

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK ve FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

LİTYUM İYON PİLLER İÇİN NANO YAPILI KATOT
AKTİF MADDESİNİN SENTEZLENMESİ

MEHBARE DOĞRUSÖZ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2014

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK ve FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

LİTYUM İYON PİLLER İÇİN NANO
YAPILI KATOT AKTİF MADDESİNİN
SENTEZLENMESİ

MEHBARE DOĞRUSÖZ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF.DR. ALİ ATA
II. DANIŞMANI
YRD. DOÇ.DR. REZAN DEMİR ÇAKAN

GEBZE

2014



**GEBZE YÜKSEK
TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 06.01.2014 tarih ve 2014/02 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 08/01/2014 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Mehbare DOĞRUSÖZ' ün tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) :Prof. Dr. Ali ATA

ÜYE

:Yrd. Doç. Dr. Kemal KORKMAZ

ÜYE

: Yrd. Doç. Dr. Furkan DÜNDAR

ONAY

GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Lityum iyon piller gündelik hayatımızda cep telefonları ve taşınabilir bilgisayarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Lityum iyon piller sahip oldukları yüksek enerji yoğunluğu ve çok uzun süre şarj-deşarj edilebilme özelliği nedeniyle tercih edilmektedir. Lityum iyon pillerde kapasiteyi sınırlayan asıl malzeme katot aktif maddesidir. Katot aktif maddesi olarak LiCoO_2 1994 yılından bu yana kullanılmaktadır. Ancak nanoteknolojideki son gelişmeler, yeni sentezleme yöntemlerinin uygulanması ile katot aktif maddesinin de nano ölçekte üretilerek kapasitenin artırılabilceğini göstermiştir. Bu tez çalışmasında sol-jel, birlikte çöktürme ve sükroz yakması yöntemleri ile nano ölçekte tabakalı $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$ yapıları sentezlenmiştir. Bu yapılarda Li_2MnO_3 fazı oluşturularak kapasiteyi artırıcı etkisi incelenmiştir. İkili yada üçlü katı fazlar içeren yapılar XRD, SEM, TEM yöntemleri kullanılarak kristal yapısı ve tane boyutu araştırılmıştır. Ayrıca CV, kronopotansiyometri ve empedans ölçümleri yapılarak elektrokimyasal karakterizasyonu yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Lityum iyon pil, Nano yapı, Katot Aktif Maddesi.

SUMMARY

Li ion batteries are used widely in daily life by laptops and computers. Lithium ion cells generally are preferred for mobile applications because of their high energy density and high charge-discharge capability. The discharge capacity is restricted by cathode side of lithium ion cells. LiCoO_2 has been used as a cathode active material since 1994. However the recent nanotechnological developments and novel synthesis methods show that nano scale products can have greater discharge capacity. In this study nano scale layered $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$ are synthesised by using sol-gel, co-precipitation and sucrose combustion methods. In this structure Li_2MnO_3 phase is formed that increase the discharge capacity. Formed binary and ternary solid phases are investigated with XRD, TEM and SEM techniques. Also CV, Chronopotentiometry and impedance tests are applied for electrochemical characterization of materials.

Key Words: Lithium ion battery, Nano- structured materials, Cathode active materials.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince, akademik açıdan tecrübelerini sonuna kadar benimle paylaşan saygıdeğer danışmanım ve değerli büyüğüm Prof. Dr. Ali ATA' ya ve eş danışmanım Yard. Doç. Dr. Rezan DEMİR ÇAKAN' a teşekkürlerimi sunuyorum.

Deneysel çalışmalarım boyunca TÜBİTAK MAM Enerji Enstitüsü Elektrik Enerjisi Depolama Laboratuvarı'nda bana her türlü imkanı sağlayan, pil kimyası konusundaki bilgi ve birikimlerini paylaşan başta Dr. Davut UZUN, Dr. Muhsin MAZMAN olmak üzere, Dr. Tevhit Cem KAYPMUZ, Dr. Ercan AVCI, Dr. Emre BİÇER, Tansel ŞENER ve Abdullah EKER ve Ömür ÇUHADAR' a teşekkürlerimi sunuyorum. Kimya bilgisini paylaşırken gösterdiği cömertlik için değerli arkadaşım Önder ÇELİK' e teşekkür ederim.

Bilimsel literatür tarama ve deneysel çalışma yöntemlerini öğrenmeme sağladığı katkı için Dr. Ercan ÖZDEMİR' e çok teşekkür ederim. Pınar YILMAZ, Duygu AKIN, Ferhat Orhan BAYDAROĞLU ve Aydın HAŞİMOĞLU ile laboratuvar, ofis ve okuldaki sevgili arkadaşlarıma ve birçok deneysel ölçümdeki yardımları dolayısıyla Sayın Ömer Faruk DENİZ, Sayın Adem ŞEN ve Sayın Ahmet NAZIM' a teşekkür ederim.

Annem Selma BAHAR' a, babam M. Emin BAHAR' a ve abim Fatih BAHAR' a maddi ve manevi desteklerini hiç esirgemedikleri ve bana hep güvendikleri için çok teşekkür ederim. Yüksek Lisans dönemi boyunca laboratuvar deneylerine dahi yardımcı olan değerli eşim Ferdi DOĞRUSÖZ' e çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
TABLolar DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	3
2. PİLLER	4
2.1. Pillerin Tarihçesi	4
2.2. Pillerin Sınıflandırması	8
2.3. Lityum İyon Piller	9
2.3.1. Lityum Metalinin Özellikleri ve Kullanım Alanları	9
2.3.2. Lityum İyon Pile Genel Bakış	10
2.3.3. Katot Aktif Maddeler	13
2.3.3.1. Tabakalı ve Burgulu Yapılar	14
2.3.3.2. Olivin Yapısındaki Fosfatlar ve Tavoritler	16
2.3.3.3. Silikatlar	17
2.3.3.4. Boratlar	18
2.3.3.5. Pirofosfatlar	19
2.3.4. Anot Aktif Maddeler	20
2.3.5. Elektrolitler	22
2.3.6. Seperatörler	26
2.4. Lityum İyon Pilin Karakterizasyonu	28
2.4.1. Elektrokimyasal Karakterizasyon	28
2.4.1.1. Döngüsel Voltametri	28
2.4.1.2. Kronopotansiyometri	29
2.4.1.3. Empedans Spektroskopisi	30
2.4.2. Malzeme Karakterizasyonu	33

2.4.2.1.X Işınları Kırınım Deseni	33
2.4.2.2.Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)	34
2.4.2.3.Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	36
2.5. Lityum İyon Pillerle İlgili Bazı Genel Kavramlar	37
2.5.1. Şarj	37
2.5.2. Deşarj ve Teorik Kapasite	38
2.5.3. Açık Hücre Gerilimi	39
2.5.4. Teorik Gerilim	39
3. NANO YAPILI KATOT AKTİF MADDESİNİN SENTEZLENMESİ	41
3.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasallar	41
3.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Ekipmanlar	42
3.3. Sol-Jel Yöntemi (SG)	43
3.4. Birlikte Çöktürme Yöntemi (CP)	45
3.5. Sükroz Yakma Yöntemi (SC)	46
3.6. Katotun Hazırlanması	47
4. SAYISAL ÖRNEK ve SONUÇLAR	49
4.1. Sol Jel Yöntemi ile İlgili Sonuçları	49
4.1.1. Döngüsel Voltametri Sonucu	49
4.1.2. Kronopotansiyometrik Ölçüm Sonuçları	51
4.1.3. X Işınları Kırınım Deseni	52
4.1.4. Geçirimli Elektron Mikroskobu Görüntüleri	54
4.1.5. Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüleri	55
4.2. Sükroz Yakma Yöntemi ile İlgili Sonuçları	56
4.2.1. Döngüsel Voltametri Sonucu	56
4.2.2. Kronopotansiyometrik Ölçüm Sonuçları	57
4.2.3. X Işınları Kırınım Deseni	59
4.2.4. Geçirimli Elektron Mikroskobu Görüntüleri	60
4.2.5. Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüleri	61
4.3. Birlikte Çöktürme Yöntemi ile İlgili Sonuçları	62
4.3.1. Döngüsel Voltametri Sonucu	62
4.3.2. Kronopotansiyometrik Ölçüm Sonuçları	64
4.3.3. X Işınları Kırınım Deseni	65
4.3.4. Geçirimli Elektron Mikroskobu Görüntüleri	67

4.3.5. Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüleri	68
4.4. İki Elektrot ile Yapılan Empedans Ölçümleri	69
5. SONUÇLAR ve YORUMLAR	71
KAYNAKLAR	73
ÖZGEÇMİŞ	77

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Açıklamalar</u>
<u>Kısaltmalar</u>	
°	: Derece
dk	: Dakika
ϵ	: Dielektrik katsayısı
gr	: Gram
Hz	: Hertz
kg	: Kilogram
L	: Litre
ml	: Mililitre
mAh.g ⁻¹	: Miliamper saat/ gram
mV	: Milivolt
M	: Molarite
μ S	: Mikrosaniye
nm	: Nanometre
pm	: Pikometre
rpm	: Revolution per minute (Devir bölü dakika)
sn	: Saniye
θ	: Theta
V	: Volt
%	: Yüzde
CV	: Cyclic Voltammetry (Döngüsel Voltametri)
EDX	: Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (Enerji Dağılımlı X Işınları Spektroskopisi
EIS	: Electrochemical Impedance Spectroscopy (Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
EEAY	: Elektrolit elektrot ara yüzeyi
OCV	: Open Cell Voltage (Açık Hücre Gerilimi)
SEM	: Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskobu)
TEM	: Transmission Electron Microscopy (Geçirimli Elektron Mikroskobu)
XRD	: X– ray Diffraction (X Işınları Kırınımı)

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Bağdat pili	4
2.2: Üretimi yapılan lityum iyon pillerin geometrik şekilleri	12
2.3: Lityum iyon pilin genel mekanizması	12
2.4: Katot aktif maddelerin kıyaslanması	13
2.5: LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_y\text{Mn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ tabakalı yapısı	15
2.6: Burgulu (spinel) kristal yapısı	16
2.7: Olivin kristal yapısı	16
2.8: Tavorit kristal yapısı	17
2.9: Silikat kristal yapısı	18
2.10: Borat kristal yapısı	18
2.11: Pirofosfat kristal yapısı	19
2.12: Galvonostatik ve potansiyotatik şarjdeşarj çevrimi	30
2.13: a) Basit devre, b) Nyquist eğrisi	31
2.14: Lityum iyonunun kütle transferi sırasında oluşan Nyquist eğrisi	32
2.15: Bragg kanunu	34
2.16: TEM bölümleri ve çalışma prensibi	35
2.17: Taramalı elektron mikroskobu genel çalışma prensibi	37
3.1: Sitrik asitin şelatlayıcı etkisi	44
3.2: Lityum iyon düğme pil bileşenlerinin şematik gösterimi	48
4.1: SG 9003 numaralı numunenin döngüsel voltametri grafiği	50
4.2: 0,1C hızda SG 9003 numaralı numunenin şarjdeşarj grafiği	51
4.3: 0,1 C- 0,2 C- 0,5 C- 1 C hızda SG 9003 numaralı numunenindeşarj grafiği	52
4.4: 480°C 10 saat ve 900 °C 3 saat ısıtıl işlem görmüş malzemelerin X ışınları kırınım deseni	53
4.5: 480°C 10 saat ve 900 °C 3 saat ısıtıl işlem görmüş malzemelerin TEM görüntüsü	54
4.6: 480°C 10 saat ve 900 °C 3 saat ısıtıl işlem görmüş malzemelerin SEM görüntüsü ve EDX analizleri	55

4.7:	SC 9003 numaralı numunenin döngüsel voltametri grafiği	56
4.8:	0,1C hızda SC 9003 numaralı numunenin şarjdeşarj grafiği	58
4.9:	0,1 C- 0,2 C- 0,5 C- 1 C hızda SC 9003 numaralı numunenindeşarj grafiği	58
4.10:	480°C 10 saat ve 900 °C 3 saat ısılışlem görmüş malzemelerin X ışınları kırınım deseni	59
4.11:	480°C 10 saat ve 900 °C 3 saat ısılışlem görmüş malzemelerin TEM görüntüsü	60
4.12:	480°C 10 saat ve 900 °C 3 saat ısılışlem görmüş malzemelerin SEM görüntüsü ve EDX analizleri	61
4.13:	CP 9003 numaralı numunenin döngüsel voltametri grafiği	63
4.14:	0,1C hızda CP 9003 numaralı numunenin şarjdeşarj grafiği	64
4.15:	0,1 C- 0,2 C- 0,5 C- 1 C hızda CP 9003 numaralı numunenindeşarj grafiği	65
4.16:	480°C 10 saat ve 900 °C 3 saat ısılışlem görmüş malzemelerin X ışınları kırınım deseni	66
4.17:	480°C 10 saat ve 900 °C 3 saat ısılışlem görmüş malzemelerin TEM görüntüsü	67
4.18:	480°C 10 saat ve 900 °C 3 saat ısılışlem görmüş malzemelerin SEM görüntüsü ve EDX analizleri	68
4.19:	Sentezlenen aktif maddelerin empedans karşılaştırması	70

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
1.1: Enerji depolama sistemleri	2
2.1: Pillerin sınıflandırılması	9
2.2: Lityum iyon pillerin avantajları ve dezavantajları	10
2.3: Yüksek voltajda çalışan katot kompozitlerin elektrokimyasal verileri	14
2.4: Anot alaşımında kullanılan bazı malzemelerin özellikleri	21
2.5: Lityum iyon pilde elektrolit için kullanılan tuzlar	23
2.6: Organik çözücülerin karakteristik özellikleri	23
2.7: Ticari seperatörlerin kıyaslanması	27
3.1: Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler	41
3.2: Deneysel çalışmalarda kullanılan ekipmanlar	42
4.1: SG 9003 numunesinin indirgenme ve yükseltgenme değerleri	50
4.2: X ışınları kırınım desenine göre kristal çapları ve katı çözelti fazları	53
4.3: Sol Jel ile sentezlenen tozların elemental analiz değerleri	55
4.4: SC 9003 numunesinin indirgenme ve yükseltgenme değerleri	57
4.5: X ışınları kırınım desenine göre kristal çapları ve katı çözelti fazları	60
4.6: Yakma ile sentezlenen tozların elemental analiz değerleri	62
4.7: CP 9003 numunesinin indirgenme ve yükseltgenme değerleri	63
4.8: X ışınları kırınım desenine göre kristal çapları ve katı çözelti fazları	66
4.9: Çöktürme ile sentezlenen tozların elemental analiz değerleri	69

1. GİRİŞ

Enerji, iş yapabilme kabiliyetidir. İlk insanlardan bu yana gelişen teknoloji ile birlikte enerji çeşitliliği artmıştır. İlk insanlar, enerjilerinin yetmediği işler için hayvanları kullanmışlardır. Bu alışkanlık köklü bir kavrama dönüşmüş ve bugün elektrik motorlarının gücü beygörgücü olarak tanımlanmıştır. 1763 yılında James Watt tarafından buhar makinesinin bulunmasıyla enerji üretimi, sanayi faaliyeti haline gelmiştir.

1650' lerde 500 milyon olan Dünya nüfusu, 360 yılda 7 milyara yükselmiştir. Hızlı nüfus artışı, gelişen teknolojinin sunduğu konfor seçenekleri ve sanayi faaliyetlerinin yoğunlaşması, enerji talebinin artmasına yol açmıştır. Bu süreçte buhar makinesi kullanımı için fosil yakıt olan kömürün kullanımı yaygınlaşmıştır. Ancak bilim adamları kömürden daha yüksek kalorifik değere ve verime sahip sıvı yakıtların kullanılması için benzin, motorin gibi diğer fosil yakıtlara uygun teknolojiler geliştirmişlerdir. Aralık 1973 petrol krizine kadar devam eden süreçte fosil yakıtlar elektrik üretimi ve hareketli araçların kullanımı açısından önemli bir kaynak olmuştur. Bu tarihten sonra ise Dünya çevresel etkileri ve kaynakların coğrafi dağılımı nedeniyle yenilenebilir enerji kaynaklarının çeşitlerini tartışmaya ve yoğun bir şekilde araştırmaya başlamıştır.

Enerji kaynakları birincil ve ikincil enerji kaynakları olarak ayrılmıştır. Birincil enerji kaynakları hiçbir işleme maruz kalmadan enerji eldesinde kullanılan; güneş, hidrolik, rüzgar, biyokütle, jeotermal, kömür, doğalgaz ve nükleer enerji şeklinde tanımlanmıştır. İkincil Enerji kaynakları ise birincil enerji kaynaklarından dönüştürülen petrol ürünleri ile elektrik enerjisidir. Enerji üretimi ile ilgili birçok sorun Dünya ve Türkiye'de enerji kaynaklarının çeşitlendirilmesi, yenilenebilir enerji uygulamalarının geliştirilmesi ve yaygınlaştırılması politikaları ile çözülmeye çalışılmaktadır. Kalkınma programlarının en temel konusu enerji arzının güvenli bir şekilde ve sürekli sağlanmasıdır. Enerji üretimi Dünya nüfusunun artması ile daha da önem kazanan bir konudur. Enerji ile ilgili diğer önemli husus ise enerjinin depolanması ve taşınabilir olmasıdır.

Enerjinin depolanması, kainatın tarihi kadar eskidir. Bilinen en eski depolama şekli ise, güneş enerjisinin yer küre, denizler ve okyanuslar tarafından depolanmasıdır. Bu doğal bir depolama şeklidir. Gelişen teknoloji enerji depolama

sistemlerini çeşitlendirmiştir. Tablo 1.1 [İbrahim et al., 2008] genel olarak enerji depolama sistemlerini göstermektedir.

Tablo 1. 1: Enerji depolama sistemleri.

Biyolojik	Elektrokimyasal	Elektriksel	Kimyasal	Mekanik	Termal
Nişasta	Şarj Edilebilir Piller	Kapasitörler	Hidrojen	Sıkıştırılmış Hava ile Enerji Depolama	Termal Enerji Depolama
			Biyolojik Yakıtlar	Çarklı Enerji Depolama Sistemi (Flywheel)	Mevsimsel Termal Enerji Depolama
			Sıvı Azot	Hidrolik Akü	Buz Depolama
Glikojen	İki Elektroaktif Çözletili Piller (Flow Battery)	Süper Kapasitörler	Hidrojen Peroksit	Hidroelektrik Enerji Depolama	Eriyik Tuz
			V ₂ O ₅		Kroyejenik sıvı hava ya da azot
		Süperiletken Manyetik Enerji Depolama Sistemi (SMES)	Metal Hidrürler	Yay	Güneş Göleti (Solar Pond)
				Yerçekimi ile potansiyel enerji kazanmış sistemler	Sıcak Tuğla
					Buhar aküsü
					Yakıtsız buhar lokomotifleri
					Ötektik Sistemler

Enerjinin depolanması sadece, cep telefonları, bilgisayarlar, otomobiller gibi mobil uygulamalar için değil, aynı zamanda, güneş, rüzgar ve dalga enerjisinin verimli kullanımı açısından da önemlidir. Gün içerisinde gelen güneş ışınlarının ve rüzgarın şiddeti sürekli değişmektedir. Bu nedenle sabit bir doğru akım elde edilememektedir. Bu kesintili ve kontrol edilemeyen değişiklikleri dengelemek için üretilen enerjinin verimli bir şekilde depo edilmesi büyük önem taşımaktadır. Gelecekte yenilenebilir enerji için kullanılan güneş pilleri, rüzgar ve dalga türbinleri daha makul fiyatlara indiğinde yaygınlaşacaktır. Sonuçta temiz, sürekli enerjinin depolanabiliyor olması, yerel kullanımını ve verimini artıracaktır [Chen et al., 2009].

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Lityum iyon piller, yüksek enerji yoğunluğu ve farklı tasarım esneklikleri ile kullanım kolaylığı sunmaktadır. Lityum iyon pilde meydana gelen elektrokimyasal tepkimelerde, üç basamak mevcuttur. Bu üç basamak; katı haldeki elektrottan lityum iyonunun difüzyonu, elektrot elektrolit ara yüzeyinde yük transferinin gerçekleşmesi ve lityum iyonunun elektrolit içerisindeki hareketidir. Bu üç tepkimenin içerisinde elektrottan lityum iyonunun difüzyonu kapasiteye etki eden önemli bir faktördür. Nano ölçekte malzemelerin kullanılması, difüzyon yolunu kısalttığı için kinetik özelliklerini güçlendirir [Lee and Cho, 2011].

Diğer taraftan nano yapılı malzemelerin kullanılması, hem malzemelerin nano kompozit olarak sentezlenmesi sırasında özelliklerinin değişmesinden hem de hacim, yüzey oranının büyümesinden dolayı da önemlidir. Ayrıca daha fazla lityum depo edebilme kabiliyetini de malzemeye kazandırır. Termodinamik kararlılığının düşmesi ve birden fazla yüzey reaksiyonunun meydana gelmesi gibi dezavantajları mevcut olsa dahi mikro yapıdaki malzemelerle elde edilebilecek en yüksek kapasiteye ulaşılmıştır. Artık nano ölçekte malzemelerle daha yüksek kapasitelere ulaşılmasıyla, elektrikli araç gibi uygulamalarda bu pillerin kullanılması söz konusudur [Guo et al., 2008].

Bu çalışmada nano yapılı malzeme eldesi için farklı teknikler kullanılmıştır. Çalışmanın amacı, bu farklı tekniklerden hangisiyle en yüksek kapasiteye ve en küçük tane boyutuna ulaşılabileceğinin incelenmesidir.

Bu çalışma ile Türkçe literatürde lityum iyon pillerle ilgili bazı kavramların daha iyi anlaşılması amaçlanmıştır. Çalışma içerisinde kullanılan malzemelerle ilgili kapsamlı ve öz bir açıklama yapılmıştır. Ayrıca lityum iyon pilin kapasitesinin artırılıp artırılamayacağı ile ilgili de çalışmalar yapılmıştır. Sonuçta kararlı bir yapı ile nano ölçekte yüksek kapasiteli malzeme elde edilebileceğine dair bulgulara ulaşılmıştır.

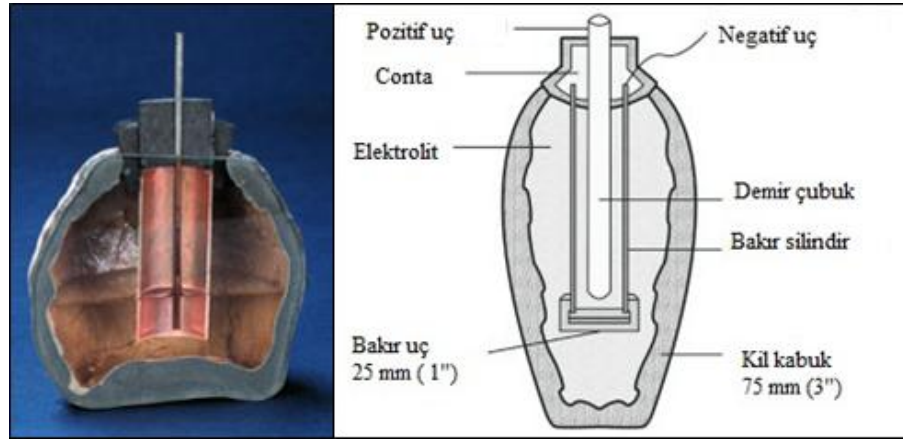
Bu çalışmada Li_2MnO_3 içeren lityumca zengin, nikel ve mangan ile hazırlanmış tabakalı metal oksitler, sol jel, çöktürme ve süktroz yakma yöntemleri ile hazırlanmıştır. Isıl işlem uygulanarak kristal yapısı düzenlenen malzemeler, düğme pil haline getirilmiş ve voltametri testleri ile kapasite ve direnç ölçümleri yapılmıştır. Ayrıca malzemenin kristal yapısı X ışınları kırınım deseni ile belirlenmiştir.

2. PİLLER

2.1. Pillerin Tarihçesi

Pil, elektrik enerjisini kimyasal olarak depolayan sistemdir. Pillerin seçiminde, üretim için tasarlanan boyutlar, sağlayabileceği elektrik enerjisi miktarı, taşınabilirliği ve tek kullanımlık ya da çok kullanımlık olması gibi özellikler dikkate alınır. Tek kullanımlık piller “birincil piller”, çok kullanımlık piller “ ikincil piller” olarak gruplandırılır. Genelde ikincil piller elektrik enerjisini kimyasal olarak depolayabildiği için ve kullanım sırasında bu kimyasal enerji tekrar elektrik enerjisine dönüştürülebildiği için akümülatör olarak anılırdı. Ancak dolma ve boşalma özelliğinden dolayı bu pillere “şarj olabilir piller (rechargeable batteries)” denmektedir.

Pil M.Ö. 2000 yılına kadar uzanan bir geçmişe sahiptir. 1936 yılında Bağdat'ta yapılan demiryolu çalışması sırasında kilden yapılmış bir küp bulundu. Bu küpün içinde bakır bir silindirik kap ve ince bir demir çubuk bulunmaktaydı. Bu küpün içi sirke ile doldurulmuştu. Bu sistem bugün çalıştırıldığında 1.1-2.0 volt elektrik elde edilebiliyor.



Şekil 2. 1: Bağdat pili.

Bağdat Bataryası ait olduğu dönem itibariyle henüz elektrik keşfedilmediği için basit bir galvanik hücre olarak kullanılıyordu. Asıl pil çalışmasını, Alessandro Volta 1791 yılında, bakır ve çinko iki metal çubuğu tuzlu suyun için, aralarına bir kumaş parçası yerleştirerek daldırmasıyla oluşturur. Bu hücreden elektrik akımı elde eder.

Bu deneyin ardından birçok metal çifti ile bu elektrokimyasal hücre deneyini yapmış ve en iyi metal çiftinin gümüş ve çinko olduğunu bulmuştur.

John Daniel Volta Pilinde, oluşan hidrojen bariyerini engellemek için, bakırdan yapılmış, kapalı bir kabın içine bakır sülfat çözeltisi doldurmuştur. Bu kaba, içerisi sülfürik asit ile doldurulmuş ve çinko bir çubuk yerleştirilmiş sırlanmamış toprak kabı yerleştirmiştir. Toprak kap gözenekli olduğu için Bakır iyonlarını geçirmiş ve Volta Pilinden daha uzun süre çalışan bir pil elde etmiştir. Ancak bakır iyonları toprak kabın gözeneklerini zaman içinde tıkadığı için bu hücrede uzun süreli çalışmamıştır. 1836 yılında “Daniell Hücresi” olarak literatüre geçen ve 1.1 volt gerilim elde edilen bu sistem 1850’li yıllara kadar telgraf hatlarında kullanılmıştır.

1866 yılında Georges Leclanché kendi soyadı ile anılacak olan pili bulmuştur. Leclanché tarafından tasarlanan hücre sisteminde çinko çubuk negatif elektrot olarak, karbon çubuk ise pozitif elektrot olarak amonyum klorür çözeltisinin içine daldırılmıştır. Pozitif elektrot, içi kilden, dışı ise mangan dioksit tozu ile karbon kullanılarak oluşturulmuş bir kaplama ile çevrilmiştir. Bu sistemin, 1800’lü yılların sonuna doğru, deneyin yapıldığı cam kap, çinko kap ile değiştirilerek, patenti alınmıştır. Aynı zamanda oluşan gerilim 1.5 volta ulaştığı için günlük kullanıma da girmiştir.

İlk şarj edilebilir pil ise 1859 yılında Fransız kimyacı Gaston Plantié tarafından bulunmuştur. Bu pilde elektrot olarak iki adet rulo haline getirilmiş kurşun levha kullanılmıştır. Bu iki elektrotun arasına gözenekli bir kumaş parçası yerleştirilmiş ve içi sülfürik asit ile doldurulmuş cam kabın içine yerleştirilmiştir. Bu hücreden 2 V gerilim elde edilmiştir. Ancak kurşun elektrotların yüzeyi çok küçük olduğu için düşük akım elde edilmiştir. Mart 1860 tarihinde Plantié 10 adet hücreden oluşan 20 V ‘luk pili Paris’te Academié Française ’e sunmuştur.

1881 yılına gelindiğinde yine Fransız kimya mühendisi Camille Fauré, Plantié tarafından geliştirilen pilin kapasitesinin nasıl artırılacağını bulmuştur. Kurşun elektrotların yüzeyini kurşun oksit ve sülfürik asit ile kaplamıştır. Bu kaplama elektrot yüzeyinde plaka oluşumunu hızlandırmıştır. Böylece kurşun- asit pillerin ticarileşmesinin ilk çalışması yapılmıştır.

1886 yılında ise sıvı elektroliti, hareketsiz hale getirerek kullanımı daha kolay bir hücre yapabilmek için çalışmalar yapılmıştır. Carl Gassner, Leclanché pilinde elektrolit olarak kullanılan amonyum klorürü Paris Sıvası adı ile anılan CaCO_3 ile karıştırarak bir pasta elde etmiştir. Bu pastaya raf ömrünü uzatmak için az miktarda

çinko klorür ilave etmiştir. Mangan dioksitten yapılmış katot bu pastaya batırılmış ve pil anot olarak görev yapacak çinko plaka ile kapatılmıştır. 1887 yılında Amerika Birleşik Devletleri'nden bu pilin patentini almıştır. Bu pil 1.5 volt gerilim oluşturmıştır. Kuru elektrolit içerdiği için geniş bir kullanım alanı bulmuştur. 1896 yılında pilin seri üretimi başlamıştır. Bu pil çinko-karbon pil olarak hala üretilmektedir.

1800'lü yılların sonuna gelindiğinde ise alkali çözeltilerle yapılan ilk pil çalışmaları rapor edilmiştir. İsviçre'de Waldemar Jungner, Nikel-Kadmiyum pillerin patentini almıştır. Bu pilin pozitif elektrotu nikel hidroksit, negatif elektrotu ise kadmiyum ve demir tozlarından oluşturulmuştur. Bu iki elektrot potasyum hidroksit çözeltisinin içinde çalıştırılmıştır. Aynı tarihlerde Amerika'da Thomas Edison Nikel-Demir pillerin patentini almıştır. Edison'un pilindeki tek fark anodun demir-kadmiyum karışımından değil, sadece demirden oluşmasıdır. Her iki hücre 1.2 volt gerilim oluşturmaktadır. Birbirinden habersiz pillerin patentini alan bu iki bilim adamı arasında bir rekabet başlamıştır. Bu rekabet ise her iki pilin ticari ürüne dönüşmesini sağlamıştır. Böylece pil endüstrisinin ilk temelleri atılmıştır.

Nikel- hidrojen pili enerji depolama alt sistemi olarak ilk kez uydu sistemleri için geliştirilmiştir. Daha küçük uygulamalar için 1989 yılında yeni tasarımlarla Nikel –metal hidrür piller geliştirilmiştir. Nikel- kadmiyum pillere göre nikel-metal hidrür pillerin daha uzun ömürlü olduğu görülmüştür. Ayrıca kadmiyum toksik bir elementtir, Nikel –Metal hidrür piller ise çevreye daha az zararlı bir elektrokimyasal sistemdir. Nikel-metal hidrür pilleri şarj edilebilir piller sınıfına dahildir. Ürettiği gerilim ise 1.2 voltur.

Lityumlu pillerin çalışmaları 1912 yılından G.N. Lewis tarafından başlatılmıştır. İlk yapılan lityum pillerinde lityum anot olarak kullanılmıştır. Katot olarak mangan dioksit seçilmiştir. Bu pilin mevcut pillere göre 1.5 V ile 3.7 volt gerilim üretmesi taşınabilir cihazlarda kullanılmasını sağlamıştır. 1970 yılında satışa başlanan lityum piller 1980 yılında lityum iyon pil çalışmaları ile devam etmiştir. 1985 yılında ilk prototipi yapılan lityum iyon pil 1991 yılında ticari ürün olarak SONY tarafından piyasaya sürülmüştür.

Lityum iyon pillerin bir çeşidi olan Lityum –Sülfür piller ise ilk olarak 1970 yılında D.A Nole ve V. Moss tarafından geliştirilmiş bir elektrokimyasal sistemdir. Bu sistemde metalik lityum, anot olarak kullanılmış ve katot ise sülfür içeren bir malzemeden oluşmuştur. Elektrolit ise lityum tuzlarının etilen karbonat gibi organik

çözücülerin içinde çözünmesiyle elde edilmiştir. Bu sistem Amerikan Patent Ofisi'nde tescil ettirilmiştir. Bu tarihten sonra sistem üzerinde katot ve elektrolit malzemeleri konusunda yeni çalışmalar yapılmıştır. 2008 yılında Ağustos ayına gelindiğinde, güneş enerjisi ile çalışan en uzun süreli uçuş kabiliyeti olan uçakta, güç ünitesi olarak lityum sülfür pil kullanılmıştır. Katot olarak lityum metali kullanılırken, anot olarak sülfür ve gözenekli karbon malzemeler kullanılmıştır. Sülfürün ucuz, doğa dostu bir malzeme olması ve teorik kapasitesinin 1675 mAhg^{-1} [Basenhard, 1998] olması yapılan çalışmaların devamını sağlamıştır. Bu sistem elektrikli araçlar için güç ünitesi olmaya adaydır.

Lityum- hava piller ilk olarak 1976 yılında Lockheed firmasında, Littauer ve Tsai tarafından geliştirilmiştir. Ancak lityumun su ile girdiği istenmeyen reaksiyon projenin bitirilememesine sebep olmuştur. 1990'lı yılların ortalarında Abraham ve ekibi tarafından susuz, lityum katot ve gözenekli karbon anottan oluşan bir elektrokimyasal sistem olarak yeniden gündeme gelmiştir. Şarj-deşarj çevrimi sırasında Lityumun oksijenle oluşturduğu Li_2O_2 yapısı her zaman tersinir bir şekilde oluşmadığı gözlenmiştir. Bu nedenle araştırma-geliştirme çalışmaları devam etmektedir. Bu pillerde anot lityum olduğu için ve oksijen ortamdan sonsuz miktarda temin edilebileceği için 13000 Wh.kg^{-1} 'lık bir teorik kapasite söz konusudur [Zhang and Padbury, 2011].

Lityum' un doğal rezervlerinin sınırlı olması ve coğrafi dağılımının belli bir bölgede toplanmış olması alternatif metal arayışını gerektirmiştir. Gelişen teknolojisi nedeniyle de fiyatının artması daha ucuz sistemlerin geliştirilmesine neden olmuştur. Şu an lityum pillerin yerine geliştirilen sistemler ise; sodyum iyon, sodyum –hava ve sodyum sülfür pilleridir.

2.2. Pillerin Sınıflandırılması

Piller elektriksel olarak yüklenip, yüklenememesine göre, birincil (şarj edilemeyen) ve ikincil pil (şarj edilen piller) olarak ikiye ayrılır.

Birincil piller, elektriksel olarak yüklenemezler ve bir kere kullanıldıktan sonra atılırlar. Birçok birincil pil elektrolitin bir polimer yada herhangi bir başka malzeme içine yerleştirildiği “kuru piller” olarak adlandırılır. Birçok birincil pil, ucuz, bilinen amaçlarla hafif uygulamalarda kullanılır. Bu uygulamalar; oyuncaklar, el feneri, fotoğraf çeken cihazlar, hafıza kayıtları gibi uygulamaların yanı sıra enerji yoğunluğuna bağlı olarak sinyalizasyon ve hazır beklemede tutulması gereken cihazlarda kullanılmaktadır.

İkincil piller elektriksel olarak, deşarj akımının ters yönünde akım uygulanarak şarj edilebilen pillerdir. Bu piller depolama sistemleri ya da akümülatör olarak adlandırılırlar. İkincil pillerin uygulama alanı ikiye ayrılır. Birinci grup, bir elektrik sistemine bağlı olarak çalışan ve ihtiyaç duyulduğunda elektrik enerjisi gereksinimini destekleyen, otomobil, uçak ve kesintisiz güç kaynağı gibi hibrit sistemler. İkinci grup ise, herhangi bir elektrik sistemine bağlı olmayan deşarj kapasitesinden doğrudan faydalanan, cep telefonları, bilgisayarlar, elektrikli otomobiller gibi sistemler. İkincil piller, yüksek enerji yoğunluğu, yüksek deşarj hızı, düz ve stabil deşarj eğrisi ile düşük sıcaklıkta iyi performans göstermek gibi avantajlara sahiptir.

Rezerv pili (Reserve Battery) olarak literatürde yer alan piller ise kendi kendine deşarj olmayan elektrokimyasal sistemlerdir. Uzun süre kendi kendine deşarj olmadan, elektrik enerjisi depolama kabiliyetine sahiptir. Pilin elektroliti çevresel şartlardan iyi izole edilmiştir. Bu izolasyon sayesinde elektrolit ısıtılmadan ya da ortam sıcaklığı elektrolitin erime noktasına ulaşmadan iletken olmaz. Çok kısa sürede, yüksek enerji yoğunluğuna ulaşabilen roket, torpido ve diğer silahlarda kullanılır.

Yakıt pili, hidrojen ya da türevi olan metanol gibi yakıtlar beslenmediğinde çalışmayan elektrokimyasal sistemlerdir. Enerji yoğunluğu yüksek olan bu sistemler yerel enerji ihtiyacını karşılayacak miktarda enerji üretebilirler. Yakıt pilleri, otomobillerde, jeneratör sistemi olarak evlerde, hastanelerde ve endüstriyel tesislerde kullanılabilirler.

Tablo 2. 1: Pillerin sınıflandırılması.

Birincil Piller	İkincil Piller	Rezerv Pili	Yakıt Pili
Leclanché	Kurşun Asit	Bakır Klorür	H ₂ /O ₂
Magnezyum	Edison	Çinko/Gümüş Oksit	H ₂ /Hava
Alkali MnO ₂	Nikel Kadmiyum	Termal	Metanol/O ₂
Civa	Nikel Metal Hidrür		Metanol/Hava
Civa/ Kadmiyum	Gümüş/Çinko		
Gümüş Oksit	Gümüş/Kadmiyum		
Çinko/ O ₂	Çinko/Klor		
Çinko/ Hava	Çinko/Brom		
Li / SOCl ₂	Lityum İyon		
Li/SO ₂	Lityum/Demir Sülfür		
Li/MnO ₂	Lityum/Demir Mono sülfür		
Li/FeS ₂	Sodyum/ Sülfür		
Li/(CF) _n	Sodyum/Nikel Klorür		
Li/I ₂			

2.3. Lityum İyon Piller

2.3.1. Lityum Metalinin Özellikleri ve Kullanım Alanları

Lityum periyodik cetvelin 3. elementidir. Lityum 180,54 °C' lik erime, 1342 °C'lik kaynama noktasına sahiptir. Çok geniş bir sıcaklık aralığında sıvı halde bulunmaktadır. En hafif metaldir. Toplam 3 elektronu vardır ve atom çapı 60 pm' dir. Katı elementlerin içinde en yüksek spesifik ısı (3,58 kJ kg⁻¹K⁻¹) değerine sahiptir. Sodyum metalı gibi su ile kolayca reaksiyona girer ve LiOH bileşiğini oluşturur. Lityum yakıldığında kıvılcık alev verirken, kendiliğinden patladığında parlak beyaz renkte alev verir. Lityum aktif bir metal olduğu için korozyondur. Element halindeki lityum aşırı derecede yanıcıdır. Bu nedenle hava ile temas etmeyen iyi yalıtılmış ortamda ve mineral yağ içerisinde depo edilir ve satılır.

Lityum ısı transfer uygulamalarında, alaşımlama ajanı olarak seramik ve cam üretiminde kullanılır. En yüksek negatif elektrokimyasal gerilime (-3.07 volt) sahiptir. Bu nedenle pil yapımında çok fazla kullanılan bir elementtir. Lityum klorür ve lityum bromür yüksek nem tutma kabiliyeti nedeniyle nem gidericilerde, lityum stearat yüksek sıcaklıkta yağlama malzemesi olarak kullanılır. Lityum bazı

psikiyatrik vakaların tedavisinde beyindeki biyokimyasal reaksiyonları düzenler. Lityum, bor ile oluşturduğu hidrür bileşiği ile hidrojen depolama özelliğine sahiptir. Füzyon reaktöründe, ⁶Lityum izotopu nötron tutma kabiliyetinden dolayı termonükleer cihazlarda nötron kalkanı olarak ve trityum üretiminde kullanılır. Son olarak organik lityum bileşikleri kauçuk türü polimerlerin üretiminde başlatıcı ajan olarak rol alır [Kirk-Othmer, 1999].

2.3.2. Lityum İyon Pile Genel Bakış

Lityum iyon piller Ni-Cd, alkali ve kurşun-asit gibi geleneksel pillerin yerini almış ve mikroelektronik cihazlardan, uzay mekiği uygulamalarına kadar çok geniş bir kullanım alanı bulmuştur. Bunun birinci sebebi Lityum iyon pilin gerilimi 3.6 volt iken, sulu pillerin gerilimi 1.2 - 2 volt gerilime sahiptir. Ayrıca lityum iyon pil 240 Wh/ kg enerji yoğunluğuna sahip iken, kurşun-asit pil 40 Wh/ kg enerji yoğunluğuna sahiptir. Lityum iyon pillerin avantajları ve dezavantajları Tablo 2.2’ de özetlenmiştir.

Tablo 2.2: Lityum iyon pilin avantajları ve dezavantajları.

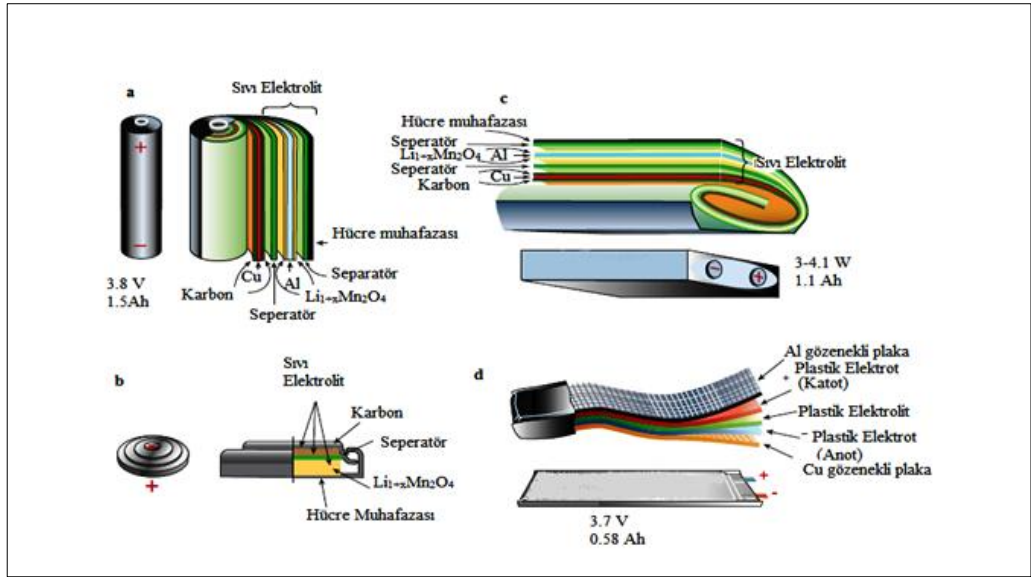
Avantajları
• Yüksek spesifik kapasite ve enerji yoğunluğu. • Pilin rafta kaldığı süre içinde düşük deşarjı. • Uzun çevrim ömrü. • Bakım gerektirmez. • Hafıza etkisi yok. • Çalışma sıcaklığı aralığı iyi. • Yüksek hızlı şarj-deşarj kabiliyeti. • Farklı geometrilerde küçültülebilme ya da büyütülebilme.
Dezavantajları
• Yüksek başlangıç maliyeti • Koruma devresi ile yüksek elektriksel yüklemenin engellenmesi • Çok düşük elektriksel yüklere indiğinde tamamen deşarj olma. • Çok yüksek sıcaklıklarda kimyasal çözülmelerin olması • Ni-Cd ya da Ni-MH'den daha az güç çıktısı olması

Lityum iyon piller Li^+ iyonunu kristal yapısı içerisine yerleşebilen iki elektrot içerir. Yerleşme (Insertion) terimi tek ve üç boyutlu yapıları içerir. Tek boyutlu yapılar tabakalı olduğu için ve Li^+ bu tabakaların arasına yerleşir. 1970'lerin sonunda Oxford Üniversitesi'nde lityum iyonunun kristal kafeslerin içine yerleştiği tespit edilmiştir. LiCoO_2 yapısı bu tespit sonucu oluşturulmuş ve SONY tarafından ticari hale getirilmiştir. LiCoO_2 yapısı, sıkı paket-yüzey merkezli kübik oksit iyonlarının tabakaları arasına Co^{3+} , Li^+ yerleşmesi ile oluşmuştur. Oksit iyonlarının 111 düzlemindeki sıkı pakette katyon iyonları bulunur. Bu nedenle bu kristal kafes yapısı basit kübik kristal yapı olarak tanımlanmaz ve tabakalı yapı olarak adlandırılır. Buna rağmen üç değerlikli katyon ile tek değerlikli katyonun bağlanma enerjilerinin farklı olması nedeniyle lityum iyonu hareketlidir.

1999 yılında lityum polimer pillerin kullanımına kadar geçen sürede lityum iyon pillerde birçok güvenlik problemi görülmüştür. Bu amaçla sıvı elektrolitli sistemlerin yerine polimer elektrolitli sistemler geliştirilmiştir. Bu tür piller, sızıntı yapmayan, esnek film tipi pillerin üretimine olanak sağlarken, diğer taraftan polimer elektrolitlerin oda sıcaklığında iletkenliğin düşmesi gibi problemler yaşanmaya başlanmıştır. Polimer elektrolitlerdeki iletkenlik problemi sıvı elektrolitin bir polimer içine hapsedilerek jel tipi polimer elektrolit üretimi ile çözülmüştür. Lityum iyon polimer piller 3-4 mm hatta 2 mm inceliğe kadar ulaşabilmektedir [Pistoia, 2005].

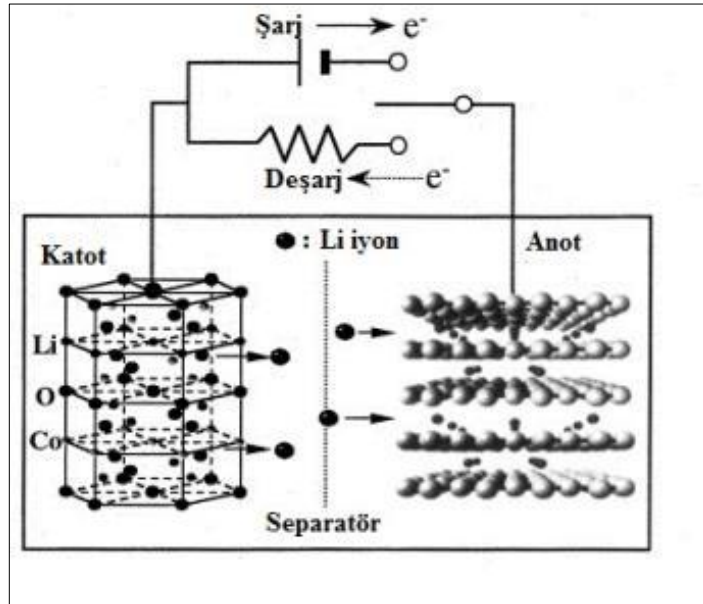
Bugün dünya çapındaki lityum iyon pil sektörü yıllık 10.000 milyar \$'lık potansiyele sahiptir ve bu potansiyel ilerleyen yıllarda gittikçe artacaktır [Xia, 2012].

Lityum iyon piller şekil 2.2'de görüldüğü gibi farklı geometrilere üretilmektedir. Sahip olduğu bu esneklik kullanım alanının artarak devam etmesini sağlamıştır. Şekil'de a olarak işaretlenen pil silindirik, b'de düğme pil, c'de prizmatik, d'de ise düz ve ince pil tasarımları görülmektedir [Tarascon and Armand, 2001].



Şekil 2. 2: Üretimi yapılan lityum iyon pillerin farklı geometrik şekilleri.
a) Silindirik pil, b) düğme pil, c) prizmatik pil, d) düz ve ince pil.

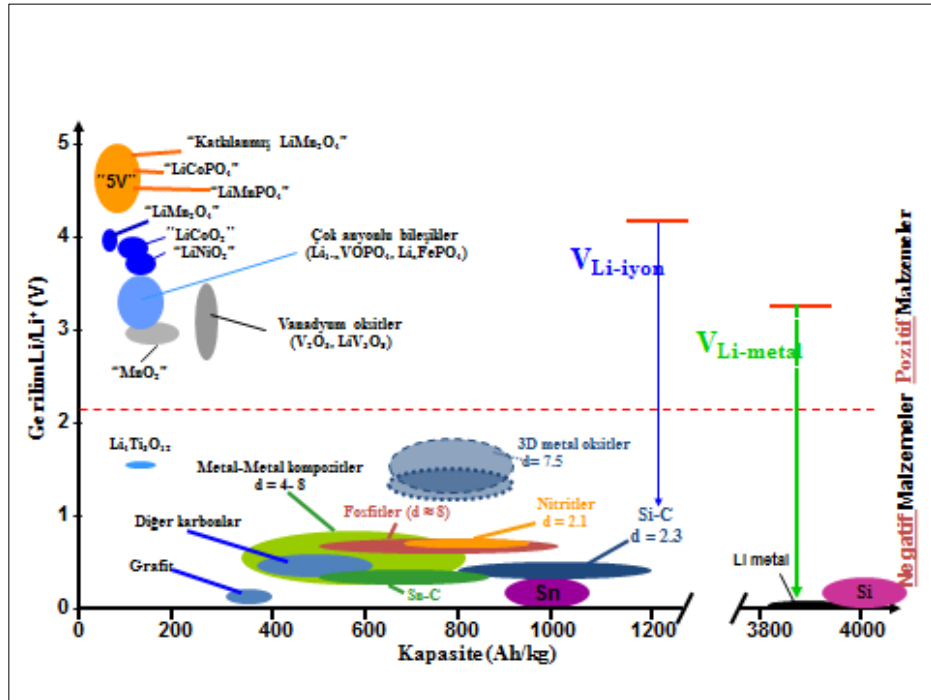
Lityum iyon piller Şekil 2.3' te [Endo et al., 2000] görüldüğü şekilde şarj sırasında lityum iyonunun anot tarafına taşınması ve deşarj sırasında katot tarafına taşınması özelliği nedeniyle şarj edilebilir pil olarak adlandırılır.



Şekil 2. 3: Lityum iyon pilin genel mekanizması.

2.3.3. Katot Aktif Maddeler

Katot aktif maddeler birden fazla elementin, değişik sentez yöntemleri ile kompozit haline getirilmesiyle elde edilmektedir. Mevcut kimyasal sistemler üzerinde araştırmalar hızla devam etmektedir. Aşağıdaki alt konu başlıklarında üzerinde çalışılan kimyasal sistemler detaylı olarak incelenmiştir. Ayrıca şekil 2. 4'te bu katot malzemelerinin kapasiteleri özetlenmiştir.



Şekil 2. 4: Katot aktif maddelerin kıyaslanması.

Şu an 4 V gerilimde çalışan katot, anot ve elektrolit sistemleri piyasada bulunmaktadır. Daha yüksek kapasiteye ulaşan pillerin üretimi ve elektrikli araç bataryası olarak kullanılması öngörülmektedir. Bu nedenle ilerleyen yıllarda, 5 V katot sistemleri bugünkü 4 V sistemlerin yerini alarak, daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip pilleri oluşturacaktır. Sadece katotun 5 V gerilimde çalışıyor olması bunun için yeterli değildir. Aynı zamanda elektrolit, elektrolit katkıları ve anot malzemelerinin de bu gerilimde çalışabiliyor olması gereklidir. Tablo 2. 3'te 5 V gerilimde çalışan katot kompozitleri [Hu et al., 2013] gösterilmiştir.

Tablo 2. 3: Yüksek voltajda çalışan katot kompozitlerin elektrokimyasal verileri.

	Ortalama Deşarj Gerilimi [V (vs. Li/Li ⁺)]	Redoks Çifti	Teorik Kapasite [mAh g ⁻¹]	Gerilim Aralığı [V (vs. Li/Li ⁺)]
LiCoPO ₄	4.8	Co ^{2+/3+}	167	3.0–5.1
LiNiPO ₄	~5.1	Ni ^{2+/3+}	167	3.0–5.5
Li ₃ V ₂ (PO ₄) ₃	3.8	V ^{3+/4+/5+}	197	3.0–4.8
Li ₂ CoP ₂ O ₇	4.9	Co ^{2+/3+}	109	2.0–5.5
Li ₂ MnP ₂ O ₇	4.45	Mn ^{2+/3+}	110	2.0–4.7
Li ₂ CoPO ₄ F	~4.9	Co ^{2+/3+}	143	3.0–5.5
Li ₂ NiPO ₄ F	~5.1	Ni ^{2+/3+}	143	3.0–5.5
LiCoSO ₄ F	4.7–4.9	Co ^{2+/3+}	149	—
LiNiSO ₄ F	5.2–5.4	Ni ^{2+/3+}	149	—
LiCuSO ₄ F	5.1	Cu ^{2+/3+}	145	—
LiCoOSO ₄	5.1	Co ^{3+/4+}	152	—
LiNiOSO ₄	5.0	Ni ^{3+/4+}	152	—
Li ₂ NiSiO ₄	4.8	Ni ^{2+/3+}	163	—
LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄	4.7	Ni ^{2+/3+/4+}	147	3.5–4.9
LiCr _y Mn _{2-y} O ₄ (0.5 ≤ y ≤ 1)	~4.5–4.8	Cr ^{3+/4+} , Mn ^{3+/4+}	~151	3.4–5.4
LiCo _y Mn _{2-y} O ₄ (0.5 ≤ y ≤ 1)	~4.5–4.9	Co ^{3+/4+} , Mn ^{3+/4+}	~145	3.0–5.3
LiFe _{0.5} Mn _{1.5} O ₄	4.5	Fe ^{3+/4+} , Mn ^{3+/4+}	148	3.0–5.3
LiCu _{0.5} Mn _{1.5} O ₄	~4.3	Cu ^{2+/3+} , Mn ^{3+/4+}	145	3.3–5.1
xLi ₂ MnO ₃ ·(1-x)LiMeO ₂ (0 < x < 1, Me = Ni, Co, Mn)	3.5	Ni ^{2+/3+/4+} , Co ^{3+/4+} , Mn ^{3+/4+}	~314	2.0–4.8
LiNiVO ₄	4.8	Ni ^{2+/3+}	148	3.0–5.3

2.3.3.1. Tabakalı ve burgulu yapıda metal oksitler

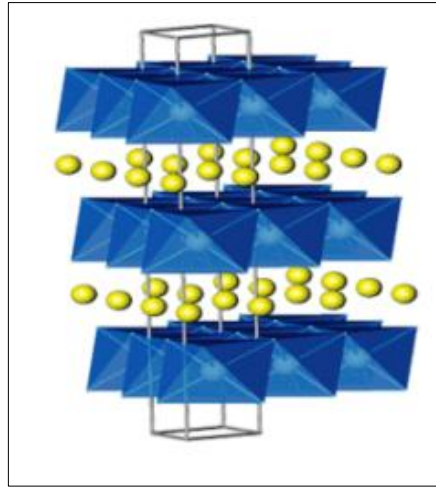
Katot için kullanılan malzemeler tipik olarak geçiş metallerinin oksitleridir. Bu metaller yapıdan lityum ayrıldığında yükseltgenirler. Yükseltgenme sırasında malzemenin yükü sıfırlanabilir ve kristal yapı değişime uğrayarak bozulabilir. Bu nedenle kristal yapının kararlı hale getirilmesi önemlidir. Lityum iyonunun yapıya yerleşmesi ve ayrılması elektrot ve elektrolit ara yüzeyinde gerçekleşmektedir. Bu nedenle katot malzemesinin mikro yapısı ve morfolojisi, sahip olduğu doğal elektrokimyasal özellikler kadar kapasiteyi etkileyen kritik konulardır.

Katot malzemesi olarak genelde LiCoO₂ kullanılır. LiCoO₂ bozulmuş kaya tuzu kristal yapısı olan α-NaFeO₂ gibi (111) düzleminde katyonların birbirini takip ettiği bir kristal yapıdır. Bu düzenlenmiş tabakalı trigonal (r3m) yapı lityum iyonlarının yerleşmesi ve ayrılmasını sağlar. LiCoO₂ başarılı bir katot malzemesi olmasına rağmen daha kararlı ve ucuz maliyetli katot malzemeleri geliştirilmeye devam etmektedir. Çünkü kobalt rezervleri sınırlıdır ve nikel, mangan veya demir gibi diğer toprak elementlerine göre daha pahalıdır. Ayrıca diğer elektrot malzemeleri kadar kararlı değildir, aşırı yüklenme durumlarında elektrolitte çözünmeye başladığı için performans kayıpları gözlenir.

LiNiO₂ tabakalı diğer bir α-NaFeO₂ yapısında katot malzemesidir. Kapasitesi LiCoO₂'e göre daha fazla olmasına karşın daha kararsız ve daha düzensiz bir kristal yapıdır. LiNi_{1-x}Co_xO₂ içeren katı çözeltiler nikelin ve kobaltın avantajlarını bir araya

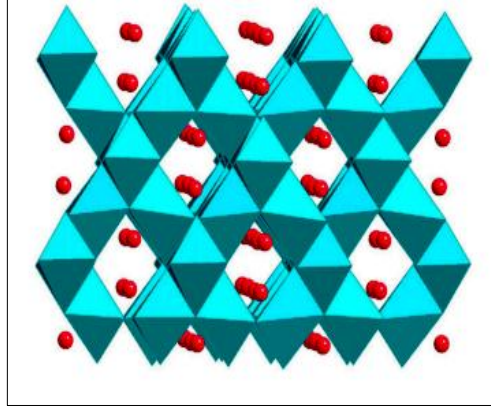
getirmek için sentezlenir. Bu malzemelerde nikel içeriği arttıkça katot malzemesi ucuzlar. LiMnO_2 rombohedral değil monoklinik yapı oluşturur. Monoklinik yapı şarj deşarj çevrimi boyunca tabakalı hekzagonal yapıya dönüşür. LiMnO_2 içerisine kobalt ve nikel eklendiğinde yine $\alpha\text{-NaFeO}_2$ yapısı oluşur. $\alpha\text{-NaFeO}_2$ yapısı şekil 2.5'te görülmektedir [Whittingam, 2004].

Tabakalı bir başka yapı ise vanadyum oksitlerdir. Vanadyum birden fazla değerliğe sahiptir. Bu nedenle elektrot malzemesi geliştirme çalışmalarında kullanılmıştır. Ortorombik V_2O_5 ve monoklinik V_3O_8 katot malzemesi olarak kullanılmıştır. Bu malzemeler yüksek kapasiteye sahiptir, ancak gerilim değeri 3 V veya altındadır [Fergus, 2010].



Şekil 2.5: LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_y\text{Mn}_y\text{Co}_{1-2y}\text{O}_2$ tabakalı yapısı.

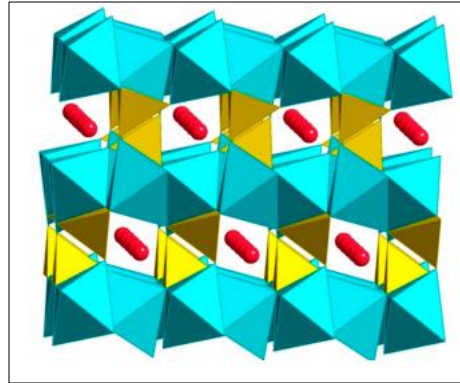
LiMn_2O_4 umut veren ayrı bir katot aktif malzemesidir. Bu yapı literatürde burgulu kristal yapı (spinel) olarak tanımlanmıştır. Mangan sekiz yüzlü bölümlerde yer alırken, lityum dört yüzlü bölüme yerleşir. Bu nedenle lityum iyonunun yerleşmesi ve ayrılması sırasında düzlemsel bölümlerden değil, 3 boyutlu ağ örgüsü şeklindeki kanallardan geçer. LiMn_2O_4 , LiCoO_2 ile kıyaslandığında daha ucuz ve kararlı bir kimyasal yapıdır. LiMn_2O_4 şarj-deşarj çevrimleri boyunca yapısındaki oksijeni kaybetmesi ve manganın elektrolit içerisinde çözünmesi nedeniyle faz değişimine uğrar. Bu durum kapasite kayıplarına yol açar. Şekil 2.5' te LiMn_2O_4 'e ait tünelli kristal yapı tanımlanmıştır [Fergus, 2010].



Şekil 2. 6: Burgulu kristal yapı LiM₂O₄.

2.3.3.2. Olivin Yapısındaki Fosfatlar ve Tavoritler

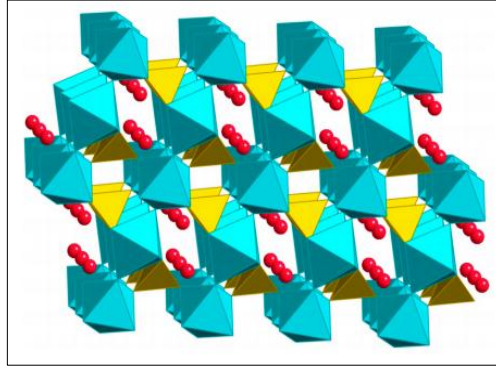
Diğer umut veren katot grubu ise olivin yapı olarak adlandırılan fosfatlı malzemelerdir. Bu yapılarda fosfor dört yüzlü bölümlerde bulunurken, metal atomları sekizyüzlü bölümlerde yer alır ve lityum (010) yönünde tek boyutlu zincirler oluşturur. En iyi bilinen olivin malzeme LiFePO₄ 'tür [Fergus, 2010]. Şekil 2. 7' de olivine ait kristal yapı gösterilmiştir [Xu, 2012].



Şekil 2. 7: Olivin kristal yapısı.

Tavorit, olarak adlandırılan malzemeler ise olivin yapıların özelliklerini paylaşan sistemlerdir. Tavorit sistemlerinde geçiş metallerinin atomları sekiz yüzlü bölümlerde bulunur. Fosfat atomları ise dörtyüzlü bölümlerde bulur. Bu sekizyüzlü ve dörtyüzlü bölümlerin ortasına ise lityum yerleşir. Tavoritler, fosfor ve oksijen atomlarının arasındaki güçlü kimyasal bağlar nedeniyle metal oksit türü katot malzemelerine göre daha kararlı yapılardır. Yapıdaki flor atomlarının görevi ise,

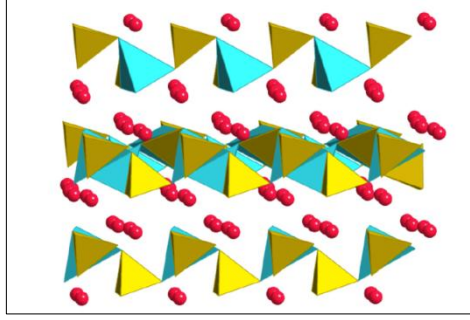
lityum iyonlarının difüzyon yolunu tek boyutludan çok boyutluya çıkararak kolaylaştırmasıdır. LiVPO_4F üzerinde çalışmalar yapılan tipik bir tavorit türü katot aktif malzemesidir. Bu malzemenin ilk deşarj kapasitesi 140 mAh g^{-1} 'dır. Bu kapasite ile 400 çevrim boyunca %90 'lık performansını koruduğu gözlenmiştir. Bu %10'luk kapasite kaybı, malzemenin kararlı kimyasal yapısını göstermektedir. Ayrıca LiVPO_4F $175 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar bozulmayan bir kimyasal kararlılığa sahiptir [Xu et al., 2012].



Şekil 2. 8: Tavorit kristal yapısı.

2.3.3.3. Silikatlar

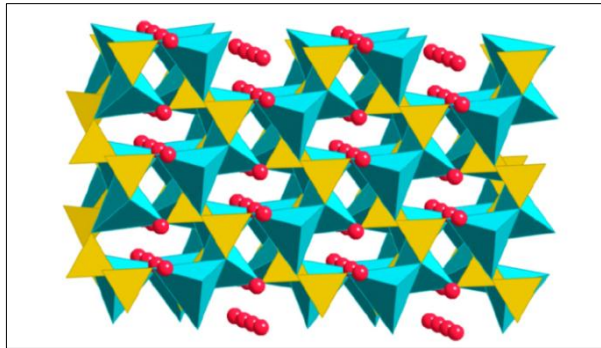
Silikatlar tabakalı yapılara göre yeni sayılabilecek malzemelerdir. Bu malzemeler her bir metal katyonu başına iki lityum iyonu tutabilmektedir. Li_2MSiO_4 genel formülüne sahip olan bu malzemelerde formülde M olarak gösterilen metaller, Fe, Mn, V, Ni gibi geçiş metallerinden oluşabilmektedir. Anton Nytén 2005 yılında $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ malzemesini geliştirmiştir. Geçiş metali ve silikat atomları dörtyüzlü yapının köşelerini paylaşmışlardır. Bu yapı iki boyutlu yılankevi bir difüzyon yolunu oluşturur. Silikat malzemeleri tek lityum iyonunun difüzyonu ile 166 mAh g^{-1} 'lık kapasiteye, iki lityum iyonunun difüzyonu ile 333 mAh g^{-1} 'lık kapasiteye ulaşabilir [Xu et al., 2012].



Şekil 2. 9: Silikat kristal yapısı.

2.3.3.4. Boratlar

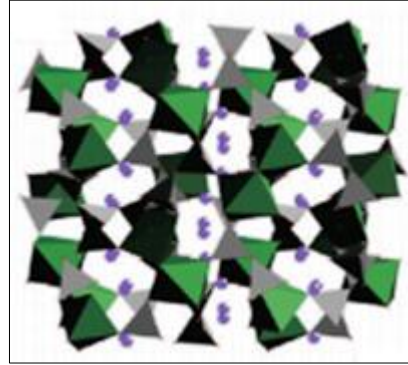
Boratlar en hafif polianyonik katot aktif maddeleridir. Bu malzemelerin en dikkat çekici özelliği ise en yüksek teorik kapasiteye sahip polianyonik malzemeler olmalarıdır. Legagneur ilk kez LiMBO_3 ($\text{M}=\text{Co}, \text{Mn}, \text{Fe}$) malzemeler üzerinde çalışmıştır. LiFeBO_3 malzemesine ait kristal yapı incelendiğinde üç boyutlu FeBO_3 yapıları FeO_5 ikili piramitleri ile BO_3 trigonal düzlemlerden oluştuğu görülür. FeO_5 ikili piramitleri (101) yönünde köşeleri tekli zincirleri olarak yerleşmiştir. Bu üç boyutlu çerçeve içinde (001) boyunca zincirler oluşturan lityum iki dört yüzlü bölümlerin köşelerine yerleşir. 2010 yılında Yamada tarafından yapılan çalışmalara kadar 220 mAh g^{-1} olan teorik kapasiteye yaklaşılamamıştır. Yamada, katot üzerine yerleşen ve havadan gelen nemin kapasiteyi düşürdüğünü tespit etmiştir. Boratlarda nem ve kinetik polarizasyonun yeterli olmayışı kapasiteyi sınırlandıran etkenlerdir [Xu et al., 2012].



Şekil 2.10: Borat kristal yapısı.

2.3.3.5. Pirofosfatlar

Lityum iyon pil teknolojisinde yeni ve ucuz malzemeler geliştirilmesi oldukça önemli bir konudur. Bu nedenle, fosfatlar, florlanmış fosfatlar, boratlar ve florlanmış sülfatlar katot malzemesi olarak üzerinde çalışılan alternatif malzeme gruplarıdır. Bu malzemelerden farklı bir grup olarak tanımlanan pirofosfatlar ise, $\text{Li}_2\text{MP}_2\text{O}_7$ (M=Fe, Mn, V, Co, Ni) formülü ile tanımlanır. Bu malzemeler nano ölçekte malzeme sentezi yapılmadan ve karbon eklenmeden 3.5 volt gerilim değeri elde edilebilir. Tek bir lityum iyonunun yapıdan ayrılması ile $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$, 110 mAh g^{-1} kapasiteye ulaşır. Yapısında tuttuğu iki lityum iyonunu da hareketli hale getirmek mümkün olduğunda ise teorik kapasite 220 mAh g^{-1} e çıkabilmektedir. Ayrıca yüksek güçte lityum iyon pil üretiminde bu malzemenin kullanılması 5 voltluk bir hücre gerilimine ulaşılmasını sağlayacağı için gelecek vaat eden bir malzemedir. Polianyonik malzemelerde oksijen ile fosfat arasındaki kimyasal bağların çok güçlü olması yapıyı kararlı hale getirdiği için güvenlik özellikleri artırılmış bir malzeme elde edilmiş olacaktır [Clark et al., 2012]. Şekil 2.11’de pirofosfatların kristal yapıları görülmektedir [Zhou et al., 2010].



Şekil 2.11: Pirofosfat kristal yapısı.

2.3.4. Anot Aktif Maddeler

Lityum metali, 1980'lerin sonuna doğru lityum iyon pillerde anot malzemesi olarak kullanılmıştır. Lityumun şarj-deşarj çevrimleri süresince yapısının bozulması ve elektrolit ile girdiği etkileşim sonucunda dentritler oluşturması pilde güvenlik problemlerine yol açmıştır. Dendrit oluşumu lityumun yüzey morfolojisinin bozulması nedeniyle gerçekleştiği için, yerine karbon gibi yüzey morfolojisi kararlı olan bir malzeme tercih edilmiştir. Düşük yüzey alanına sahip ve kendi kendine daha az ısınan karbonun, anot olarak kullanılması güvenlik problemlerini çözmüştür. SONY tarafından piyasaya sürülen ilk ticari pil petrol kokundan üretilmiş karbon elektrot içermektedir [Reddy and Linden, 2010].

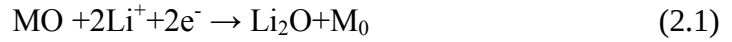
İlerleyen anot çalışmaları sırasında karbon üzerinde araştırmalar devam etmiştir. Karbon yapılar, grafit haline getirilebilen yani kristalleşebilen yumuşak karbonlar ile amorf yapıda olan sert karbonlar ve grafit olarak sınıflandırılabilir. Lityumun tabakalı karbon içerisine yerleşebilmesi için iki tabaka arasında 0,372 nm'lik bir mesafe olması gereklidir. Bu grafitte 0,335 nm olduğu için, lityum iyonunun yerleşmesi sırasında aradaki mesafe 0,372 nm'ye kadar büyümekte, lityum iyonu tabakalar arasından ayrıldığında ise tekrar 0,335 nm'ye kadar küçülmektedir. Bu büyüme ve küçülme zaman içinde yapıyı bozmaktadır. Amorf karbonlar ise 0,372 nm'lik tabakalara arası mesafeye sahip olduğu için lityum yerleşmesi ve ayrılması sırasında yapıları bozulmadan kalabilmektedir [Nishi, 2001].

Son yıllarda karbon nanotüpler, nanofiberler ve grafen anot olarak üzerinde çalışılan diğer karbon türevi malzemelerdir. Nanotüpler ve nanofiberler oldukça iyi çevrim kapasitesine sahiptirler. Karbon nanotüplerde 100 kWh g⁻¹ kadar yüksek bir enerji yoğunluğu ve binlerce çevrim yapabilecek bir yapısal kararlılık görülür. 30-240 nm çaplarında ve 1000°C' de ısıtılma tabi tutulmuş karbon nanotüplerde ise oldukça etkileyici bir şarj-deşarj hızı görülmüştür. 2A g⁻¹ gibi yüksek akım yoğunluğunda bile 30 çevrim boyunca 100 mAh g⁻¹ gibi bir kapasite elde edilebilmektedir. Diğer taraftan en etkileyici karbon türevi olan grafenin lityum tutma kabiliyeti çok yüksektir. Grafit lityum iyonu ile LiC₆ bileşiğini oluşturabiliyorken, grafen Li₂C₆ bileşiğini oluşturabilmektedir. Şarj-deşarj çevrimi boyunca 784 mAh g⁻¹'lik bir kapasite görülebilmektedir. Ancak lityum iyonunun ayrılma sırasında grafen tabakaları arasında yığılması kapasiteyi sınırlandırmaktadır.

Son bir karbon bazlı malzeme çalışması püskürtme yöntemiyle amorf karbonun 1 µm kalınlığında kaplanmasıyla elde edilen malzemedir. Bu malzeme yüksek çevrim kabiliyetine ve mükemmel bir iletkenliğe sahiptir [Mukherjee et al., 2012].

Karbon türevi malzemelerin dışında anot malzemesi elde etmek için Tablo 2.4' teki [Zhang, 2011] elementler kullanılmaktadır. Bu malzemeler her bir atom başına daha fazla lityum iyonu tutabilmektedir. Hacim değişikliği çok fazla olduğu için çevrim özellikleri zayıftır. Lityumun anot tarafından ayrılması sırasında çekme gerilimi oluşmakta ve bu gerilim yapıda çatlakların oluşmasına sebep olmaktadır. Lityum iyonunun yapıya kolayca yerleşmesi ve ayrılması için yapının mezoporoz olması önemlidir. Bu nedenle alaşım malzemelerinin sentezlenmesi için yöntem seçimi ve tane boyutu önemlidir [Braun et al., 2012].

Son anot grubu ise dönüşüm tepkimeleri ile lityum iyonunu tutabilen metal oksitlerdir. Bu oksitler NiO, CoO, CuO, FeO v.d. olabilmektedir. Bu sistemler ikili metal oksitlerden oluşmaktadır ve lityumu tutacak bir yapıya sahip değildir. Genel olarak mekanizması aşağıda görülmektedir. Bu tepkimenin kinetiği oldukça yavaştır ve şarj-deşarj esnasında histerisis gerçekleşir. Lityum iyonunun anot tarafına hızlı ilerlemesi için zorlanması durumunda ise anot lityum ile kaplanır. Bu durum sıvı elektrolitli sistemlerde pilin güvenli çalışmasını tehlikeye sokar [Braun et al., 2012].



Tablo 2.4: Anot alaşımlarında kullanılan bazı malzemelerin özellikleri.

Malzeme Adı	Yoğunluk (g/cm ³)	Lityumlandırılmış Formül	Teorik Özgün Kapasite mAh g ⁻¹	Teorik Şarj Yoğunluğu mAh cm ⁻³	Hacim Değişimi %	Li ⁺ karşı gerilim V
Li	0,53	Li	3862	2047	100	0
C	2,25	LiC ₆	372	837	12	0,05
Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	3,5	Li ₇ Ti ₅ O ₁₂	175	613	1	1,6
Si	2,33	Li _{4,4} Si	4200	9786	320	0,4
Sn	7,29	Li _{4,4} Sn	994	7246	260	0,6
Sb	6,7	Li ₃ Sb	660	4422	200	0,9
Al	2,7	LiAl	993	2681	96	0,3
Mg	1,3	Li ₃ Mg	3350	4355	100	0,1
Bi	9,78	Li ₃ Bi	385	3765	215	0,8

2.3.5. Elektrolitler

Lityum iyon pillerde iki ana grupta elektrolit kullanılmaktadır. Bu elektrolitler susuz sıvı elektrolitler ile polimer elektrolitlerdir. Sıvı elektrolitler lityum tuzlarının bir veya iki organik çözücünde uygun oranlarda çözünmesiyle elde edilir. Bu organik çözücüler genel olarak karbonatlardır. Çözücü olarak kullanılacak karbonatlar aprotik, polar ve yüksek dielektrik sabiti olan karbonatlar olarak seçilir. Çünkü bu karbonatlar ile en az 1M'lık bir lityum tuzu çözeltisi hazırlanabilmektedir. Ayrıca bu karbonatlar elektrot malzemeleri ile geniş bir voltaj aralığında uyumlu olarak çalışmaktadırlar. İlk olarak endüstriyel üretimde propilen karbonat (PC) kullanılmıştır. Ancak mevcut formülasyonlar etilen karbonat (EC) ve dimetil karbonat (DMC), etil metil karbonat (EMC) ve dietil karbonat (DEC) üzerine kurulmuştur. Genel olarak kullanılan lityum tuzları aşağıdaki tablo 2. 5'te [Reddy and Linden, 2010] özetlenmiştir.

Karbonatlar, asetatlar ve eterler elektrolit olarak denenmiştir. Ancak karbonatlar, mükemmel kimyasal kararlılığa, çok geniş sıcaklık aralığında çalışma özelliğine ve elektrot malzemeleri ile uyumlu bir yapıya sahiptir. Bu nedenle endüstri bu malzemeler üzerine odaklanmıştır. Tablo 2. 6' da kullanılan organik çözücülerin özellikleri özetlenmiştir. Bu özellikler pilin çalışma sıcaklığına göre tasarım yapılırken hangi organik çözücülerin karıştırılması gerektiği ile ilgili kullanılmaktadır. Ayrıca bir lityum iyon pilde organik çözücü ile hazırlanmış elektrolit kullanılıyorsa en az 3 karbonat istenen çalışma sıcaklığı ve iletkenlik özelliğine göre uygun oranda karıştırılmaktadır. Örneğin etilen karbonat tek başına çözücü olarak kullanıldığında, düşük geri dönüşüm kapasitesine sahiptir. Bu da pilin kapasitesini olumsuz etkilemektedir. Buna rağmen endüstriyel birçok elektrolitte etilen karbonat bulunmaktadır [Reddy and Linden, 2010].

Tablo 2. 5: Lityum iyon pilde elektrolit için kullanılan tuzlar.

Adı	Formülü	Moleküler Ağırlığı (g/mol)	Tipik Safsızlıklar	Notlar
Lityum hekzaflorofosfat	LiPF ₆	151.9	H ₂ O,HF	En yaygın tuz.
Lityum Tetrafloroborat	LiBF ₄	93.74	H ₂ O,HF	LiPF ₆ 'dan daha az higroskopik
Lityum Bisokzalatoborat	LiB(C ₂ O ₄) ₂	193.7	H ₂ O	Elektrot-elektrolit arayüzeyinin oluşumuna yardım eder.
Lityum Bistriflorometan Sülfonimid	LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	286.9	H ₂ O	Gaz oluşumunu engeller ve yüksek sıcaklıkta çevrim ömrünü uzatır.

Tablo 2. 6: Organik çözücülerin karakteristik özellikleri.

Adı	Kaynama Noktası (°C)	Erime Noktası (°C)	Yoğunluk g/mol 40 °C'de	Viskozite cp 40 °C'de	Dielektrik Sabiti	Bağışçı Sayısı	Moleküler Ağırlık
Etilen Karbonat	248	39	1,41	1,86	89,6	16,4	88,1
Propilen Karbonat	242	-48	1,21	2,5	64,4	15	102,1
Dimetil Karbonat	90	4	1,07	0,59	3,02	8,7 ₀ ⁷	90,1
Etil Metil Karbonat	109	-55	1,0	0,65	2,9	6,5 ₀ ⁷	104,1
Dietil Karbonat	126	-43	0,97	0,75	2,82	8 ⁷⁰	118,1
1,2-Dimetil Eter	84	-58	0,87	0,455	7,2	-	90,1
Asetonitril	81	-46	0,78	0,34	38,8	14,0	41,0
Tetra Hidrofuran	66	-108	0,89	0,48	7,75	-	72,1
Γ-bütirolakton	206	-43	1,13	1,75	39	-	86,1

Elektrolitlerin, güvenlik ve kimyasal kararlılığı ile iyon aktarım özelliklerini geliştiren bir takım katkı maddeleri mevcuttur. Bu katkı maddeleri geliştirilmek istenen özelliğe göre değişmektedir ve hepsi ticari ürünlerde kullanılan elektrolitlere en fazla %10 olacak şekilde ilave edilmektedir. Çoğu ticari sır olma özelliğini düşük miktarlarda kullanımlarından dolayı korumaktadır [Reddy and Linden, 2010]. Daha iyi bir pil performansı elde etmek için bu katkılar; elektrot- elektrolit ara yüzeyinin/ara fazının oluşumunu kolaylaştırmak, elektrot-elektrolit ara yüzeyinde (EEAY) gaz oluşumunu engellemek, geri dönüşü olmayan kapasite kayıplarını azaltmak, organik çözücü içerisindeki LiPF_6 'nın ısı kararlılığını artırmak, katot aktif maddesini fazla yüklere karşı ve elektrolit içerisinde çözünmeye karşı korumak, elektrolitin iyonik iletkenliğini ve viskozitesini artırmayı sağlar. Daha iyi güvenlik özellikleri açısından değerlendirdiğimizde ise; organik çözücülerin alevlenmesini engellemek, fazla yüklenmeye karşı korumak ya da fazla yüklenme toleransını artırmak ve pilin çalışmasını olumsuz koşullarda durdurmak gibi etkileri olabilmektedir. Örneğin vinilen karbonat, vinilen etilen karbonat, vinil asetat ve divniliadipat gibi katkılar EEAY oluşumunda bu yüzeyi koruyup, kararlı hale getirerek gaz oluşumunu engeller. EEAY oluşumunda radikal anyonlar oluşabilmektedir. Bu radikal anyonlar maleik anhidrit, saksinimid ve türevleri gibi katkılar kullanılarak reaksiyon ortamından uzaklaştırılabilirler. EEAY morfolojisini düzelden bor bazlı bir takım katkılar bulunmaktadır. EEAY oluşumunda lif gibi istenmeyen bir takım katı maddeler kimyasal kararlılığı azaltmaktadır. Tripentaflorofenil boran, maddesi elektrolite katıldığında güçlü bir anyon reseptörü olarak görev yapar ve lif gibi malzemelerin çözünmesini sağlar. Hücre içerisinde asidik safsızlıkların ve suyun oluşumunu engelleyen katot koruyucu ajanlar katkı malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bütilamin, asidik safsızlıkları temizlemek için, $\text{N,N}'$ -disikloheksilkarbodi-imid oluşan suyu tutmak ve asidik oluşumları engellemek için elektrolit çözeltisine ilave edilmektedir. 1-metil-2-pirolidon, florlanmışkarbamat ve hekzametilfosforamid LiPF_6 tuzunu kararlı hale getiren katkılara örnek olarak verilebilir. Güvenliği sağlayan katkılar iki farklı görev üstlenir. Bir grup redoks reaksiyonlarını fazla yüklenme söz konusu olduğunda düzenler. Bu kimyasallar genel olarak, monometoksi benzen sınıfı bileşikler, perfloroboran tuzları ve metalosenlerdir. Diğer grup ise fazla yüklenme olduğunda anot ya da katotu kaplayıp inaktif hale getiren pili durduran kimyasallardır. Ksilen gibi aromatik bileşikler pili durduran elektrolit katkılarıdır. Ayrıca yanmayı

geciktiren florlu, fosfatlı bir takım bileşikler elektrolite ilave edilebilmektedir. Bir diğer grup Li birikmesini artıran ve çevrim verimini pozitif etkileyen katkıları olabilmektedir. Yine bu grupta 2-metiltetrahidrofuran, polisülfidler ve nitrometan gibi organik bileşikler kullanılmaktadır. Bu katkıların dışında elektrolitin iyonik özelliğini güçlendiren ve Li^+ iyon aktarımını olumlu etkileyen, alüminyum akım toplayıcıların korozyonunun engelleyen, elektrolit- seperatör arasında ıslanmayı artıran ve viskoziteyi düşüren katkıları kullanılmaktadır. Her bir katkı özel bir görevi yerine getirmek için elektrolite ilave edilir. Ancak fazla ya da az eklendiğinde amaçlanan performans gelişimi görülmeyebilir. Hatta olumsuz etkiler tespit edilir [Zhang, 2006].

Susuz elektrolitler dışında polimer elektrolitlerde bulunmaktadır. Geliştirilen polimer elektrolitler, oda sıcaklığında yüksek iyonik iletkenliğe, iyi mekanik dayanıma, kayda değer bir aktarım katsayısına, ısı ve elektrokimyasal kararlılığa ve elektrotlarla kimyasal uyuma sahip olmalıdır. Polimer elektrolitler kuru katı formda polimerler, jel/ plastikleştirilmiş polimer elektrolit sistemleri ve polimer kompozitler mevcut çalışmalar esas alınarak sınıflandırılabilir. İlk olarak polietilen oksit (PEO) kuru katı polimer olarak kullanılmıştır. Oda sıcaklığında düşük iyonik iletkenliğe sahip olan bu polimerin çevrim performansı da 200-300 çevrimden sonra çok düşük bir seviyeye ulaşmaktadır. Jel tipi ya da plastikleştirilmiş polimer elektrolitler ise ne sıvıdır ne de tam olarak katı formdadır. Jeller, katılar gibi yığın halinde bulunan, sıvılar gibi difüzyon özelliklerine sahiptir. Bu özel durum birçok uygulama için jel ya da plastikleştirilmiş bu elektrolit sistemlerini tercih edilmesine sebep olmuştur. Jel elektrolit sistemleri için kullanılan polimerler; polietilen oksit (PEO), Poliakrilonitril (PAN), Polimetilmetakrilat (PMMA), Polivinil Klorür (PVC), Polivinil Klorür ile Polimetilmetakrilat karışımı, Poliviniliden Florit, Poliviniliden Florit-Hekzafloropropilen, lityum tuzları ve diğer performans artırıcı kimyasallarla karıştırılarak elde edilir. Bu karıştırma işlemi polimerin özelliğine göre değişir. Kompozit ya da kompozit seramik elektrolitler polimer matris içerisine ZrO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 ve hidrofobik pirojenik silika gibi yüzey alanı yüksek dolgu maddeleri eklenerek oluşturulur [Stephan, 2006].

2.3.6. Seperatörler

Seperatör anot ve katot arasına yerleştirilir. İyi bir seperatör yüksek iyonik iletkenliğe, ihmal edilebilecek kadar küçük elektriksel iletkenliğe ve elektrolit içerisinde çözünmeyecek kadar kararlı bir kimyasal yapıya sahip olmalıdır. Lityum iyon pilde kısa devre olduğunda, seperatör, olası ani sıcaklık artışından kaynaklanan yanmaları önlemek için, çalışmayı durdurabileceği şekilde tasarlanmalıdır. Seperatörler genellikle dokusuz tekstil ya da mikro gözenekli polimerik filmlerden yapılır. Dokusuz tekstiller genellikle tek bir poliolefin ya da birden fazla poliolefinin karıştırılmasıyla elde edilir. Ancak bu poliolefinleri istenen fiziksel özelliklerde ve 25µm kalınlıkta üretmek zor olur. Bu nedenle polietilen ya da polipropilenden imal edilen mikro gözenekli polimerik filmler ticari pillerin üretiminde kullanılır [Li et al., 2011].

Ancak polietilen ve polipropilenden imal edilen seperatörlerin bir takım dezavantajları vardır. Bunlar; fazla gözenekli ve yeterli ısı kararlılığına sahip olmamaları ile elektrolit tarafından yeterince ıslatılamaması şeklinde sıralanabilir. Bahsi geçen dezavantajlar hücre performansını sınırlar ve düşürür. Bu nedenle fiber yapıya sahip dokusuz tekstil sınıfında olan PVDF seperatörler geliştirilmiştir. PVDF içeriğindeki flor atomları sayesinde, mükemmel anodik kararlılığa, yüksek dielektrik katsayıya ($\epsilon = 8,6$) sahiptir. Bu özellikleri sayesinde elektrolit içindeki lityum tuzlarının iyonizasyonuna yardımcı olur. Ancak mekanik özelliklerinin geliştirilmesi gereklidir. Çünkü lityum iyon pil üretiminde kullanılacak seperatörlerin, üretim sırasında oluşan gerilmelere dayanıklı olması istenmektedir [Liang et al., 2013].

Son olarak inorganik kompozit seperatörler seramik kompozitler olarak tanımlanmaktadır. Bu malzemeler küçük bir miktarda bağlayıcı kimyasal ile bir araya getirilerek film halini alır. Bu malzemelerin üstün özellikleri yüksek sıcaklıkta büzüşme görülmemesi ve çok gözenekli yapıların elde edilmesi şeklinde sıralanabilir. Sıcaklık yükselmesinden kaynaklanan seperatör büzüşmeleri veya çözünmeleri büyük çaplı lityum iyon pildeki patlamaların önde gelen sebebidir. Bu nedenle özellikle elektrikli araçlarda kullanılacak lityum iyon sistemlerinde bu tür inorganik ya da seramik seperatörler güvenlik açısından önemlidir. Al_2O_3 , TiO_2 , MgO , SiO_2 gözenekli yapılar PVDF ya da PET gibi bağlayıcılarla bir araya getirilerek seperatör film elde edilebilmektedir [Zhang, 2007]. Tablo 2. 7’de ticari

olarak üretilen seperatörlerin üretim yöntemleri, kalınlıkları ve hangi firma tarafından üretildikleri özetlenmiştir [Orendorf, 2012].

Tablo 2.7: Ticari seperatörlerin kıyaslanması.

Firma	Entek	Exxon	Degussa	Celgard
Ürün	Teklon	Tonen	Separion	2325
Kalınlık (µm)	25	25	25	25
Çok tabakalı (ÇT)/ Tek Tabakalı (TT)	TT	TT	Üç Tabakalı	Üç Tabakalı
Bileşim	PE	PE	Seramik-PET-Seramik	PP-PE-PP
Üretim Metodu	Yaş Ekstrüzyon	Yaş Ekstrüzyon	Yaş Örülmüş Matris	Kuru Ekstrüzyon
Gözeneklilik (%)	38	36	>40	41
Erime Sıcaklığı (°C)	135	135	220	134/166

2.4. Lityum İyon Pilin Karakterizasyonu

2.4.1. Elektrokimyasal Karakterizasyon

2.4.1.1. Döngüsel Voltametri (CV)

Döngüsel voltametri kalitatif olarak elektrokimyasal reaksiyonlar hakkında bilgi edinmeyi sağlayan bir yöntemdir. Elektro aktif malzemelerin indirgenme ve yükseltgenme potansiyellerini noktasal olarak gösteren bir tarama yöntemidir. Voltametrde, uygulanan gerilimin etkisi ve redox ile oluşan akımının davranışı çok iyi bilinen birçok yasa ile tanımlanmıştır. Uygulanan gerilim malzemelerin elektrot yüzeyindeki konsantrasyonunu (C_o° ve C_R°) ve reaksiyon hızını (k°) kontrol eder. Bu olay Nernst eşitliği ile açıklanabilir.

$O + ne^- \rightleftharpoons R$ gibi tersinir elektrokimyasal tepkimeler için elektrot yüzeyindeki O ve R konsantrasyonları uygulanan E gerilimi ile bağlantılıdır. Bu bağlantı Nernst eşitliği ile açıklanır.

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_R^\circ}{C_o^\circ} \quad (2.2)$$

- R = Gaz sabiti ($8,3144 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
- T= Mutlak Sıcaklık (K)
- N= Taşınan elektron sayısı
- F=Faraday sabiti ($96,485 \text{ }^\circ\text{C}$)
- E^0 =Standart indirgeme potansiyeli

Eğer elektrotta bir gerilim uygulanıyorsa yüzeydeki C_o° ve C_R° konsantrasyonları değişir. Uygulanan gerilim negatif ise “O” indirgendiği için C_R° / C_o° oranı büyür. Uygulanan gerilim pozitif ise R yükseltgendiği için oranı küçülür.

Döngüsel voltametri yönteminde, belirli bir hızda değişen gerilimin elektrotta ileri ve geri yönde uygulanmasıyla elektrotun ürettiği akım değerleri takip edilir. Bu yöntemde önemli parametreler uç gerilimler ve uç akım değerleridir. Eğer elektron

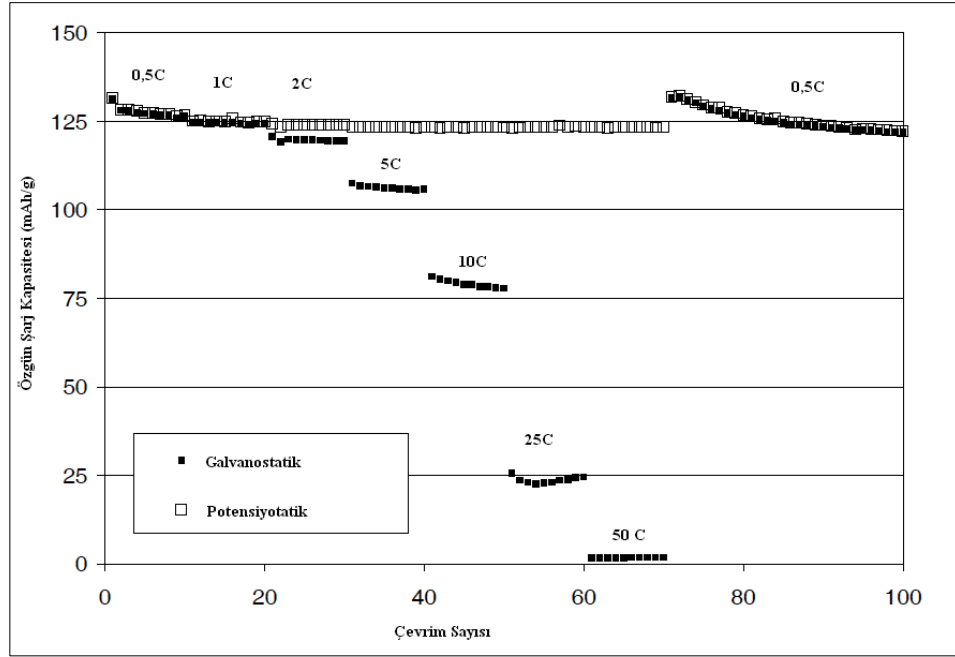
transferi, difüzyon gibi diğer olaylardan daha hızlı ise reaksiyon tersinirdir. Bu nedenle $\Delta E_p = |E_{pa} - E_{pk}| = 2,303 \frac{RT}{nF}$ eşitliği ile anot ile katot arasındaki uç gerilim değerleri farkı hesaplanabilir. Diğer bir deyişle 25 °C' de tersinir bir redox tepkimesinde uç anodik ve katodik gerilim farkı 0,0592 mV ya da kabaca bir elektron için 60 mV olmalıdır. Ancak uygulamada bu değere ulaşmak hücre direnci gibi nedenlerden dolayı zordur. Tamamıyla tersinir elektrokimyasal reaksiyonlarda indirgenme gerilimi $E^0 = (E_{pa} + E_{pk})/2$ formülüyle hesaplanır [Settle, 1997].

2.4.1.2. Kronopotansiyometri

Farklı “C” değerlerinde lityum iyon pilin şarj ve deşarj edilmesi ile elektrot içindeki aktif malzemenin mag^{-1} cinsinden kapasitesinin tayini için kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem elektrot içerisinde depo edilen yükün birden fazla çevrim boyunca ölçülmesi ile uygulanır. Deney birden farklı yöntemle kontrol edilebilir. Galvanostatik yöntemde belirlenen akımlarda gerilim değişimi izlenebilirken, potansiyotatik yöntemde gerilim sabit tutulup akım değişimi izlenebilmektedir. Özgün akım “ i_m ” aktif malzemenin kütlesine bağlıdır ve genelde mAg^{-1} olarak tanımlanır. “C hızı” olarak farklı bir şekilde özgün akım değeri ifade edilebilir ve 1 saatte mevcut aktif malzemeden elde edilebilecek yük miktarını verir.

Ticari olarak üretilen LiMn_2O_4 için uygulanan C hızı testi aşağıdaki şekilde gösterilmiştir. Bu şekil özgün kapasite değerinin, çevrim sayısına göre çizilmiş grafiğidir. Şarj boyunca C hızları 0,5 C ile 50 C arasında değişmekte ve her hızda 10 çevrim gerçekleşmektedir.

Grafikte görüldüğü gibi C hızı arttıkça kapasite düşmektedir. Potensiyotatik basamaklar, galvanostatik basamakların her birinden sonra 60 mA g^{-1} akım sınırı konularak gerçekleşmiştir. Lityum iyonlarının şarj sırasında katottan anoda ilerlemesi sırasında galvanostatik katkı yüksek C hızlarında azalıyor. Bu duruma parçacık çapı, karbon miktarı, bağlayıcı miktarı elektrot malzemesinin gözenekliliği gibi birçok etmen sebep olmaktadır. Lityum iyonlarının elektrotun aktif bölümlerinden limn_2o_4 mikropartiküllerinin içine difüze olması nedeniyle 50 C’de galvanostatik şarj kapasitesinin düşmesi muhtemeldir. Bu örnek farklı C hızlarında şarj-deşarj kapasitesinin nasıl test edileceğini göstermektedir [Patey, 2009].



Şekil 2.12: Galvanostatik ve potansiyotatik şarj deşarj çevrim grafiği.

2.4.1.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

Devre elemanları geçen elektrik akımına (i) karşı bir direnç (R) gösterirler. Bu durum Ohm Kanunu ile açıklanır ve $R = V/I$ olarak formülüle edilir. Bu kanun sadece ideal bir direnç için geçerlidir. Gerçek bir devrenin direnci, ideal bir devrede olduğu gibi frekanstan bağımsız değildir. Gerilim uygulandığında alternatif akımın değeri fazda değildir. Bu nedenle empedans gerçek devrelerin alternatif akım nedeniyle gösterdiği dirençtir.

Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi, genellikle alternatif akıma ait küçük sinüzoidal gerilim sinyali $U(t)$ ile ölçülür. Alternatif akımın cevabı, $I(t)$, farklı fazda aynı frekansın sinüzoidal eğrisi olarak elde edilir. Alternatif akımın gerilimi $U(T)=U_0\sin(wt)$ olarak açıklanır.

- U_0 = sinyalin genliği
- W = radyal frekans $W=2\pi f$
- Oluşan sinyal ise $I(t)=I_0\sin(wt+ \varphi)$ olarak açıklanır.
- I_0 =cevap olarak oluşan sinyalin genliği φ ise faz kaymasıdır.

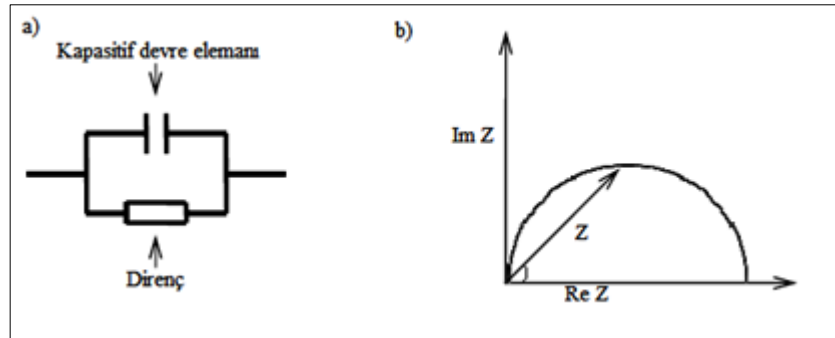
Ohm Kanunu ile aynı şekilde empedansı (Z) ifade ettiğimizde;

- $Z = \frac{U(t)}{I(t)} = \frac{U_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \varphi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \varphi)}$ denklemi ortaya çıkar.
- Euler bağıntısını da verdiğimizde $\text{Exp}(j\varphi) = \cos(\varphi) + j\sin(\varphi)$ olur.

Sonuçta Empedans karmaşık bir formül ile tanımlanır.

$$Z = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \varphi)} = Z_0 \text{Exp}(j\varphi) = Z_0 (\cos(\varphi) + j\sin(\varphi)) \quad (2.3)$$

Bu açıklama gerçek ve zahiri kısımlar içerir. Gerçek kısmı x eksenine çizildiğinde, zahiri kısmı ise y eksenine çizildiğinde Nyquist eğrisi Şekil 2.13 b’de görüldüğü gibi elde edilir. Bu eğri üzerindeki her nokta o frekanstaki empedansı gösterir. Şekil 2.13 a’da gösterilen devrede olduğu gibi bir dirence paralel kapasitif bir devre elemanı bulunduğunda Nyquist eğrisi b’de gösterildiği gibi oluşur. Bu eğride, düşük frekanstaki veriler sağ tarafta, yüksek frekanstaki veriler sol tarafta yer alır. Vektör Z ile x eksenini arasında açı ise faz açısı olarak bilinir.

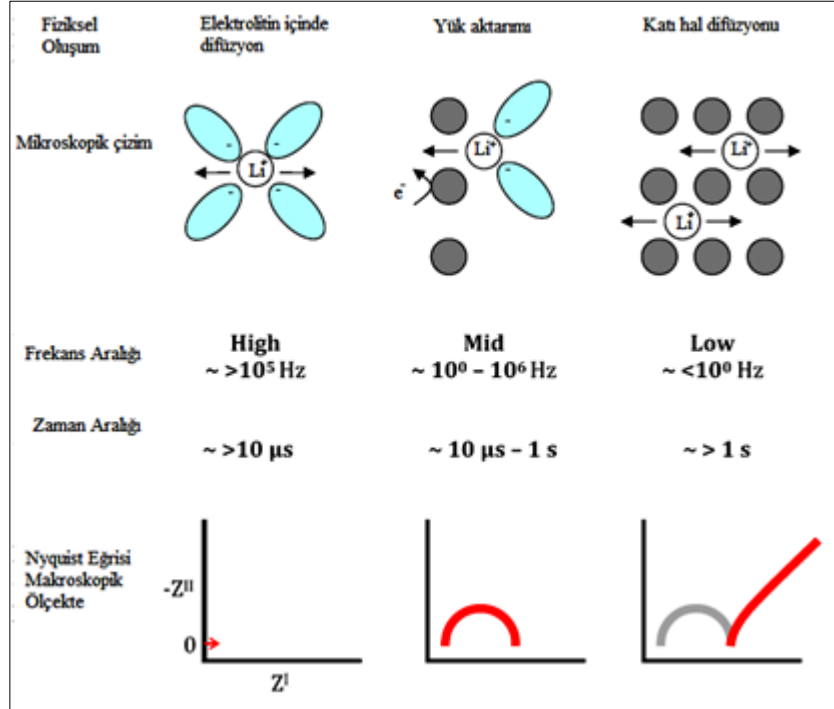


Şekil 2.13: a) Basit devre, b) Nyquist devre

Verileri bu şekildeki anlatmanın dezavantajı frekansın bilinmemesidir, buna rağmen Bode eğrisinin kullanılması ve önemli frekans noktalarının işaretlenmesi bu amaçla kullanılabilir.

Genel olarak lineer olmayan sistemler, cevap sinyalinin (t) tanımlanmasıyla karıştırılan uyumlu bir uyarılma frekansı oluşturur. Empedans uygulamalarında bu zorluk küçük gerilimlerin uygulanması ve sistemin lineerleştirilmesiyle yapılır.

Uygulamada yeni kimyasalların oluşması, safsızlıkların yüzeye tutunması, sıcaklık değişimleri gibi nedenlerle dışarıda ki elektrik sinyalinde olduğu gibi zor olabilir ve ölçümün kalitesini karıştırabilir. Frekans taraması bazen saatlerce sürebilir, bu nedenle empedans sistemleri hatalara karşı oldukça hassastır.



Şekil 2.14: Lityum iyonunun kütle transferi sırasında oluşan Nyquist eğrisi.

Şekil 2.14'te lityum iyonlarının organik ligantlarla etkileşimi ve difüzyonu anlatılmıştır. Kabaca 10^5 Hz' den daha büyük olan alternatif akım sinyali bu reaksiyonların 10μ s'den daha az zaman aldığını gösterir. Nyquist eğrisi ile gösterilen empedans lityum iyonunun aktarımı olayında kapasitif bir devre elemanının olmadığı, gerçek bir bileşeni gösterir. Bu nedenle burada elde edilen empedans tamamen direnç özelliği gösterir. Lityum iyonunun elektrolit içerisinde difüzyonu sırasında görülen direnç gerçek bileşenin ilk sinyal noktası ile yarım dairenin bitişinin y eksenindeki noktası arasındaki uzaklıkla hesaplanır. Bu uzaklık yarım dairenin tam bir daire haline getirilmesi elde edilen çapın büyüklüğüdür. Elektrot ile etrafını çevreleyen elektrolit arasında yük aktarımı yarım daire ile anlatılır. Bu olayda yük transferi sırasında gerçekleşen elektrot elektrolit arayüzeyi hem kapasitif hem de resistif etki yapar. 10^0 ve 10^6 Hz orta frekans aralığında 10 μ s zaman aralığında yük aktarımı meydana gelir. 10^0 Hz gibi düşük frekans aralığında Nyquist

eğrisi genellikle 45 ° açı yapar. Empedans katı halde meydana gelen difüzyonu gösterir. Daha düşük frekanslarda ise empedans tamamıyla kapasitif özelliktedir. Çünkü lityum malzeme içinde daha fazla difüze olamaz ve iyonlar etrafını çevreleyen malzemeler tarafından kapasitif bir özellik gösterirler [Patey, 2009].

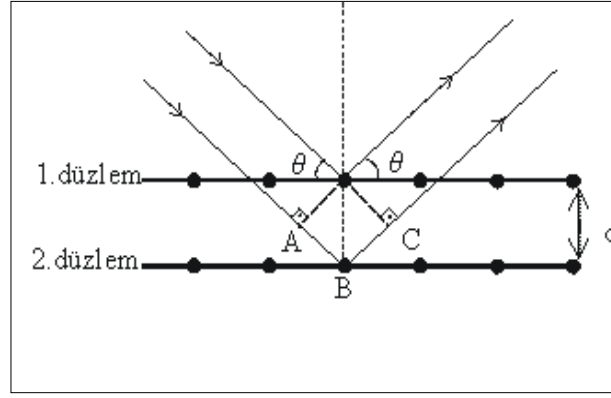
2.4.2. Malzeme Karakterizasyonu

2.4.2.1.X Işınlari Kırınımı

X Işınlari Kırınım yöntemi 1912 yılında tek kristalli yapılarda denenmiş bir yöntemdir. Bu yöntem atomik ölçekte kristal yapının tayin edilmesini sağlar. X-Işınlari, atomların iç yörüngelerindeki elektronların elektronik geçişi yada yüksek enerjili elektronların yavaşlaması ile oluşan kısa dalga boylu, yüksek frekanslı elektromanyetik radyasyon olarak tanımlanabilir. X Işınlari Kırınımı, numuneye tek renkli X Işınlari'nin çarparak, farklı açılarla yansımastır. Kristal kafes içerisindeki atomların X ışınlarını yansıtmasından ve bu ışınların dalga boyunun, katı içerisindeki atomlar arası mesafedeki büyüklük sırası ile aynı olmasından dolayı her bir malzemenin yapısına özgün X ışınları girişimi oluşur. X Işınlari Kırınım desenlerinden elde edilen veriler, kafes yapısını açıklayacak şekilde analiz edilir. Bragg Kanunu, X Işınlari'nin kırınımı ile kristal yapının araştırılmasında kullanılan en önemli ve temel olarak kabul edilen bir kanundur. Aşağıdaki formül ile açıklanır.

$$N \lambda = 2d \sin \theta \quad (2.4)$$

Gelen açı aynı düzlemde yansıyan açıya eşit olduğunda, X ışınları demeti komşu düzlemlerden yansıtılabilir. Aşağıdaki şekilde “Bragg Kanunun” açıklaması gösterilmiştir. Λ dalga boyu ile gelen ışın numunenin kristal düzlemlerine θ açısı çarpar ve yine aynı θ açısı ile yansır. Aşağıda sarı renkte taranmış üçgen bağıntıları kullanıldığında iki düzlem arasındaki mesafenin (d) , θ açısının sinüsü ile çarpılmasıyla iki X ışınının kristal kafes içerisinde aldığı mesafe farkı hesaplanır. Yol farkı dalga boyunun tam katları şeklinde olduğundan yapıcı girişim meydana gelir. Bu duruma Bragg Yasası denir.

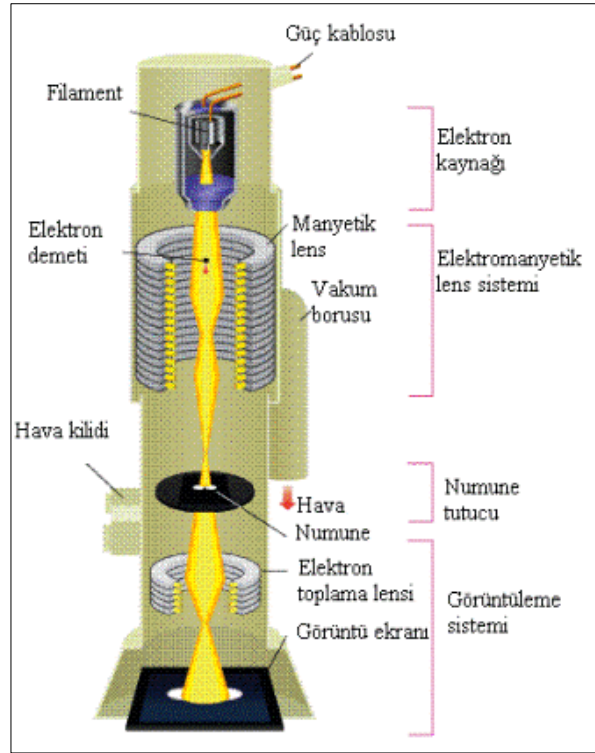


Şekil 2.15: Bragg kanunu.

X- ışınları kırınımında, dalga boyu $0,5 \text{ \AA} - 2 \text{ \AA}$ aralığında olan x ışınları numune üzerine gönderilir, kristal fazlardan Bragg kanununa göre kırınıma uğrayan x ışınları bir desen oluşturur. Bu kırınım desenleri ile kristal malzemenin fazları, yapısal özellikleri (boyut ve oryantasyonları) ve derişim profili belirlenebilir.

2.4.2.2. Geçirimli Elektron Mikroskobu

SEM cihazından olduğu gibi tek renkli ışık kaynağı olan elektron demeti bu yöntemde de kullanılır. Elde edilen görüntü geçirimli elektron mikroskobu (TEM) olduğu için hem gerçektir hem de çözünürlüğü daha yüksektir. Gerçek görüntü, nano kristal yapıda atomların dağılımını gösterir. Bugünün TEM cihazları çok yönlü olduğu için hem kristal yapıda 1 nm ölçekte kimyasal bileşim analizi yapabiliyorken, aynı zamanda atomik ölçekte kristal kafesi de görüntüleyebilmektedir. Çok iyi odaklanmış bir elektron kaynağı ile tek bir nano kristalin yapısı tamamıyla analiz edilebilmektedir.



Şekil 2.16: TEM bölümleri ve çalışma prensibi.

Şekilde görüldüğü gibi çalışan geçirimli elektron mikroskobu; aydınlatma sistemi, objektif lens sistemi, numune bölgesi, veri kayıt sistemi ve kimyasal analiz sisteminden oluşmaktadır. TEM cihazında kullanılan elektron tabancası ısıtılabilen katot içerir ve bu katot elektron kaynağıdır, böylece tek renkli elektron demeti oluşturur. Elektronlar ısıtılmış filamentin (LaB_6) oluşturduğu termo iyonik salınım ile ya da tungsten uç tarafından üretilen alan salım tabancası ile üretilir ve anoda doğru ivmelendirilir. Oluşan elektron demeti küçük, ince, birbirine uyumlu olan bir demet şeklinde iki adet yoğunlaştırıcı elektromanyetik lens tarafından odaklanır. Elektron demeti numuneye çarpar. Elektronlar numune tarafından emilme, elastik ya da elastik olmayan saçılma ve kırınım şeklinde farklı etkileşimlere girer. Saçılma, numune atomlarının çekirdekleri ile elektronların etkileşimi sırasında gerçekleşir. Ağır elementlerde saçılma daha çok olur ve çok az elektron görüntü ekranına ulaşabilir. Bu nedenle ağır elementlerin bulunduğu bölgeler daha koyu renkli görünür. Tam tersi hafif elementlerin olduğu numunelerde, organik malzemeler gibi, bu elementlerin olduğu bölgeler parlak görünür.

SEM analizlerinde olduğu gibi yine numuneye çarpan elektronlar X ışını oluştururlar. Bu ışınlar yine bir dedektör tarafından analiz edilerek kimyasal bileşim ile ilgili sonuç elde edilir.

2.4.2.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

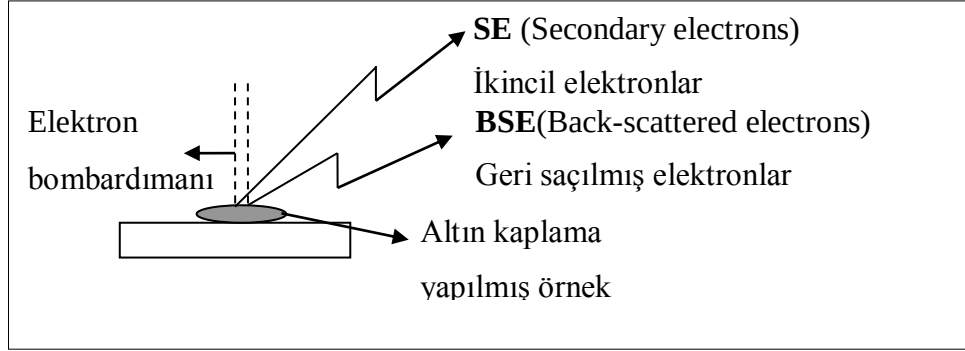
Optik mikroskobun yetersiz kaldığı büyütmelerde doğrudan başvuru alan inceleme yöntemidir. Taramalı elektron mikroskobunda numune üzerine gönderilen elektron demeti numune ile etkileşime girerek değişik sinyaller oluşturur. Bu sinyaller (ikincil elektronlar, geri yansıyan elektronlar, x ışınları v.b.) uygun detektörlerle toplanarak, yüzey morfolojisinin incelenebilmesinin yanı sıra malzemenin bileşimi ve parçacık çapı ile ilgili bilgi vermektedir.

Bu yöntemde elektronlar, yüksek vakumlu ortamda manyetik lenslerle sürekli doğrultularak bir elektrik alan içerisinde, dikey bir şekilde numuneye gönderilir. Elektron bombardımanı ile incelenen malzemeden kaynaklanan ikincil elektronlar ve geri saçılmış elektronlar kullanılarak incelenen malzemeye ait üç boyutlu görüntü elde edilmektedir. Bu tür incelemeler, tozların belirli bir ölçekte şeklinin ve dokusunun incelenmesinde oldukça kullanışlıdır. Örneğin, 0.01 μm çözünürlüklü, diğer bir ifadeyle ilgili objeleri 100.000 misli büyütme kapasitesine sahiptir.

Bir elektron kaynağı tarafından belirli bir ivmelendirme geriliminde (polimerik malzemeler için küçük ivmelendirme gerilimi, metalik ve seramik malzemeler için yüksek ivmelendirme gerilimlerinde) elektronlar numuneye çarptırılarak geri saçılmış elektronlar (BSE), ikincil elektronlar (SE) ve x ışınları elde edilir. İkincil elektronlar numunenin yüzeyinden koparılan elektronlar olup, numunenin yüzeyi (morfolojisi) hakkında bilgi verir. İkincil elektronlar köşelerde ve iç bükümlü yüzeylerde daha az toplanabildiği için bu yüzeyler karanlık, düz yüzeyler ise daha çok ikincil elektron koparılabilen alanlar olduğu için parlak görünür. Bu fark yüzeyin yapısını ve topolojisini görüntülemeyi sağlar.

Elektronların bir kısmı numune elektronları ile girişim yapar ve atomların çekirdekleri tarafından uygulanan çekim kuvveti nedeniyle geri saçılırlar. Bu geri saçılmış (back scattered) elektronlar objektif merceğin altında yer alan üç adet özel silikon detektörde toplanarak görüntü oluşturur. Oluşan görüntüye geri saçılmış elektron görüntüsü denir. Geri saçılmış elektronlardan elde edilen görüntü, ikincil elektronlara göre numunenin daha derin bölgesinden geldiği için net olmamaktadır. Bu nedenle geri saçılmış elektron görüntüleri en fazla 2000 kat civarında büyütme kadar olan incelemelerde kullanılmaktadır.

Numuneden koparılarak görüntü oluşturan elektronların yanı sıra, gönderilen elektronların, numune elektronları ile etkileşiminde X ışınları oluşur. Bu ışınlar enerji dağılımlı X ışınları spektroskopisi (EDX) ile ölçülür. Bu yöntemle yüzeydeki kimyasal bileşim farklı noktalarda tespit edilir.



Şekil 2.17: SEM çalışma prensibi.

2.5. Lityum İyon Pillerle İlgili Bazı Genel Kavramlar

2.5.1. Şarj

Şarj işlemi sadece ikincil pillere uygulanabilir. Çünkü ikincil pillerdeki tepkimeler tersinirdir. Şarj işlemi sırasında anot indirgenir, katot tarafı ise yükseltgenir.

2.5.2. Deşarj ve Teorik Kapasite

Kapasite genel olarak pillerden elde edilen elektrik enerjisi miktarını Ah cinsinden tanımlayan bir terimdir. Zaman içerisinde pil deşarj edilirken elde edilen akım miktarıdır ve aşağıdaki eşitlikle matematiksel olarak hesaplanır [Kiehne, 2003].

$$CAh = I \cdot \Delta t / Ah \quad (2.5)$$

Daha genel bir ifadesi ise aşağıdaki eşitlikte verilmiştir.

$$CAh = \int_0^t I(t) \cdot dt \quad (2.6)$$

Deşarj boyunca elektronlar katottan anot tarafına doğru hareket eder ve anottaki aktif malzeme yükseltgenir. Aynı zamanda katot malzemesi verdiği elektronlar nedeniyle indirgenir. Elektron akışı anot ile katot arasında kurulan bir bağlantı ile sağlanır ve doğru akım geçişi gerçekleşir.

Başlangıçta anoda baktığımızda, elektrik akımı (I) ile aktif madde miktarı (m) arasında bir ilişki vardır. Bu ilişki Faraday' ın birinci kanunu ile tanımlanır [Basenhard, 2009].

$$M = \frac{M}{Z \cdot F} \cdot I \cdot t \quad (2.7)$$

- M= Aktif madde miktarı
- M= Moleküler ağırlık
- Z= Taşınan elektron sayısı
- F= Faraday sabiti (96 485 C mol⁻¹) ya da (26. 8 Ah mol⁻¹)
- t= Zaman

Faraday sabiti birim elektronun yükü e (1.602 x 10⁻¹⁹) ile Avagadro sayısının N_A (6.023x 10²³) çarpımı ile bulunur.

$$F = \frac{I \cdot t}{N} = \frac{Q}{N} = e \cdot N_A \quad (2.8)$$

- Q = Elektrik yükünün miktarı
- N= Taşınan elektronların mol değeri

Faraday sabiti kullanılarak maksimum teorik kapasite sentezlenen ya da kullanılan kimyasalın bağlayıcı ve iletkenliği artırıcı katkıları çıkarıldıktan sonra kalan aktif madde ağırlığının Faraday Kanunu eşitliğinde yerine konularak hesaplanır.

2.5.3. Açık Hücre Gerilimi

Elektrokimyasal hücreler yani piller bir gerilime sahiptir. Bu gerilim iki elektrot arasındaki potansiyel fark ile hesaplanır. Elektrotların ayrı ayrı gerilimlerini ölçmek söz konusu değildir. Genel olarak, elementlerin hidrojene karşı gerilimi ölçülür, bu potansiyel değeri standart E^0 olarak kabul edilir ve literatürde bu şekilde yer alır. Hücrenin tersinir gerilimi ya da açık devre gerilimi aşağıdaki denklemde görüldüğü gibi hesaplanır [Pistoia, 2005].

$$E_{\text{hücre}} = E_{\text{pozitif}} - E_{\text{negatif}} \quad (2.9)$$

2.5.4. Teorik Gerilim

Malzemeye göre Lityum iyonunun yapıdan ayrılması için gerekli ortalama gerilim aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanır.

$$V = - \frac{G[\text{Li}_{x2} \text{ konak}] - G[\text{Li}_{x1} \text{ konak}] - (X_2 - X_1)G[\text{Li}]}{(X_2 - X_1)} \quad (2.10)$$

Burada G olarak ifade edilen değer bileşiğin Gibbs serbest enerjisidir. Tipik olarak lityumun yerleştiği malzemelerin içindeki denge gerilimi “ $\text{Li}_{x\text{konak}}$ ” x değerine göre değişir. Yukarıdaki eşitlik x_1 ve x_2 malzemeleri arasındaki ortalama denge potansiyelini vermektedir. Bileşiğin stokiyometrik oranları üzerinde yapılan çalışmalarda, ortalama gerilim hesabı ile malzemenin şarj edilebilir lityum pillerde kullanılması ile ilgili yeterli bilgiye ulaşılabilir. Burada Gibbs Serbest Enerjisi yerine Temel Enerji Seviyesi (Ground state energy) verileri kullanıldığında da çok küçük bir hata ile ortalama gerilim değeri hesaplanabilir. Bundan dolayı $\text{Li}_{x_1\text{konak}}$, $\text{Li}_{x_2\text{konak}}$ ve metalik lityumun enerjilerinin belirlenmesi ile ortalama gerilim hesabı yapılır [Zhou et al., 2004].

3.NANO YAPILI KATOT AKTİF MADDESİNİN SENTEZLENMESİ

3.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasallar

Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar, alındıkları firma ve saflıkları Tablo 3.1’ de listelenmiştir.

Tablo 3.1: Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar.

Kimyasal	Alındığı Firma
Nikel (II) asetat tetrahidrat (98+)	Alfa Aesar
Mangan (II) asetat tetrahidrat (% 22 Mn)	Alfa Aesar
Lityum asetat dihidrat (%99)	Alfa Aesar
Sitrik Asit (%99)	ABCR
Lityum Hidroksit (susuz) (%98)	Alfa Aesar
Lityum Nitrat (98+)	Merck
Mangan (II) Nitrat tetrahidrat (+98,5)	Merck
Nikel (II) Nitrat heksahidrat (%98)	Alfa Aesar
Sükroz	Carlo Erba
1 metil 2 prolidon	Merck
Amonyak (%28-30)	Merck
Etanol (99.9%)	Merck

3.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Ekipmanlar

Deneysel çalışmalarda kullanılan ekipmanlar ile bu ekipmanların markası ve modelleri Tablo 3.2’ de listelenmiştir.

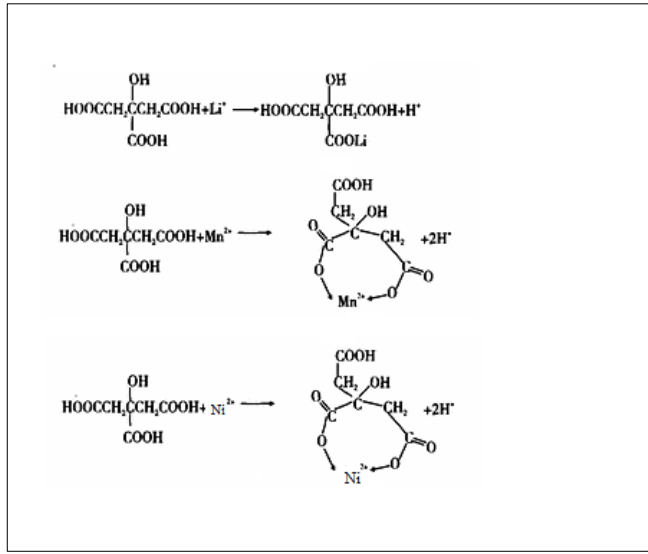
Tablo 3. 2: Deneysel çalışmalarda kullanılan ekipmanlar.

Ekipman	Marka/Model
Kül Fırını	Carbolite
Etüv	Heraeus
Vakumlu etüv	Binder
Isıtıcılı manyetik karıştırıcı	Heidolph
Bilyalı Değirmen	Fritsch Pulverisette 6
Dijital hassas terazi	Acculab
Potansiyotat	Parstat Verstat 4
Ph Metre	Fisher Scientific Accumet
Eldivenli Kabin	Vigor

3.3. Sol –Jel Yöntemi (SG)

Sol Jel yöntemi, yüksek saflıkta malzemelerin, belli bir şekle sahip tozların, tek parça ve kendi kendine desteklenmiş yapıların sentezi için yaygın bir şekilde kullanılan yöntemdir. Sol jel yönteminin diğer sentez yöntemlerine göre birçok avantajı vardır. Bu avantajlar; çok saf ve homojen malzeme eldesi, stokiometrik kontrolün mümkün olması, hazırlanmasının ve farklı malzemelerin eklenmesinin kolaylığı ve hem toz hem de ince fil kaplama için kullanılabilir olması şeklinde sıralanabilir. Alkoksidi ve alkoksidi olmayan başlangıç malzemeleri kullanılarak yapılan sentezleme yöntemleri mevcuttur. Alkoksidi olmayan yöntemin başlangıç malzemeleri inorganik tuzlardır. Bu tuzlar halojen içermeyen tuzlar olursa anyonların uzaklaştırılması kolaylaşır.

Sol Jel Yöntemi 1846 yılında J.J. Ebelenen silikon etoksi çözeltisinin hidrolizi ile sağlanmıştır. Basitçe başlangıç malzemeleri çözülür, hidroliz reaksiyonu gerçekleşir. Reaktif monomerler oluşur, çözücü uzaklaştırılır ve İngilizce “solution” kelimesinin kısaltması olan “sol” jel haline gelir. Genel olarak kurutma ve kalsinasyon gibi ileri işlemler uygulanır. Bu sentez yönteminde, başlangıç malzemeleri, çözücüler, ligantlar, malzemelerin farklı ekleme sırası ile çözülmesi ve kurutma dahil olmak üzere uygulanacak ileri işlemlerin değişiklik göstermesi seramiklerin, camların, inorganik dolguların ve kaplamaların üretilmesi için yoğun bir şekilde üzerinde çalışılan konular olmuştur. 1990 yılında lityum iyon pilin ticarileşmesinden sonra bu yöntem malzeme sentezi için kullanılmıştır. Nitrat, asetat gibi halojen içermeyen geçiş metallerinin tuzlarının uygun çözücü içerisinde çözülmesi ve içerisine şelatlayıcı olarak sitrik asit, maleik asit, adipik asit, askorbik asit gibi organik asitlerin yanı sıra poliakrilik asit gibi polimerik bazlı asitlerin çözelti içindeki katyonları tutarak kompleks oluşturması ile sol elde edilir. Çözücü bu kompleksleşmiş çözelti oluştuktan sonra belli bir sıcaklıkta uçurularak jel oluşturulur. Jel ileri kurutma, kalsinasyon ve sinterleme işlemleri ile istenen kristalizasyon derecesine ulaştırılır [Fu et al., 2005].



Şekil 3. 1: Sitrik asitin şelatlayıcı etkisi.

Sol Jel yönteminde kullanılan α hidroksi karboksilik asitler metal iyonlarının kararlılığının artırırken etilen glikol gibi polihidroksi alkoller poliestерlerin oluşmasını yani polimerik reçine oluşmasını sağlar. Etilen glikol metal katyonlarını immobilize eder ve kısmi ayrışmasını engeller. Böylece homojen bir yapıya ulaşılmasını sağlar. Etilen glikol ve sitrik asit ilavesi ile elde edilen polimerik reçinenin ısıtılma işlemine tabi tutulması sonucunda yüksek saflıkta metal oksitlerin oluşması sağlanabilir [Mariappan et al., 2006].

Lityum, mangan ve nikelin asetat tuzları mol oranı 6:3:1 olacak şekilde tartılır ve saf su içerisinde ayrı ayrı çözöldü. Toplam metal iyonlarının ağırlıkları hesaplandı ve aynı ağırlıkta sitrik asit tartılarak saf su içerisinde çözöldü. Daha sonra tuz çözöltisi ve sitrik asit çözöltisi ayarlanmış ısıtıcılı manyetik karıştırıcı üzerine konulan beherde bir araya getirildi. Sonuçta elde edilen çözöltinin pH değeri 4,6 olarak kaydedildi. Daha sonra amonyak damlalık yardımıyla çözölti ortamına ve pH 7-8 aralığına ulaşılana kadar ilave edildi. Isıtıcılı manyetik karıştırıcıda, 500 rpm' de 80°C'de çözölti koyu bir jele dönüşüne kadar karıştırıldı. Elde edilen jel 24 saat 120°C'de vakumlu etüvde kurutuldu. Kurutulan malzeme havan yardımıyla ezildi ve toz haline getirildi. Elde edilen toz önce 480°C'de 10 saat kadar kalsine edildi. Daha sonra 900°C'de 3 saat sinterlenerek kristal haline gelmesi sağlandı. Bu çalışmadan sol jel ile sentezlenen malzeme SG 9003 olarak kodlanmıştır.

3.4. Birlikte Çöktürme Yöntemi (CP)

Birlikte çöktürme olayının mekanizması genellikle karışık kristal oluşumu, hapsetme ve adsorpsiyon ile açıklanmaktadır.

Karışık kristal oluşumu (inclusion), birlikte çöken iyonların, toplayıcı çökeleğin kristal örgüsünde bulunan iyonlarla yer değiştirmesi şeklinde açıklanır. MR ve TR bileşiklerinin izomorf ve kristal yapı sabitleri (veya M ve t'nin iyon yarıçapları) birbirinden çok farklı olmadığı zaman, matriks çökeleği MR'nin iyonik kristal yapısındaki M matriks iyonu (M, T) R karışık kristalini oluşturmak üzere aynı işaretli T iyonu ile yer değiştirir. Karışık kristaller oldukça farklı boyutlardaki iyonlar ile de oluşturulabilir. Fakat bu durumda birlikte çöktürülen iyonların miktarı sınırlıdır. Bu karışık kristallerden birinci türdekiler “izomorf karışık kristaller”, ikinci türdekiler ise, “anormal karışık kristaller” olarak adlandırılırlar. M ve t'nin yüklerinde bir farklılık olduğu zaman karışık kristal oluşumu için örgü boşlukları veya zıt yüklü iyonların eş zamanlı yer değiştirmesi söz konusu olmaktadır. Karışık kristal oluşumuna bir örnek $BaSO_4$ toplayıcı çökeleği ile eser Pb' un birlikte çöktürülmesi verilebilir.

Hapsetme (occlusion), birlikte çöktürme olayında yer alan toplayıcı çökelek kristalinin hızlı büyümesi sırasında çökelek yüzeyinde ve çökelek tabakaları arasında eser iyonların adsorplanması veya hapsedilmesi ile meydana gelir. Bazen çözücü molekülleri de çökelek içinde mekanik olarak yakalanır. Hapsetme oluşumu için büyük kristal çökeleklerden çok kolloidal çökelekler ve yavaş çöktürmelerden çok da hızlı çöktürmeler daha uygundur. Aksi takdirde yavaş çöktürmeler genellikle hapsetmeyi önler ve saf çökeleklerin oluşumuna izin verir.

Yüzey adsorpsiyonu, zıt yüklü iyonlar tarafından tamamen sarılmayan kristal yüzeyindeki kristal iyonlarından olmayan iyonlar sebebiyle, yüzeyin yüklü olmasına dayanır. Yüzeydeki bu yük, çözeltideki zıt yüklü iyonları, özellikle de kristal iyonları çeker. Eğer çözeltideki ortak iyonlardan birisi mevcutsa, bununla zıt yüklü safsızlık iyonları elektriksel nötralityi sağlamak için de adsorplanır. Örneğin; $PbSO_4$ eser iyonları $CaSO_4$ kristal yüzeyinde adsorplanırlar [Kamalak, 2006].

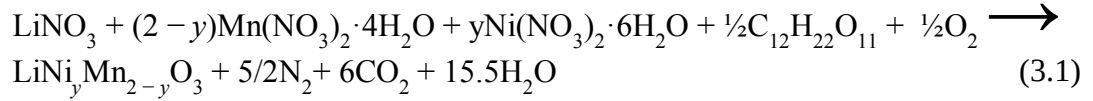
Nikel (II) asetat tetrahidrat ve mangan (II) asetat tetrahidrat molce 3:1 oranında tartıldı ve saf su içerisinde ayrı ayrı toplam molarite 2M olacak şekilde çözüldü. 2 M'lık lityum hidroksit çözeltisi hazırlandı. Isıtıcı manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilen balon joje içinde azot atmosferi oluşturuldu ve iki çözelti bu ortamda bir araya getirildi ve 500 rpm'de 60 °C'de karıştırılmaya başlandı. Lityum hidroksit çözeltisi pH 10 olana kadar çözelti ortamına ilave edildi. Amonyak çözeltisi şelatlayıcı ajan olarak istenildiği kadar ilave edildi. Elde edilen yeşilimsi çökelek 12 saat bekletildikten sonra süzüldü. Süzülen çökeleğe Li:Mn:Ni mol oranı 6:3:1 olacak şekilde lityum hidroksit eklenerek, etil alkol ile ıslatılıp bilyalı değirmende 240 rpm'de 1 saat öğütüldü. Karışan malzeme 480 °C'de 10 saat kalsine edildi. Daha sonra 900 °C'de 3 saat sinterlendi. Bu çalışmadan çöktürme ile sentezlenen malzeme CP 9003 olarak kodlanmıştır.

3.5. Sükroz Yakma Yöntemi (SC)

Bu yöntem esnek, basit ve hızlı bir proses olduğu için çok farklı bileşimlerdeki nano malzemelerin sentezlenmesini sağlar. Metal nitrat tuzları gibi oksitleyiciler ve yakıt karışımı ile yapılır. Kullanılan başlangıç malzemesine ve sentez şartlarına bağlı olarak, yanma hacimce ya da tabaka tabaka yayılarak gerçekleşir. Çözelti yakma yöntemi sadece homojen metal oksitlerin nano ölçekte sentezlenmesini değil, aynı zamanda tek basamakta katkılanmış malzemelerin homojen bir şekilde üretilmesini sağlar [Aruna ve Mukasyan, 2008].

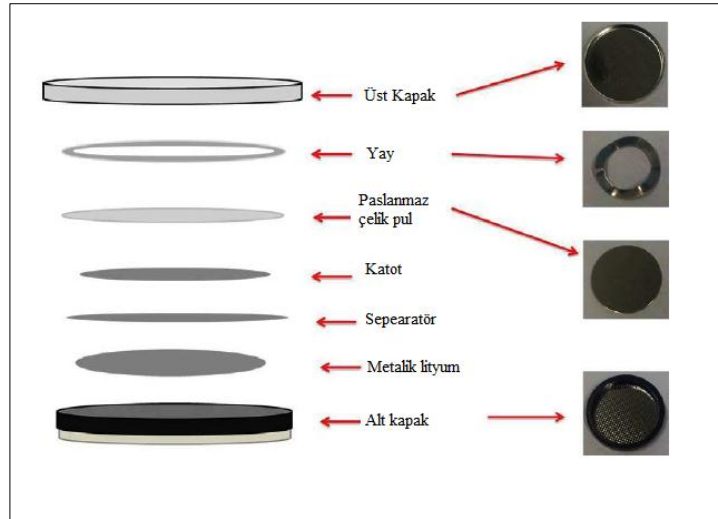
Lityum nitrat, mangan (II) nitrat tetrahidrat ve nikel (II) nitrat hekzahidrat molce 6:3:1 oranında karıştırılacak şekilde tartıldı. Nitrat tuzları ayrı ayrı en az miktarda saf su kullanılarak çözüldü. Uygun miktarda sükroz tartıldı ve saf suda çözüldü. Bütün çözeltiler büyük bir beherin içinde birleştirildi ve ısıtıcı manyetik karıştırıcının üzerinde 500 rpm'de 100 °C'de 1 saat karıştırıldı. Daha sonra sıcaklık 200 °C'ye ayarlandı ve suyun tamamının uçması sağlandı. Su uçtuktan sonra elde edilen malzeme hacimli bir köpük haline geldi. Daha sonra sıcaklık 300°C'ye çıkarıldığında hacimli köpük kendi kendine yandı ve çok ince toz halinde malzeme elde edildi. Elde edilen malzeme 480°C'de 10 saat kalsine edildi ve 900°C'de 3 saat sinterlendi. Bu çalışmadan sükroz yakma ile sentezlenen malzeme SC 9003 olarak kodlanmıştır.

Sükroz miktarının hesabı aşağıdaki reaksiyonda görüldüğü gibi her bir mol LiNO₃ için yarım mol sükroz ilave edilecek şekilde hesaplandı.



3.6. Katotun Hazırlanması

Sentezlenen nano yapıli aktif madde ağırlıkça %80, %12 Karbon Süper P ve %8 PVDF (Poliviniliden Florit, Alfa Aesar) ile önce kuru olarak değirmende 10 dk. 120 rpm’ de karıştırılır. Kuru karışım üzerine 1-2 damla ilave edilerek değirmende tekrar aynı süre ve hızda karıştırılır. Koyu çamur kıvamına gelen malzemenin üzerine yeterli miktarda NMP (N-metil -2-pirolidon, Merck) eklenir ve değirmende tekrar 10 dk. 120 rpm’ de karıştırılır. Daire şeklinde önceden hazırlanmış ve yüzeyi temizlenmiş alüminyum plakaların üzerine karışım sürülür. Hazırlanan numuneler 115 °C’de sıcaklıktaki etüvde (Thermo Heraeus UT 6060) bir gün boyunca kurutulur. Kuruyan numuneler 500 kg/cm² basınç ve 90 °C’de preslendi (Carver Auto M-NE, H 3891). Numuneler tartılır ve üzerine yüklenen aktif madde miktarı kaydedilir. Tekrar etüvde bir süre daha kurutulur ve nem almaması için dikkatle eldivenli kabine (Vigor SG 2400/1000) alınır ve Şekil 3. 2’ de gösterildiği gibi düğme pil haline getirilir. Elektrolit olarak ağırlıkça 1:1 EC (etilen karbonat) –DEC (di metil karbonat) karışımından 1m’lik LiPF₆ hazırlanır. Anot ve referans elektrot olarak lityum metali kullanıldı.



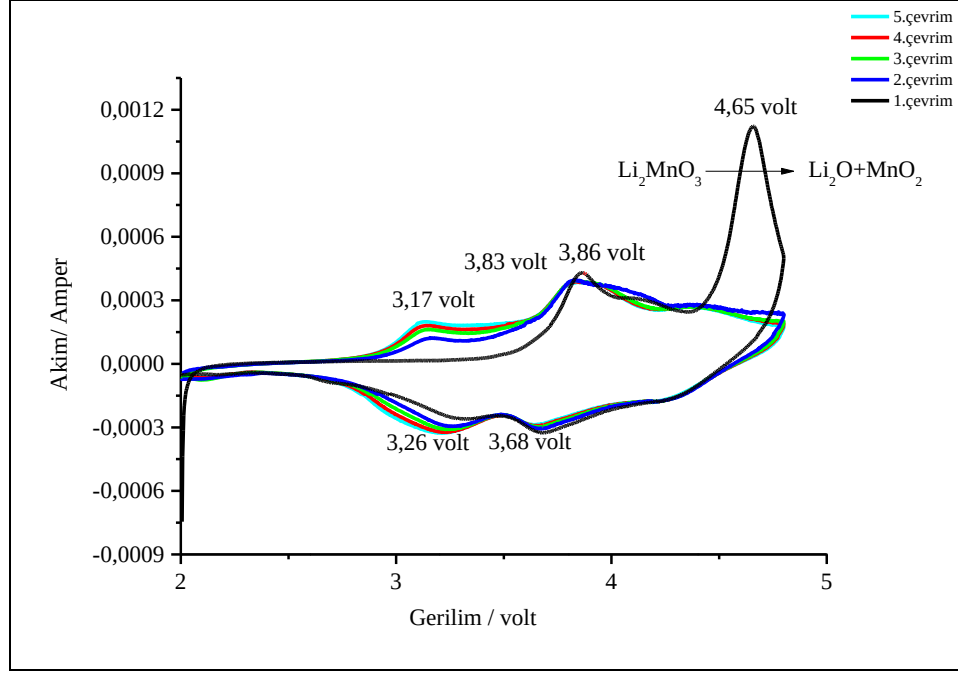
Şekil 3. 2: Lityum iyon düğme pıl bileşenlerinin şematik gösterimi.

4. SAYISAL ÖRNEK ve SONUÇLAR

4.1. Sol – Jel Yöntemi ve Sonuçları

4.1.1. Döngüsel Voltametri Sonucu

0,1 mV sn⁻¹ tarama hızı ile 2 V - 4,8 V aralığında döngüsel voltametri testi yapıldı. Döngüsel voltametri grafiğinde görüleceği üzere ilk çevrimde 4,65 volt noktasında görülen yükseltgenme 2. Çevrimde kayboldu. Bu basamağın yok olmasının sebebi Li₂MnO₃ fazının çözünmesi ve MnO₂ ile Li₂O haline dönüşmesidir. Bu ayrışmadan sonra nikel ve manganın indirgenme ve yükseltgenme pikleri grafikte daha da belirginleşmeye başladı. Birinci çevrimde hiç görünmeyen mangan piki, ikinci çevrimde 3,17 volt civarında görüldü. İkinci çevrimden beşinci çevrime kadar olan aşamada ise indirgenme ve yükseltgenme pikleri hafifçe sola doğru kaydı. Aynı zamanda manganın indirgenme ve yükseltgenme değeri ile nikelin indirgenme ve yükseltgenme değeri arasında fark sırasıyla 0,09 volt ile 0,18 volt olarak tespit edildi. Bu fark 0,6 volt değerinden daha az olduğu için redoks tepkimelerinin tersinirliğinin veriminin iyi olduğu sonucuna varıldı. Ayrıca yapıya ilave edilen nikelin kapasite kaybının ve mangan çözünmesinin önüne geçtiği görüldü. Literatürde yer alan diğer çalışmalarda [Kim et al., 2013] elde edilen deneysel veriler bu sonuçları desteklemektedir. Diğer taraftan aynı çalışmada manganın pikinin otuzuncu çevrimden sonra 2,8 volta kaydığını göstermektedir. Bu gerilim spinel yapısındaki mangan bazlı katotun lityum iyonunu kabul ettiği değerdir. Buradan tabakalı yapının giderek burgulu(spinel) yapıya dönüştüğü sonucu çıkmaktadır.



Şekil 4.1: SG 9003 Numaralı numunenin döngüsel voltametri grafiği.

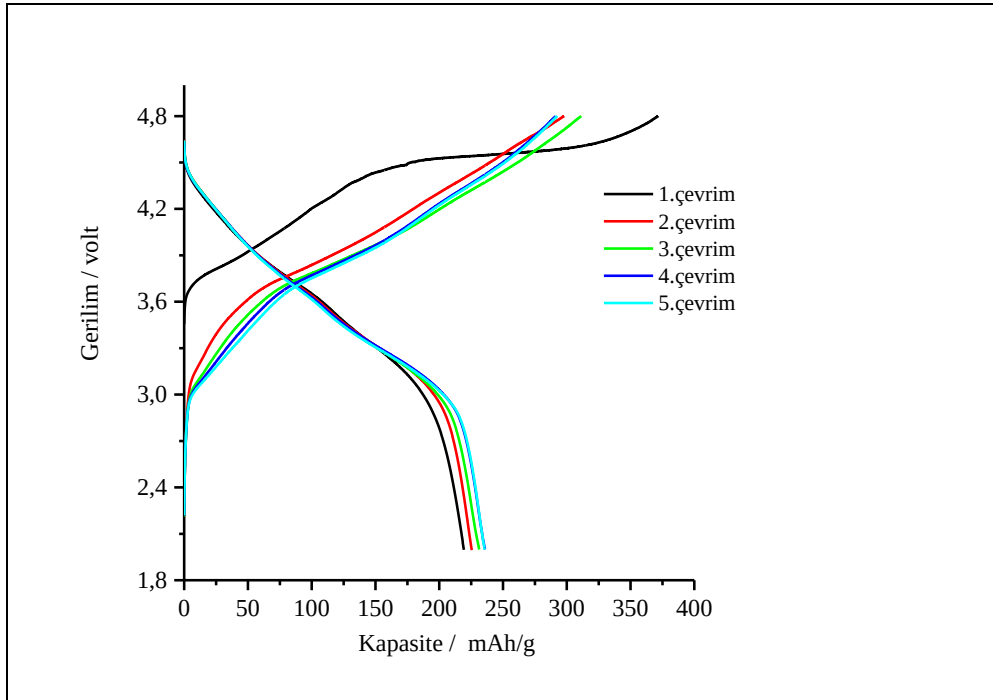
Tablo 4.1: SG 9003 Numunesinin indirgenme ve yükseltgenme değerleri.

Çevrim Numarası	$\text{Ni}^{+4} \rightarrow \text{Ni}^{+3} \rightarrow \text{Ni}^{+2}$ iyonu İndirgenme/Yükseltgenme Gerilimi (V)	$\text{Mn}^{+4} \rightarrow \text{Mn}^{+3}$ iyonu İndirgenme/Yükseltgenme Gerilimi (V)
1.Çevrim	-/4,0V	-/4,0V
2.çevrim	3,67 / 3,81	3,25 / 3,16
3.çevrim	3,68 / 3,81	3,26 / 3,12
4.çevrim	3,66 / 3,81	3,25 / 3,12
5.çevrim	3,66 / 3,81	3,25 / 3,12

4.1.2. Kronopotansiyometrik Ölçüm Sonuçları

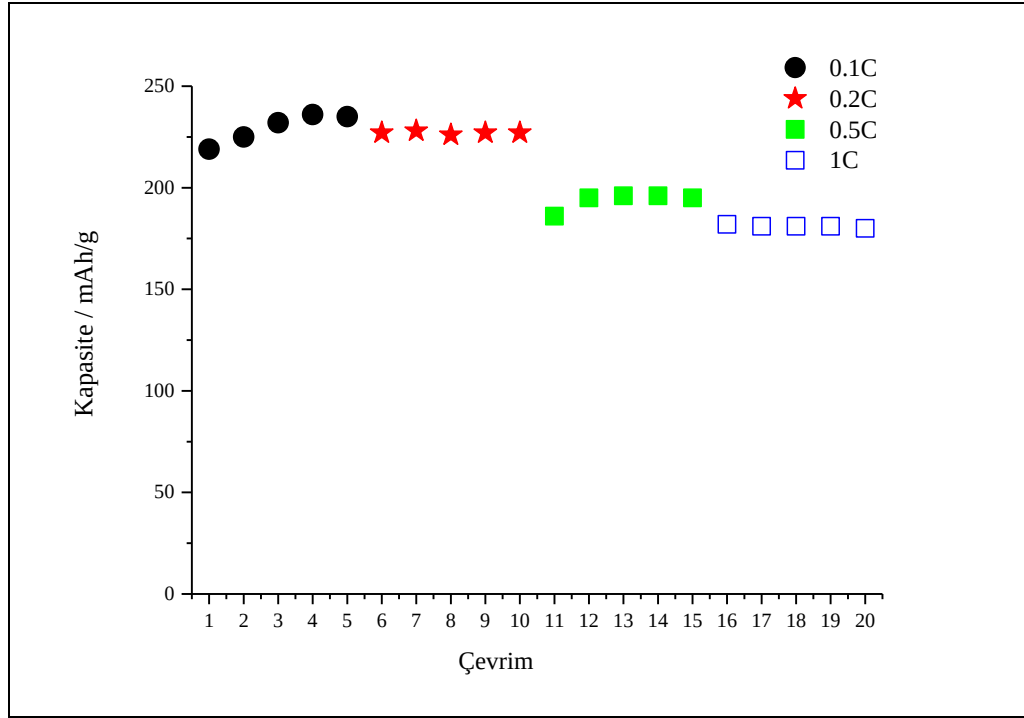
Sol jel ile sentezlenen malzemenin şarj ve deşarj grafiği incelendiğinde ilk şarjda; 3,6 voltta yani nikelin yükseltgenmeye başladığı noktadan itibaren bir kapasite artışı görülmektedir. 3,8 V değerinden sonra manganın yükseltgenmesinden kaynaklı kapasite artışı ve son olarak 4,5 V'tan sonra Li_2MnO_3 fazının etkisi 4,8 V' a kadar devam eden kapasite artışını plato şeklinde göstermektedir. Yapılan çalışmalarda [Johson et al., 2007] tabakalı mangan içeren benzer kompozit malzemelerde aynı plato görülmüştür.

Ancak ilk şarjdan sonra ilk deşarjda yine Li_2MnO_3 fazının çözünmesinden kaynaklı bir kapasite düşüşü görülmüştür. 0,1C'de yapılan şarj ve deşarj eğrilerinde dikkat çeken diğer bir nokta ise çözünmeden kaynaklanan kapasite düşüşünün ilk deşarjda görülmesidir. İkinci deşarjda kısmi bir kapasite artışı olmuş, üçüncü deşarjda artış devam etmiş dördüncü ve beşinci deşarjda ise yine sınırlı bir artış ile sabitlenmiştir. Tüm bu veriler şekil 4. 2 'de görülen grafikte özetlenmiştir



Şekil 4.2: 0,1 C hızda SG9003 numaralı numunenin şarj-deşarj grafiği.

Sol jel yöntemiyle sentezlenen malzemeye ait 0,1C, 0,2C, 0,5C, 1C’de ki deşarj kapasiteleri Şekil 4. 3’ te gösterilmiştir. Hız arttıkça kapasite düşmektedir. Hızın artması deşarj olma sürelerinin azalması ile ilgilidir ve 10 saat (0,1 C), 5 saat (0,2 C), 2,5 saat (0,5 C) ve 1 saat (1 C) olarak belirlenmiştir. 0,1 C’de 230 mAh .g⁻¹ civarında kapasite görülürken 0,2 C’de sabit ve 225 mAh .g⁻¹, 0,5 C’ de 190 mAh .g⁻¹, 1C’de ise 180 mAh .g⁻¹ deşarj kapasitesine ulaşılmıştır.



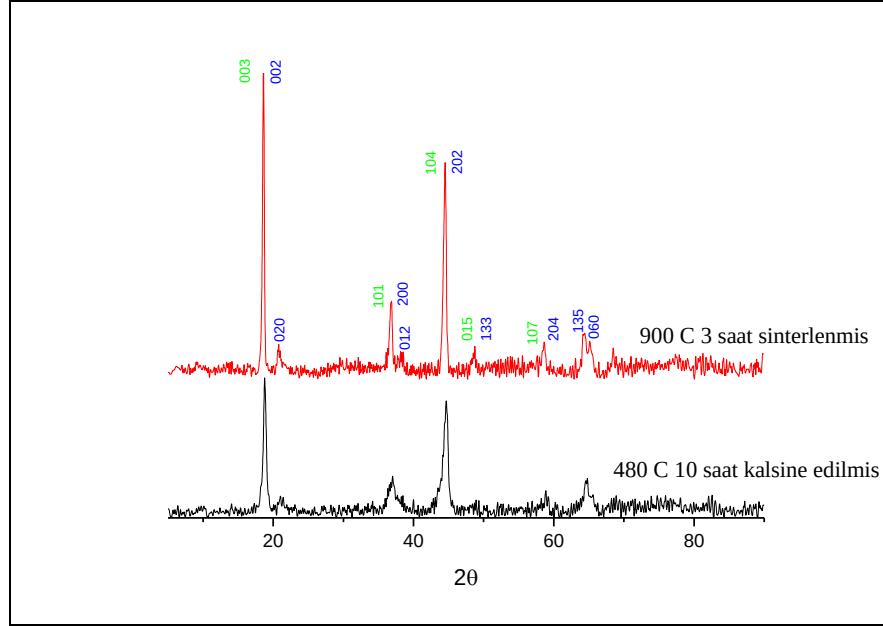
Şekil 4.3: 0,1-0,2-0,5 ve 1 C hızda SG9003 numaralı numunenin deşarj kapasitesi.

4.1.3. X Işınlari Kırınım Deseni

Şekil 4. 4’te görülen X ışınlari kırınım deseninde Li_2MnO_3 , $\text{Li}_{1,15}(\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x})_{0,85}\text{O}_2$ ve $\text{Li}_{1,88}(\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x})_{1,12}\text{O}_3$ katı fazlarını içeren bir kompozit yapı olduğunu kanıtlamaktadır. Şekil üzerinde mavi ile işaretlenen doğrultular monoklinik yapıdaki Li_2MnO_3 fazına ait hkl düzlemlerinin oryantasyonu, yeşil ile gösterilen doğrultular ise yine aynı düzlemlerdeki rombohedral $\text{Li}_{1,15}(\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x})_{0,85}\text{O}_2$ fazına ait hkl düzlemlerinin oryantasyonunu göstermektedir. $\text{Li}_{1,88}(\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x})_{1,12}\text{O}_3$ fazı ise Li_2MnO_3 fazı gibi monoklinik yapıda aynı düzlemlere sahiptir. $\text{Li}_{1,15}(\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x})_{0,85}\text{O}_2$ fazında kafes parametreleri $a=2,877$, $b=2,877$ ve $c=14,22$ kafes açıları ise 90° , 90° ve 120°

olmuştur. Li_2MnO_3 için kafes parametreleri $a= 4,928$, $b=8,533$ ve $c=9,604$ kafes açıları ise 90° , 90° ve $99,5^\circ$ olarak ölçülmüştür.

Tablo 4.2’ de belirtildiği gibi kristal çapı 480°C ’ de 10 saat kalsine edilen malzemede 14,6 nm iken, 900°C ’de 3 saat sinterlendiğinde 25,1 nanometreye çıkmıştır. Yapıda topaklanma olmadığı TEM analizlerinde görülmektedir. Ayrıca üç fazda yapı içerisindeki varlığını sinterlemeden sonra da korumuştur.



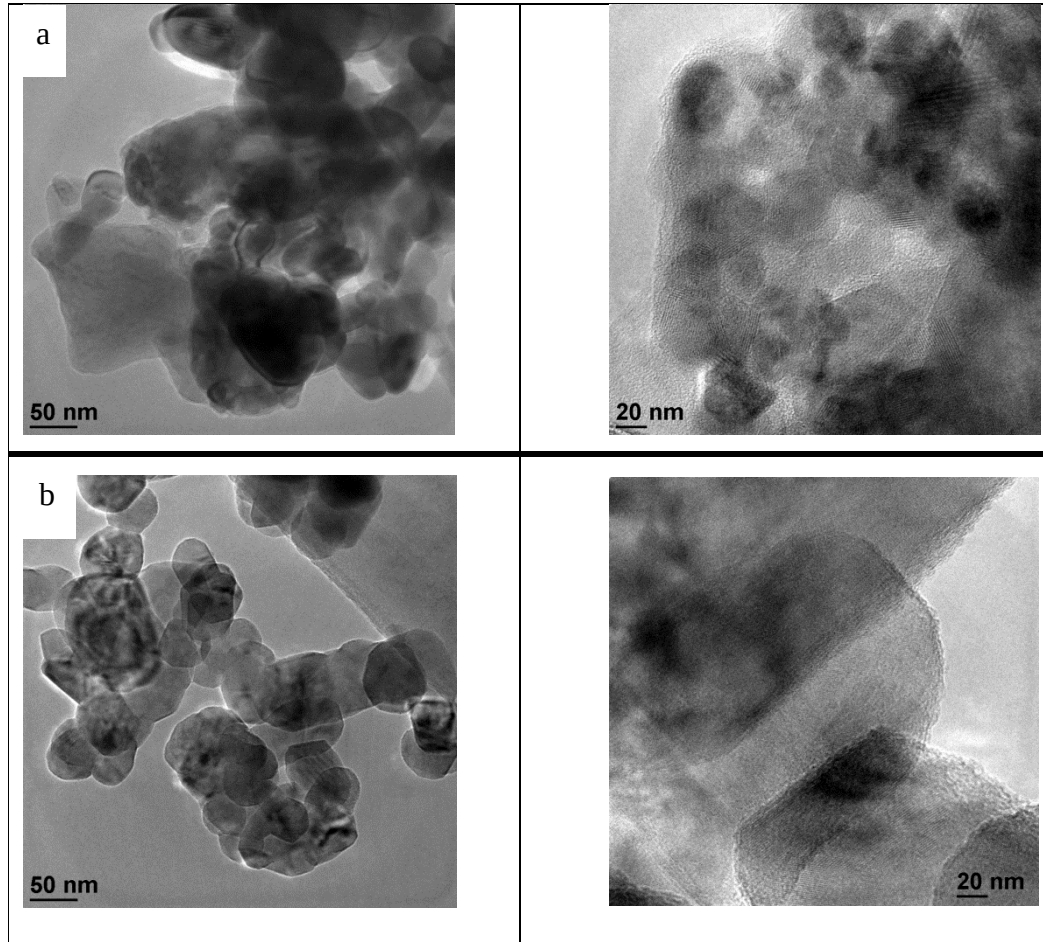
Şekil 4.4: 480°C 10 saat ve 900°C 3 saat ısıtım işlem görmüş malzemelerin X ışınları kırınım deseni.

Tablo 4.2: X ışınları kırınım desenine göre kristal çapı ve katı çözelti fazları.

	Kristal çapı		Fazlar	
480 °C 10 saat	14,6 nm	$\text{Li}_{1.15}(\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x})_{0.88}\text{O}_2$	Li_2MnO_3	$\text{Li}_{1.88}(\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x})_{1.12}\text{O}_3$
900 °C 3 saat	25,1 nm	$\text{Li}_{1.15}(\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x})_{0.88}\text{O}_2$	Li_2MnO_3	$\text{Li}_{1.88}(\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x})_{1.12}\text{O}_3$

4.1.4. Geçirimli Elektron Mikroskobu Görüntüleri

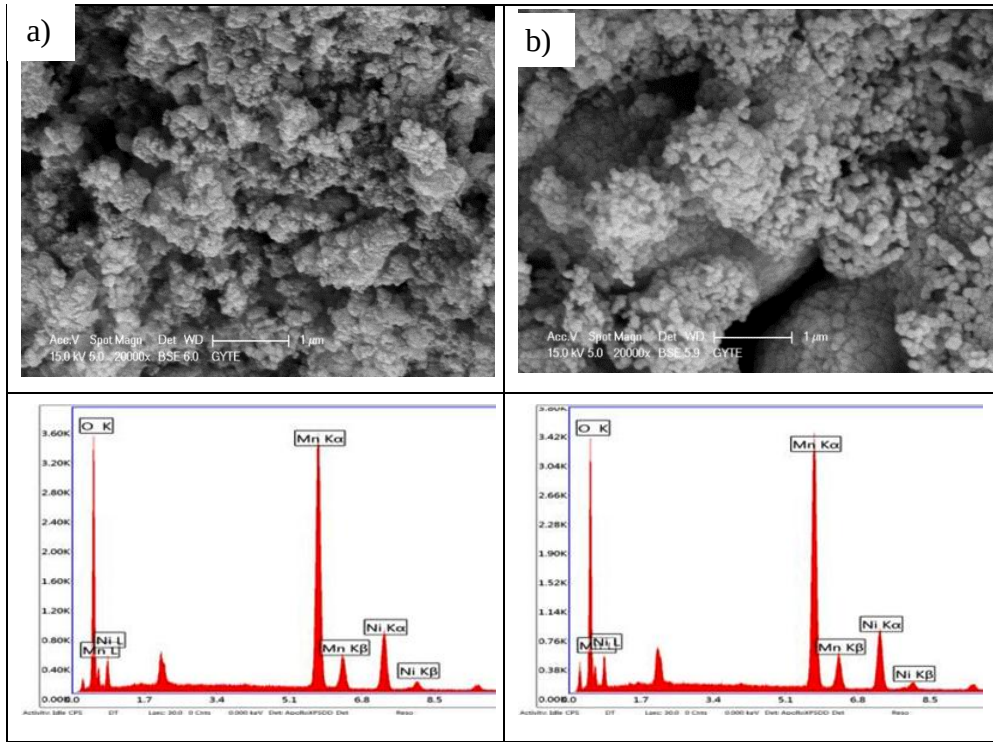
Şekil 4.5’ te a) olarak ayrılan bölümde 480 °C’de kalsine edilen malzemeye ait TEM sonuçları görülmektedir. b) olarak ayrılan bölümde ise 900° C’de 3 saat sinterlenen malzemeye ait görüntüler yer almaktadır. Kalsinasyon işleminden sonra sinterlenen malzemeye göre daha gözenekli ve amorf bölgeleri olan taneler içeren bir yapı ortaya çıkmıştır. Sinterleme işleminde hem gözenekler küçülmüş ve hem de taneler birbirine yaklaşmış ve büyümüştür. Amorf bölgeler ise 20 nm’ lik görüntüde sadece uçlarda göze çarpmaktadır. Ayrıca tabakalı bir kristal yapı 20 nm’ lik görüntüde net bir şekilde çıkmıştır.



Şekil 4. 5: a) 480 °C 10 saat ve b) 900°C 3 saat ısıtıl işlem görmüş malzemelerin TEM görüntüsü.

4.1.5. Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüleri

Şekil 4. 6’ da sol jel ile sentezlenen malzemelerin SEM görüntüleri mevcuttur. 480°C’de kalsine (a) edilen malzemede daha gözenekli bir yapı elde edilmişken, 900°C’de (b) sinterlenen malzemede gözeneklerin azaldığı malzemede daha sıkı bir yapının olduğu görülmektedir. Ayrıca Tablo 4.3’te elde edilen elemental analiz sonuçlarına göre kalsinasyon sonrası ve sinterleme sonrası malzemede mangan ve nikel içeriğinin çok değişmediği ve homojen olduğu görülmektedir.



Şekil 4.6: a) 480 °C 10 saat ve b) 900°C 3 saat ısıtılmış malzemelerin SEM görüntüsü ve EDAX analizleri.

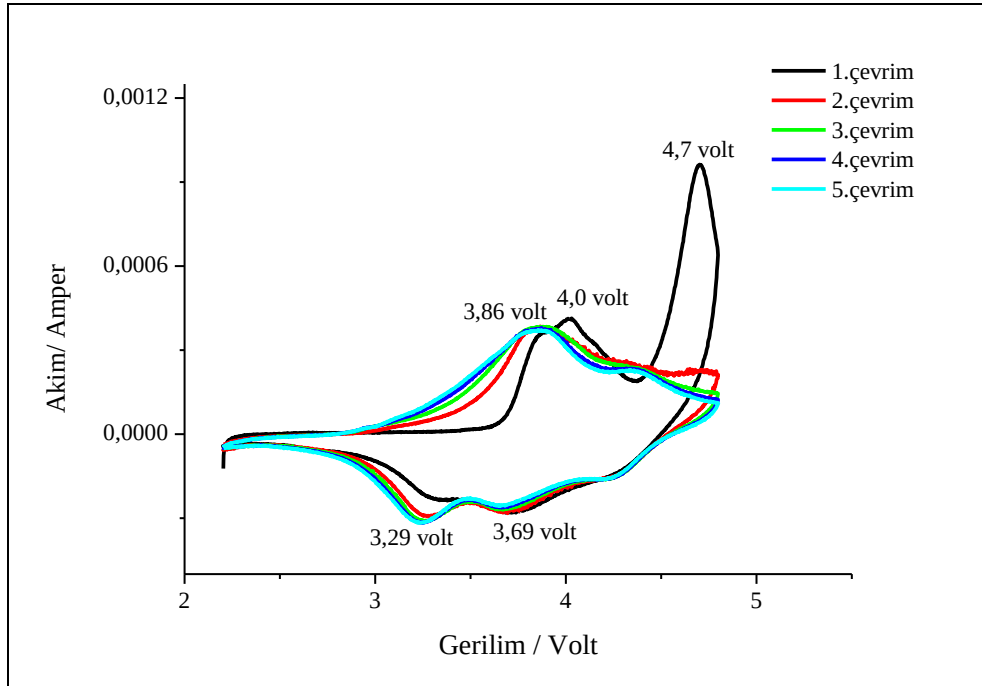
Tablo 4.3: Sol Jel ile sentezlenen malzemelerin elemental analiz değerleri.

Malzeme	Mn (wt%)	Ni (wt%)	O (wt%)
480 °C 10 saat	48,31	19,1	32,59
900 °C 3 saat	47,9	19,39	32,71

4.2. Süroz Yakma Yöntemi ve Sonuçları

4.2.1. Döngüsel Voltametri Sonucu

Şekil 4. 7' de döngüsel voltametri sonucu görölmektedir. 4,7 volt civarında bir yükseltgenme piki oluşmuştur. Bu pik Li_2MnO_3 fazına aittir. 4 V civarında görölen pik ise mangan değil Ni^{2+} 'nin Ni^{4+} 'e yükseltgendiği pik olarak literatürde [Jonhson et al., 2008] yer almıştır. 4,6 - 4,7 V aralığında ise Li_2MnO_3 fazının tersinmeyen çözünme reaksiyonundan kaynaklı bir yükseltgenme söz konusudur. Bu faz ilk çevrimden sonra kaybolur ve nikel 4,8 - 3,8 V aralığında Ni^{4+} 'ten Ni^{3+} 'e, 3,8-3,4 V aralığında ise Ni^{3+} 'ten Ni^{2+} 'ye indirgenme pikleri belirginleşir. 3,4 V-2 V aralığında ise Mn^{4+} 'ten Mn^{3+} 'e indirgeniyor. [Zheng et al., 2013] .Şekil 4.7' de indirgenme tarafında 3 basamak indirgenme görönmektedir. Yükseltgenme tarafında ise sadece iki basamakta yükseltgenme gerçekleşmiştir.



Şekil 4.7: SC 9003 numaralı numunenin döngüsel voltametri grafiği.

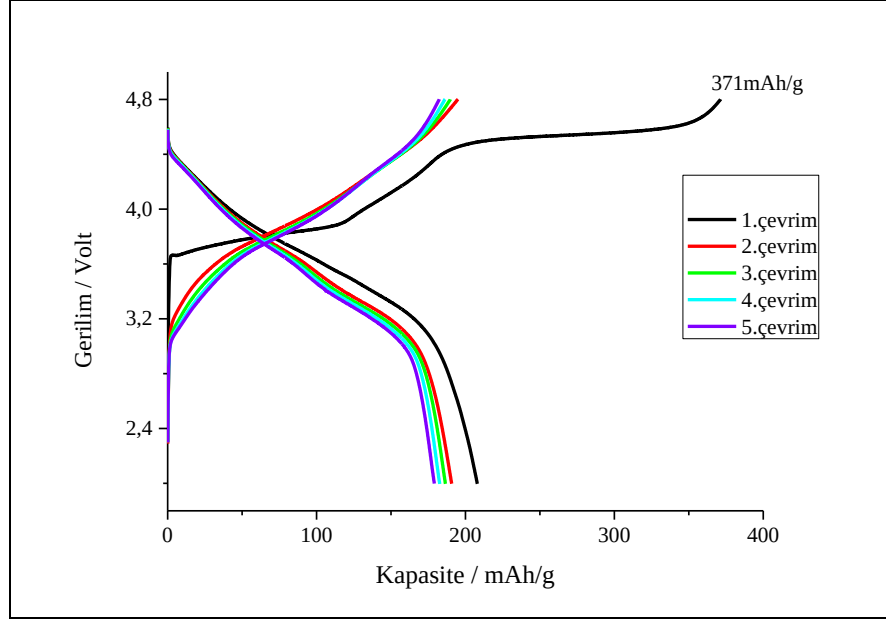
Tablo 4. 4: SC 9003 numaralı numunenin indirgenme ve yükseltgenme değerleri.

Çevrim Numarası	$\text{Ni}^{+4} \rightarrow \text{Ni}^{+3} \rightarrow \text{Ni}^{+2}$ iyonu İndirgenme/Yükseltgenme Gerilimi (V)	$\text{Mn}^{+4} \rightarrow \text{Mn}^{+3}$ iyonu İndirgenme/Yükseltgenme Gerilimi (V)
1.çevrim	-4,0	-
2.çevrim	3,70 / 3,86	3,25 / -
3.çevrim	3,66 / 3,86	3,23 / -
4.çevrim	3,66 / 3,86	3,23 / -
5.çevrim	3,66 / 3,86	3,23 / -

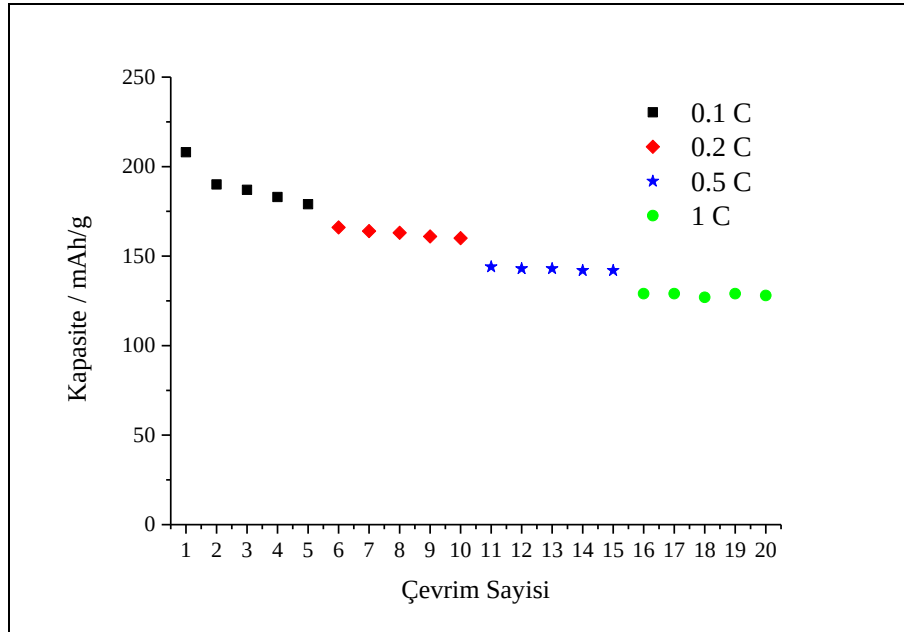
4.2.2. Kronopotansiyometrik Ölçüm Sonuçları

Şekil 4. 8' de 0,1C'de elde edilen şarj ve deşarj kapasiteleri görülmektedir. Aynı şekilde Li_2MnO_3 'ten kaynaklı 4,5 V' tan başlayan plato birinci şarjda dikkat çekmektedir. 371 mAh.g⁻¹ kapasiteye ulaşmış olmasının iki sebebi vardır. Birincisi yakma ile elde edilen malzemenin gözenekli bir yapıya sahip olmasıdır. İkinci sebep ise, sükrozun yanma sırasında yapıda karbon olarak eser miktarda kalması ve bunun sonucunda elektron iletkenliğinin diğer sentez yöntemlerine göre daha yüksek olmasıdır. Sol Jel yönteminde olduğu gibi birinci deşarjda kapasite dramatik olarak düşmüştür. İkinci deşarjda ise daha düşmüş ve her deşarj basamağında düşmeye devam etmiştir.

Şekil 4. 9' da ise aynı malzemenin 0,1 C, 0,2 C, 0,5 C ve 1 C'deki deşarj kapasiteleri görülmektedir. Kapasite çevrim sayısı arttıkça ve şarj-deşarj hızı arttıkça literatürdeki [Park et al., 2004] diğer çalışmalarda olduğu gibi hızlıca düşmektedir.



Şekil 4. 8: 0,1 C hızda SC 9003 numaralı numunenin şarjdeşarj grafiği.

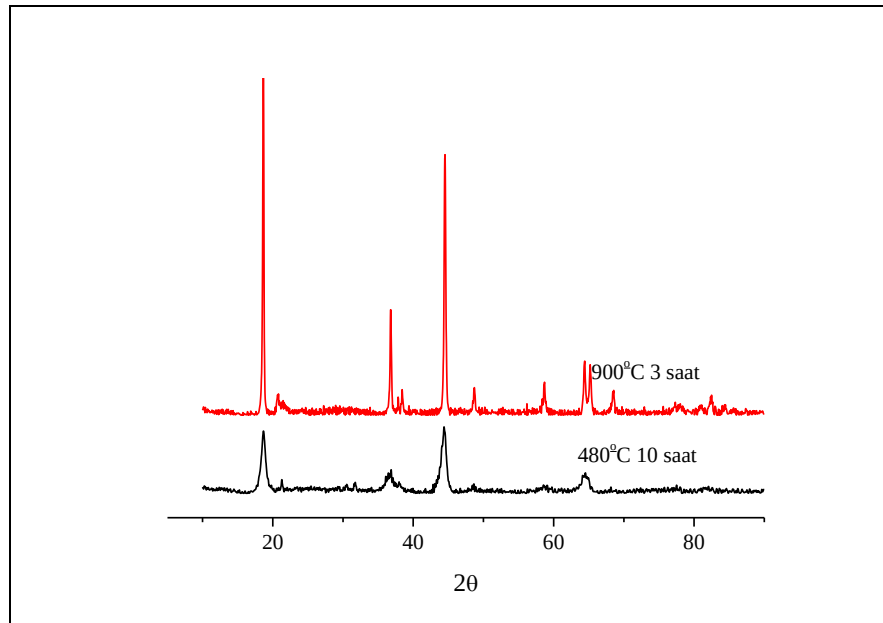


Şekil 4.9: 0,1-0,2-0,5 ve 1C hızlarında SC 9003 numaralı numunenindeşarj grafiği.

4.2.3. X Işınları Kırınım Deseni

Şekil 4.10'da yakma ile sentezlenen malzemelerin kalsinasyon ve sinterleme sonrasındaki x ışınları kırınım deseni mevcuttur. Kalsinasyon işleminde (480°C'de 10 saat) kristal yapının kısmen oluştuğu TEM analizlerinde de görülmektedir. Kalsinasyon sonrası 10,1 nm olan kristal çapı, sinterleme sonrası 40 nm'ye yükselmiştir. Kristal çapının dört kat büyümesi TEM ve SEM görüntüleri kümelenme olduğunu göstermiştir.

Ayrıca kalsinasyon sonrası Mn_5O_8 fazı oluşmasına rağmen, sinterleme sonrası bu fazın diğer fazların içine difüze olması nedeniyle kaybolduğu anlaşılmıştır. 18,75° 'de (002), 20,835° (020), 21,765° (-111), 36,804° (200), 37,901° (113), 38,460° (131), 44,560° (202), 48,740° (133), 64,401° (135), 65,297° (060), 68,597° (062) doğrultusuna sahip olan Li_2MnO_3 fazına aittir. Kafes parametreleri $a=4,928$, $b=8,533$ ve $c=9,604$, açıları ise 90°, 99,5° ve 90°'dir. Bu özelliklerinden dolayı monoklinik yapıdadır. Diğer faz ise yine monoklinik yapıda ve 44,560° (-133), 48,740° (133), 58,739° (204), 64,401° (-314), 68,597° (-333) doğrultusunda yönelime sahiptir.



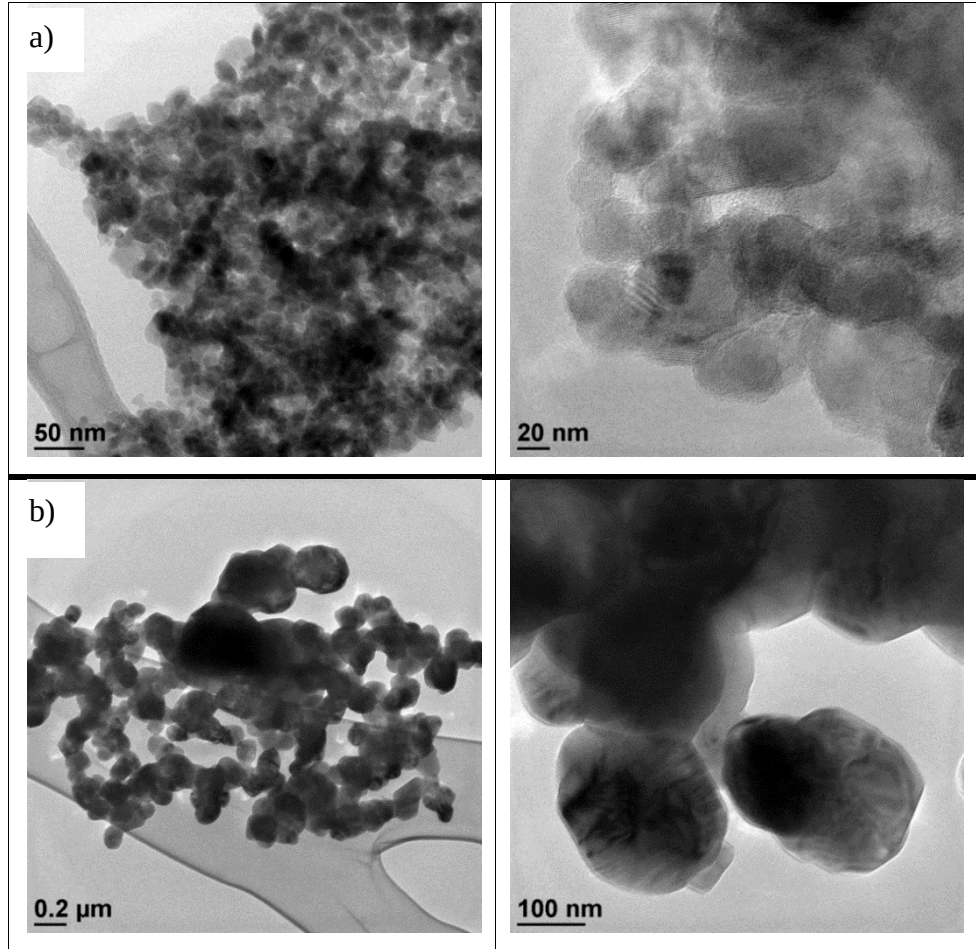
Şekil 4.10: 480 °C 10 saat ve 900°C 3 saat ısıtıl işlem görmüş malzemelerin X ışınları kırınım deseni.

Tablo 4. 5: X ışınları kırınım desenine göre kristal çapı ve katı çözelti fazları.

Kristal Çapı		Fazlar		
480°C 10 saat	10,4 nm	$\text{Li}_{1.88}(\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x})_{1.12}\text{O}_3$	Li_2MnO_3	Mn_5O_8
900°C 3 saat	41,4 nm	$\text{Li}_{1.88}(\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x})_{1.12}\text{O}_3$	Li_2MnO_3	-

4.2.4. Geçirimli Elektron Mikroskobu Görüntüleri

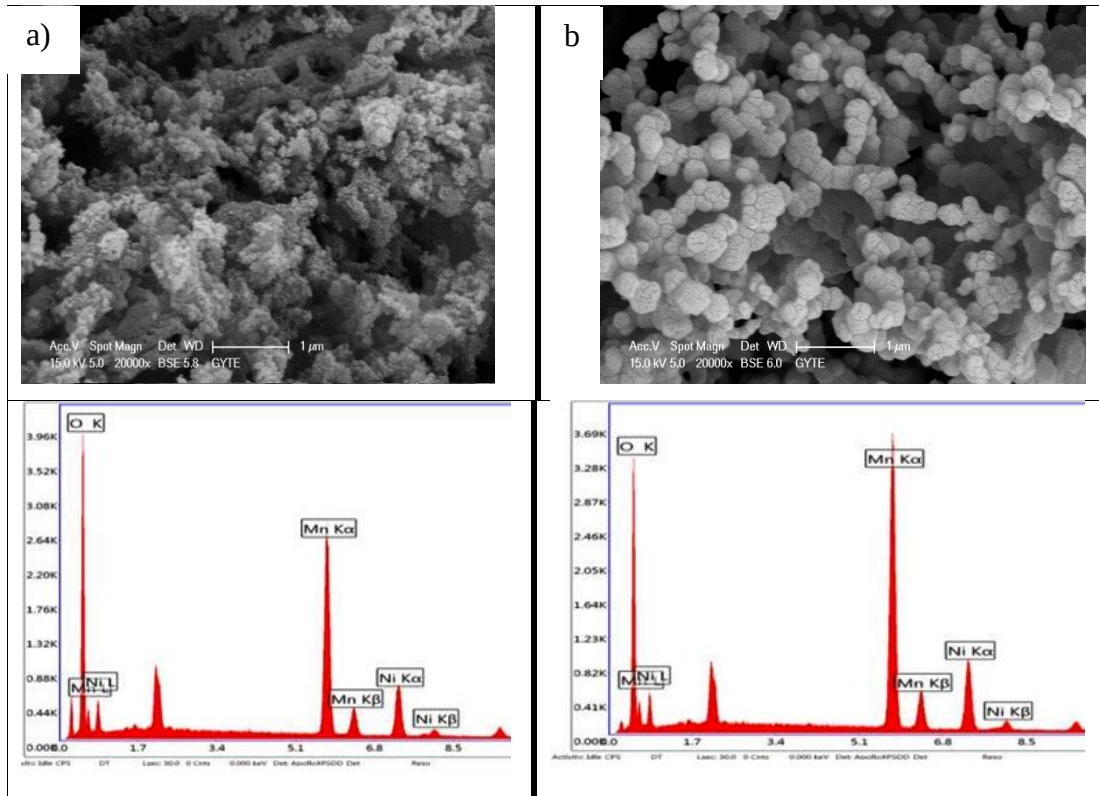
Şekil 4.11’de yakma yöntemiyle elde edilen malzemelere ait TEM görüntüsü yer almaktadır. Kalsinasyon sonrası (a) elde edilen görüntülerde 20 nm’ den daha küçük partiküller elde edilmişken, sinterleme sonrası kümelenme meydana gelmiş ve 100 nm’lik partikül çapına ulaşılmıştır.



Şekil 4.11: a) 480 °C 10 saat ve b) 900°C 3 saat ısı işlem görmüş malzemelerin TEM görüntüsü.

4.2.5. Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüleri

Şekil 4.12 'de SEM görüntüleri ve EDAX sonuçları bulunmaktadır. 480 °C'de 10 saat kalsine edilen numunenin (a) gözenekli ve oldukça küçük taneli olduğu, 900°C'de 3 saat (b) sinterlendikten sonra kümelenmenin gerçekleştiği ve tanelerin büyüdüğü görülmektedir. Ayrıca serbets halde bulunan Mn_5O_8 fazının diğer fazların içine difüze olması sebebiyle kalsinasyon sonrası mangan içeriği ağırlıkça yüzde 36,43 iken, sinterleme sonrası %47,87 olmuştur. Nikelin ağırlıkça yüzdesi artarken, oksijenin yüzdesinin azalması Mn_5O_8 fazının diğer fazların içine difüze olduğunu kanıtlamaktadır.



Şekil 4.12: a) 480 °C 10 saat ve b) 900°C 3 saat ısıtıl işlem görmüş malzemelerin SEM görüntüsü.

Tablo 4. 6: Sükroz yakma ile sentezlenen malzemelerin elementel analiz değerleri.

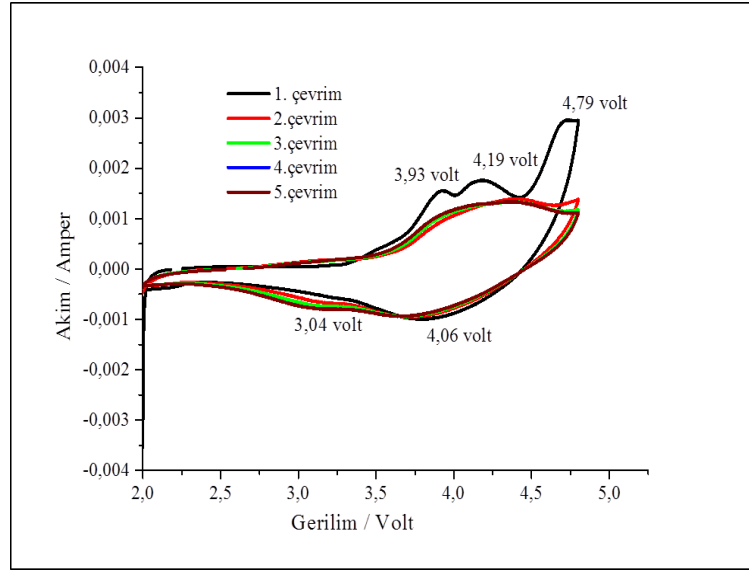
Malzeme	Mn (wt%)	Ni (wt%)	O (wt%)
480 °C 10 saat	36,43	17,96	39,59
900 °C 3 saat	47,87	20,06	32,7

4.3. Birlikte Çöktürme Yöntemi ve Sonuçları

4.3.1. Döngüsel Voltametri Sonucu

Şekil 4.9’ da birlikte çöktürme yöntemiyle elde edilen malzemenin döngüsel voltametri grafiği görülmektedir. 2 - 4,8 V aralığında $0,1\text{mVs}^{-1}$ hızda tarama yapılmıştır. 4,6 - 4,7 V aralığında beklenen ayrışma 4,79 V ‘ta gerçekleşmiştir. Ayrıca Li_2MnO_3 ayrışması 5 çevrim boyunca yavaşça devam etmiştir. Şekil 4.10’da ise nikel ve manganın indirgenme ve yükseltgenme basamakları özetlenmiştir. Bu malzemede nikel ve manganın indirgenme ve yükseltgenme pikleri diğer yöntemlerde olduğu gibi kesin bir şekilde ayrışmamıştır.

Burada manganın indirgenme ve yükseltgenme pikinin görülmemesinin sebebi literatürde [Choa et al., 2005] şu şekilde açıklanmıştır. Hidroksit çöktürmesi yapıldığında mangan çözeltide ilk önce Mn^{+2} olarak çözünür. Ancak çöktürme reaksiyonu boyunca önce Mn^{+3} iyonuna sonra da Mn^{+4} iyonuna dönüşür ve kararlı hale gelir. Bu nedenle de yapıda redoks tepkimesi vermez.



Şekil 4.13: CP 9003 numaralı numunenin döngüsel voltametri grafiği.

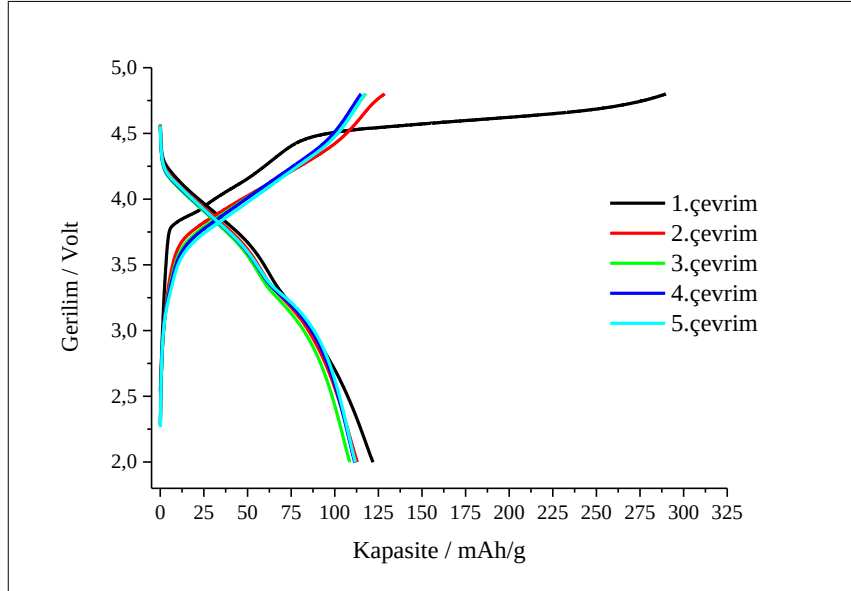
Tablo 4.7: CP 9003 numaralı numunenin indirgenme ve yükseltgenme değerleri.

Çevrim Numarası	$\text{Ni}^{+4} \rightarrow \text{Ni}^{+3} \rightarrow \text{Ni}^{+2}$ iyonu İndirgenme/Yükseltgenme Gerilimi (V)	$\text{Mn}^{+4} \rightarrow \text{Mn}^{+3}$ iyonu İndirgenme/Yükseltgenme Gerilimi (V)
1.çevrim	4,06 / 4,19	-
2.çevrim	3,95 / 4,17	3,17 / -
3.çevrim	3,89 / 4,15	3,15 / -
4.çevrim	3,89 / 4,15	3,12 / -
5.çevrim	3,89 / 4,15	3,12 / -

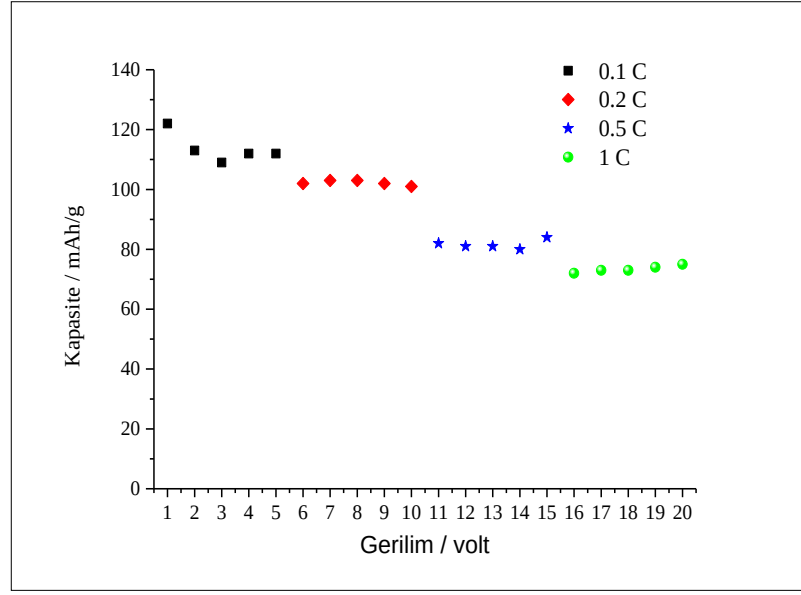
4.3.2. Kronopotansiyometrik Ölçüm Sonuçları

Şekil 4.14' te çöktürme yöntemiyle sentezlenmiş malzemenin 0,1C'de şarj ve deşarj grafiği görülmektedir. Bu grafikte birinci şarj sırasında yine 4,5 V' tan sonra Li_2MnO_3 ' e ait kapasiteden kaynaklanan plato yer almakta ve kapasite 290 mAh.g^{-1} e kadar çıkmaktadır. Ancak ilk deşarjda diğer yöntemlerden çok daha dramatik bir kapasite düşüşü gerçekleşmekte ve kapasite 125 mAh.g^{-1} a kadar düşmektedir.

Şekil 4.15' te 0,1 C, 0,2 C, 0,5 C ve 1C'de malzemenin deşarj kapasitesi özetlenmiştir. Deşarj süresi kısaldıkça, kapasite $70\text{-}80 \text{ mAh.g}^{-1}$ e kadar düşmüştür.



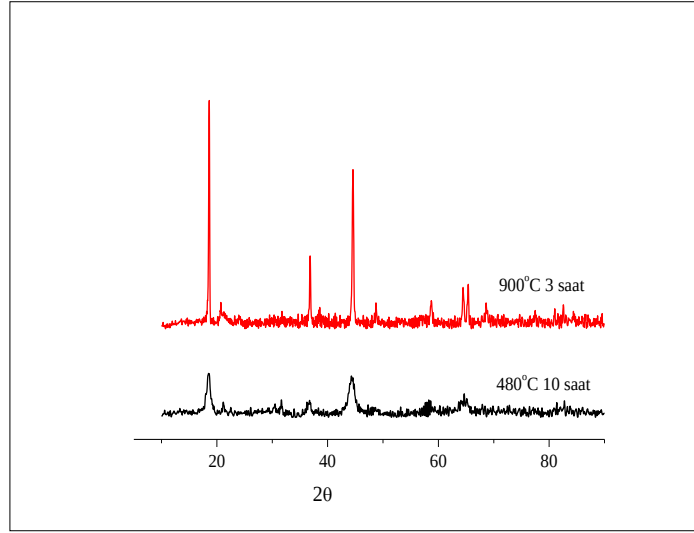
Şekil 4.14: 0,1 C hızda CP 9003 numaralı numunenin şarj deşarj grafiği.



Şekil 4.15: 0,1-0,2-0,5 ve 1 C hızlarında CP 9003 numaralı numunenin deşarj grafiğı.

4.3.3. X Işınları Kırınım Deseni

Şekil 4.16’da çöktürme yöntemiyle sentezlenmiş malzemeye ait x ışınları kırınım deseni görölmektedir. Yakma yönteminde elde edilen fazlarla aynı fazlar oluştuğı için, kafes parametreleri ile açıları da aynı değere sahiptir. Mn_5O_8 fazı yine aynı şekilde diğer fazların içine difüze olmuş ve sinterlendikten sonra kaybolmuştur. Kristal çapı kalsinasyon sonrası (480°C’de 10 saat) 9,2 nm’ ye ulaşmış. Sinterlendikten sonra ise (900°C’de 3 saat) kümelenme görölmüş ve kristal çapı 4 kat artmış ve 43,3 nm olmuştur.



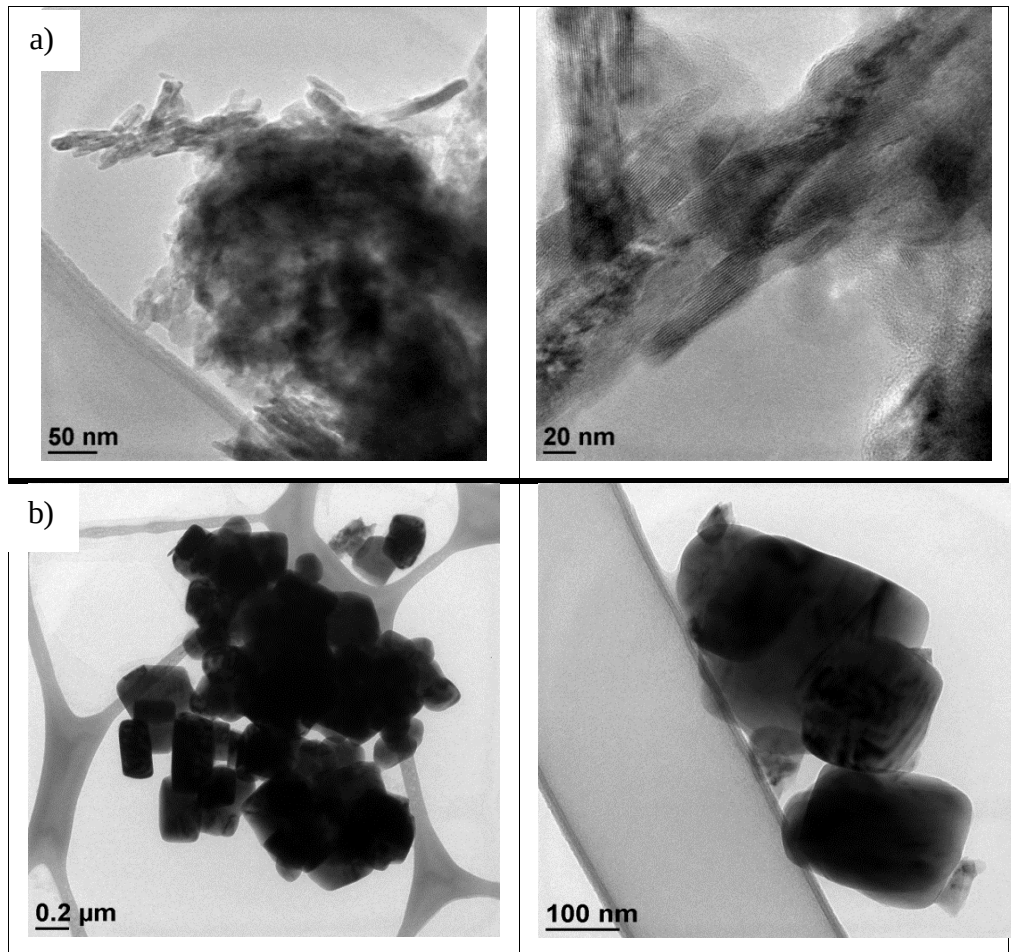
Şekil 4.16: 480 °C 10 saat ve 900°C 3 saat ısıtıl işlem görmüş malzemelerin X ışınları kırınım deseni.

Tablo 4. 8 X ışınları kırınım desenine göre kistal çapı ve katı çözelti fazları.

	Kristal Çapı		Fazlar	
480 °C 10 saat	9,2 nm	$\text{Li}_{1.88}(\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x})_{1.12}\text{O}_3$	Li_2MnO_3	Mn_5O_8
900 °C 3 saat	43,3 nm	$\text{Li}_{1.88}(\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x})_{1.12}\text{O}_3$	Li_2MnO_3	-

4.3.4. Geçirimli Elektron Mikroskobu

Şekil 4.13'te çöktürme yöntemiyle sentezlenen malzemelere ait TEM görüntüleri yer almaktadır. 480 °C'de 10 saat kalsine edilen malzemenin (a) iğne şeklinde ve çok küçük partiküllere sahip olduğu 50 nm ölçekli görüntüden anlaşılmaktadır. Ancak 900 °C'de 3 saat sinterlendikten (b) sonra kümelenme oluşmuş ve 100 nm ile 200 nm boyutunda partiküller haline gelmiştir.

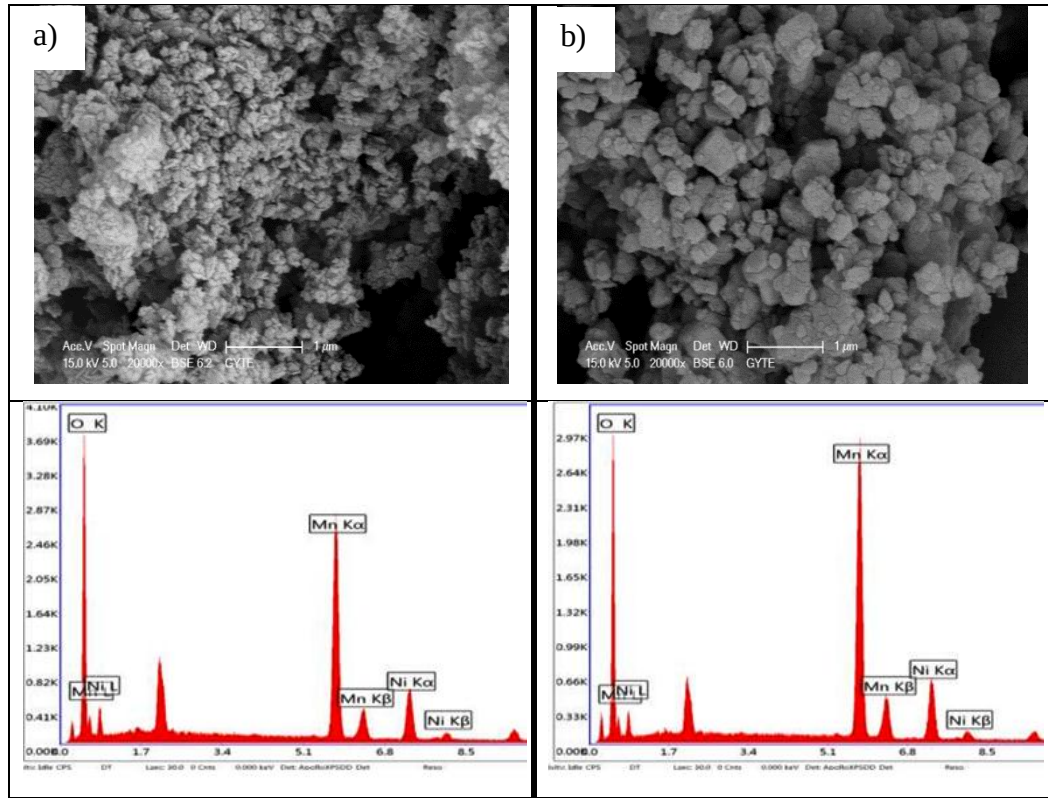


Şekil 4.17: a) 480 °C 10 saat ve b) 900°C 3 saat ısıtılma görmüş malzemelerin TEM görüntüsü.

4.3.5. Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüsü

Şekil 4. 14'te ise çöktürme yöntemiyle elde edilen malzemelere ait SEM görüntüleri mevcuttur. 480 °C'de 10 saat kalsine edilen malzemenin (a) daha küçük taneli ve gözenekli olduğu görülmektedir. Ancak 900 °C'de 3 saat sinterlendikten (b) sonra kümelenme olduğu ve küresel olmayan rastgele şekillere sahip partiküller oluştuğu anlaşılmaktadır.

Tablo 4.9' da ise elementel analiz değerleri görülmektedir. Bu analiz değerlerine göre mangan içeriği sinterlemeden sonra artmış görünmektedir. Mn_5O_8 fazının diğer fazlara difüze olmasından kaynaklanması muhtemeldir.



Şekil 4.18: a) 480 °C 10 saat ve b) 900°C 3 saat ısıtıl işlem görmüş malzemelerin SEM görüntüsü.

Tablo 4.9: Çöktürme ile sentezlenen tozların elementel analiz değerleri.

Malzeme	Mn (wt%)	Ni (wt%)	O (wt%)
480 °C 10 saat	42,95	17,12	39,93
900 °C 3 saat	49,15	17,02	33,83

4.4. İki Elektrot ile Yapılan Empedans Ölçümleri

Şekil 4.19 ‘da sol jel (SG), süktroz yakma (SC) ve birlikte çöktürme (CP) yöntemleri ile elde edilmiş malzemelerin Nyquist eğrileri kıyaslamalı bir şekilde özetlenmiştir. Empedans ölçümleri iki elektrotlu düğme hücrelerle yapılmıştır. Bu sistemlerden elde edilen direnç değerleri belirleyici olmaması nedeniyle detaylı olarak irdelenmemiştir. Ancak sol jel, çöktürme ve süktroz yakma yöntemiyle üretilen malzemelerin direnç değeri karşılaştırıldığında en düşük direncin süktroz yakma metoduyla elde edildiği, en yüksek direncin ise çöktürme ile elde edilen malzemede ölçüldüğü görülmüştür. Bu farkın yakmada elde edilen gözenekli yapıdan ve süktrozdan kalan karbondan kaynaklanması mümkündür. Gözenekli yapı farkı SEM görüntülerinden anlaşılmaktadır.

Üç elektrotlu sistemler, çalışan, referans ve sayıcı elektrottan oluşur. Burada sistemden kaynaklı olmayan dirençlerde hesaplanabildiği için sonuç iki elektrotlu sistemlere göre daha doğru ve belirleyici olur.

Geçmiş çalışmalarda [Song et al., 2002] iki elektrotlu ve üç elektrotlu sistemler kıyaslanmış ve üç elektrotlu sistemlerin farkı matematiksel olarak modellenmiştir. Hücrenin toplam direnci 4.2 eşitliğinde gösterildiği gibi tanımlanmıştır.

$$Z_{hücre}^* = Z_{sistem} + Z_{sistem dışı} \quad (4.1)$$

$$Z_{anot}^* = Z_{anot} + Z_{sistem dışı} \quad (4.2)$$

$$Z_{katot}^* = Z_{katot} + Z_{sistem dışı} \quad (4.3)$$

Burada Z_{anot}^* ve Z_{katot}^* anot ve katotun ölçülen empedansıdır. Z_{anot} ve Z_{katot} ise gerçek empedans değerlerini verir. Bu eşitliklerin yardımıyla toplam empedans değeri aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$Z_{\text{toplaml}} = Z_{\text{anot}}^* + Z_{\text{katot}}^* \quad (4.4)$$

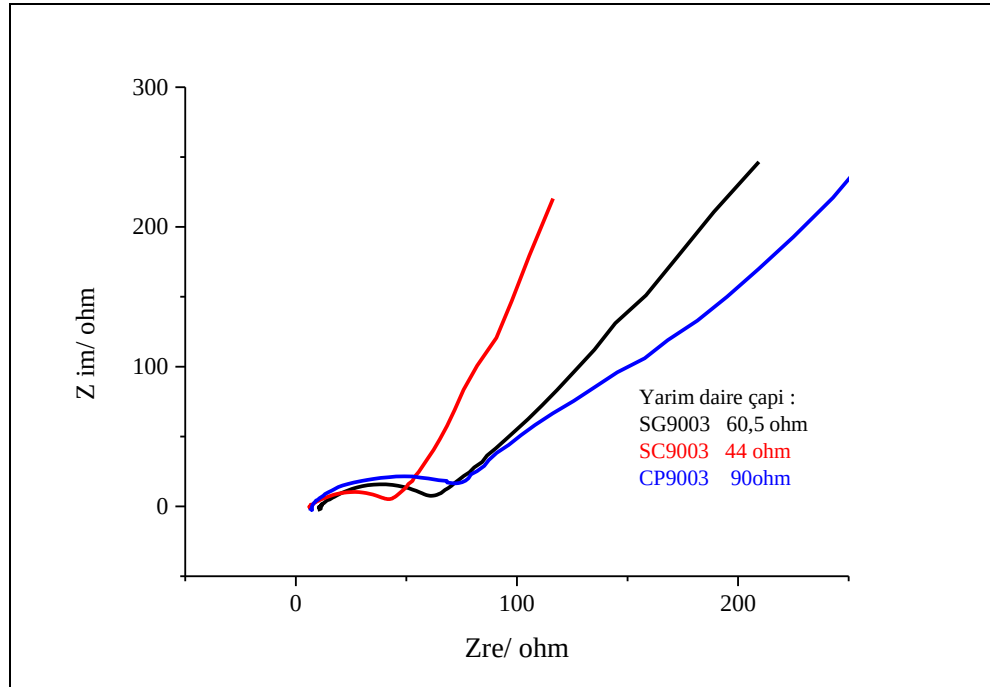
$$Z_{\text{toplaml}} = (Z_{\text{anot}} + Z_{\text{sistemdişı}}) + (Z_{\text{katot}} + Z_{\text{sistemdişı}}) \quad (4.5)$$

$$Z_{\text{toplaml}} = (Z_{\text{anot}} + Z_{\text{katot}} + Z_{\text{sistemdişı}}) + Z_{\text{sistemdişı}} \quad (4.6)$$

$$Z_{\text{toplaml}} = (Z_{\text{sistem}} + Z_{\text{sistemdişı}}) + Z_{\text{sistemdişı}} \quad (4.7)$$

$$Z_{\text{toplaml}} = Z_{\text{hücre}}^* + Z_{\text{sistemdişı}} \quad (4.8)$$

Sonuç olarak $Z_{\text{hücre}}^*$ toplam hücrenin empedans değerini verirken, $Z_{\text{sistemdişı}}$ ölçüm cihazından kaynaklanan dirençleri gösterir.



Şekil 4.19: Sentezlenen aktif maddelerin empedans karşılaştırması.

5. SONUÇLAR ve YORUMLAR

Bu çalışmada nano ölçekte katot aktif maddesi sentezlenmesi için seçilen $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ kompoziti, sol-jel, süktroz yakma ve çöktürme yöntemleri ile elde edilmiştir. Bu yapı Li_2MnO_3 ve $\text{Li}(\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x})_y\text{O}_2$ oluşmaktadır. Literatürde lityumca zengin diye tabir edilen bu yapılar Li_2MnO_3 içerdiği için yüksek kapasiteye (458 mAh g^{-1}) 200 mAh g^{-1} değerinden daha yüksek kapasiteye ulaşabilmektedirler. Bu maddelerin oluştuğu x ışınları kırınım desenlerinin analiz edilmesi ile kanıtlanmıştır. Malzemelerin yüzey morfolojisini ve elementel analizini görmek için SEM, tanecik boyutunu görmek için x ışınları kırınım deseni ve TEM görüntüleri kullanılmıştır. Ayrıca kristal yapıdaki düzlemlerin yönelimini ve yapının türünü belirlemek için x ışınları kırınım deseni analizleri yapılmıştır. Tüm malzemeler önce 480°C 'de 10 saat kalsine edilmiş ve daha sonra 900°C 'de 3 saat sinterlenmiştir. Daha sonra önce iletkenlik değerini ölçmek için iki elektrotlu empedans ölçümü, yükseltgenme, indirgenme karakteristikleri için döngüsel voltametri ve şarj-deşarj kapasitelerini görmek için kronopotansiyometri gibi elektrokimyasal teknikler kullanılmıştır. Sonuçta aşağıdaki bulgulara ulaşılmıştır.

Sol Jel ile sentezlenen malzemede 50 nm boyutunda parçacık oluşumu TEM görüntüleri ile anlaşılmıştır. SEM görüntüleri ile hem mangan ve nikelin homojen bir şekilde yapıda dağıldığı hem de gözenekli bir yapıya ulaşıldığı anlaşılmıştır. 900°C 'de 3 saat sinterlenen malzemenin empedans ölçümü yapılmış ve düşük bir dirence sahip olduğu ölçülmüştür. Döngüsel voltametri testinde ise istenen fazların düzgün dağıldığı, yükseltgenme ve indirgenme gerilimlerini birbirine yakın olması ve basamakların net bir şekilde görülmesiyle ortaya çıkmıştır. Kapasite testinde ise farklı C hızlarında bu yöntem ile en yüksek kapasiteyi veren malzemenin elde edildiği görülmüştür.

Yakma yöntemiyle başlangıçta sol jele göre daha küçük taneli bir malzeme elde edilmesine rağmen sinterleme sonrası kümelenme oluştuğu için kristal çapı 4 kat büyüdüğünden kapasite kayıpları görülmüştür. Ayrıca, kapasite kaybının bu yöntemle elde edilen malzemelerde artan çevrim sayısına ve C hızına bağlı olarak gerçekleştiği literatürde de belirtilmiştir. En düşük empedans değeri yakma yöntemiyle elde edilen malzemede ölçülmüştür. Bu malzemede, süktroz kaynaklı karbon yapıda sinterlemeye rağmen kalmış olabileceği için elektron iletkenliği diğer

malzemelere göre yüksek çıkmıştır. Ayrıca döngüsel voltametri testinde mangana ait yükseltgenme pikleri ayrışmamıştır. Kapasite kaybının ek bir nedenin de bu olabileceği anlaşılmıştır.

Çöktürme yöntemiyle elde edilen malzemede döngüsel voltametri deneyinin ilk çevriminde ve 0,1C'de yapılan ilk şarjda Li_2MnO_3 yapısının oluştuğunu gösteren karakteristik bulgular görülmüştür. Bu bulgular x ışınları kırınım deseni ile de kanıtlanmıştır. Malzemenin elektron mikroskobu görüntüleri incelendiğinde kalsinasyon sonrası 10 nm boyutunda olan malzemenin sinterlendikten sonra kümelenme sonucu 43 nm boyutuna ulaştığı görülmüştür. Ancak malzemenin ikinci döngüsel voltametri çevriminden itibaren nikel ve mangana ait indirgenme ve yükseltgenme pikleri net bir şekilde görülmemiştir. Bu nedenle kapasitesi en düşük olan malzeme hidroksit çöktürme yöntemiyle elde edilen bu malzeme olmuştur. Mangan içeren bir malzeme ile çöktürme yapıldığında seçilen atmosfer oldukça pasif bir atmosfer olmalıdır ve çökme tepkimesinin gerçekleşeceği pH iyi ayarlanmalıdır. Bu iki parametre elde edilen malzemenin yükseltgenme ve indirgenme özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Kontrolü zor olan bu yöntemle ilgili deneylerin daha kontrollü bir şekilde ya da karbonat çöktürmesi yöntemiyle yapılması gerektiği sonucuna ulaşılmıştır.

KAYNAKLAR

Aruna S. T., Mukasyan A. S., (2008), “Combustion synthesis and nanomaterials”, Current Opinion in Solid State and Material Science, 12(3-4), 44-50.

Basenhard J. O., (2011), “Handbook of Battery Materials”, 2nd Edition, Wiley New York.

Braun V. P., Cho J., Pikul H. J., King P. W., Zhang H., (2012) , “High power rechargeable batteries”, Cuurent Opinion in Solid State and Materials Science, 16 (4), 186-198.

Chen H., Conga T. N., Yanga W., Tanb C., Li Y., Dinga Y., (2009), “Progress in electrical energy storage system: A critical review”, Progress in Natural Science, 19(3), 291–312.

Cho T. H., Park S. M., Yoshio M., Hirai T., Hideshima Y., (2005), “Effect of synthesis condition on the structural and electrochemical properties of $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ prepared by carbonate co-precipitation method” , Journal of Power Sources, 142(1-2), 306- 312.

Clark C. M., Nishimura S., Yamada A., Islam M. S., (2012), “High voltage pyrophosphate cathode: insights into local structure lithium diffusion pathways”, A Journal of the Gesselschaft Deutscher Chemiker, 51(52), 13149-13153.

Endo M., Kim C., Nishimura T., Fujino T., Miyashita K., (2000), “Recent development of carbon materials for Li ion batteries”, Carbon, 38(2) , 183-197.

Fergus W. J., (2010), “Recent developments for in cathode materials for lithium ion batteries”, Journal of Power Sources, 195(4) , 939-954.

Fu L. J., Liu H., Li C., Wu Y. P., Rahm E., Holze R., Wu H. Q., (2005), “Electrode materials for lithium secondary batteries prepared by sol gel methods”, Progress in Material Science, 50(7), 881-928.

Guo Y-G., Hu J-S., Wan L-J., (2008), “Nanostructured materials for electrochemical energy conversion and storage devices”, Advanced Materials, 20(15) , 2878-2887.

Hu M., Pang X., Zhou Z., (2013), “Recent Progress in High Voltage Lithium-Ion Batteries”, Journal of Power Sources, 237 , 229-242.

Hui W., Lei J-H., Chen Y-X., Sun Y-B., Yuan Q-H., (2002), “The mechanism of Sol-Gel Synthesis of Normal Spinel LiMn_2O_4 with Chelation of Citric Acid”, Journal of Wuhan University of Technology, 17(4), 21-23.

Ibrahim H., Ilincaa A., Perronb J., (2009), “Energy storage systems—characteristics and comparisons”, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 12(5) , 1221-1250.

Johson C. S., Li N., Lefief C., Thackeray M. M., (2007), “Anomalous capacity and cycling stability of $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ electrodes (M=Mn, Ni, Co) in lithium batteries at 50°C”, *Electrochemistry Communications*, 9(4) , 787-795.

Johnson C. S., Li N., Lefief C., Vaughey T. J., Thackeray M. M., (2008), “Synthesis, characterization and electrochemistry of lithium battery electrodes: $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{0.333}\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.333}\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.7$) ”, *Chemistry of Materials*, 20(19) , 6095-6106.

Kamalak F., (2006), “Kahramanmaraş Bölgesindeki Akarsu ve Kaynak Sularındaki Kurşun, Kadmiyum ve Bakırın Birlikte Çöktürme/ ön Zenginleştirme ve Alev Atomik Absorpsiyon Spektrometresiyle Tayini”, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi.

Kiehne H. A., (2003), “Battery Technology Handbook”, 2nd Edition, New York: M.Dekker.

Kim D., Croy R. J., Thackeray M. M., (2013), “Comments on stabilizing layered manganese oxide electrodes for Li batteries”, *Electrochemistry Communications*, 36, 103-106.

Kirk-Othmer, (2001), “Concise Encyclopedia of Chemical Technology”, 4th edition, Wiley Interscience New York.

Lee T. K., Cho J., (2011), “Roles of nanosize in lithium reactive nanomaterials for lithium ion batteries”, *Nano Today*, 6(1) , 28-41.

Li J., Daniel C., Wood D., (2011), “Materials processing for lithium- ion batteries” *Journal of Power Sources*, 196(5) , 2452-2460.

Liang Y., Cheng S., Zhao J., Zhang C., Sun S., Zhou N., Qiu Y., Zhang X., (2013), “Heat treatment of electrospun polyvinylidene fluoride fibrous membrane separators for rechargeable lithium-ion batteries”, *Journal of Power Sources*, 240, 204-211.

Linden D., Reddy T. B., (2010) , “Linden’s Handbook of Batteries” , 4th Edition, McGraw Hill Professionals.

Mariappan C. R., Galven C., Crosnier-Lopez M. P., Le Berre F., Bohnke O., (2006), “Synthesis of nanostructured $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ powder by a Pechini type polymerizable complex method”, *Journal of Solid State Chemistry*, 179(2) , 450-456.

Mukherjee R., Krishnan R., Luc T. M., Koratkar N., (2012), “Nanostructured electrodes for high power lithium ion batteries”, *Nano Energy*, 1(4) , 518-533.

Nishi Y., (2001), “Lithium ion secondary batteries; past 10 years and the future”, *Journal of Power Sources*, 100(1-2) , 101-106.

Orendorff J. C., (2012), “The Role of separators in lithium ion cell safety”, *The Electrochemical Society Interface*, 21(2) , 61-65.

Park Y. J., Hong Y. S., Wu X., Ryu S. K., Chang S. H., (2004), "Structural investigation and electrochemical behaviour of $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{(1/3-2x/3)}\text{Mn}_{(2/3-x/3)}]\text{O}_2$ compounds by a simple combustion method", *Journal of Power Sources*, 129(2), 288-295.

Patey J. T., (2009), "Oxide Nanoparticles for Electrodes in Lithium Ion Batteries", *Doktora Tezi*, ETH Zürich.

Pistoia G., (2005), "Battery for Portable Devices", 1st edition, Elsevier.

Ritchie A. G., Giwa C. O., Lee C. J., Bowles P., Gilmour A., Allan J., Rice D. A., Brady F., Tsang S. C. E., (1999), "Future Cathode Materials for lithium rechargeable batteries", *Journal of Power Sources*, 80(1-2), 98-102.

Settle F. A., (1997), "Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry", 1st edition, Prentice Hall.

Song J. Y., Lee H. H., Wang Y. Y., Wan C. C., (2002), "Two-and three- electrode impedance spectroscopy of lithium-ion batteries", *Journal of Power Sources*, 111(2), 255-267.

Stephan A. M., (2006), "Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries" *European Polymer Journal*, 42(1), 21-42.

Tarascon J. M., Armand M., (2001), "Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries", *Nature*, 414, 359-367.

Whittingham S. M., (2004), "Lithium batteries and cathode materials", *Chemical Reviews*, 104, 4271-4301.

Wolfenstine J., Allen J., (2004), " $\text{LiNiPO}_4\text{-LiCoPO}_4$ solid solutions as cathodes", *Journal of Power Sources*, 136(1), 150-153.

Xia H., Luo Z., Xie J., (2012), "Nanostructured LiMn_2O_4 and their composites as high performance cathodes for lithium-ion batteries", *Progress in Natural Science: Materials International*, 22(6), 572-584.

Xu B., Qian D., Wang Z., Meng Y. S., (2012), "Recent progress in cathode materials research for advanced lithium ion batteries", *Materials Science and Engineering R*, 73(5-6), 51-65.

Zhang X., Padbury R., (2011), "Lithium-oxygen-batteries- limiting factors that effect performance", *Journal of Power Sources*, 196(10), 4436-4444.

Zhang S. S., (2007), "A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries", *Journal of Power Sources*, 164(1), 351-364.

Zhang S. S., (2006), "A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries", *Journal of Power Sources*, 162(2), 1379-1394.

Zhang W. J., (2011), “A review of the electrochemical performance of alloy anodes for li-ion batteries”, *Journal of Power Sources*, 196(1) , 13-24.

Zhang L-L., Peng G., Liang G., Zhang P-C., Wang Z-H., Jiang Y., Huang Y-H., Lin H., (2013), “Controllable synthesis of spherical $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode material and its electrochemical performance”, *Electrochimica Acta*, 90, 433-439.

Zheng W., Xu X., Cheng L., Shui M., Gao S., Lu Z., Feng L., Ren Y., (2013), “The intercalation/deintercalation kinetic studies on the structure- integrated cathode material $0.5 \text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ”, *Ionics*, 19(11) , 1509-1514.

Zhou H., Upreti S., Chernova A. N., Hautier G., Ceder G., Whittingham M.S., (2010), “Iron and manganese pyrophosphates as cathodes for lithium- ion battery”, *Chemistry of Materials*, 23(2) , 293-300.

Zhou F., Cococcioni M., Kang K., Ceder G., (2004), “The Li intercalation potential of LiMPO_4 and LiMSiO_4 olivines (M=Fe, Mn, Ni, Co) ”, *Electrochemistry Communications*, 6(11), 1144-1148.

ÖZGEÇMİŞ

20 Aralık 1982’de Amasya’da doğdu. İlkokulu Taşova Atatürk İlkokulu’nda okudu. Ortaokulu Taşova Lisesi’nde, liseyi ise yatılı olarak Çamlıca Kız Lisesi’nde tamamladı. 1999 yılında girdiği Hacettepe Üniversitesi’nde 1 yıl İngilizce hazırlık eğitiminden sonra, 2004 yılında Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü’nden mezun oldu. 2011/2012 eğitim-öğretim yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı’nda yüksek lisansa başladı. 2012 yılı Haziran ayından bu yana Tübitak MAM, Enerji Enstitüsü’nde “Lityum-İyon Piller için Katot Aktif Maddesi Geliştirilmesi” projesinde görev yapmaktadır. 2014 yılında B Sınıfı İş Güvenliği Uzmanı olmuştur.