikte en temel laminasyon makinası Şekil 3.13'te verilmiştir [44].

Laminasyon ile kaplama yönteminin önemli kriterleri: altlığın yüzeyinin iyi temizlenmesi ve hazırlanması, uygun bağlayıcı ajanın seçilmesi ve laminasyon koşullarının (kaplama sıcaklığı, kaplama hızı, dökülen toz çamurunun viskozitesi) optimize edilmesidir. Altlık malzemesinin özellikleri de kaplanan filmin kalitesini

önemli derece etkilemektedir. Altlık malzemesinin yüzeyindeki nem oranı % 6-8' den daha fazla olmamalıdır [43]. Laminasyon prosesinin iki türü vardır: kuru laminasyon ve ıslak laminasyon.



Şekil 3.13: Laminasyon cihazının şematik gösterimi [45].

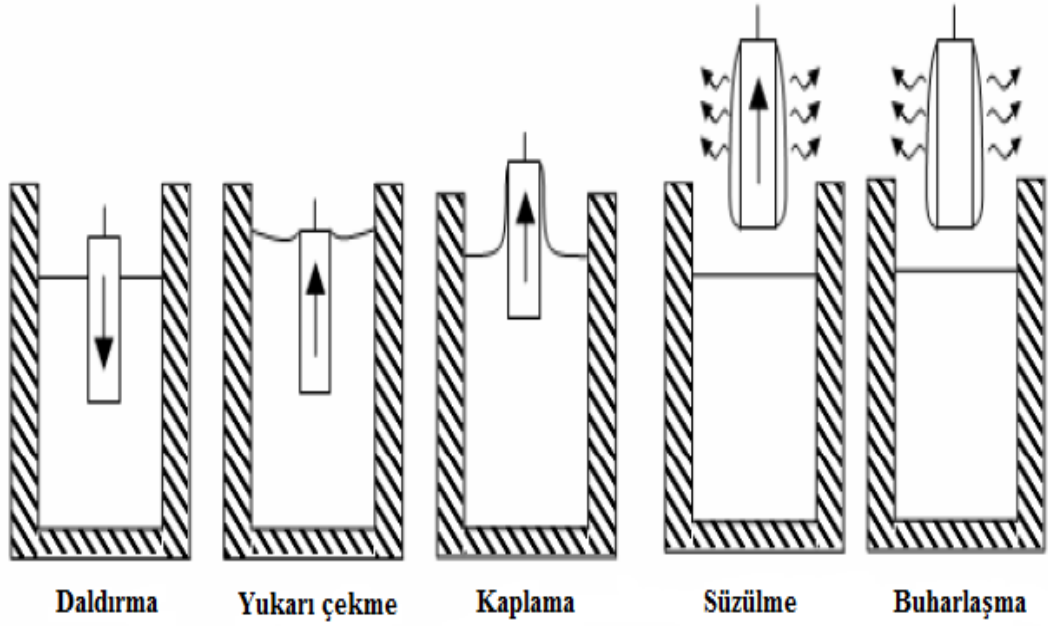
Laminasyon prosesinin avantajları: düşük proses maliyeti, kaplanmak istenen filmin altlık malzemesinin yüzeyini uniform olarak örtmesi, istendiğinde yüksek transparanlığa sahip kaplamaların elde edilebilmesi ve seri üretime uygun olmasıdır. Laminasyon yönteminin en önemli dezavantajı, kaplanan film tabakasında, proses koşullarına bağlı olarak dalgalanma probleminin ortaya çıkabilmesidir [43].

Laminasyon prosesi, elektronik sanayinde kullanılan esnek malzemeli devreler, hava filtreleri, polarize film kaplı malzemelerin üretiminde sıklıkla kullanılmaktadır. Ayrıca son yıllarda, laminasyon yöntemi ile çeşitli malzemelerin üzerine çeşitli özelliklerdeki ince film tabakası kaplama ile ilgili çalışmalar hız kazanmıştır [44].

3.3.4 Daldırmalı kaplama

Daldırmalı kaplama, malzemelerin yüzeyinde ince film tabakası oluşturmak amacıyla uygulanan en genel yöntemlerden biridir. Sol-Jel ile kaplama yöntemleri arasında uygulama kolaylığı ve tekrarlanabilir olması nedeniyle en çok tercih edilen yöntemlerdendir. Kullanılacak çözeltinin konsantrasyon ve viskozite farklılıklarının kurutma ile zaman bağlı olarak değişimine dayanan dinamik bir prosestir. Daldırmalı kaplama yöntemiyle oluşturulan homojen ince filmler, düz veya silindirik şekilli nihai ürünlere uygulanabilir. Genellikle bu ince filmlerin kimyasal bileşimi malzemenin uzun ömürlü olmasını sağlar [46].

Daldırmalı kaplama yöntemi üç temel kademede yapılır. İlk olarak ürün tamamen temizlenir ve içerisinde kaplama malzemesi bulunan potaya daldırılır (Bknz. Şekil 3.14). Kaplanacak malzemenin daldırılması ile ürünün bütün yüzeyi boyunca eşit bir kaplama elde edilir. Sonraki kademede ürünün ne kadar süre potada kalacağı belirlenir. Bu süre, ürünün yapısına ve kaplama malzemesine göre değişir. Son kademe ise ürün sabit bir hareketle potadan çıkarılır. Sabit hareketle çıkarılmasının nedeni malzemenin kaplama yüzeyinde oluşabilecek homojensizlikleri minimize etmektir. Ürünün potadan çıkarılma hızı kaplama kalınlığını belirleyen bir parametredir [46].

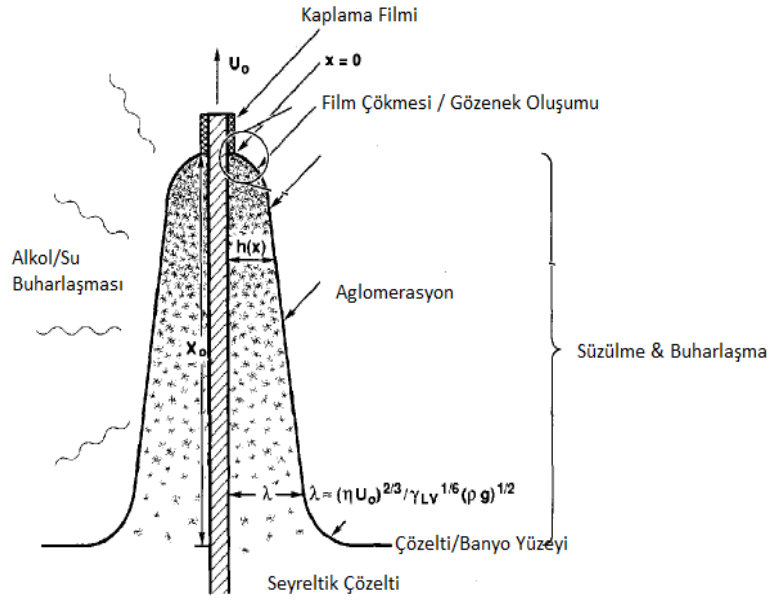


Şekil 3.14: Daldırmalı kaplama yönteminin aşamaları.

Çözeltinin yüzeye tutunmasında etkili olan kuvvetler:

1. Yerçekimi kuvveti
2. Sol ile taşıyıcı arasındaki sürtünme kuvveti
3. Solün taşıyıcıya tutunmasından oluşan yüzey gerilimi kuvvetidir

Süzülme aşamasında bahsedilen kuvvetlerin etkisi altındaki fazla çözelti damlacıkları taşıyıcının kenarlarından süzülerek yüzeyi terk eder. Buharlaşma aşamasında ise; süzülme aşamasında süzülemeyen sol damlacıkları buharlaşarak uçar. En son olarak taşıyıcı üzerinde kalan sol, ısı işlem sonucu film haline dönüşür. Filmin tabakasının oluşumuna ait kademeleri içeren görsel Şekil 3.15'te belirtilmiştir [46].

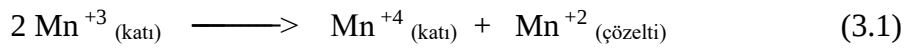


Şekil 3.15: Film tabakasının oluşumu [46].

3.4 LiMn₂O₄ Yapısının Sorunları ve Çözümleri

Lityum iyon bataryalarda katot aktif malzemesi için önemli bir aday olan LiMn₂O₄, 3-D konak yapısına sahip olmasına ve 4V platosunda çalışabilmesine rağmen ilerleyen çevirimlerle beraber çeşitli sorunlar nedeniyle kapasite düşüşü sergilemektedir. LiMn₂O₄ yapısında meydana gelen bu sorunlar aşağıda belirtilmiştir.

1. 1981 yılında Hunter'ın keşfettiği üç değerlikli Mn'nin kimyasal reaksiyon sonucu yapıdan ayrılması [47].

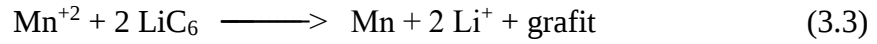


Yukarıda belirtilen reaksiyon kullanılan elektrolitin asitlik derecesine bağlı olmakta olup, elektrolitte kullanılan solvent ve tuz büyük önem arz etmektedir. Yapılan araştırmalarda Mn'nin çözünme oranı aşağıda belirtilen tuzların sıralamasına göre azalmaktadır.



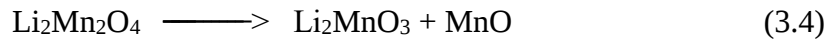
İki değerlikli Mn'nin elektrolit içinde çözünmesi sadece katot aktif malzemesini değil aynı zamanda anotuda etkilemektedir. Çözünmüş Mn⁺² elektrolit sayesinde anoda taşınır ve anot üzerine yerleşir. Bu duruma bağlı olarak redüklenmiş Mn anottaki

lityum ile tekrar oksidasyona uğrar ve anot içerisindeki lityumu tüketmeye başlar.



2. Mn^{+3} konsantrasyonu arttığında Jahn Teller bozulmasının yaşanması.

Eş enerjili elektronik hallerdeki doğrusal olmayan moleküllerin daha düşük bir enerji düzeyine varabilmesi için düzenli yapılarını bozarak eş enerjiliğinin kalkması gerekmektedir. Düşük spinli d3 iyonunda E_g düzeyinde 1 elektron vardır. Bu elektron eş enerjili iki orbitalden birinde bulunabilir. Tek bulunan bu elektron kendi bulunduğu düzlemdeki (x, y veya z) elektronları itmeye başlar. Elektronun bulunmadığı diğer orbitalde ise herhangi bir itme yaşanmaz. Buna bağlı olarak bu elektron kendi eksenindeki ligantları merkez atomdan uzaklaştırırken herhangi bir itmenin yaşanmadığı diğer eksenlerdeki ligantlar merkez atoma kolaylıkla yaklaşabilir. Mn atomunda ele alındığında bu durumda kristal simetri azalır ve yapı kübikten ($c/a = 1.0$) tetragonale ($c/a \approx 1.16$) geçer. Bu değişim sonucu spinel partiküller içerisinde büyük bir gerilme meydana gelir ve sonunda mekanik bozulmalar olur. Tersinir olmayan bu faz dönüşümü önemli ölçüde kapasite kaybına yol açar [48].



Yukarıdaki formülde Jahn Teller bozulması olarak belirtilen tetragonal $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ fazından MnO 'un ayrışması sonucu Li_2MnO_3 oluşumu gösterilmektedir.

3. Lityum çıkışı (delithiasyon) sonrası $\lambda\text{-MnO}_2$ fazının stabil olmaması ve yüksek potansiyel plato bölgesinde elektroliti oluşturan çözücünün oksidasyonu sonucu konak yapıda meydana gelen oksijen kaybı [49-51].

4. Çevrim sırasında iki fazlı bölgedeki ($\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4 - \lambda\text{-MnO}_2$) yüksek voltaj platosuna çıkıldığında yapısal degradasyonun yaşanması [52].

3.4.1 Katyon doplama

Oda sıcaklığında meydana gelen kapasite azalışı sorununa çözüm olarak katyon doplama en önemli yöntemlerden biridir. Bir, iki veya üç değerlikli katyonların Mn yerine doplanmasıyla Mn'nin ortalama oksidasyon basamağı artar. Böylece stabil olmayan Mn^{3+} katyonlarının azalması sağlanır [53-55].

Al doplama bu çözüm için örneklerden biridir [56]. Sadece spinel yapı değil aynı zamanda katmanlı 2D yapılı katot malzemelerinde de Al doplama performansı

arttırmıştır. Anyonik doplama ise gene spinel yapının geliştirilmesinde kullanılan başka bir yöntemdir [57].

3.4.2 Yüzey modifikasyonu

Sıcaklık artışına bağlı olarak da LiMn_2O_4 yapısındaki kapasite düşüşü artmaktadır. Lityum iyon bataryaların kullanıldığı cihazlar (cep telefonları, diz üstü bilgisayarlar vb.) elektronik devreler içerdiği için ısı açığa çıkarılır bu nedenle bu kapasite kaybı çözülmesi gereken sorunlar arasında yer almaktadır.

Tarascon ve arkadaşları sıcaklık artışının sebep olduğu sorunlar üzerine çalışmalar yapmıştır [56,58-60]. Yaptıkları araştırmalar sonucunda sıcaklık artışından dolayı kaynaklanan kapasite düşüşündeki mekanizmanın oda sıcaklığında yaşanan Mn'nin elektrolit içerisinde çözünmesi ile aynı mekanizma olduğunu belirtmişlerdir. Elektrolit içerisinde nemden kaynaklı oluşan aşırı reaktif HF asidi mangan çözünmesinin nedeni olup sıcaklık artışıyla beraber çözünme oranının artması kapasite düşüşünün daha fazla olmasına neden olmaktadır. Bu soruna etki eden diğer bir durum ise malzemenin yüzey alanıdır. Artan yüzey alanı ile beraber elektrolit ile temas eden yüzey artacağından dolayı daha fazla Mn çözünerek kapasite tutma oranı azalacaktır.

Mn'nin elektrolit içerisinde çözünmesini engellemek ve düşük partikül boyutuna sahip $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ kullanımına olanak tanıyıp, çevrim performansını arttırmak amacıyla uygulanan diğer bir yöntem ise yüzey koruyucu kaplamalardır [59]. Bu yöntemin amacı HF ile $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 'in yüzey temasını engellemek ve HF asitin kaplanacak anorganik bileşik ile reaksiyona girerek elektrolit içerisindeki HF konsantrasyonunu düşürmesini sağlamaktır.

Aziz ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 'in yüzeyi ALD yöntemi uygulanarak ZnO ile kaplanmıştır. Yapılan bu modifikasyon ile 100. çevrim sonunda kapasite tutma oranı % 80'den % 91'e çıkmıştır [61].

Diğer bir çalışmada Zhao ve arkadaşları $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 'i iridyum nitrat ve amonyum fosfat içeren sulu çözelti içerisinde 5 saat boyunca karıştırıp, 400°C 'de ısıtılarak LaF_3 ile modifiye etmişlerdir. Bu çalışma sonrasında yüksek sıcaklıktaki kapasite tutma oranları incelenmiş olup 55°C 'de yapılan galvanostatik testler sonucunda 100 çevrim sonra kapasite tutma oranı % 37'den % 66 seviyesine yükselmiştir [62].

Yapılan farklı bir araştırmada ise Waller ve arkadaşları ALD yöntemini kullanarak Al_2O_3 ile $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 'in yüzeyini kaplamışlardır. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde ilerleyen çevrimler sonrası elektrolit – elektrot etkileşiminden kaynaklanan Mn'nin elektrolit içerisinde çözünme oranı düşürülmüş olup kapasite tutma oranı 500 çevrim sonunda % 31'den % 61'e artmıştır [63].

Yukarıda belirtilen yüzey modifikasyonu ile ilgili yapılmış çalışmalarda görüldüğü gibi elektrot – elektrolit ara yüzeyi arasındaki etkileşim azaltıldığında ilerleyen çevrimlerle beraber görülen kapasite kayıplarının azaltıldığı görülmüştür. Çizelge 3.3'de ise LiMn_2O_4 'in yüzeyine uygulanmış farklı kaplama örneklerinin elektrokimyasal performansa etkileri belirtilmektedir.

Çizelge 3.5: LiMn_2O_4 'e uygulanmış farklı yüzey modifikasyonlarının elektrokimyasal performanslarının kıyaslaması [64-68].

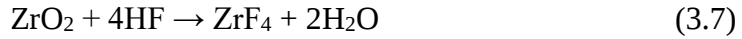
Makale Adı	Yapılan Kaplama	Uygulanan Yöntem	Elektrokimyasal Performans
Gradient V_2O_5 surface-coated LiMn_2O_4 cathode towards enhanced performance in Li-ion battery applications [64].	V_2O_5	Sulu çözelti içinde karıştırma	200 çevrim sonrası % 68 kapasite tutma oranı, 98 mAsa/g özgül kapasite
Structure and electrochemical performance of surface modified LaPO_4 coated LiMn_2O_4 cathode materials for rechargeable lithium batteries [65].	LaPO_4	Sol jel yöntemi	100 çevrim sonrası % 82 kapasite tutma oranı, 84 mAsa/g özgül kapasite
Improvement of capacity and cycling performance of spinel LiMn_2O_4 cathode materials with TiO_2 -B nanobelts [66].	TiO_2 -B	Sıvı faz karıştırma yöntemi	50 çevrim sonunda % 91 kapasite tutma oranı, 128 mAsa/g özgül kapasite
Improving the high-temperature performance of LiMn_2O_4 spinel electrodes by coating the active mass with MgO via a sonochemical method [67].	MgO	Sol jel yöntemi	100 çevrim sonrası % 57 kapasite tutma oranı, 73 mAsa/g özgül kapasite
Superior electrochemical properties of porous Mn_2O_3 -coated LiMn_2O_4 thin-film cathodes for Li-ion microbatteries [68].	Mn_2O_3	Sol jel yöntemi	3000 çevrim sonrası % 80 kapasite tutma oranı, 102 mAsa/g özgül kapasite

3.4.2.1 ZrO₂ yüzey modifikasyonu

Yukarıda belirtilen farklı kaplama malzemelerinin yanı sıra ZrO₂'de koruyucu yüzey oluşturma amaçlı kullanılmaktadır. ZrO₂'nin yüzeyinde oluşan reaksiyonlardan önce kullanılan elektrolitin içindeki reaksiyonlara bakmak gerekmektedir. Katot, anot veya seperatörde nem kalması; bataryaların kapatılması sırasında kapatma yapılan kuru oda veya kontrollü hava ortamında nem bulunması; kullanılan elektrolitin dışardan nem çekmesi elektrolit içerisinde istenmeyen reaksiyonların olmasına neden olmaktadır. LiPF₆ elektrolitinde nem sonucu oluşan reaksiyonlar aşağıda belirtilmiştir [69].



Reaksiyonlar sonucunda kimyasal olarak aşırı aktif HF elde edilmekte olup katot aktif malzemesindeki geçiş metalleri elektrolit içerisinde çözünmeye başlamaktadır. Yapılan yüzey ZrO₂ yüzey modifikasyonu sonucunda HF'in ZrO₂ ile tepkimeye girmesi sağlanmakta olup oluşan reaksiyonlar aşağıda belirlenmiştir.

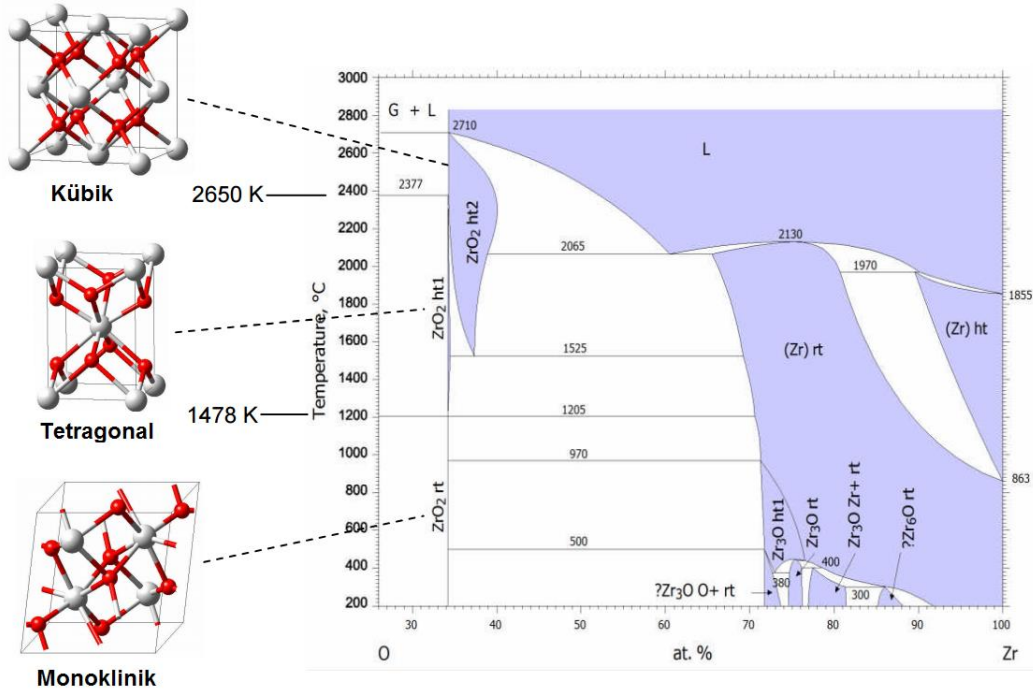


Yüzeyde oluşturulan bu koruyucu katman sayesinde Mn'in LiMn₂O₄ yapısı içerisinde çözünmesi engellenebilmektedir.

Zirkonya (ZrO₂) yapısı

ZrO₂ refrakter bir malzeme olup kimyasal ve korozyon inertliği çok yüksektir. Bu nedenle yüzey koruyucu kaplama olarak sıkça tercih edilmektedir.

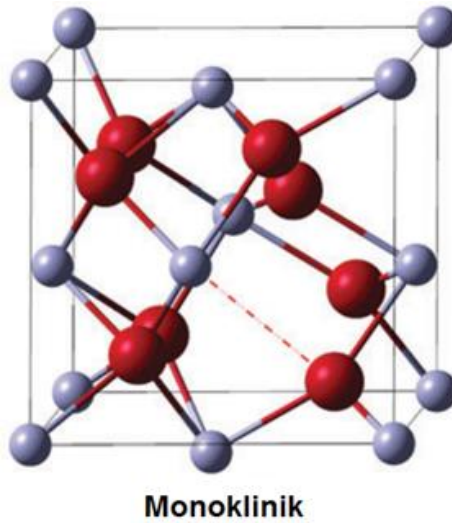
Şekil 3.16'da da gösterildiği gibi ZrO₂'nin farklı sıcaklıklarda 3 kristal fazı bulunmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda (>2370°C) malzeme kübik yapıda bulunmaktadır. 1170 den 2370 °C aralığında tetragonal yapıya sahiptir. 1170 °C'nin altındaki sıcaklıklarda ise malzeme monoklinik faza dönüşmektedir. Bu tez kapsamında LiMn₂O₄ yüzeyinde ZrO₂ çekirdeklendirildiği için LiMn₂O₄'ün kristalizasyon sıcaklığının (850 °C) altında çalışılmış olup monoklinik ZrO₂ fazı elde edilmiştir [70].



Şekil 3.16: ZrO_2 'in faz diagramı ve kristal yapılarının gösterimi [70].

Monoklinik ZrO_2 (Badeleyit)

Monoklinik zirkonya $P2_1/c$ uzay simetri grubuna sahip olup birim hücre içerisinde 4 adet ZrO_2 bulunmaktadır. Latis içerisindeki tüm eşdeğer olmayan 4e pozisyonları Zr^{+4} katyonları ve O^{2-} anyonları tarafından tutulmuştur. Zirkonyanın kristal yapısı şekil 3.17'de belirtilmiş olup, zirkonyumun etrafı 3 O_I anyonu ve 4 O_{II} anyonu ile sarılmıştır [71].



Şekil 3.17: Monoklinik ZrO_2 'nin kristal yapısı. Kırmızı küreler ve küçük gri küreler sırasıyla O ve Zr atomlarını temsil etmektedir [72].

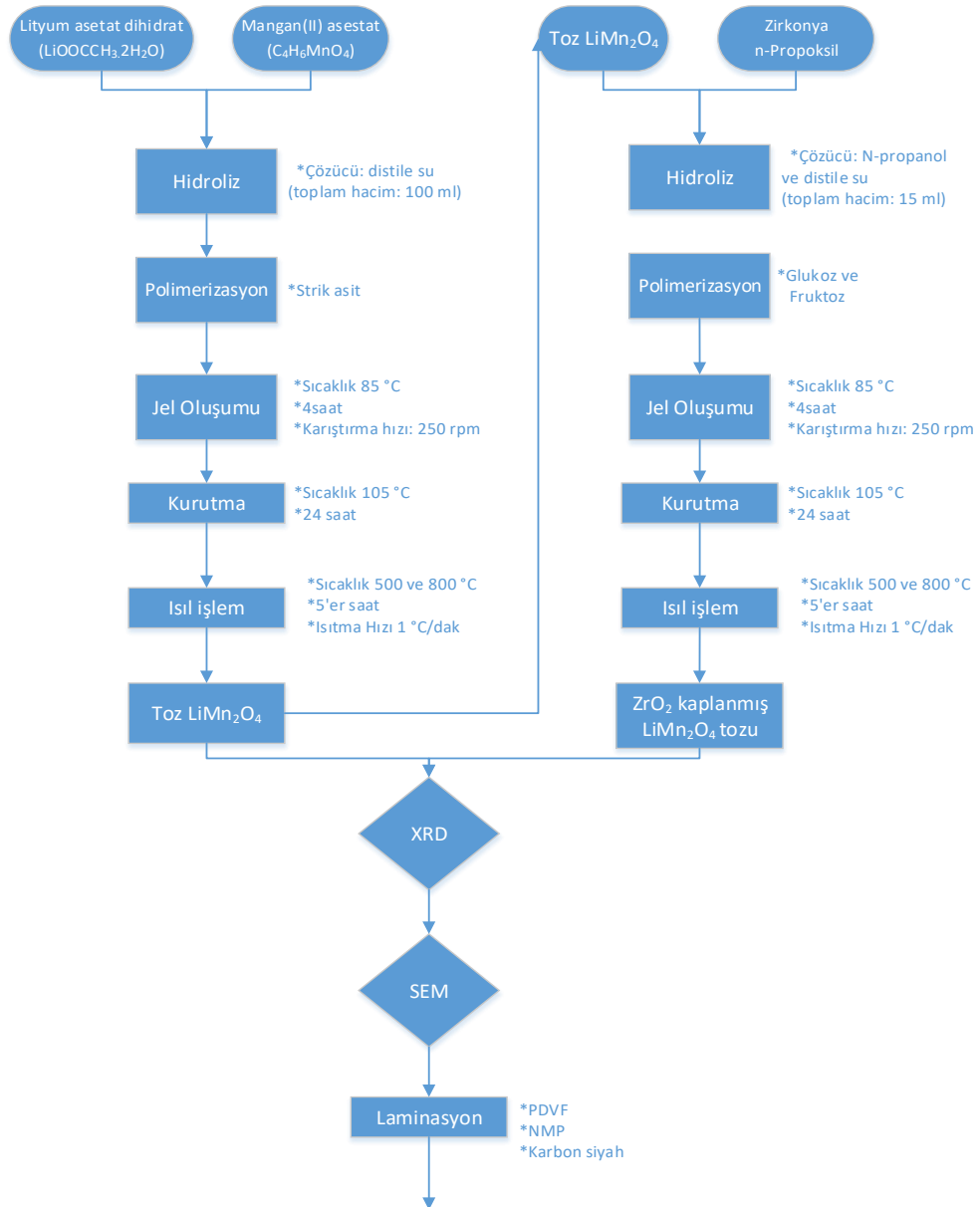
ZrO₂ ile yapılan çalışmalar

ZrO₂'nin sahip olduğu üstün kimyasal inertlik nedeni ile bu malzemenin lityum iyon bataryalarda kullanılmakta olup Liu ve arkadaşları 2010'da yaptıkları çalışmada impregnasyon yöntemini ultrasonik karıştırıcı kullanarak uygulayıp ile LiCoO₂'i ZrO₂ ile kaplamışlardır. Elde ettikleri sonuçlarda Co'nun elektrolit içerisinde çözünmesini azaltıp 40 çevrim sonunda 96 mAsa/g özgül kapasite ve % 71 kapasite tutma oranı elde etmişlerdir [73]. Bir başka çalışmada Huang ve arkadaşları Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ katot aktif malzemesini ZrO(NO₃)₂ çözeltisinde manyetik karıştırıcı kullanarak ZrO₂ ile kaplamışlardır. 100 çevrim sonunda 164 mAsa/g özgül kapasiteye ve %97 oranında kapasite tutma oranına ulaşmayı başarmışlardır [74]. Zhao ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada ise LiMn₂O₄ üzerine ZrO₂ yüzey modifikasyonunu ALD yöntemi uygulayarak yapmış olup 100 çevrim sonunda 111 mAsa/g özgül kapasite değerine ve % 79 kapasite tutma oranına ulaşmışlardır [75].

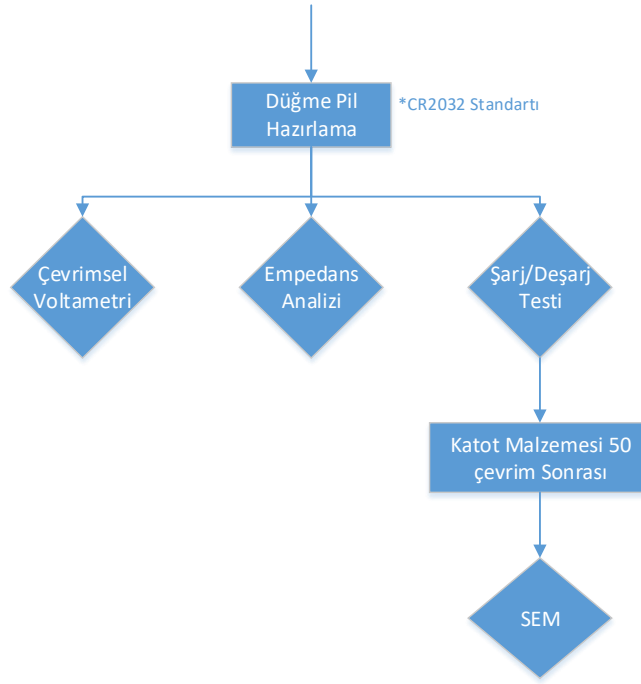
ZrO₂'nin katot aktif malzemeleri üzerinde koruyucu katman olarak kullanıldığında lityum tuzlarına karşı inert bir metal olması sebebiyle sergilediği üstün performans neticesinde bu tez kapsamında da LiMn₂O₄ üzerine olan etkileri incelenmiştir. Sol jel yöntemi kullanılarak yapılan üretim ve kaplama işlemlerinde ultrasonik karıştırıcı kullanılarak kaplama işleminde farklı sonikasyon değerlerinin yüzey çekirdeklenmesi üzerine etkileri gözlemlenmiştir. Böylece LiMn₂O₄ üzerinde ZrO₂ tanelerinin daha homojen ve ince bir katman olarak dağılması sağlanarak kapasite tutma oranına etkileri analiz edilmiştir.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölümde çalışmada gerçekleştirilen deneylerin yapılışı, deney parametreleri, deney sırasında kullanılan malzemeler ve karakterizasyon çalışmaları detaylı olarak verilecektir. Çalışma sürecinde gerçekleştirilecek işlemlerin akış şeması Şekil 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1: Deney akış şeması.



Şekil 4.1 (Devam): Deney akış şeması.

Tez kapsamında beş farklı parametre çalışması yapılmıştır. Yapılan deneylerde sabit tutulan parametreler Çizelge 4.1’de belirtilmiştir.

Çizelge 4.1: Çalışmalar kapsamında yapılan deneylerde sabit tutulan parametreler.

	Sol-Jel LiMn₂O₄ üretimi	Sol-Jel ZrO₂ üretimi
Ph	8	9
Sıcaklık	80 °C	60 °C
Karıştırma Hızı	200 rpm	-
Çözücü miktarı	100 ml	15 ml
Şelatlaştırıcı Ajan	Sitrik Asit	Glukoz ve Fruktoz
Karıştırma Süresi	4 saat	2 saat
	LiMn₂O₄ ısıtma işlemi	ZrO₂ ısıtma işlemi
Kurutma Sıcaklığı	120 °C	120 °C
Kurutma Süresi	24 saat	24 saat
Isıl İşlem Sıcaklığı	500 ve 850 °C	500 ve 700 °C
Isıl İşlem Süresi	5'er saat	5'er saat
Isıtma hızı	1 °C/dk	1 °C/dk

Yapılan 5 deneyin değişken parametreleri ise Çizelge 4.2’de belirtilmiştir.

Çizelge 4.2: Yapılan deneylerdeki değişken parametreler.

Deney No	Yüzey Modifikasyonu	Karıştırıcı Türü	Sonikasyon Şiddeti
1	Yok	Manyetik	-
2	ZrO ₂	Manyetik	-
3	ZrO ₂	Ultrasonik	10% (2 kHz)
4	ZrO ₂	Ultrasonik	30% (6 kHz)
5	ZrO ₂	Ultrasonik	50% (10 kHz)

4.1. LiMn₂O₄ Üretimi

4.1.1 Sol-Jel

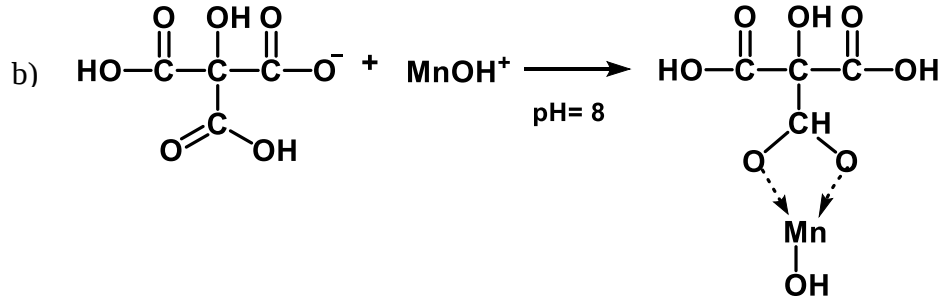
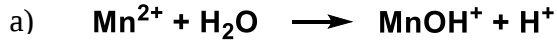
Yapılan deneysel çalışmalarda jel öncülü olarak lityum asetat (LiOOCCH₃.2H₂O, Alfa Aeser) ve manganez(II) asetat (C₄H₆MnO₄, Alfa Aeser), şelatlaştırıcı ajan olarak sitrik asit (C₆H₈O₇, Alfa Aeser), hazırlanan Sol’de çökeltme olmaması için pH düzenleyici olarak ise %30’luk amonyum hidroksit (NH₄OH) kullanılmıştır (Şekil 4.2).



Şekil 4.2: Kullanılan jel öncülleri a) Lityum asetat b) Manganez asetat c) Sitrik asit.

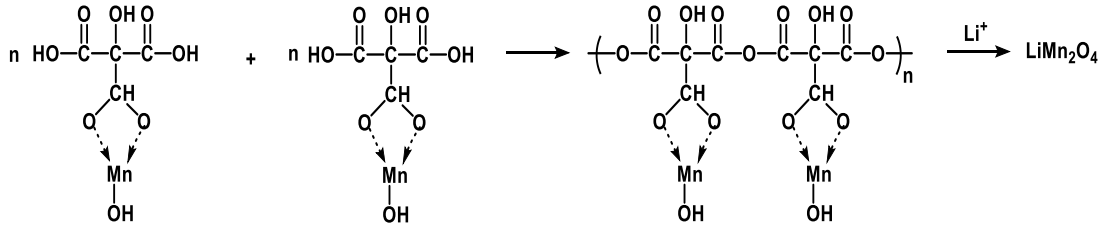
Lityum ve mangan asetatlar 1:2 stokiometrik oranlarda 100 ml distile su içerisinde çözülmüştür. Toplam mol oranı miktarında sitrik asit ilavesi yapılmıştır. Çözelti içerisine amonyum hidroksit eklenerek pH 8’de sabitlenmiştir.

Çözeltinin pH değeri ölçümleri pH metre (Inolab WTW masa tipi) ile yapılmıştır. Jelleşme tamamlanana kadar sıcaklık sabitleyicisi bulunan, ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda (Heidolpn MR HEI) 4 saat boyunca karıştırma işlemi 80 °C’de devam etmiştir. Sol eldesinde gerçekleşen reaksiyonlar Şekil 4.3’de belirtilmiştir.



Şekil 4.3 : Sol eldesinde gerçekleşen reaksiyonlar a) Mn'nin hidroliz reaksiyonu
b) Sitrik asit ile mangan hidroksitin şelasyonu.

Sol elde edildikten sonra hemen jelleşme başlamaktadır ve gerçekleşen jelleşme reaksiyonları da şekil 4.4'te , elde edilen jel şekil 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.4 : Jel eldesinde gerçekleşen reaksiyonlar



Şekil 4.5 : Jel öncülleri, şelatlaştırmacı ve distile su kullanılarak elde edilen jel.

4.1.2 Kurutma

Beher içerisinde jel yapısı elde edildikten sonra 120 °C sıcaklıkta, 24 saat boyunca kurutma işlemi uygulanmıştır. Kurutma işlemi Binder marka ED 53 model etüvün içerisinde yapılmıştır.

4.1.3 Isıl işlemler

Kurutma işlemi tamamlandıktan sonra elde edilen jel alümina krozelere konularak Nabertherm marka kül fırınına konulmuştur. Birinci ısıl işlemde sıcaklık 500 °C’de tutulmuş olup 5 saat boyunca sürdürülmüştür. Bu kademede jel yapısındaki asetatların uçurulması sağlanmıştır. İkinci ısıl işlemde ise istenilen kristal yapının elde edilebilmesi için sıcaklık 850 °C’de sabitlenmiş ve 5 saat boyunca ısıl işlem sürdürülmüştür. Tüm ısıl işlemlerde sıcaklık artışı 1 °C/dk olarak ayarlanmıştır.

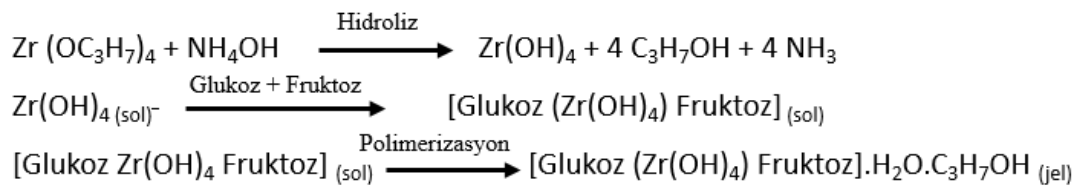
4.2 ZrO₂ Kaplanmış LiMn₂O₄ Üretimi

4.2.1 Sol-jel

Yapılan deneysel çalışmalarda jel öncülü olarak ağırlıkça %70’lik zirkonyum n-propoksil (Alfa Aeser), şelatlaştırıcı ajan olarak glukoz (C₆H₁₂O₆, Alfa Aeser) ve früktoz (C₆H₁₂O₆, Alfa Aeser), hazırlanan sol’de çökelme olmaması için pH düzenleyici olarak ise %30’luk amonyum hidroksit (NH₄OH) kullanılmıştır.

Zirkonyum n-proksil içerisine tekrar n-propanol ilave edilerek ağırlıkça zirkonyum oranı %30’a düşürülmüştür. N-propanole hacimsel olarak 1:4 oranında distile su ilave edilmiştir. İlave edilen suya ağırlıkça 1:15 oranında glukoz ve früktoz (kendi içinde 1:1 oranında) eklenmiştir. Ardından pH 9’a sabitlenip LiMn₂O₄ tozları çözeltiye ilave edilmiştir. Ultrasonik karıştırıcıda Çizelge 4.1 ve 4.2’de belirtilen sonikasyon parametrelerinde işlem sürdürülmüştür.

Sol-jel reaksiyonlarının basamakları Şekil 4.6’da belirtilmiştir.



Şekil 4.6: ZrO₂ Sol-Jel reaksiyonları.

4.2.2 Kurutma

Beher içerisinde jel yapısı elde edildikten sonra 120 °C sıcaklıkta, 24 saat boyunca kurutma işlemi uygulanmıştır.

4.2.3 Isıl işlemler

Birinci ısıl işlemde sıcaklık 500 °C’de tutulmuş olup 5 saat boyunca sürdürülmüştür. Bu kademede jel yapısındaki organiklerin uçurulması sağlanmıştır. İkinci ısıl işlemde ise istenilen kristal yapının elde edilebilmesi için sıcaklık 700 °C’de sabitlenmiştir. Tüm ısıl işlemlerde sıcaklık artışı 1 °C/dk olarak ayarlanmıştır.

4.3 Toz Karışımının Hazırlanması

Kristalizasyon sonucu elde edilen tozlardan laminasyon yöntemi ile kaplama yapabilmek için aktif malzemeye iletkenlik için karbon siyahı (Alfa Aesar), ve bağlayıcılık özelliği katması için PVDF ($-\text{CH}_2\text{CF}_2$, Alfa Aesar) tozları katılmış ve karıştırılmıştır. Tozların oranları aktif malzeme/karbon siyahı/PVDF: 80/10/10 olarak ayarlanmıştır. %10’un altında bağlayıcı kullanılması laminasyon prosesinin efektif olarak gerçekleşmesini engellemektedir. Karıştırılan tüm tozlar Şekil 3.4’de verilmiştir. Hazırlanan toz karışımında aktif malzeme ağırlığı 0,75 mg olup 2 ml NMP (Alfa Aesar) damlatılarak toz karışımı toz çamuru haline getirilmiştir. Hazırlanan toz çamuru 1 gün boyunca manyetik karıştırıcı içerisinde 1000 rpm’de karıştırılmaya bırakılmıştır.

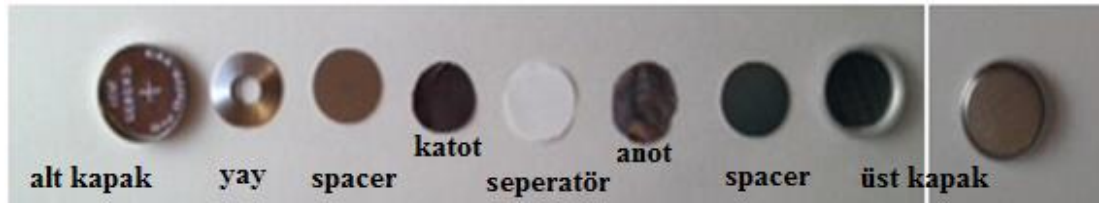
4.4 Laminasyon ve Kurutma

Toz çamuruna uygulanan 1 günlük karıştırma işleminin ardından 12 µm kalınlığındaki alüminyum akım toplayıcılar üzerine kaplanmıştır. Doktor blade yardımı ile yapılan kaplamada bıçak aralığı 150 µm ve kaplama hızı ise 0,3 m/dk olarak ayarlanmıştır.

Kaplama işlemi tamamlandıktan sonra elektrotlar içerisindeki nemin uçurulması için 120 °C’de 5 saat tutulup, ardından gece boyu vakum altında bırakılmışlardır. Kurutma işlemi biten numuneler ardından kesilerek CR2032 pil standartlarında 1,6 cm çapa sahip daireler şeklinde kesilmişlerdir.

4.5 Pilin kapatılması

Elektrokimyasal testlerin yapılabilmesi için 0,01 ppm'in altında oksijen ve nem içeren glove-box içerisinde CR2032 standartına uygun yarı hücre şeklinde düğme piller kapatılmıştır. Pil elemanları: i) pozitif elektrot, ii) akım toplayıcı alüminyum altlık, iii) 1M LiPF₆ in etilen karbonat-dimetil karbonat, EC:DMC 1:1 içeren elektrolit, iv) separatör (Celgrad 2400), v) karşı elektrot olarak metalik lityumdur. Şekil 4.7'de pil bileşenleri verilmiştir.



Şekil 4.7: Kapatılan pilin bileşenleri.

4.6. Analiz ve Karakterizasyon Yöntemleri

4.6.1 Galvanostatik Testler

Tüm elektrokimyasal testler MTI marka BST8-WA model Pil Analiz Cihazı ile oda sıcaklığında, 3-4,3 V voltaj aralığında yapılmıştır. Çevrim testleri için uygulanan akım değerleri formasyon esnasında ilk 2 çevrim boyunca 5 mA/g, sonrasında ise sabit olarak 14 mA/g'dır. Hız testlerinde uygulanan akım değerleri ise sırasıyla 7 mA/g, 14 mA/g, 28 mA/g, 70 mA/g, 140 mA/g, 280 mA/g, 14 mA/g'dır (Teorik kapasite 140 mAsa/g olarak alınmıştır), her bir akım değeri ise üçer çevrim boyunca sürdürülmüştür.

4.6.2 XRD analizi

LiMn₂O₄ ve ZrO₂ tozları Rigaku Miniflex marka XRD cihazı ile analiz edilmiştir. XRD analizleri $2\theta = 15^\circ - 70^\circ$ aralığında ve $2^\circ/\text{dk}$ tarama hızında yapılmıştır. Cu K α radyasyonu kullanılmıştır ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$).

4.6.3. SEM görüntüleri ve EDS analizi

Elde edilen tozların boyut ve morfolojini incelemek kaplama işlemi tamamlanan numunelerin (Çizelge 4.2'de belirtilen) SEM görüntüleri çekilmiş ve EDS haritaları çıkartılmıştır. Ayrıca elektrokimyasal testleri yapılan 5 adet katotun yüzey

görüntülerini elde etmek için, şarj/deşarj çevrimleri sonucunda düğme pil hücreleri açılarak katot malzemesi dışarıya çıkarılmıştır. Dışarıya çıkarılan katotların üzerindeki elektrolit temizlenmesi için DMC çözeltisi ile yıkanmıştır ve bir gün kurumaya bırakılmıştır. Daha sonrasında bu katot malzemelerinin SEM görüntüleri tekrar alınmıştır.

SEM analizleri JEOL-JSM-5410LV ile 15kV'da yapılmıştır. Analiz sonucu elde edilen görüntüler ve kantitatif veriler ile pil çevrim ömrü ve kapasitesi anlamında ilişkilendirme yapılmıştır. Burada elde edilen sonuçlarla denenen farklı karıştırma parametreleri sonucu ZrO_2 'nin $LiMn_2O_4$ yüzeyindeki dağılımı incelenmiştir.

4.6.4. Çevrimsel voltametri analizi

Çevrimsel voltametri analizleri Gamry Insturements marka Interface 1000 model galvanostat/potensiyostat ile 0,03 mV/sn'lik tarama hızlarında ve 25 °C ortam sıcaklığında yapılmıştır. Voltaj aralığı olarak $LiMn_2O_4$ 'in çalışma aralığı alınmıştır (3-4,3 V). Tüm çevrimsel voltametri verileri 3 çevrim için kaydedilmiştir.

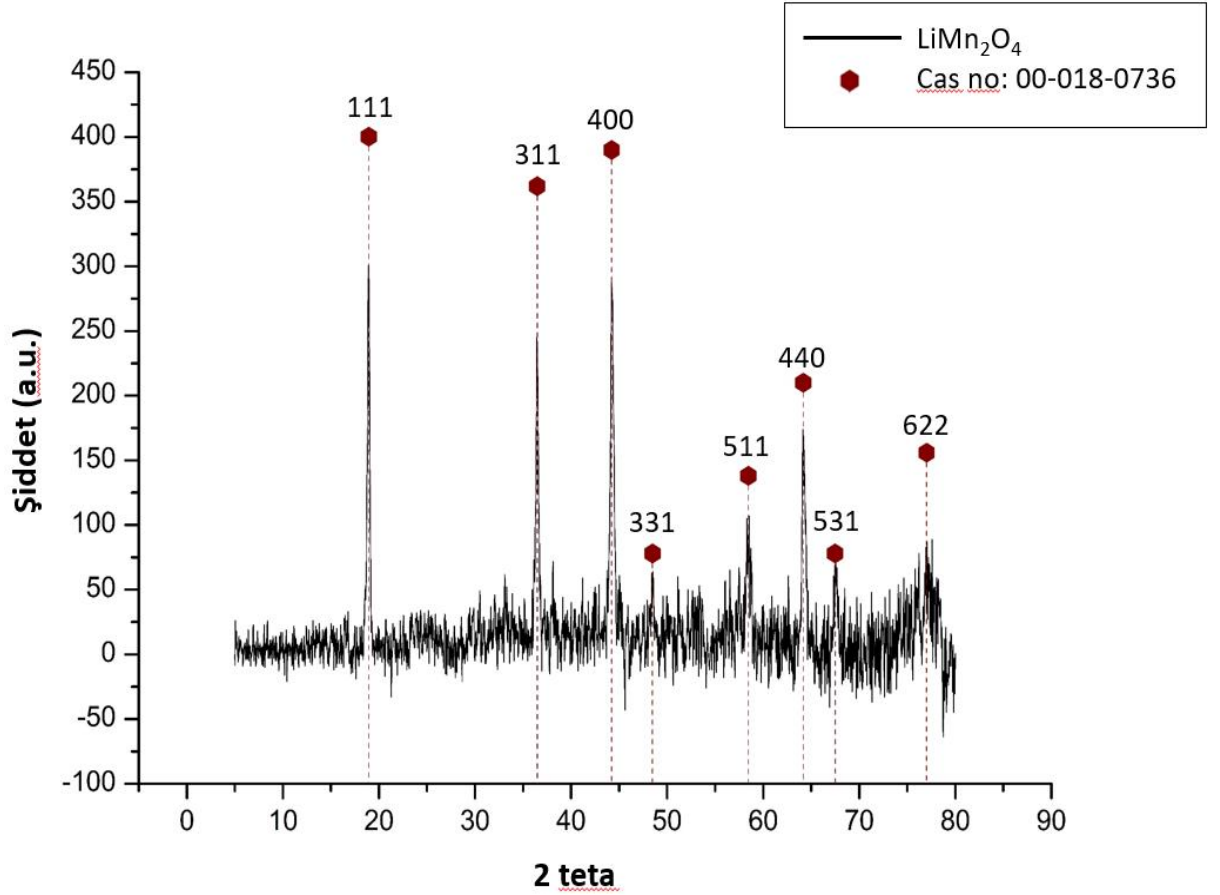
4.6.5. Empedans analizi

Empedans analizleri Gamry Insturements marka Interface 1000 model galvanostat/potensiyostat ile 10 mHz – 100 kHz aralığında 3 V potansiyel değeri (lityumun katot yapısını tamamen terk ettiği durum) için yapılmıştır. Analizler 25 °C ortam sıcaklığında uygulanmıştır.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1. Tozların Yapısal Karakterizasyon Sonuçları

Bu çalışmada sol-jel tekniği ile üretilen LiMn_2O_4 ve ZrO_2 sırasıyla katot aktif malzemesi ve yüzey modifikasyon malzemesi olarak kullanılmıştır. Kristalizasyon için yapılan ısıtıl işlemin ardından sentezleri tamamlanan tozlar XRD tekniği kullanılarak analiz edilmiştir.



Şekil 5.1: LiMn_2O_4 tozuna ait (500 °C-5saat, 700 °C-5 saat ısıtıl işlem) XRD verileri.

Şekil 5.1’de LiMn_2O_4 tozuna ait XRD grafiği verilmiştir. LiMn_2O_4 tozunun kristalizasyon ısıtıl işlemi sonucunda (500 °C-5sa, 700 °C-5 sa ısıtıl işlem) kübik spinel kristal yapısı elde edilmiştir. Analiz sonucu herhangi bir empürite belirlenmemiştir.

Latis parametresinin bulunması için X'pert Highscore programı kullanılmıştır. Program yardımıyla (111) için düzlemler arası mesafe 4,74256 Å olarak belirlenmiştir.

Denklem 5.1 de belirtilen kübik kristal yapı için latis parametre hesabı kullanılarak üretilen LiMn₂O₄'in latis parametresi a=8.214 Å olarak bulunmuştur.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 k^2 l^2}{a^2} \quad (5.1)$$

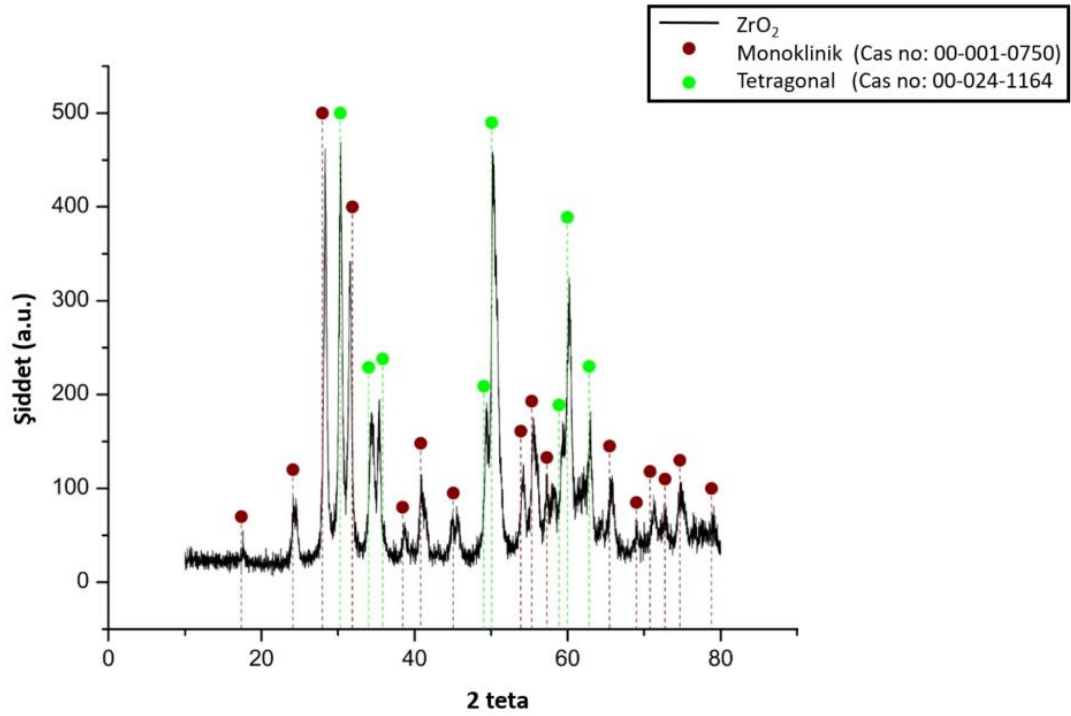
Cas numarası Şekil 5.1'de verilen LiMn₂O₄ referans paterninde ise latis parametresi a=8,24 Å olarak belirtilmiştir. LiMn₂O₄ spinel bir yapı olduğu için 32 adet oktahedral boşluk içermekte olup bunların yarısında Mn iyonları yer almaktadır. Yapı içerisindeki Mn iyonlarının valans değeri ise Mn³⁺ ve Mn⁴⁺'tür. Bu nedenle her bir valans değerliğindeki iyonlar sekizer adet oktahedral yer tutmaktadır. Mn⁴⁺ iyonlarının iyonik yarı çapı 0,54 Å olup Mn³⁺ iyonlarının iyonik yarı çapı ise düşük yada yüksek spin durumuna göre değişmektedir [76].

Düşük spin halinde Mn³⁺ iyonik yarı çapı 0,58 Å iken yüksek spin halinde ise iyonik yarı çapı 0,65 Å'tur. Bu durumda Mn⁴⁺ ve düşük spin durumundaki Mn³⁺ arasındaki iyonik yarıçap farkı 0.04 Å iken Mn⁴⁺ ve yüksek spin halindeki Mn³⁺'nın iyonik yarı çapları arasındaki fark 0.11 Å olmaktadır. Bundan dolayı düşük spin halindeki Mn³⁺ iyonlarının artması latis parametresinin azalmasına neden olmaktadır.

Tez kapsamında üretilen LiMn₂O₄'in düşük latis parametresine sahip olmasının sebebinin ısıtma işlem sıcaklığının düşük ve ısıtma süresinin az olmasına bağlı olarak artan düşük spin halindeki Mn³⁺ iyonlarından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Hoon-Taek Chung ve arkadaşları LiMn₂O₄'in ısıtma işlem sıcaklığı ve süresi üzerine çalışmalar yapmış olup yaptıkları analizlerde 10 saatin altında 700 °C'de uygulanan ısıtma işlemin sonucunda latis parametresinin 8,22 Å'nın altında olacağını belirtmiş olup elde ettiğimiz sonuçlar bu veriler ile örtüşmektedir [77].

Şekil 5.2'de ZrO₂ tozuna ait XRD grafiği verilmiştir. 500 °C'de 5 saat süreyle yapılan kristalizasyon ısıtma işlemi sonucu monoklinik ve tetragonal kristal yapılarında ZrO₂ elde edilmiş olup herhangi bir empürite belirlenmemiştir. Düşük sıcaklıklarda (T<400 °C) monoklinik fazında olan ZrO₂, sıcaklığın 400 °C'nin üzerine çıkmasıyla birlikte amorf Zr(OH)₄ jelinde OH⁻ iyonlarının kaybı sonucu yarı kararlı tetragonal faz dönüşmektedir [78].

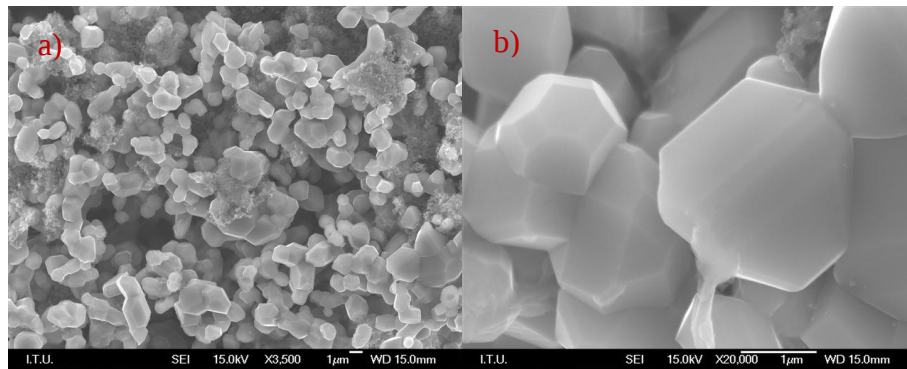


Şekil 5.2: ZrO₂ tozuna ait (500 °C-5saat ısıt işlem) XRD verileri.

Elde edilen bu fazlarda tetragonal için karakteristik pik $2\theta = 30,5^\circ$ (111) yansımada ve monoklinik fazı için karakteristik pikler ise $2\theta = 28,4^\circ$ ve $31,6^\circ$ (111) yansımada bulunmaktadır (Monoklinik Cas No. 00-001-0750, Tetragonal Cas No. 00-024-1164).

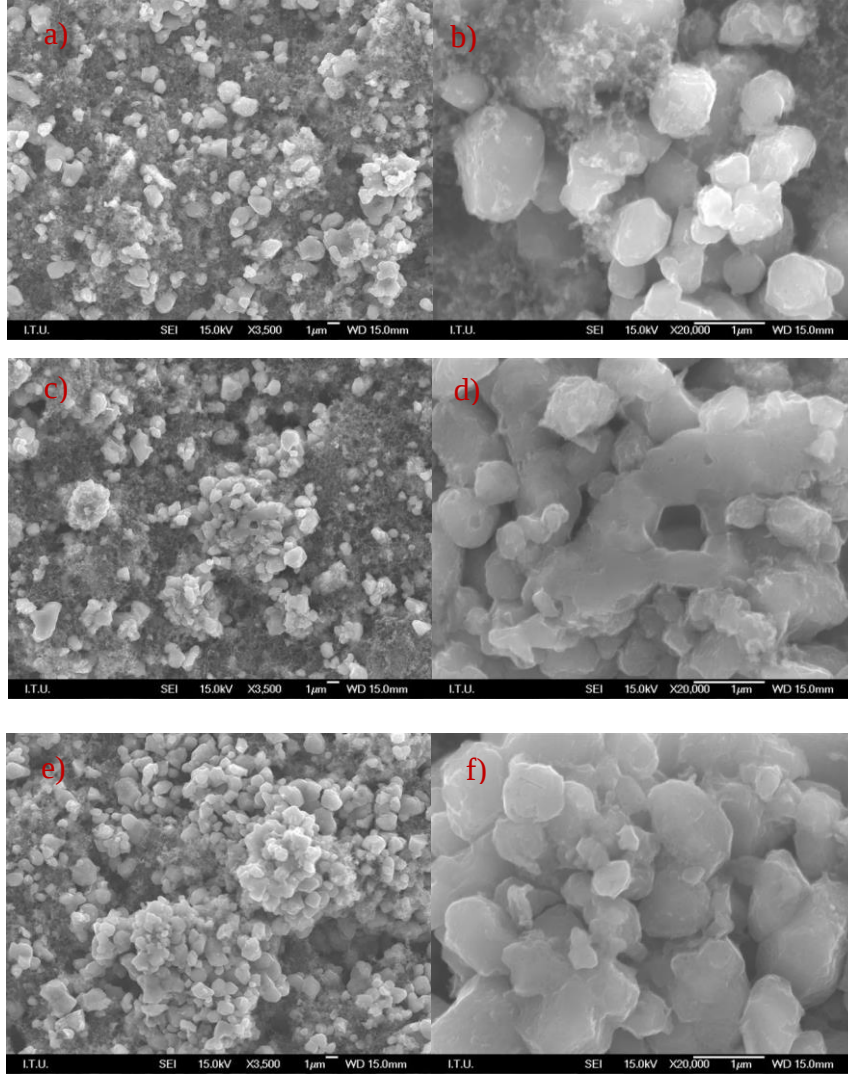
5.2. Tozların Boyut ve Morfolojileri

LiMn₂O₄ ve LiMn₂O₄ üzerine ZrO₂ yüzey modifikasyonu yapılmış 1, 2, 3, 4 ve 5 nolu tozlarının morfolojisi SEM ile incelenmiştir. Isıl işlem sonrası elde edilen LiMn₂O₄ tozunun SEM görüntüleri Şekil 5.3’de gösterilmiştir.

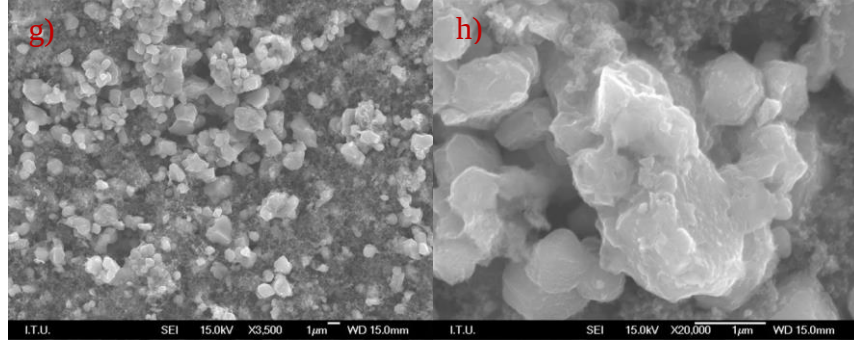


Şekil 5.3: LiMn₂O₄ tozuna ait elektrokimyasal deneyler öncesi SEM görüntüleri a) Genel görüntü b) Yüksek büyütmede alınan görüntü.

Elde edilen sonuçlarda üretilen LiMn_2O_4 tozlarının $0,75\mu\text{m} - 1,5\mu\text{m}$ arasında olduğu, tam küresel bir morfoloji sergilemeyip keskin köşeli ve düz yüzeye sahip formda olduğu görülmektedir. Bu morfoloji Sen Zhao ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmalarda elde ettikleri yüzey morfolojisi ile benzerlik göstermektedir [79]. Şekil 5.4’de ise farklı karıştırma yöntemi ve parametreleri kullanılarak hazırlanan ZrO_2 yüzey modifikasyona sahip LiMn_2O_4 tozlarının SEM görüntüleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 5.4: ZrO_2 yüzey modifikasyonu gerçekleştirilmiş LiMn_2O_4 tozlarının SEM görüntüleri a) 2 nolu numune genel görüntü b) 2 nolu numune yüksek büyütmede alınan görüntü c) 3 nolu numune genel görüntü d) 3 nolu numune yüksek büyütmede alınan görüntü e) 4 nolu numune genel görüntü f) 4 nolu numune yüksek büyütmede alınan görüntü g) 5 nolu numune genel görüntü h) 5 nolu numune yüksek büyütmede alınan görüntü.



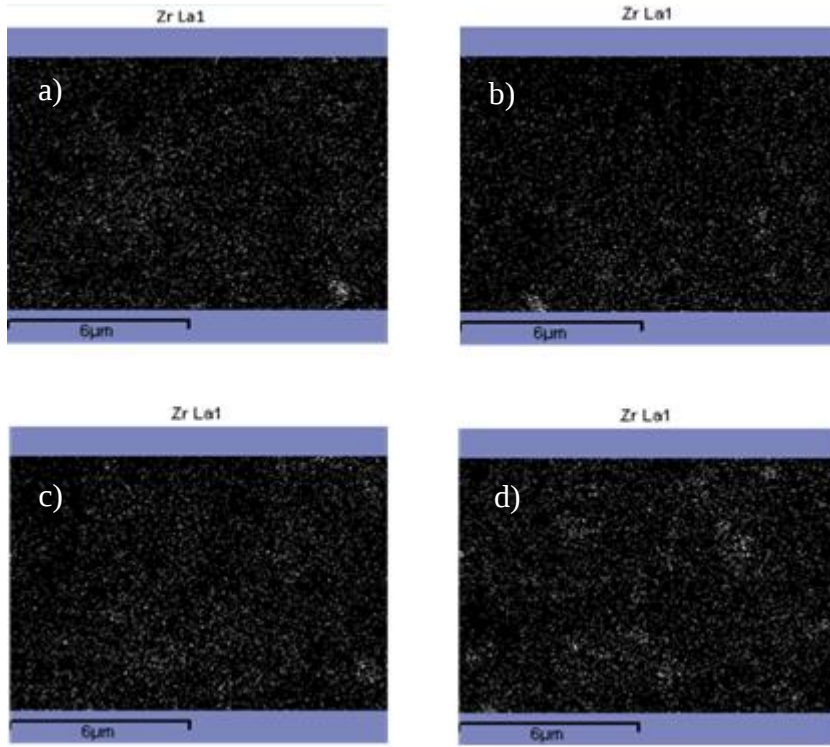
Şekil 5.4 (devam): ZrO_2 yüzey modifikasyonu gerçekleştirilmiş LiMn_2O_4 tozlarının SEM görüntüleri a) 2 nolu numune genel görüntü b) 2 nolu numune yüksek büyütmede alınan görüntü c) 3 nolu numune genel görüntü d) 3 nolu numune yüksek büyütmede alınan görüntü e) 4 nolu numune genel görüntü f) 4 nolu numune yüksek büyütmede alınan görüntü g) 5 nolu numune genel görüntü h) 5 nolu numune yüksek büyütmede alınan görüntü.

Yapılan yüzey modifikasyonları neticesinde Zhiyuan Wang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada da olduğu gibi ZrO_2 nano partiküllerinin katot yüzeyine adsorbe olmasından dolayı katot partikül yüzeylerinin pürüzlü olduğu görülmektedir [80].

Numunelerin yüzey pürüzlükleri kıyaslandığında ise manyetik karıştırıcı ve % 10 sonikasyon gücünün kullanıldığı şartlarda partikül yüzeylerinin daha düzgün olduğu, sonikasyon gücü arttıkça ise yüzeydeki pürüzlülüğün arttığı tespit edilmiştir. Katot partiküllerinin yüzey modifikasyonu yapılmadan önceki morfolojileri ve modifikasyon sonrası morfolojileri kıyaslandığında LiMn_2O_4 partiküllerinin yüzey modifikasyonu ile keskin köşeli yapısını kaybettiği gözlemlenmiştir.

LiMn_2O_4 yüzeyindeki ZrO_2 dağılımını incelemek amacıyla elektrokimyasal test öncesi farklı yüzey modifikasyon parametreleri uygulanmış numunelere EDS haritalama yapılmıştır. Yapılan analizde 10.000 büyütmede Zr elementi taratılmış olup elde edilen sonuçlar Şekil 5.5'te belirtilmiştir.

EDS haritalama sonuçlarına bakıldığında tüm numunelerde ZrO_2 'nin LiMn_2O_4 partiküllerinin yüzeyini homojen bir şekilde kapladığı görülmektedir. Yapılan kaplamaların ise LiMn_2O_4 yüzeyini ne kadar çok örtbildiği elde edilen galvanostatik ve potansiyostatik test sonuçları ile anlaşılmaya çalışılmıştır.



Şekil 5.5: ZrO_2 yüzey modifikasyona sahip LiMn_2O_4 tozlarının elektrokimyasal deneyler öncesi EDS haritalama görüntüleri a) M.K. 500 rpm EDS haritalama görüntüsü b) U.K % 10 sonikasyon gücü EDS haritalama görüntüsü c) U.K % 30 sonikasyon gücü EDS haritalama görüntüsü d) U.K % 50 sonikasyon gücü EDS haritalama görüntüsü.

5.3. Elektrokimyasal Test Sonuçları

Alüminyum akım toplayıcı üzerine lamine edilen tozların elektrokimyasal testleri 2032 düğme pil standartında kapatılan yarı hücrelerde gerçekleştirilmiştir. LiMn_2O_4 katot aktif malzemesine yapılan yüzey modifikasyonlarının kapasite değerlerine ve bataryanın çevrim ömrüne etkisini incelemek için farklı üretim parametreleri denenmiş dört adet katot 3-4,3 V aralığında çeşitli akım yoğunluklarında teste tabi tutulmuştur.

Sonikasyon ve manyetik karıştırıcının elektrokimyasal performansa olan etkisini incelemek için 1, 2, 3, 4, 5 nolu numuneler kendi içerisinde karşılaştırılmıştır. Yapılan galvanostatik testlerde kapasite tutma oranının analiz edilebilmesi için 30 çevrim boyunca pillere 14 mA/g sabit akım uygulanmıştır. Ayrıca yapılan yüzey modifikasyonlarının hız testine olan etkilerinin analiz etmek için her bir akım değerinden üçer çevrim yaptırılarak sırasıyla 7, 14, 28, 70, 140, 280 ve tekrar 14 mA/g değerlerinde akım uygulanmıştır.

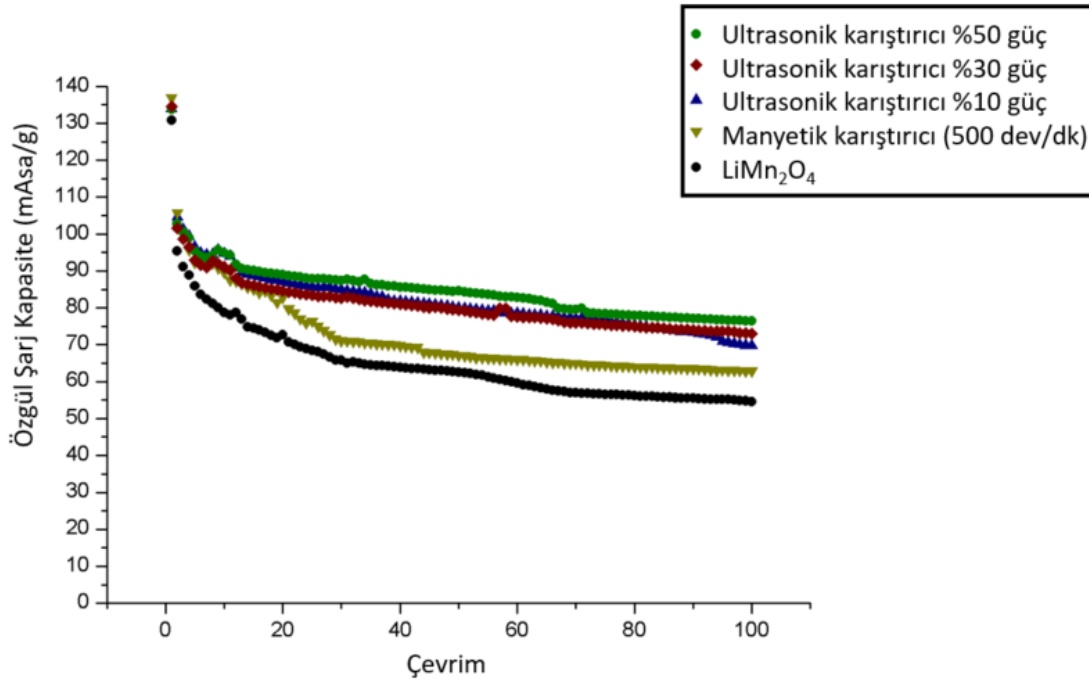
Lamine edilmiş tozlara verilen akım değerleri ile özgül kapasite hesaplamalarında aktif malzeme ağırlıkları kullanılmış olup numuneler için hesaplanan aktif malzeme ağırlıkları Çizelge 5.1’de belirtilmiştir.

Çizelge 5.1. Lamine edilmiş folyoda yer alan malzemelerin ağırlıkları (g) ve uygulanan akım değerleri (mA).

Numune	Katot Ağırlığı (g)	Al Folyo Ağırlığı (g)	Toz Karışım Ağırlığı (g)	Aktif Malzeme Ağırlığı (%80)	Akım (mA)
1 (Çevrim Testi)	0,0142		0,0091	0,00728	0,102
1 (Hız Testi)	0,0137		0,0086	0,00688	0,096 - 0,192 - 0,384 - 0,96 - 1,92 - 3,84 - 0,192
2 (Çevrim Testi)	0,0134		0,0083	0,00664	0,093
2 (Hız Testi)	0,0135		0,0084	0,00672	0,094 - 0,188 - 0,376 - 0,94 - 1,88 - 3,76 - 0,188
3 (Çevrim Testi)	0,0129		0,0078	0,00624	0,087
3 (Hız Testi)	0,0127	0,0051	0,0076	0,00608	0,085 - 0,17 - 0,34 - 0,85 - 1,7 - 3,4 - 0,17
4 (Çevrim Testi)	0,0139		0,0088	0,00704	0,099
4 (Hız Testi)	0,0134		0,0083	0,00664	0,093 - 0,186 - 0,372 - 0,93 - 1,86 - 3,72 - 0,186
5 (Çevrim Testi)	0,0142		0,0091	0,00728	0,102
5 (Hız Testi)	0,0137		0,0086	0,00688	0,096 - 0,192 - 0,384 - 0,96 - 1,92 - 3,84 - 0,192

Şekil 5.6’da 1, 2, 3, 4, 5 nolu numunelere ait şarj özgül kapasite-çevrim eğrileri karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. Yapılan bu karşılaştırmada LiMn_2O_4 yüzeyine yapılan ZrO_2 modifikasyonu sırasında denenen karıştırma parametrelerinin elektrokimyasal performansa etkisi incelenmiştir. 1, 2, 3, 4, 5 numunelerinden ilk çevrimde sırasıyla 130,8, 136,9, 134 , 134,6, 133,7 mAsa/g 100 çevrim sonunda

sırasıyla 54,5, 62,9, 69,7, 73,1, 76,3 mAsa/g'lık özgül şarj kapasite değeri ve %41,66, %45,9, %52,01, %54,3, %57,06 kapasite tutma oranları elde edilmiştir.



Şekil 5.6: 1 (LiMn₂O₄), 2 (LiMn₂O₄ – ZrO₂ (Manyetik karıştırıcı)), 3 (LiMn₂O₄ – ZrO₂ (Ultrasonik karıştırıcı %10 sonikasyon gücü)), 4 (LiMn₂O₄ – ZrO₂ (Ultrasonik karıştırıcı %20 sonikasyon gücü)), 5 (LiMn₂O₄ – ZrO₂ (Ultrasonik karıştırıcı %30 sonikasyon gücü)) numunelerine ait özgül kapasite- çevrim verilerinin karşılaştırılması (farklı karıştırma parametrelerinin etkisi).

Üretim parametresi fark etmeksizin yapılan tüm ZrO₂ modifikasyonlarında kapasite tutma oranları modifikasyon yapılmamış LiMn₂O₄'e göre daha yüksek çıktığı görülmektedir. Bu durumun sebebi Shao-Kang Hu ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada da belirttikleri gibi elektrokimyasal reaksiyonların genelde elektrotun yüzeyinde olması ve bu nedenle elektrotun elektrolit ile temas etmesi sonucunda kaynaklanır. Elektrolit içerisinde oluşan HF katot aktif malzemesi içerisindeki geçiş metallerini çözerek kapasite düşüşüne neden olmaktadır [81]. Literatür kısmında denklem 3.7'de de belirtildiği gibi yapılan ZrO₂ yüzey modifikasyonu sayesinde oluşan HF'in büyük miktarı ZrO₂ tarafından tutulup elektrolit içerisinde Mn'nin çözünmesine bağlı olarak meydana gelen kapasite düşüşünün belli bir oranda engellendiği görülmektedir.

LiMn₂O₄ yüzeyindeki ZrO₂ dağılımının devamlılığı ve partikül yüzeyini ne oranda kapladığı doğrudan Mn'nin çözünme miktarına etki etmektedir. Buna bağlı olarak kapasite tutma oranının artması, ZrO₂'in LiMn₂O₄ partiküllerinin yüzeylerini daha

fazla oranda kapladığını göstermektedir. Şekil 5.6'da verilen grafikten elde edilen kapasite tutma oranları ışığında manyetik karıştırma sonucu en düşük ZrO_2 yüzey dağılımının elde edildiği görülmektedir. Ultrasonik karıştırıcının etkisine bakıldığında ise en düşük sonikasyon seviyesinde karıştırma yapıldığında dahi kapasite tutma oranının manyetik karıştırıcıya göre %10 daha fazla olduğu belirlenmiştir. Sonikasyon gücü arttıkça kapasite tutma oranının arttığı dolayısıyla ZrO_2 'nin $LiMn_2O_4$ yüzeyinde dağılımının da arttığı söylenebilir.

Şekil 5.6 incelendiğinde dikkat çeken bir diğer nokta ise ZrO_2 modifikasyonu yapılmış numunelerde kapasite değerlerinin altıncı veya yedinci çevrimden sonra bir artış göstermesi olmuştur. Bu durum G.Q. Liu ve arkadaşları tarafından da incelenmiş olup ilk çevrimlerde ZrO_2 filminden Li^+ iyonlarının geçişinin daha zor olduğunu ve ilerleyen çevrimler sonucunda kapasitenin tekrardan bir miktar arttığını belirtmişlerdir [82].

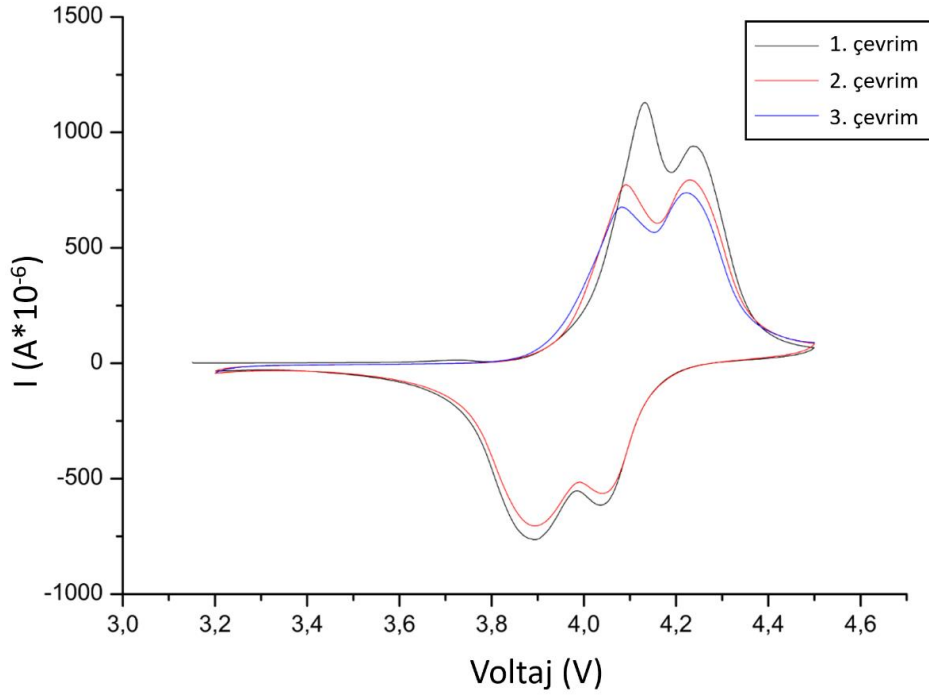
5.4. Çevrimsel Voltametri Sonuçları

5 farklı numunenin çevrimsel voltametri testleri yapılarak sonuçlar şarj/deşarj reaksiyonları ve kapasite tutma oranları ile ilişkilendirilmiştir. CV grafiklerinde belirtilen anodik ve katodik pikler, bataryanın şarj/deşarj çevrimleri sırasında elektrot yapısında meydana gelen reaksiyonları temsil etmektedir. Batarya çalışma prensibi lityum iyonlarının katot yapısına interkalasyonunu ve deinterkalasyonunu içermekte olup bu tersinir reaksiyonlar CV grafiklerinde genellikle bir interkele pikinin karşılığında bir deinterkele piki halinde görülmektedir. Şekil 5.7'de $LiMn_2O_4$ katot malzemesine ait CV grafiği verilmiştir.

1 nolu numunenin CV piklerine bakıldığında anodik (deşarj sırasında) ve katodik (şarj sırasında) bölgede ikişer adet pik görülmekte olup bunlar tersinir olan oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonlarını göstermektedir. Her bir bölgede ikişer pikin bulunması lityumun interkele ve deinterkele reaksiyonlarının iki aşamalı olarak gerçekleştiğini belirtmektedir.

Kübik sıkı paket dizilimindeki $LiMn_2O_4$ yapısı içerisinde lityum iyonları tetrahedral (8a) bölgeleri, mangan iyonları oktahedral (16d) bölgeleri, oksijen iyonları ise 32e bölgelerinde yer almaktadır. Yapı içerisinde bulunan boş oktahedral (16c) bölgeleri ise lityum iyonlarının difüzyonuna olanak tanımakta olup tetrahedral bölgedeki lityum

iyonları bu boşluklar aracılığı ile hareket etmektedir [83]. Katodik bölgede yer alan ilk pik (4,13 V) tetrahedral bölgelerdeki Li^+ iyonlarının yarıya yakının yapıdan çıkmasını ikinci pik (4,24 V) ise tetrahedral bölgelerde geriye kalan Li^+ iyonlarının yapıdan çıkmasını temsil etmektedir. Anodik bölgede 3,89 V ve 4,04 V'de görülen pikler de lityumların yapı içerisine girerek tetrahedral boşlukları tekrar doldurmasını belirtmektedir. [83-85].

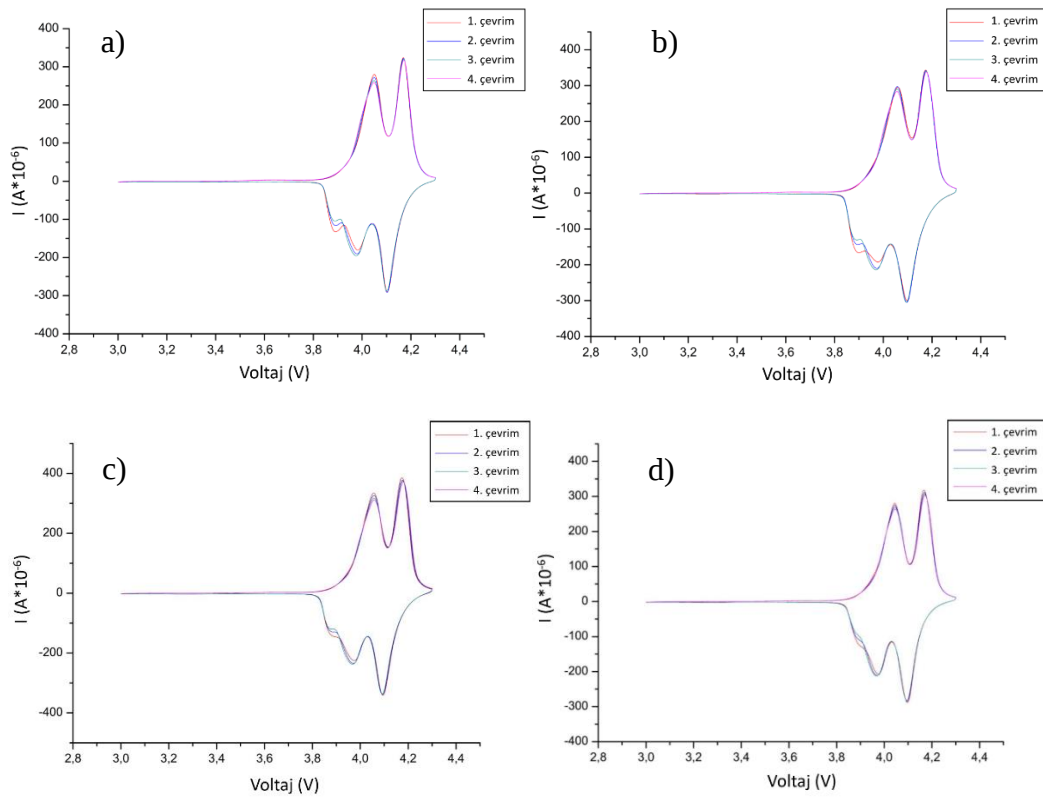


Şekil 5.7: LiMn_2O_4 (1 nolu) numunesine ait CV grafiği.

Grafikte belirtilen anodik ve katodik piklerin farklı voltaj değerlerinde gerçekleşmesi katot yapısı içerisindeki direncin yüksek olması anlamına gelmektedir [84,86]. Ayrıca ilerleyen çevrimlerle beraber pik akım şiddetlerinde düşüş görülmektedir. Gözlenen bu düşüş kapasite değerinin azalma göstermesi anlamına gelmekte olup iki ayrı temel sebebe dayanabilmektedir. İlki Jahn-Teller distorsiyonu sonucu yapıda meydana gelen çatlaklar sebebiyle elektriksel kontaktın azalması, ikincisi ise elektrolit içerisinde Mn'nin çözünmesidir [87]. Bu numunede görülen düşüş ise çoğunlukla Mn çözünmesine bağlı olmakta olup bu durumun nedeni ayrıntılı olarak elektrokimyasal testler sonrası yapılan morfolojik analizlerde açıklanmıştır.

Şekil 5.8'de ZrO_2 yüzey modifikasyonu uygulanmış 2, 3, 4 ve 5 nolu numunelerin CV grafikleri karşılaştırılmalı olarak verilmiştir.

ZrO₂ modifikasyonu yapılan numuneler incelendiğinde reaksiyonlar sırasında bir gecikme yaşandığı ve pik potansiyellerinin kaydığı görülmektedir. Katodik pikler incelendiğinde reaksiyonların iki aşamalı olarak gerçekleştiği görülmekte olup 2, 3, 4 ve 5 nolu numunelerin pik potansiyelleri sırasıyla 4,06 V – 4,17 V, 4,05 V – 4,17 V, 4,06 V – 4,17 V, 4,04 – 4,17 V'dur. 1 nolu numune ile pik potansiyelleri kıyaslandığında yaklaşık 0,06 V'luk bir fark olduğu görülmektedir. Bu farkın ZrO₂'nin düşük iletkenlik özelliği nedeniyle LiMn₂O₄ yüzeyindeki polarizasyonun artmasına bağlı olarak meydana geldiği düşünülmekte olup bu etki Lin ve arkadaşlarının yaptığı ZrO₂ modifikasyonlu çalışmada da görülmüştür [88].



Şekil 5.8: Manyetik ve ultrasonik karıştırmanın kullanıldığı numunelere ait CV grafikleri a) 2 nolu numune b) 3 nolu numune c) 4 nolu numune d) 5 nolu numune.

Anodik pikler incelendiğinde ise reaksiyonların üç aşamalı olarak gerçekleştiği görülmektedir. Tersinir olarak olması beklenen pikler 3,96 V ve 4,09 V değerlerindeki pikler olup 3,89 V'da da düşük şiddetli piklerin olduğu görülmüştür. Oluşan bu üçüncü pikin (3,89 V) sebebinin yüzeyi ZrO₂ ile kaplanmamış bölgelerdeki lityum interkalasyonu sonucu olduğu tahmin edilmekte olup bu pik ZrO₂ modifikasyonu yapılmamış LiMn₂O₄'in verdiği anodik pikin potansiyeli ile örtüşmektedir. Pik

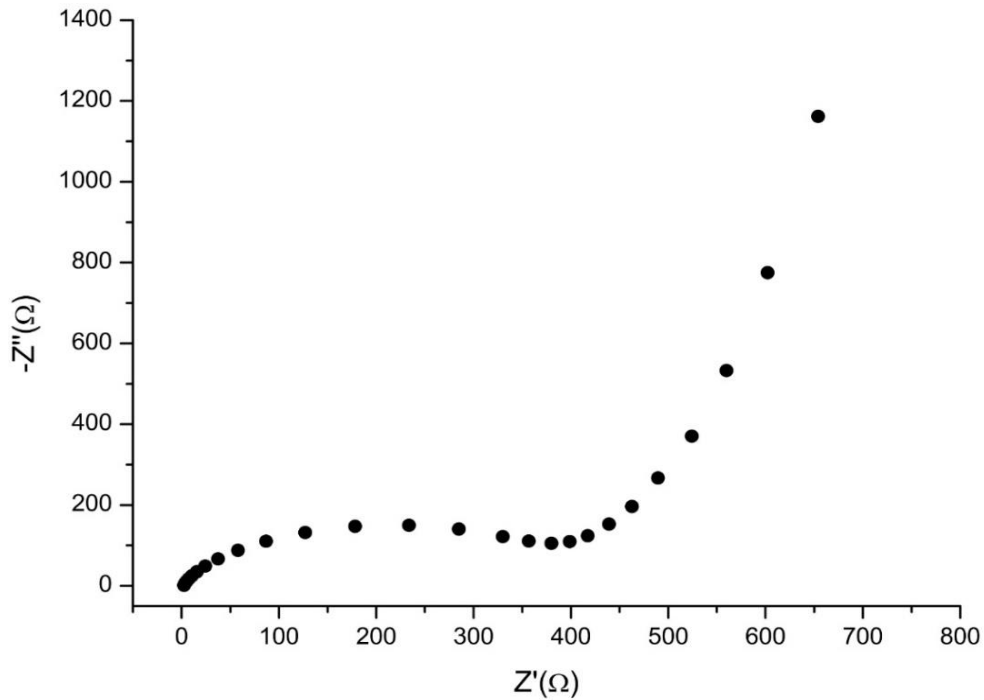
potansiyellerinde görülen bu farklılıklar Qing ve arkadaşlarının LiMn_2O_4 yüzeyine yaptıkları yüzey modifikasyonu çalışmaları ile de benzerlik göstermektedir [89].

3,89 V'da bulunan bu pikin 2 nolu numunede en belirgin halde olduğu ve 3, 4, 5 nolu numunelerde sırasıyla belirginliği azalarak düzleşmeye başladığı tespit edilmiştir. Gözlemlenen bu olay sonikasyon gücünün azalması sonucu ZrO_2 'nin kaplanmadığı LiMn_2O_4 yüzeylerinin arttığını göstermekte olup kapasite tutma oranlarından yola çıkarak ZrO_2 'nin yüzey dağılımı ile ilgili yaptığımız yorumları destekler niteliktedir.

Pik şiddetlerindeki azalmalar irdelendiğinde 1 numaralı numunenin diğer numunelere kıyasla pik şiddetinin hızlı düşüş gösterdiği görülmektedir. 1 numaralı numunede ZrO_2 modifikasyonunun olmadığı göz önüne alındığında bu azalışın en büyük nedenin elektrolit içerisinde çözünen Mn'nin sebep olduğu söylenebilir.

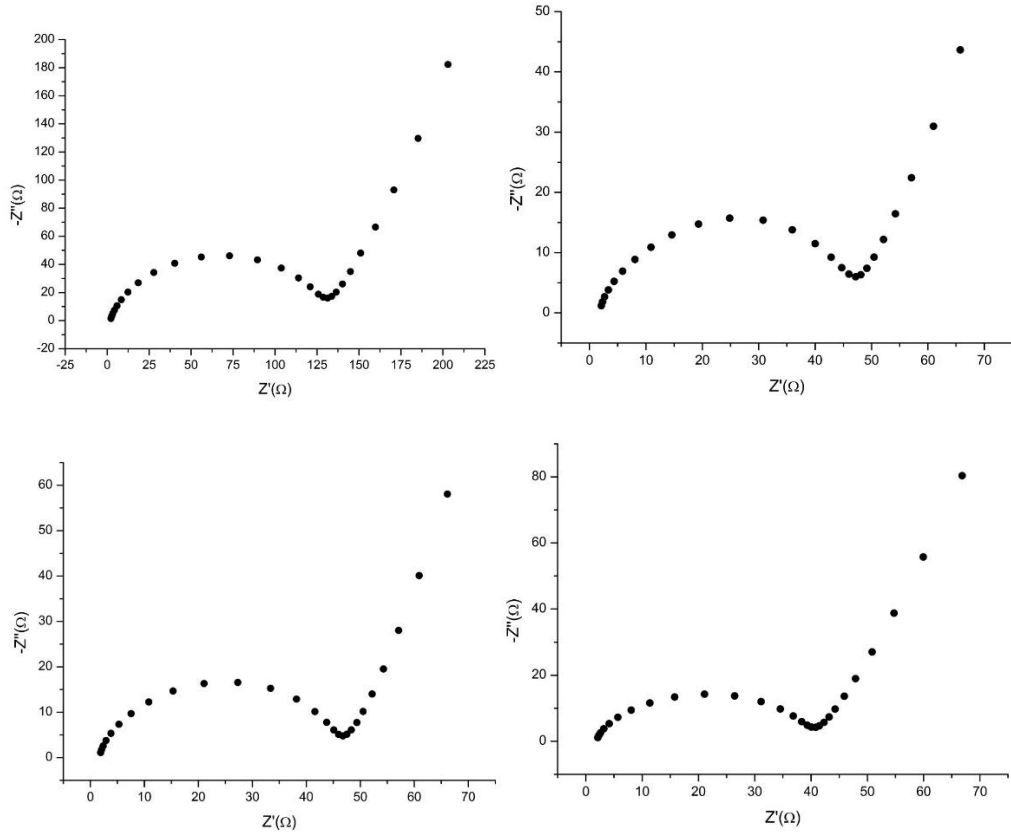
5.5 Empedans Analizi ve Hız Testi Sonuçları

5 farklı numunenin empedans analizleri yapılarak sonuçlar hız testleri ve yapılan yüzey modifikasyonları ile ilişkilendirilmiştir. Şekil 5.9'da 1 nolu numunenin 3 V'daki Nyquist grafikleri belirtilmiş olup yüksek frekans bölgesinde partiküllerin yüzey direncini atfeden bir yarı çember ve düşük frekans bölgesinde ise Li^+ difüzyonunu temsil eden bir eğim bulunmaktadır.



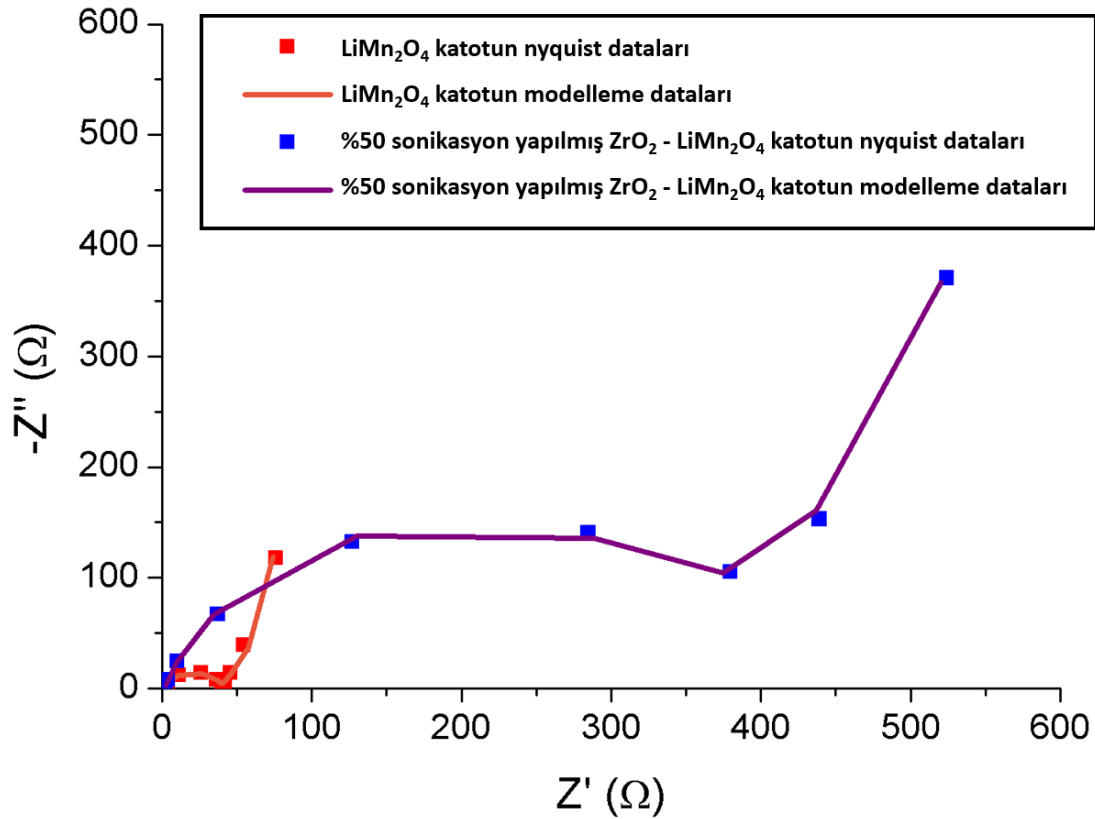
Şekil 5.9: LiMn_2O_4 (1 nolu) numunesine ait nyquist grafiği.

2, 3, 4 ve 5 nolu numunelerin 3 V'da yapılan empedans analizleri sonucunda elde edilen Nyquist grafikleri Şekil 5.10'da belirtilmiştir. 1 nolu numunedeki Nyquist grafiğinde olduğu gibi bir yarım çember ve takiben gelen eğim bu numunelerde de görülmekte olup yüksek frekansta yer alan yarım çember LiMn_2O_4 partiküllerinin yüzeyindeki dirence ek olarak ZrO_2 ile kaplanmış bölgelerdeki direnci de içermektedir. 1 numaralı numune ile yüzeyi ZrO_2 ile kaplanmış numuneler kıyaslandığında yük transfer direncinin 4-5 kat daha düşük olduğu görülmektedir. Lin ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada da LiMn_2O_4 yüzeyine yaptıkları ZrO_2 kaplaması sonucunda şarj transfer direncinde yaklaşık 4-6 kat düşüş gözlemlenmekte olup elde edilen sonuçlar bu çalışma ile örtüşmektedir. Çevrimsel voltametri sonucunda ZrO_2 kaplamasının yüzeyde polarizasyonu arttırmasına bağlı olarak reaksiyon voltajlarında kayma olduğu belirtilmiş olsa da empedans analizleri incelendiğinde az miktarda (ağırlıkça % 5) bulunan yalıtkan ZrO_2 yüzeyinin toplam direnci arttırmadığı aksine yüksek voltajda LiMn_2O_4 yüzeyinde meydana gelen yan reaksiyonları engellediği için hücrenin empedansını düşürdüğü görülmektedir [90].



Şekil 5.10: Manyetik ve ultrasonik karıştırmanın kullanıldığı numunelere ait nyquis grafikleri a) 2 nolu numune b) 3 nolu numune c) 4 nolu numune d) 5 nolu numune.

Sonikasyon gücünün artmasına bağlı olarak ZrO_2 'nin yüzeydeki dağılımının arttığı kapasite tutma ve çevrimsel voltametri sonuçlarında gözlemlenmiş olup ve bu durum Şekil 5.10'da verilen Nyquist grafikleri ile örtüşmektedir. Yük transfer direnci 2 nolu numunede daha fazla olup sonikasyon sonucu elde edilen 3, 4 ve 5 nolu numunelerde ise yaklaşık yarısı kadardır. 3, 4 ve 5 nolu numuneler birbiri içinde kıyaslandığında ise yük transfer direncinin artan sonikasyon gücü ile bir miktarda daha azaldığı söylenebilir. Yük transfer direncindeki bu azalışın temel sebebi ise Machida ve arkadaşlarının da yapmış oldukları çalışmada belirttikleri gibi katot yüzeyinde tamamen yalıtkan olan SEI tabakasının oluşmasını azaltılmasından kaynaklanmaktadır [91].

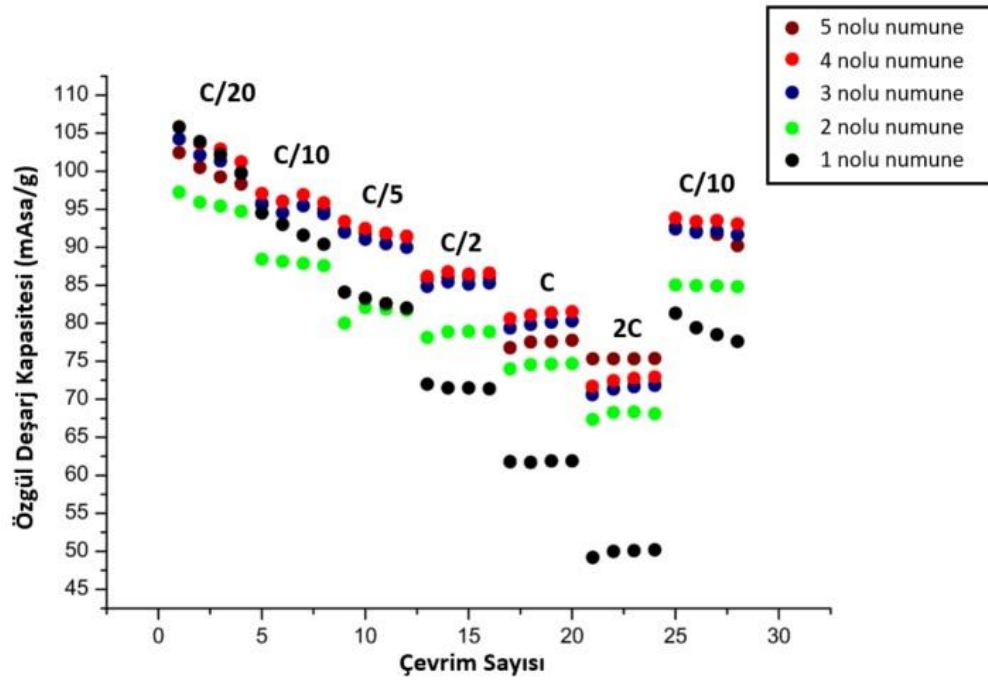


Şekil 5.11: 1 ve 5 nolu numunelerin empedans modelleme sonucu elde edilen datalarının nyquist dataları ile kıyaslaması.

Şekil 5.11'e bakıldığında empedans analizi sonucunda elde edilen dataların modelleme sonrası elde edilen datalar ile örtüştüğü görülmektedir. Modelleme sonucunda da şarj transfer direncinin yapılan ZrO_2 modifikasyonu sonucu azaldığı anlaşılmaktadır.

Yukarıda belirtilen empedans analizi sonuçlarının etkileri yapılan hız testi analizlerinde de doğrudan görülebilmektedir (Bknz. Şekil 5.12). 1, 2, 3, 4 ve 5 nolu

numunelerin 2C değerindeki özgül deşarj kapasite değerlerine bakıldığında sırasıyla 50, 66, 71,8, 72,9, 75,3 mAsa/g değerleri elde edilmektedir. C/20 ile 2C arasında yapılan hız testlerinde yüksek yük transfer direncine sahip 1 nolu numune 2C hızında yüzey modifikasyonu yapılmış numunelere kıyasla yaklaşık 1,5 kat daha düşük özgül deşarj kapasitesi sergilemektedir. Manyetik karıştırıcının kullanıldığı 2 nolu numune ise sonikasyonun uygulandığı numunelere kıyasla daha yüksek iç dirence sahip olmasından ötürü 6 ile 9 mAsa/g aralığında daha az özgül deşarj kapasitesi göstermiştir. 3, 4 ve 5 nolu numunelerde ise yük transfer direncinin birbirlerine çok yakın olmasına bağlı olarak 2C deki elektrokimyasal performansları birbirlerine çok yakın bulunmuştur.



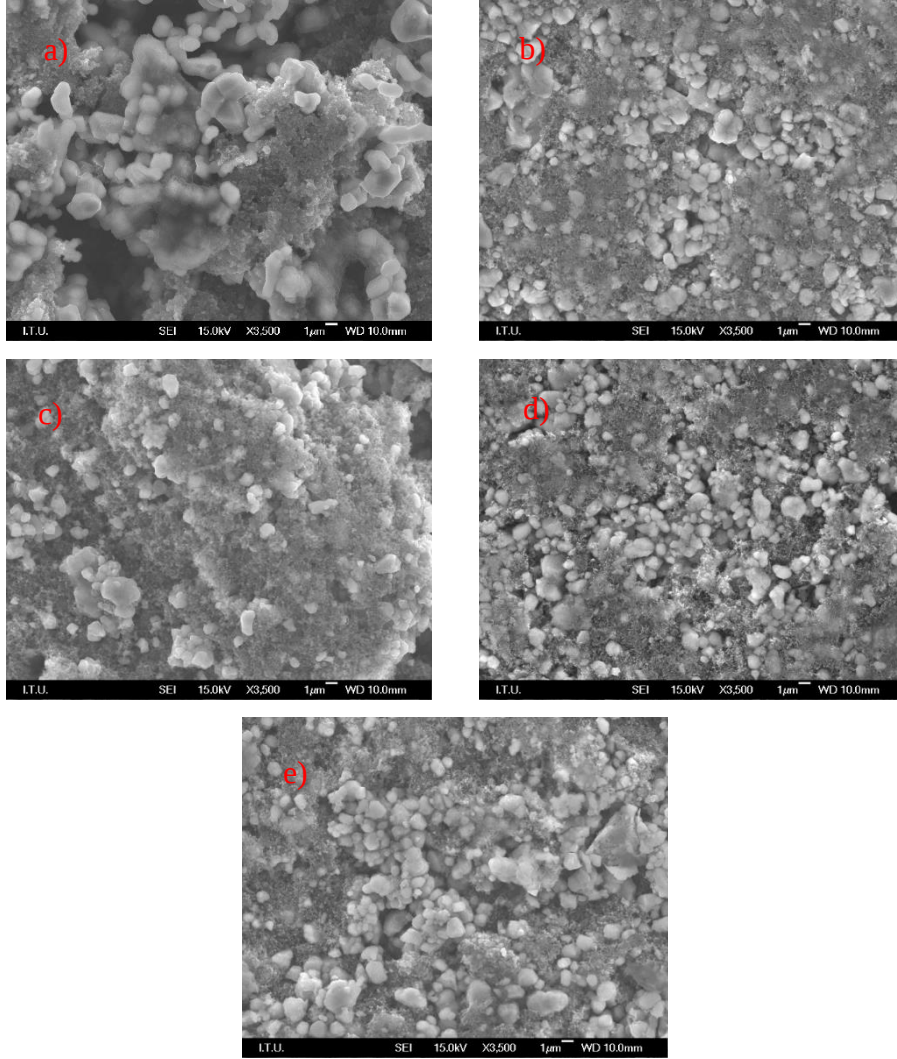
Şekil 5.12: 1, 2, 3, 4 ve 5 nolu numunelerin hız testi kapasite-çevrim grafiği.

5.6. Elektrokimyasal Deneyler Sonrası Toz Morfolojileri

LiMn₂O₄ üzerine ZrO₂ yüzey modifikasyonu yapılmış 2, 3, 4 ve 5 nolu tozlarının morfolojisi 100 çevrim sonrasında SEM ile tekrar incelenmiştir. Şekil 5.13'de bu numunelerin SEM görüntüleri bulunmaktadır.

SEM görüntüleri incelendiğinde numunelerin yüzeyinde 100 çevrim sonunda herhangi bir çatlak görülmemektedir. Bu sonuç Jahn-Teller etkisinin bu numunelerde çok az görülmesinden kaynaklanmaktadır. Bu etkinin az görülmesin sebebi uygulanan ısıt işlemler sonucu yapı içerisinde düşük spin durumundaki Mn⁺³ iyonlarının daha yoğun

bulunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu durum yapılan XRD analizleri ile de desteklenmektedir.



Şekil 5.13: ZrO_2 yüzey modifikasyonu gerçekleştirilmiş LiMn_2O_4 tozlarının 100 çevrim sonrası SEM görüntüleri a) 1 nolu numune b) 2 nolu numune c) 3 nolu numune d) 4 nolu numune e) 5 nolu numune.

Çizelge 5.2: D orbitalindeki elektron sayısının Jahn-Teller bozulmasına olan etkisi [92].

JAHN - TELLER ETKİSİ									
D orbitallerindeki elektron sayısı	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Yüksek/Düşük Spin				YS DS	YS DS	YS DS	YS DS		
J-T Etkisinin gücü (z=zayıf, y=yüksek)	z	z		y z		z z		z y	y

Çizelge 5.2 incelendiğinde Jahn-Teller bozulmasının d orbitalindeki elektron sayısına göre etkileri verilmekte olup Mn^{+3} iyonunun elektron konfigrasyonuna bakıldığında d orbitalinde 4 adet elektron olduğu görülmektedir. Bu elektronların ise yüksek spin durumunda olması Jahn-Teller etkisini arttırırken düşük spin durumunda olduğunda zayıf bir etki göstermektedir. Üretilen $LiMn_2O_4$ yapısında Mn^{+3} düşük spin durumundaki iyonların daha fazla bulunması elektrokimyasal testler sonunda çekilen SEM görüntülerinde neden çatlak oluşmadığını göstermektedir [92].

6. GENEL SONUÇLAR

Bu tez kapsamında Sol-Jel yöntemi kullanılarak LiMn_2O_4 ve ZrO_2 tozları üretilmiştir. ZrO_2 üretim kademesinde hazırlanan Sol'e üretilen LiMn_2O_4 tozu eklendikten sonra ZrO_2 'nin LiMn_2O_4 yüzeyindeki dağılımına olan etkisini incelemek için elde edilen karışım, ultrasonik ve manyetik karıştırıcılar ile farklı karıştırma parametreleri uygulanarak karıştırılmıştır. Manyetik karıştırma esnasında için 500 devir/dk, ultrasonik karıştırma prosesinde ise %10 (2 kHz), %30 (6 kHz) ve %50 (10 kHz) sonikasyon gücü uygulanmıştır. Tüm tozların Sol-Jel ve ısıtma işlem parametreleri aynı tutulmuş olup aynı mikroyapı özelliği sergileyen nihai tozların sentezlenmesi hedeflenmiştir.

Tozların karakterizasyonları XRD, SEM ve EDS haritalama ile yapılmıştır. LiMn_2O_4 için 700 °C'de yapılan kristalizasyon ısıtma işlemi sonucunda empürite içermeyen $a = 8.214 \text{ Å}$ latis parametresine sahip kübik spinel kristal yapısı elde edilmiştir. ZrO_2 için ise 500 °C'de kristalizasyon ısıtma işlemi uygulanmış olup monoklinik ve tetragonal kristal yapıda ve empürite içermeyen tozlar elde edilmiştir. Üretilen LiMn_2O_4 tozlarının 0,75µm – 1,5µm arasında; keskin köşeli ve düz yüzeye sahip formda olduğu görülmüştür. ZrO_2 modifikasyonu sonucunda ZrO_2 nano partiküllerinin katot yüzeyine adsorbe olmasından dolayı katot partikül yüzeylerinin pürüzlü olduğu belirlenmiştir. Yapılan EDS haritalama analizlerinde tüm numunelerde ZrO_2 'in LiMn_2O_4 partikülleri üzerinde homojen olarak dağıldığı görülmüştür.

Elde edilen tozlar kaplama işlemi öncesi organik solvent yardımıyla çamur haline getirilip, içerisine iletkenlik artırıcı ve bağlayıcı katkı malzemeleri eklenmiştir. Manyetik karıştırıcı yardımıyla çamur homojen bir hale getirilmiştir. Kaplama sonrası partiküller arası elektriksel kontak artırarak adına iki kere haddeleme işlemi uygulanmıştır.

Hazırlanan elektrotların elektrokimyasal performansının incelenmesi için 3-4,3 V aralığında çeşitli akım yoğunluklarında şarj/deşarj çevrim testleri uygulanmıştır.

Şarj/deşarj çevrim sonuçlarını desteklemek için elektrokimyasal testler sonrası SEM görüntüleri alınmış, ayrıca tüm numunelere CV ve EIS analizleri yapılmıştır.

1, 2, 3, 4, 5 numunelerinden ilk çevrimlerinde sırasıyla 130,8, 136,9, 134 , 134,6, 133,7 mAsa/g özgül şarj kapasite değeri elde edilmiştir. LiMn_2O_4 katotu 100 çevrim sonunda %41,6 kapasite tutma oranı sergilemiş olup manyetik karıştırıcı kullanılarak yapılan ZrO_2 modifikasyonunda bu oran sadece %4,3 oranında arttırılabilmektedir. Ancak sonikasyon ile yapılan yüzey modifikasyonlarında kapasite tutma oranı %57,06 değerlerine çıkartılarak 100. çevrim sonunda 76,3 mAsa/g özgül şarj kapasitesine ulaşılmıştır. Bu oran, yapılan deneyler içerisindeki en yüksek kapasite tutma oranı ve kapasite değeri olup %50 sonikasyon gücünün uygulandığı numunede elde edilmiştir. Sonikasyon gücünün %10'dan %50'ye çıkartılması sonucu kapasite tutma oranı ise %5,05 oranında yükseltilebilmiştir.

Yapılan CV analizlerinde uygulanan yüzey modifikasyonu sonucu anodik ve katotik piklerde kayma olduğu, bu kaymanın sebebinin ise LiMn_2O_4 yüzeyindeki polarizasyonun artmasından meydana geldiği tespit edilmiştir. Ancak, EIS analizinden elde edilen yük transfer direnç değerlerine bakıldığında, yüzeyde oluşan bu polarizasyonun pilin toplam empedansında kayda değer bir etki göstermediği görülmüştür. Artan ZrO_2 dağılım oranlarına bağlı olarak direncin azaldığı ve hız testlerinde daha yüksek performans elde edildiği belirlenmiştir. CV analizlerinde dikkat çeken bir diğer nokta ise lityumun katot yapısına üç kademedede girmiş olmasıdır. Fazladan oluşan 3,89 V'daki pikin yüzeyi ZrO_2 ile kaplanmamış bölgelerdeki lityumun interkalasyonu sonucu olduğu tahmin edilmekte olup bu pik ZrO_2 modifikasyonu yapılmamış LiMn_2O_4 'in verdiği anodik pik potansiyeli ile benzerlik göstermiştir. Oluşan bu üçüncü pik sonikasyon şiddetinin artmasına bağlı olarak kaybolmakta olup bu durum artan sonikasyon şiddeti ile yüzeyi ZrO_2 ile kaplanmayan LiMn_2O_4 partiküllerinin azaldığını göstermiştir. Sonuç olarak %50 sonikasyon gücünün kullanıldığı katot en iyi elektrokimyasal performansı sergilemiştir. Ancak sonikasyon gücünün %30'un üzerine çıkıldığında kayda değer bir artış göstermediği de yapılan analizler sonucunda gözlemlenmiştir.

7. ÖNERİLEN ÇALIŞMALAR

Yapılan çalışmada ZrO_2 'nin kristalizasyon ısı işlem sıcaklığı $500\text{ }^{\circ}C$ 'de yapılmış olup hem monoklinik hem de tetragonal fazlar elde edilmiştir. ZrO_2 üretiminde $400\text{ }^{\circ}C$ 'nin altında kristalizasyon ısı işlemi uygulanarak sadece monoklinik kristal yapıya sahip ZrO_2 tozu ile yüzey modifikasyonu yapıp elektrokimyasal performansı incelenebilir. Böylece farklı fazların elektrolit içerisinde oluşacak HF karşı direnci araştırılabilir.

Yapılan yüzey modifikasyonlarında kullanılan ZrO_2 oranı ağırlıkça % 5 oranındadır. ZrO_2 'nin katkı oranının düşürülüp ağırlıkça %1 ile %3 arasında ZrO_2 kullanılarak yüzey modifikasyonu uygulanıp ZrO_2 yüzey dağılım oranları ve neticesinde elde edilecek elektrokimyasal performanslar incelenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Linden, D., Reddy, T. B. (Ed.).** (2002). *Handbook of Batteries*, (Third Edition), New York: McGraw-Hill, Bölüm 35.
- [2] **Demiray, M.** (2007). *Bazı Metal Oksit İçeren Bileşiklerin Sentezi ve Karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi.
- [3] **Wakihara, M.** (2001). Recent Developments in Lithium Ion Battery. *Materials Science and Engineering*, R33, 109-134.
- [4] **Yuan, J., Liu, X., and Zhang, H. (Ed.).** (2013). *Lithium-Ion Batteries: Advanced Materials and Technologies*. 7, USA: CRC Press.
- [5] **Url-1,** http://www.mitsubishicorp.com/jp/en/mclibrary/business/vol1/img/p1_img1.jpg, erişim tarihi: 10.04.2016
- [6] **Pillot, C.** (2013). *Micro Hybrid, HEV, P-HEV and EV market 2012-2025 impact on the battery business*, Aivcenne Energy.
- [7] **Url-2,** <http://depts.washington.edu/uwcei/wordpress/wp-content/uploads/2015/11/li-energy-density.gif>, erişim tarihi: 08.03.2016
- [8] **Denizli, F.** (2011). *Lityum İyon Pilleri için Elektronik Demeti ile Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi Kullanılarak İnce Film Anot Malzemesi Üretimi ve Karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [9] **Url-3,** [http://www04.abb.com/global/seitp/seitp202.nsf/0/fb1a826139abee03c12577a500490909/\\$file/LAMPO2_fast_charge.JPG](http://www04.abb.com/global/seitp/seitp202.nsf/0/fb1a826139abee03c12577a500490909/$file/LAMPO2_fast_charge.JPG), erişim tarihi: 08.03.2016
- [10] **Goriparti, S., Miele, E., Angelis D. F., Fabrizio.** (2014). Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries. **257**, 421-443.
- [11] **Özçelik, E., Özkan, G.** (2005). İkincil lityum pillerinde katot aktif maddesi olarak kullanılan LiCoO₂'in sentezi ve karakterizasyonu. *The Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, **21**, 3, 424-425.
- [12] **Yao, F., Cojocaru C. S.** (2013). Carbon-Based Nanomaterials as an Anode for Lithium Ion Battery. *Micro and nanotechnologies/ Microelectronics. Ecole Polytechnique X*.
- [13] **Casas, C. D. L., Li, W., J.** (2012). A review of application of carbon nanotubes for lithium ion battery anode material. *Power Sources*, **208**, 74-85.
- [14] **Endo, M., Kim, C., Nishimura, K., Fujino, T., Miyashita, K.** (2000). Recent development of carbon materials for Li ion batteries. *Carbon*, **38**, 183-197.
- [15] **Zhang W. J.** (2011). A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries. **196**, 13-24.

- [16] **Yoshio, M., Brodd, R.J, Kozawa, A. (Ed.).** (2009). *Lithium-Ion Batteries: Science and Technologies*. USA: Springer.
- [17] **Zhang W. J.** (2011). Structure and performance of LiFePO_4 cathode materials: A review. *J of Power Sources*, **196**, 2962-2970.
- [18] **Url-4**, http://batteryuniversity.com/learn/article/types_of_lithium_ion, erişim tarihi: 12.04.2016
- [19] **Rossouw, Ö. H., Thackeray, M. M.** (1991). Lithium Manganese Oxides From Li_2MnO_3 for Rechargeable Lithium Battery Applications. *Mat. Res. Bull.*, **26**, 463-473.
- [20] **Thackeray, M. M., Kang, S. H., Johnson, C. S., Vaughey, J. T., Hackney, S. A.** (2006). Comments on the Structural Complexity of Lithium-rich $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ Electrodes (M = Mn, Ni, Co) for Lithium Batteries. *Electrochem. Commun.*, **8**, 1531-1538.
- [21] **Thackeray, M. M., Kang, S.-H., Johnson, C. S., Vaughey, J. T., Benedek R., Hackney, S. A.** (2007). Li_2MnO_3 -stabilized LiMO_2 (M = Mn, Ni, Co) electrodes for lithium-ion batteries. *J. Mater. Chem.*, **17**, 3112-3125.
- [22] **Lu, Z., MacNeil, D. D., Dahn, J. R.** (2001). Layered Cathode Materials $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{(1/3-2x/3)}\text{Mn}_{(2/3-x/3)}]\text{O}_2$ for Lithium-Ion Batteries, *Electrochem. SolidState Lett.*, **4**, A191-194.
- [23] **Li, L., Lee, K. S., Lu, L.** (2014). Li-rich layer-structured cathode materials for high energy Li-ion batteries. *Functional Materials Letters*, **7**, 1430002-1 – 1430002-11.
- [24] **Url-5**, <http://nexeon.co.uk/wp-content/uploads/2009/11/test1.jpg>, erişim tarihi: 25.09.2016
- [25] **Manthiram, A., Choi, W.** (2008). Cation-substituted spinel oxide and oxyfluoride cathodes for lithium ion batteries, *World Intellectual Property Organization*, WO 2008039808 A2.
- [26] **Singh, P., Sil, A., Nath, M., Ray, S.** (2010). Phase Stability and Charge Capacity of Cubic Spinel in $\text{Li}_{1+\delta}\text{Mn}_2-\delta\text{O}_4$ and Consequence of Magnesium Doping. *J. Electrochemical Society*, **157**, 259-266.
- [27] **Eriksson, T.** (2001). *LiMn_2O_4 as a Li-Ion Battery Cathode From Bulk to Electrolyte Interface*. Doktora Tezi, Uppsala Üniversitesi.
- [28] **Kakihana, M., Yoshimura, M.** (1999). Synthesis And Characterization Of Complex Multicomponent Oxides Prepared By Polymer Complex Method. *Bulletin of the Chemical Society of Japon*, **72**, 1427–1443.
- [29] **Ignacio, J. E., Sikalidis, C. (Ed.).** (2009). Reinforcement of Austenitic Manganese Steel With (TiMo) Carbide Particles Previously Synthesized by SHS. New York: InTech.
- [30] **Kashinath, C. P., Singanahally, T. A., Sambandan, E.** (1997). Combustion Synthesis, *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, **2**, 158-165.
- [31] **Eker, E.** (2006). *Lantanborat Bileşiğinin Katı Hal Yöntemi ile Sentezi ve Karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi.

- [32] Yan, H., Huang, X., Chen, L. (1999). Microwave synthesis of LiMn_2O_4 , *Journal of Power Sources*, **81**, 647-650.
- [33] Url-6, https://www.drtdedwilliams.net/cop/734_Part2_Emulsion, erişim tarihi: 18.01.2016
- [34] Myung, S., Chung, H. (1999). Preparation and characterization of LiMn_2O_4 powders by the emulsion drying method, *Journal of Power Sources*, **84**, 32-38.
- [35] Durmuş, O. (2011). *Vanadyum Oksit İnce Filmlerinin Sol-Jel Yöntemi ile Hazırlanması ve Karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi
- [36] Url-7, http://www.gaematech.co.kr/sub2/sub2_index_02.html, erişim tarihi: 18.01.2016
- [37] Url-8, http://www.lehigh.edu/imi/teched/LecBasic/Marques_Sol_gel.pdf, erişim tarihi: 28.01.2016
- [38] Han, Y. S., Kim, H. G. (2000). Synthesis of LiMn_2O_4 by Modified Pechini Method and Characterization as a Cathode for Rechargeable $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ Cells. *Journal of Power Sources*, **88**, 2, 161-168.
- [39] H Wan, C., Nuli, Y., Zhuang, J., Jiang, Z. (2002). Synthesis Of Spinel LiMn_2O_4 Using Direct Solid State Reaction. *Materials Letters*, **56**, 3, 357-363.
- [40] Yan, H., Huang, X., Chen, L. (1999). Microwave Synthesis Of LiMn_2O_4 Cathode Material. *Journal of Power Sources*, **81-82**, 647-650.
- [41] Xiong, W., Xiangying, C., Lisheng, G., Huagui, Z., Mingrong, J., Tao, S., Zude, Z. (2003). Citric acid-assisted sol-gel synthesis of nanocrystalline LiMn_2O_4 spinel as cathode material. *Journal of Crystal Growth*, **256**, 123-127.
- [42] Rehg, T., Higgins, B. G. (1992). Spin coating of colloidal suspensions. *Alche Jorunal*, **38**, 489-501.
- [43] Davis, C. R., Goldblatt, R. D. (1993). Lamination method for coating the sidewall or filling a cavity in a substrate. *United State Patent*, US 5208068A.
- [44] Montgomery, W. J., Taylor, W. P. (1954) Doctor blade for coating machines. *United State Patent*, US 2695004A.
- [45] Url-9, http://adsabs.harvard.edu/cgi-bin/author_form?author=Belleville,+P&fullauthor=Belleville,%20Phillippe%20F.&charset=UTF-8&db_key=PHY, erişim tarihi: 24.04.2015
- [46] Brinker, C. J., Scherer, G. W. (1990). Fundamentals of sol-gel dip coating. *Sol-Gel Science*, CA: San Diego.
- [47] Hunter, J. C. (1981). Preparation of a new crystal form of manganese dioxide: $\lambda\text{-MnO}_2$, *J. Solid State Chem.*, **39**, 142-147.
- [48] Kang, S. -H., Goodenough, J. B., Rabenberg L. K. (2001). Effect of Ball-Milling on 3-V Capacity of Lithium-Manganese Oxospinel Cathodes. *Chem. Mater.*, **13**, 1758-1764.

- [49] Jang, D. H., Shin, Y. J., Oh, S. M. (1996). Dissolution of Spinel Oxides and Capacity Losses in 4 V Li / $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ Cells. *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2204-2211.
- [50] Gao, Y., Dahn, J.R. (1996). Correlation between the growth of the 3.3 V discharge plateau and capacity fading in $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ materials. *Solid State Ionics*, **84**, 33-40.
- [51] Guyomard, D., Tarascon, J. M. (1994). The carbon/ $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ system. *Solid State Ionics*, **69**, 222-237.
- [52] Xia, Y., Yoshio, M. (1996). An Investigation of Lithium Ion Insertion into Spinel Structure Li-Mn-O Compounds. *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 825-833.
- [53] Gummow, R. J., de Kock, A., Thackeray, M. M. (1994). Improved capacity retention in rechargeable 4 V lithium/lithium-manganese oxide (spinel) cells. *Solid State Ionics*, **69**, 59-67.
- [54] Tarascon, J. M., McKinnon, W., Coowar, F., Bowmer, T., Amatucci, G., Guyomard, D. (1994). Synthesis Conditions and Oxygen Stoichiometry Effects on Li Insertion into the Spinel LiMn_2O_4 . *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 1421-1431.
- [55] Robertsson, A. D., Lu, S. H., Howard, W. (1997). M^{3+} -Modified LiMn_2O_4 Spinel Intercalation Cathodes II. Electrochemical Stabilization by Cr^{3+} . *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 3505-3512.
- [56] Amatucci, G. G., Pereira, N., Zheng, T., Tarascon, J. -M. (2001). Failure Mechanism and Improvement of the Elevated Temperature Cycling of LiMn_2O_4 Compounds Through the Use of the $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ Solid Solution. *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A171-A182.
- [57] Kim, J., Manthiram, A. (1997). A Manganese Oxyiodide Cathode for Rechargeable Lithium Batteries. *Nature*, **390**, 262-265.
- [58] Amatucci, G. G., Schmutz, C.N. A., Blyr, C. Sigala, A.S., Gozdz, D., Larcher, Tarascon J.M., (1997). Materials' effects on the elevated and room temperature performance of CLiMn_2O_4 Li-ion batteries. *J. Power Sources*, **69**, 11-25.
- [59] G.G., Amatucci, A., Blyr, C., Sigala, P., Alfonse, J.M., Tarascon (1997). Surface treatments of $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ spinels for improved elevated temperature performance. *Solid State Ionics*, **104**, 13-25.
- [60] A., Blyr, C., Sigala, G., Amatucci, D., Guyomard, Y., Chabre, J-M., Tarascon (1998). Self-Discharge of $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$ Li-Ion Cells in Their Discharged State Understanding by Means of Three-Electrode Measurements. *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 194-209.
- [61] Aziz, S., Zhao, J., Cain, C., Wang, Y., (2014). Nanoarchitected $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Graphene}/\text{ZnO}$ Composites as Electrodes for Lithium Ion Batteries. easurements. *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 194-209.
- [62] Zhao, S., Chang, Q., Jiang, K., Bai, Y., Yang, Y., Zhang, W. (2013). Performance improvement of spinel LiMn_2O_4 cathode material by LaF_3 surface modification.. *Solid State Ionics*, **253**, 1-7.

- [63] Waller, G. H., Brooke, P. D., Lai, S. Y., Hu, R., Ding, Y., Liu, M. L. (2016). Structure and surface chemistry of Al_2O_3 coated LiMn_2O_4 nanostructured electrodes with improved lifetime. *Journal of Power Sources*, **306**, 162-170.
- [64] Ming, H., Yan, Y., Ming, J., Adkins, J., Li, X., Zhou, Q., Zheng, J. (2014). Gradient V_2O_5 surface-coated LiMn_2O_4 cathode towards enhanced performance in Li-ion battery applications. *Electrochimica Acta*, **120**, 390-397.
- [65] Mohan, P., Kalaigann, G. P. (2014). Structure and electrochemical performance of surface modified LaPO_4 coated LiMn_2O_4 cathode materials for rechargeable lithium batteries. *Ceramics International*, **40**, 1415-1421.
- [66] Zhang, J., Shen, J., Wang, T., Wei, C., Ma, Y., Zhu, C., Yue, Y. (2013). Improvement of capacity and cycling performance of spinel LiMn_2O_4 cathode materials with TiO_2 -B nanobelts. *Electrochimica Acta*, **111**, 691-697.
- [67] Gnanaraj, J. S., Pol, V. G., Gedanken, A., Aurbach, D. (2010). Improving the high-temperature performance of LiMn_2O_4 spinel electrodes by coating the active mass with MgO via a sonochemical method. *Electrochemistry Communications*, **5**, 940-945.
- [68] Lee, J. H., Kim, K. J. (2013). Superior electrochemical properties of porous Mn_2O_3 -coated LiMn_2O_4 thin-film cathodes for Li-ion microbatteries. *Electrochimica Acta*, **102**, 196-201.
- [69] Haregewoin, A. M., Wotango, A. S., Hwang, B. J. (2016). Electrolyte additives for lithium ion battery electrodes: progress and perspectives. *Energy & Environmental Science*, **9**, 1955-1988.
- [70] Massaiski, T. B., Okamoto, H., P. Villars (Ed.). (1990). *Binary Alloy Phase Diagrams*. (Second Edition), Ohio: ASM International.
- [71] Daning, W., Yongquan, G., Kaiming, L., Kun, T. (1998). Crystal structure of zirconia by Rietveld refinement. *Science in China Series A-Mathematics*, **42**, 80-86.
- [72] Gallino, F., Valentin, C., Pacchioni, G. (2011). Band gap engineering of bulk ZrO_2 by Ti doping. *Phys Chem.* **13**, 17667-17675
- [73] Liu, G. Q., Kuo, H. T., Liu, R. S., Shen, C., Chen, J. M. (2010). Study of electrochemical properties of coating ZrO_2 on LiCoO_2 , 496, 512-516.
- [74] Huang, Y., Chen, J., Ni, H., Zhou, H., Zhang, X. (2009). A modified ZrO_2 -coating process to improve electrochemical performance of $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$, *J. Power Sources*, **188**, 538-545.
- [75] Zhao, J., Wang, Y. (2013). Atomic layer deposition of epitaxial ZrO_2 coating on LiMn_2O_4 nanoparticles for high-rate lithium ion batteries at elevated temperature. *Nano Energy*, **5**, 882-889.
- [76] Shannon, R. D., Prewitt, C. T. (1969). Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Cryst.*, **B25**, 925-945.

- [77] Chung, H. T., Myung, S. T., Cho, T. H., Son, J. T. (2001). Lattice parameter as a measure of electrochemical properties of LiMn_2O_4 . *Journal of Power Sources*, **97-98**, 454-457.
- [78] Mishra M. K., Tyagi, B., Jasra, R. V. (2003). Effect of synthetic parameters on structural, textural, and catalytic properties of nanocrystalline sulfated zirconia prepared by sol-gel technique. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 5727-5736.
- [79] Zhao, S., Bai, Y., Chang, Q., Yang, Y., Zhang, W. (2013). Surface modification of spinel LiMn_2O_4 with FeF_3 for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, **108**, 727-735.
- [80] Wang, Z., Liu, E., Guo, L., Shi, C., He, C., Li, J., Zhao, N. (2013). Cycle performance improvement of Li-rich layered cathode material $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ by ZrO_2 coating. *Surface and Coatings Technology*, **235**, 570-576.
- [81] Hu, S. K., Cheng, G. H., Cheng, M. Y., Hwang, B. J., Santhanam, R. (2009). Cycle life improvement of ZrO_2 -coated spherical $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode material for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, **188**, 564-569.
- [82] Liu, G. Q., Kuo, H. T., Liu, R. S., Shen, C. H., Shy, D. S., Xing, X. K., Chen, J. M. (2010). Study of electrochemical properties of coating ZrO_2 on LiCoO_2 . *Journal of Alloys and Compounds*, **496**, 512-516.
- [83] Babu, K. J., Kumar, P. J., Hussain, O. M. (2013). Growth, Microstructure and Electrochemical Properties of RF Sputtered LiMn_2O_4 Thin Films on Au/Polyimide Flexible Substrates. *Materials Sciences and Applications*, **4**, 128-133.
- [84] Hwang, B. J., Santhanam, R., Liu, D. G. (2001). Characterization of nanoparticles of LiMn_2O_4 synthesized by citric acid sol-gel method. *Journal of Power Sources*, **97-98**, 443-446.
- [85] Kiani, M. A., Mousavi, M. F., Rahmanifar, M. S. (2011). Synthesis of Nano- and Micro-Particles of LiMn_2O_4 : Electrochemical Investigation and Assessment as a Cathode in Li Battery. *Int. J. Electrochem. Sci.*, **6**, 2581-2595.
- [86] Li, Xiaoxia., Cheng, F., Guo, B., Chen, J. (2005). Template-Synthesized LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , and $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ Nanotubes as the Cathode Materials of Lithium Ion Batteries. *J. Phys. Chem.*, **109**, 14017-14024.
- [87] Hausbrand, R., Cherkashinin, G., Ehrenberg, H., Gröting, M., Albe, K. (2015). Fundamental degradation mechanisms of layered oxide Li-ion battery cathode materials: Methodology, insights and novel approaches. *Materials Science and Engineering B*, **192**, 3-25.
- [88] Lin, Y. M., Wu, H. C., Yen, Y. C., Guo, Z. Z., Yang, M. H., Wu, N. L. (2005). Enhanced High-Rate Cycling Stability of LiMn_2O_4 Cathode by ZrO_2 Coating for Li-Ion Battery. *J. Electrochem. Soc.*, **8**, A1526-A1532.
- [89] Qing, C., Bai, Y., Yang, J., Zhang, W. (2011). Enhanced cycling stability of LiMn_2O_4 cathode by amorphous FePO_4 coating. *Electrochimica Acta*, **56**, 6612-6618.

- [90] Wu, H. M., Belharouak, I., Abouimrane, A., Sun, Y. K., Amine, K. (2010). Surface modification of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ by ZrP_2O_7 and ZrO_2 for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, **9**, 2909-2913.
- [91] Machida, N., Kashiwagi, J., Naito, M., Shigematsu, T. (2012). Electrochemical properties of all-solid-state batteries with ZrO_2 – coated $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ as cathode materials. *Solid State Ionics*, **225**, 354-358.
- [92] Jahn, H. A., Teller, E. (1937). Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States. I. Orbital Degeneracy. *Proceedings of the Royal Society A*, **161**, 220-235.

ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : Mehmet Emre ÇETİNTAŞOĞLU
Doğum Tarihi ve Yeri : 11.08.1989 / Bakırköy
E-posta : emre.cetintasoglu89@gmail.com

Öğrenim Durumu:

- **Lisans** : 2013, İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Kimya Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği