

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Li İYON PİLLER İÇİN GRAFEN TAKVİYELİ SPİNEL  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$   
NANOÇUBUK KATOT MATERYALLERİNİN SENTEZİ VE  
ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

**DOKTORA TEZİ**

**Aslıhan GÜLER**

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME  
MÜHENDİSLİĞİ**  
**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Hatem AKBULUT**

**Haziran 2022**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Lİ İYON PİLLER İÇİN GRAFEN TAKVİYELİ SPİNEL  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$   
NANOÇUBUK KATOT MATERYALLERİNİN SENTEZİ VE  
ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

**DOKTORA TEZİ**

**Aslıhan GÜLER**

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME  
MÜHENDİSLİĞİ**

**Bu tez 17 / 06 /2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.**

**Jüri Başkanı**

**Üye**

**Üye**

**Üye**

**Üye**

## **BEYAN**

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Aslıhan GÜLER

17.06.2022

## TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim boyunca desteğini esirgemeyen, çalışmaya teşvik eden, bilgisinden ve deneyiminden yararlandığım, bana yol gösteren, sabrını ve anlayışını benden esirgemeyen gururla çalıştığım sayın hocam Prof. Dr. Hatem AKBULUT'a sonsuz teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım süresince bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, anlayışlarını esirgemeyen Prof. Dr. Nil TOPLAN ve Prof. Dr. İlkey ŞİŞMAN'a çok teşekkür ederim.

Bilgisiyle beni aydınlatan, kendisiyle hayatı paylaşmaktan keyif aldığım kıymetli eşim Doç. Dr. Mehmet Oğuz GÜLER'e gönülden teşekkür ederim. Çalışmalarım boyunca desteğini esirgemeyen ve yanımda olan sevgili arkadaşlarım Şeyma ÖZCAN DUMAN, Deniz KURUAHMET, Hatice GÜNGÖR, M. Mahmut SİNGİL, Sıdıka YILDIRIM, Esmâ MERT, Zeynep ÖZTÜRK ve Engin ALKAN'a içtenlikle teşekkür ederim. Analizlerimde bana destek olan Uzman Fuat KAYIŞ ve Uzman Erdem KILIÇARSLAN'a çok teşekkür ederim.

Her koşulda beni destekleyen, hoş görülerini ve sevgilerini hiçbir zaman esirgemeyen canım annem, babam ve kardeşime gönülden teşekkür ederim.

Tez çalışmalarını TÜBİTAK, 214M125 numaralı “Grafen Sentezinde Yeni Bir Yaklaşım ve Yeni Nesil Grafen Esaslı Li-Pil Elektrotları” proje kapsamında destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK), Yükseköğretim Kurulu tarafından desteklenen YÖK 100/2000 Öncelikli Alanlar Doktora Burs Programına ve TÜBİTAK 2211c Yurt İçi Öncelikli Alanlar Doktora Burs Programına teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

|                                                                |      |
|----------------------------------------------------------------|------|
| TEŞEKKÜR .....                                                 | i    |
| İÇİNDEKİLER .....                                              | ii   |
| SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ .....                          | vi   |
| ŞEKİLLER LİSTESİ .....                                         | vii  |
| TABLolar LİSTESİ .....                                         | xiii |
| ÖZET .....                                                     | xiv  |
| SUMMARY .....                                                  | xv   |
| BÖLÜM 1.                                                       |      |
| GİRİŞ .....                                                    | 1    |
| 1.1. Pillerin Kısa Tarihi .....                                | 6    |
| BÖLÜM 2.                                                       |      |
| İKİNCİL PİL TEKNOLOJİSİ .....                                  | 8    |
| 2.1. Şarj–Deşarj Mekanizmaları .....                           | 12   |
| 2.1.1. Elektrokaplama-soyma mekanizması .....                  | 13   |
| 2.1.2. İnterkalasyon-deinterkalasyon mekanizması .....         | 14   |
| 2.1.3. Dönüşüm mekanizması .....                               | 15   |
| 2.1.4. Alaşım-lama mekanizması .....                           | 17   |
| 2.2. PİL Terminolojisi .....                                   | 18   |
| 2.2.1. Elektrokimyasal reaksiyon ve elektrik potansiyeli ..... | 18   |
| 2.2.2. Potansiyel .....                                        | 19   |
| 2.2.3. Polarizasyon .....                                      | 21   |
| 2.2.4. Kapasite .....                                          | 22   |
| 2.2.5. Kulombik verimlilik .....                               | 23   |
| 2.2.6. Enerji yoğunluğu .....                                  | 23   |

|                  |    |
|------------------|----|
| 2.2.7. Güç ..... | 24 |
|------------------|----|

### BÖLÜM 3.

|                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------|----|
| Li İYON PİLLER .....                                              | 25 |
| 3.1. Li İyon Pillerde Temel Termodinamik .....                    | 29 |
| 3.2. Li İyon Pil Bileşenleri .....                                | 32 |
| 3.2.1. Katot .....                                                | 32 |
| 3.2.1.1. Katmanlı oksitler ( $\alpha$ -NaFeO <sub>2</sub> ) ..... | 34 |
| 3.2.1.2. Olivin fosfatlar (LiMPO <sub>4</sub> ) .....             | 36 |
| 3.2.1.3. Spinel oksitler (LiM <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) ..... | 37 |
| 3.2.2. Anot .....                                                 | 39 |
| 3.2.2.1. Karbon bazlı anotlar .....                               | 39 |
| 3.2.2.2. Silisyum bazlı anotlar .....                             | 41 |
| 3.2.2.3. Lityum metal anot .....                                  | 44 |
| 3.2.2.4. Metal oksit anotlar .....                                | 45 |
| 3.2.3. Elektrolit .....                                           | 46 |
| 3.2.4. Seperatör .....                                            | 47 |

### BÖLÜM 4.

|                                                                  |    |
|------------------------------------------------------------------|----|
| LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> KATOT .....                     | 49 |
| 4.1. LMO'nun Kristal Yapısı ve Elektrokimyasal Özellikleri ..... | 51 |
| 4.1.1. Yapısal tasarım .....                                     | 54 |
| 4.1.2. Metal iyonu ekleme .....                                  | 57 |
| 4.1.3. Yüzey kaplama .....                                       | 59 |
| 4.1.4. Grafen ve KNT kompozit .....                              | 60 |
| 4.2. LMO Üretim Yöntemleri .....                                 | 63 |
| 4.2.1. Yüksek sıcaklıklı katı hal sentez yöntemi .....           | 65 |
| 4.2.2. Eriyik emprenye yöntemi .....                             | 65 |
| 4.2.3. Mikrodalga sentez yöntemi .....                           | 66 |
| 4.2.4. Hidrotermal yöntem .....                                  | 67 |
| 4.2.5. Sol jel yöntemi .....                                     | 68 |

## BÖLÜM 5.

|                                                                     |    |
|---------------------------------------------------------------------|----|
| DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....                                           | 69 |
| 5.1. Numunelerin Sentezi .....                                      | 69 |
| 5.1.1. $\alpha$ -MnO <sub>2</sub> nanotel yapıların üretimi .....   | 69 |
| 5.1.2. LMO, LCMO ve LNMO nano çubuk yapıların üretimi .....         | 69 |
| 5.1.3. Grafen oksidin üretimi .....                                 | 70 |
| 5.1.4. G/LMO, G/LCMO ve G/LNMO nanokompozitlerin üretimi ...        | 71 |
| 5.1.5. Si yumurta sarısı kabuk (Si@boşluk@C) tozların üretimi ..... | 72 |
| 5.1.6. ÇDKNT/Si@boşluk@C kompozit üretimi .....                     | 73 |
| 5.1.7. G/Si@boşluk@C kompozit üretimi .....                         | 73 |
| 5.1.8. G-ÇDKNT/Si@boşluk@C kompozit üretimi .....                   | 73 |
| 5.2. Numunelerin Karakterizasyonu .....                             | 74 |
| 5.2.1. Numunelerin morfolojik karakterizasyonu .....                | 74 |
| 5.2.1.1. XRD analizi .....                                          | 74 |
| 5.2.1.2. FE-SEM analizi .....                                       | 77 |
| 5.2.1.3. Transmisyon elektron mikroskobu analizi (TEM) ....         | 80 |
| 5.2.1.4. Termogravimetrik analiz (TGA) .....                        | 81 |
| 5.2.1.5. Raman spektroskopisi .....                                 | 81 |
| 5.2.1.6. Brunauer–Emmett–Teller (BET) analizi .....                 | 83 |
| 5.2.2. Numunelerin elektrokimyasal karakterizasyonu .....           | 84 |
| 5.2.2.1. Empedans spektroskopisi (EIS) .....                        | 85 |
| 5.2.2.2. Çevrimsel voltogram (CV) .....                             | 87 |
| 5.2.2.3. Galvanostatik şarj/deşarj testi .....                      | 89 |

## BÖLÜM 6.

|                                                                            |     |
|----------------------------------------------------------------------------|-----|
| DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....                                        | 90  |
| 6.1. Elektrotların Yapısal Karakterizasyonu .....                          | 90  |
| 6.1.1. $\alpha$ -MnO <sub>2</sub> 'nin FESEM ve XRD karakterizasyonu ..... | 90  |
| 6.1.2. FESEM, EDS ve dot Map analizleri .....                              | 91  |
| 6.1.3. TEM analizleri .....                                                | 103 |
| 6.1.4. XRD analizleri .....                                                | 104 |
| 6.1.5. Raman analizi .....                                                 | 109 |

|                                                                         |     |
|-------------------------------------------------------------------------|-----|
| 6.1.6. Termal gravimetrik analiz (TGA) .....                            | 110 |
| 6.1.7. BET analizi .....                                                | 111 |
| 6.2. Elektrokimyasal Analizler .....                                    | 113 |
| 6.2.1. Çevrimsel voltogram (CV) .....                                   | 113 |
| 6.2.2. Galvanostatik şarj/deşarj analizleri .....                       | 116 |
| 6.2.3. Empedans spektroskopisi (EIS) .....                              | 122 |
| 6.2.4. Grafen takviyeli LMO elektrotların çevrim sonrası analizleri ... | 124 |
| 6.3. Tam Hücre Testleri .....                                           | 133 |
| <br>BÖLÜM 7.                                                            |     |
| GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....                                        | 143 |
| 7.1. Genel Sonuçlar .....                                               | 143 |
| 7.2. Öneriler .....                                                     | 145 |
| KAYNAKLAR .....                                                         | 147 |
| ÖZGEÇMİŞ .....                                                          | 167 |

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

|       |                                                |
|-------|------------------------------------------------|
| A     | : Amper                                        |
| BET   | : Brunauer–Emmett–Teller                       |
| CV    | : Çevrimsel voltametri                         |
| ÇDKNT | : Çok duvarlı karbon nanotüp                   |
| E     | : Potansiyel                                   |
| EIS   | : Elektrokimyasal empedans spektroskopisi      |
| FESEM | : Taramalı elektron mikroskobu                 |
| G     | : Grafen                                       |
| LMO   | : $\text{LiMn}_2\text{O}_4$                    |
| LCMO  | : $\text{LiCr}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ |
| LNMO  | : $\text{LiNi}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ |
| R     | : Direnç (Ohm)                                 |
| SEI   | : Katı elektrolit arayüzeyi                    |
| TEM   | : Transmisyon elektron mikroskobu              |
| V     | : Potansiyel                                   |
| XRD   | : X-ışınları difraksiyonu                      |

## ŞEKİLLER LİSTESİ

|            |                                                                                                                                                                                                                                                |    |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 1.1. | Küresel kamülatif depolanan enerji miktarı .....                                                                                                                                                                                               | 5  |
| Şekil 1.2. | Hacim-ağırlık ortalama paket ve hücre fiyatı [9] .....                                                                                                                                                                                         | 5  |
| Şekil 2.1. | Bir elektrokimyasal hücrenin bileşenlerinin şematik gösterimi [12] .                                                                                                                                                                           | 8  |
| Şekil 2.2. | Sekonder hücrenin çalışma prensibi [16] .....                                                                                                                                                                                                  | 9  |
| Şekil 2.3. | Pil şarj/deşarj eğrisi .....                                                                                                                                                                                                                   | 11 |
| Şekil 2.4. | Bir lityum metal pilde şarj işlemi ile elektrokaplama arasındaki bağlantıyı gösteren şematik çizim [22] .....                                                                                                                                  | 13 |
| Şekil 2.5. | Lityum interkalasyon- deinterkalasyon ile atomik kalınlıktaki 2 boyutlu kristallerin hazırlanması [24] .....                                                                                                                                   | 15 |
| Şekil 2.6. | Lityum piller için elektrot malzemelerinde gözlemlenen dönüşüm mekanizmalarının şematik bir gösterimi. Mavi daireler: metal, sarı daireler lityum [28] .....                                                                                   | 17 |
| Şekil 2.7. | Lityum piller için elektrot malzemelerinde gözlenen alaşımlama mekanizmalarının şematik bir temsili. Mavi daireler: metal, sarı daireler: lityum [28] .....                                                                                    | 17 |
| Şekil 2.8. | Tipik pil şarj/deşarj eğrileri. Örnek, $\text{MoO}_3$ bazlı bir katot ve $i_c/d$ 40 mA/g şarj/deşarj akımı kullanan bir alüminyum iyon pilin ilk üç döngüsünü göstermektedir [12] .....                                                        | 20 |
| Şekil 2.9. | Akım yoğunluğunun polarizasyona etkisi [22] .....                                                                                                                                                                                              | 21 |
| Şekil 3.1. | Çeşitli pillerin enerji yoğunluğu [6] .....                                                                                                                                                                                                    | 26 |
| Şekil 3.2. | Bir Li iyon hücrede $\text{Li}^+$ iyonlarının hareketinin şematik gösterimi [8]                                                                                                                                                                | 27 |
| Şekil 3.3. | Lityum iyon pillerin enerji diyagramı. Kesik kenarlı kutular, şarjlı durumdaki elektrotların enerji seviyelerini göstermektedir. Kesikli kenarlığı olmayan kutular, hazır durumdaki enerji seviyeleri elektrotlarını göstermektedir [10] ..... | 28 |
| Şekil 3.4. | Hücre polarizasyonu iledeşarj akımı arasındaki ilişki .....                                                                                                                                                                                    | 30 |

|             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |    |
|-------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 3.5.  | R-3m uzay grubuna ait $\text{LiCoO}_2$ 'in kristal yapısı [56] .....                                                                                                                                                                                                                                                         | 35 |
| Şekil 3.6.  | $\text{LiMPO}_4$ 'ün olivin yapısı: Li atomları yeşil, O atomları kırmızı ve P ve Mn atomları sırasıyla dörtyüzlü mor ve oktahedra kahverengi ile temsil edilmektedir [61] .....                                                                                                                                             | 37 |
| Şekil 3.7.  | (a) Spinel $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 'ün kristal yapısı ve (b) buna karşılık gelen lityum difüzyon yolları [65] .....                                                                                                                                                                                                        | 38 |
| Şekil 3.8.  | Lityum iyon piller için en son anot malzemelerinin şematik diyagramı [68] .....                                                                                                                                                                                                                                              | 39 |
| Şekil 3.9.  | Li iyon piller için Si bazlı anoda genel bakış: (a) özellikleri ve (b) temel zorluklar [73] .....                                                                                                                                                                                                                            | 41 |
| Şekil 3.10  | Si@C çekirdek-kabuk nanokompozitin şematik gösterimi [79] .....                                                                                                                                                                                                                                                              | 43 |
| Şekil 3.11. | Si@boşluk@C sentez prosedürünün şematik gösterimi .....                                                                                                                                                                                                                                                                      | 43 |
| Şekil 4.1.  | Spinel katotların tarihsel gelişimi .....                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 49 |
| Şekil 4.2.  | Kristalografik yön boyunca görüntülenen $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 'ün kristal yapısının gösterimi. Mavi küreler Mn'ı, kırmızı küreler O'ni, yeşil küreler Li'u ve mavi $\text{MnO}_6$ oktahedraları temsil etmektedir. Farklı yığın yoğunluklarına sahip oldukları için iki farklı Mn sütunu atanır: Mn1 ve Mn2 [99] .....   | 51 |
| Şekil 4.3.  | (a) Spinel LMO'nun deşarj eğrisinin profili, (b) $\text{LiO}_4$ tetrahedronlarının boşluklarını işgal eden kübik spinel ve Li iyonlarının şeması, (c) Li iyonlarının LMO ile karşılaştırıldığında 16c oktahedronları işgal etmeye başladığı tetragonal spineldeki polihedronlar arasındaki bağlantının gösterimi [100] ..... | 52 |
| Şekil 4.4.  | Halka şeklindeki LMO için sentez prosedürünün şematik gösterimi [111] .....                                                                                                                                                                                                                                                  | 55 |
| Şekil 4.5.  | Ultra ince $\text{MnO}_2$ nano tabakalarının LMO nano tabakalarına in situ dönüşümünün şematik gösterimi [113] .....                                                                                                                                                                                                         | 56 |
| Şekil 4.6.  | Esnek LMO/KNT nanokompozit katotların yapısının şematik gösterimi [139] .....                                                                                                                                                                                                                                                | 62 |
| Şekil 4.7.  | Gözenekli $\text{Mn}_3\text{O}_4$ nanoçubuklarını ve spinel LMO nanoçubuklarını hazırlama prosedürünün bir gösterimi [149] .....                                                                                                                                                                                             | 66 |
| Şekil 5.1.  | LMO nanoçubuk üretim şeması .....                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 70 |

|             |                                                                                                                                                                                                                            |    |
|-------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 5.2.  | Yumurta sarısı-kabuk yapısının üretimi .....                                                                                                                                                                               | 73 |
| Şekil 5.3.  | Bir difraktometre sisteminin şematik diyagramı .....                                                                                                                                                                       | 75 |
| Şekil 5.4.  | Bir SEM mikroskobunun temel bileşenlerinin şematik diyagramı<br>[163] .....                                                                                                                                                | 78 |
| Şekil 5.5.  | Bir SEM tarafından kullanılan farklı sinyal türleri ve bunların<br>kaynaklandığı alan [164] .....                                                                                                                          | 79 |
| Şekil 5.6.  | Bir transmisyon elektron mikroskobunun basitleştirilmiş diyagramı<br>[167] .....                                                                                                                                           | 80 |
| Şekil 5.7.  | Işık bir molekülle etkileşime girdiğinde meydana gelebilecek üç tür<br>saçılma süreci [172] .....                                                                                                                          | 82 |
| Şekil 5.8.  | Rayleigh, Stokes ve Anti-Stokes Raman Dağılımının kökenini<br>gösteren Jablonski Diyagramı [172] .....                                                                                                                     | 83 |
| Şekil 5.9.  | CR2016 düğme tipi hücrelerin birleştirilmesinin şematik gösterimi ..                                                                                                                                                       | 85 |
| Şekil 5.10. | (a) DC voltajlarının doğru akım tarafından oluşturulduğu DC<br>devreleri ve (b) AC voltajının alternatif akım tarafından türetildiği<br>AC devreleri için Ohm yasasını gösteren şematik diyagram ve<br>denklem [177] ..... | 86 |
| Şekil 5.11. | Bir lityum iyon pil yarım hücre sisteminin eşdeğer devre modeli<br>[177] .....                                                                                                                                             | 87 |
| Şekil 5.12. | Katodik ve anodik tepe noktalarını gösteren tipik çevrimsel<br>voltamogram [179] .....                                                                                                                                     | 88 |
| Şekil 6.1.  | $\alpha$ -MnO <sub>2</sub> nanotel yapısının XRD grafiği .....                                                                                                                                                             | 90 |
| Şekil 6.2.  | $\alpha$ -MnO <sub>2</sub> nanotel yapıların farklı büyütme ölçeklerinde FE-SEM görüntüleri .                                                                                                                              | 91 |
| Şekil 6.3.  | Farklı büyütme ölçeklerinde LMO nanoçubukların FESEM görüntüleri .....                                                                                                                                                     | 92 |
| Şekil 6.4.  | (a) LMO nanoçubukların dot Map ve (b) EDS analizi .....                                                                                                                                                                    | 93 |
| Şekil 6.5.  | LNMO nanoçubuklarına ait farklı büyütme ölçeklerinde FESEM<br>görüntüleri .....                                                                                                                                            | 94 |
| Şekil 6.6.  | (a) LNMO nanoçubukların dot Map ve (b) EDS analizi .....                                                                                                                                                                   | 95 |
| Şekil 6.7.  | LCMO nanoçubukların farklı büyütme ölçeklerinde FESEM görüntüleri .                                                                                                                                                        | 96 |
| Şekil 6.8.  | (a) LNMO nanoçubukların dot Map ve (b) EDS analizi .....                                                                                                                                                                   | 97 |
| Şekil 6.9.  | G/LMO serbest elektrotun (a) yüzey ve (b) kesit FESEM görüntüleri                                                                                                                                                          | 98 |
| Şekil 6.10. | (a) G/LMO serbest elektrotun dot Map ve (b) EDS analizi .....                                                                                                                                                              | 99 |

|                                                                                                                                                                                                     |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 6.11. G/LCMO serbest elektrotun (a) yüzey ve (b) kesit FESEM görüntüleri .....                                                                                                                | 100 |
| Şekil 6.12. (a) G/LCMO serbest elektrotun noktasal haritalama ve (b) EDS analizi .....                                                                                                              | 101 |
| Şekil 6.13. G/LNMO serbest elektrotun (a) yüzey ve (b) kesit FESEM görüntüleri .....                                                                                                                | 102 |
| Şekil 6.14 (a) G/LNMO serbest elektrotun dot Map ve (b) EDS analizi .....                                                                                                                           | 103 |
| Şekil 6.15. (a) LMO, (b) LCMO ve (c) LNMO örneklerinin SAED modelleri ve TEM görüntüleri .....                                                                                                      | 104 |
| Şekil 6.16. (a) LMO nanoçubuk yapılarının farklı ısıtma hızlarında XRD paternleri (b) LMO, LCMO, LNMO tozlarının ve G/LMO, G/LCMO, G/LNMO nanokompozit serbest elektrotlarının XRD paternleri ..... | 105 |
| Şekil 6.17. LMO, LCMO ve LNMO numunelerine ait Williamson Hall grafiği                                                                                                                              | 107 |
| Şekil 6.18. (a) Grafen ve (b) G/LMO, G/LCMO ve G/LNMO serbest elektrotlarına ait Raman spektrumları .....                                                                                           | 109 |
| Şekil 6.19. Grafen, G/LMO, G/LNMO ve G/LCMO katot elektrotlarının TGA eğrileri .....                                                                                                                | 111 |
| Şekil 6.20. Grafen serbest elektrotun, G/LMO, G/LCMO ve G/LNMO serbest elektrotların nitrojen adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm eğrileri .....                                                        | 112 |
| Şekil 6.21. (a) LMO, (b) LCMO ve (c) LNMO elektrotlarına ait CV eğrileri .....                                                                                                                      | 114 |
| Şekil 6.22. (a) G/LMO, (b)G/ LCMO ve (c) G/LNMO serbest elektrotlarına ait CV eğrileri.....                                                                                                         | 116 |
| Şekil 6.23. (a) LMO, (b) LCMO, (c) LNMO, (d) G/LMO, (e) G/LCMO ve (f) G/LNMO numunelerinin galvanostatik şarj/deşarj testleri .....                                                                 | 118 |
| Şekil 6.24. LMO, LCMO, LNMO, G/LMO, G/LCMO ve G/LNMO katot elektrotları için çevrim sayısının fonksiyonu olarakdeşarj kapasitesi                                                                    | 119 |
| Şekil 6.25. LMO, LCMO, LNMO, G/LMO, G/LCMO, G/LNMO elektrotlara ait çevrim sayısı enerji yoğunluğu grafiği .....                                                                                    | 120 |
| Şekil 6.26. LMO, LCMO, LNMO, G/LMO, G/LCMO, G/LNMO elektrotlara ait farklı şarj/deşarj hızlarında spesifikdeşarj kapasitesi-çevrim sayısı grafiği .....                                             | 121 |

|                                                                                                                                                                                                                          |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 6.27. LMO, LCMO, LNMO, G/LMO, G/LCMO ve G/LNMO katot elektrotlarının EIS spektrumları .....                                                                                                                        | 124 |
| Şekil 6.28. G/LMO serbest elektrota ait 50, 250 ve 500 çevrim sonra (a) XRD ve (b) EDS eğrileri .....                                                                                                                    | 125 |
| Şekil 6.29. G/LMO elektrota ait (a) 50, (b) 250 ve (c) 500. çevrimlere ait FESEM görüntüleri .....                                                                                                                       | 126 |
| Şekil 6.30. G/LMO elektrota ait 50, 250 ve 500. çevrimlere ait (a) EIS ve (b) Warburg katsayısı eğrileri .....                                                                                                           | 127 |
| Şekil 6.31. G/LCMO serbest elektrota ait 50, 250 ve 500 çevrim sonra (a) XRD ve (b) EDS eğrileri .....                                                                                                                   | 128 |
| Şekil 6.32. G/LCMO elektrota ait (a) 50, (b) 250 ve (c) 500. çevrimlere ait FESEM görüntüleri .....                                                                                                                      | 129 |
| Şekil 6.33. G/LCMO elektrota ait 50, 250 ve 500. çevrimlere ait (a) EIS ve (b) Warburg katsayısı eğrileri .....                                                                                                          | 130 |
| Şekil 6.34. G/LNMO serbest elektrota ait 50, 250 ve 500 çevrim sonra (a) XRD ve (b) EDS eğrileri .....                                                                                                                   | 130 |
| Şekil 6.35. G/LNMO elektrota ait (a) 50, (b) 250 ve (c) 500. çevrimlere ait FESEM görüntüleri .....                                                                                                                      | 131 |
| Şekil 6.36. G/LNMO elektrota ait 50, 250 ve 500. çevrimlere ait (a) EIS ve (b) Warburg katsayısı eğrileri .....                                                                                                          | 132 |
| Şekil 6.37. Çamur yöntemi ve grafenle hazırlanan serbest elektrotların 500 çevrim sonra görüntüleri .....                                                                                                                | 133 |
| Şekil 6.38. G/LNMO, G/Si@C, ÇDKNT/Si@C ve ÇDKNT-G/Si@C elektrotlarının üretiminin şematik olarak gösterimi .....                                                                                                         | 134 |
| Şekil 6.39. Vakum filtrasyon yöntemi ile a) G/LNMO katot elektrotları, b) G/Si@C, c) ÇDKNT/Si@C ve d) G-ÇDKNT/Si@C anot elektrotlarının FESEM görüntüleri .....                                                          | 134 |
| Şekil 6.40. Vakum filtrasyon yöntemi ile Grafen/Ni-LMO katot elektrotları ile hazırlanmış, a) Grafen/Si@C, b) ÇDKNT/Si@C ve c) Grafen-ÇDKNT/Si@C anot elektrotlarının formasyon galvanostatik şarj-deşarj eğrileri ..... | 136 |

|                                                                                                                                                                                                                           |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 6.41. Vakum filtrasyon yöntemi ile Grafen/Ni-LMO katot elektrotları ile hazırlanmış, a) Grafen/Si@C, b) ÇDKNT/Si@C ve c) Grafen-ÇDKNT/Si@C anot elektrotlarının 500 çevrim galvanostatik şarj-deşarj eğrileri ..... | 138 |
| Şekil 6.42. Grafen/Ni-LMO katot elektrotları ile hazırlanmış Grafen/Si@C, ÇDKNT/Si@C ve Grafen-ÇDKNT/Si@C anot elektrotlarının (a) spesifik kapasite ve (b) enerji yoğunluğu eğrileri .....                               | 139 |
| Şekil 6.43. Grafen/LNMO katot elektrotları ile hazırlanmış Grafen/Si@C, ÇDKNT/Si@C ve Grafen-ÇDKNT/Si@C anot elektrotlarının EIS spektrumları .....                                                                       | 141 |

## TABLolar LİSTESİ

|            |                                                                                                                                         |     |
|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tablo 1.1. | Enerji depolama çeşitleri .....                                                                                                         | 2   |
| Tablo 4.1. | Ticari Li iyon pil katot malzemelerinin özellikleri [95] .....                                                                          | 50  |
| Tablo 4.2. | LMO katotta oluşan zararlı etkiler ve çözüm önerileri [103] .....                                                                       | 53  |
| Tablo 4.3. | LMO elde etmek için ana sentez yollarının karşılaştırılması [146] .....                                                                 | 64  |
| Tablo 6.1. | LMO, LCMO ve LNMO nanoçubuk yapılarına ait XRD'den hesaplanan parametreler .....                                                        | 108 |
| Tablo 6.2. | LMO elektrotların CV analizi (1. çevrim) sonucu elde edilen pik parametreleri .....                                                     | 115 |
| Tablo 6.3. | LMO elektrotların 1000 çevrim şarj/deşarj değerleri ve %kapasite kaybı .....                                                            | 117 |
| Tablo 6.4. | LMO, LCMO, LNMO, G/LMO, G/LCMO, G/LNMO elektrotlara ait 1., 200. ve 1000. çevrim enerji yoğunluğu değerleri .....                       | 121 |
| Tablo 6.5. | LMO elektrotların EIS değerleri .....                                                                                                   | 123 |
| Tablo 6.6. | LNMO/G elektrotla hazırlanan G/Si@C, ÇDKNT/Si@C ve ÇDKNT-G/Si@C tam hücrelerin 1., 250. Ve 500. Çevrim kapasite değerleri .....         | 139 |
| Tablo 6.7. | LNMO/G elektrotla hazırlanan G/Si@C, ÇDKNT/Si@C ve ÇDKNT-G/Si@C tam hücrelerin 1., 250. ve 500. çevrim enerji yoğunluğu değerleri ..... | 140 |
| Tablo 6.8. | G/LNMO katotla hazırlanan G/Si@C, ÇDKNT/Si@C ve G-ÇDKNT/Si@C tam hücrelerin EIS değerleri .....                                         | 142 |

## ÖZET

Anahtar kelimeler: Li iyon pil,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ; katot, nanoçubuk, grafen, Ni ve Cr katkılama, serbest elektrot.

Enerji ve çevre uygulamalarına yönelik dünya çapındaki talep arttıkça, taşınabilir elektronikler, hibrit elektrikli araçlar/elektrikli araçlar ve şebeke depolama uygulamaları için yüksek enerji yoğunluğuna sahip verimli enerji depolama cihazları geliştirmeye yönelik çalışmalar gün geçtikçe artmaktadır. Bu bağlamda, lityum iyon piller, yüksek gravimetrik ve hacimsel enerji yoğunlukları nedeniyle potansiyel bir aday olarak kabul edilmektedir. Lityum iyon pillerde kapsamlı bir şekilde incelenen alanlardan biri, günümüzde kullanılan gelişmiş kapasite, kararlılık, hız kapasitesi ve uzun çevrim ömrü içeren katot malzemelerini belirlemek ve tasarlamaktır. Birçok katot adayı arasında, spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , çevre dostu olma avantajları, bol miktarda manganez kaynağı ve 3 boyutlu lityum difüzyon yolları nedeniyle, yüksek güçlü katot malzemeleri için en iyi adaylardan biri olarak kabul edilmektedir. Fakat,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  elektrot, manganezin çözünmesi, Jahn Teller bozunması ve oksijen boşluklarının oluşumu gibi dezavantajlara sahiptir. Literatürde söz konusu sorunları çözerek elektrokimyasal özellikleri geliştirmek için nanopartiküller, nanoçubuklar, nanotabakalar, gözenekli yapı, içi boş yapılar ve  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -karbon kompozitler gibi farklı nanoyapılar ile yüksek akımda gelişmiş elektrokimyasal özellikler için  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  yapısında Mn miktarını azaltarak metal iyonu katkılama gibi yöntemler önerilmektedir.

Doktora tez çalışmasında etkili elektron tranfer yolu sağlamak amacıyla  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nanoçubuk yapıları üretilmiştir. Başlangıç malzemesi olarak mikrodalga hidrotermal sentez yöntemi ile üretilen  $\alpha\text{-MnO}_2$  nanoteller kullanılmıştır. Katı hal sentez yöntemi ve hidrotermal yöntem kullanılarak  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nanoçubuk yapıları elde edilmiştir. Jahn Teller bozulması ve Mn çözünmesi gibi sorunları gidermek için  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  yapısına Cr ve Ni katkılanarak  $\text{LiNi}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$  ve  $\text{LiCr}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$  yapıları üretilmiştir. Modifiye edilmiş Hummers yöntemi kullanılarak üretilen grafen ile her bir tozdan kompozitler oluşturarak serbest elektrotlar üretilmiştir. Buna göre en iyi elektrokimyasal performansı, 0,5 şarj/deşarj hızında 139 mAh/g'lık kapasite değeriyle bu yeni yaklaşımla üretilen grafen takviyeli  $\text{LiNi}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$  elektrotun gösterdiği tespit edilmiştir.

# **SYNTHESIS AND DEVELOPMENT OF ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF GRAPHENE REINFORCED SPINEL $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ NANORODS CATHODE MATERIALS FOR Li-ION BATTERIES**

## **SUMMARY**

Keywords: Li-ion battery,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ; cathode, nanorod, graphene, Ni and Cr doping, freestanding electrode.

As the worldwide demand for energy and environmental applications increases, efforts to develop efficient energy storage devices with high energy density for portable electronics, hybrid electric vehicles/electric vehicles and grid storage applications are increasing day by day. In this context, lithium-ion batteries are considered as a potential candidate due to their high gravimetric and volumetric energy densities. One of the areas that has been extensively studied in lithium-ion batteries is to identify and design cathode materials currently used, which include improved capacity, stability, speed capability, and long cycle life. Among the many cathode candidates, spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  is recognized as one of the best candidates for high-power cathode materials due to its environmental friendliness advantages, abundant manganese source, and 3-dimensional lithium diffusion paths. However,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  electrode has disadvantages such as dissolution of manganese, Jahn Teller distortion and formation of oxygen vacancies. In the literature, different nanostructures such as nanoparticles, nanorods, nanolayers, porous structure, hollow structures and  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -carbon composites and methods such as metal ion doping by reducing the amount of Mn in the  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  structure for improved electrochemical properties at high current have been proposed to improve the electrochemical properties by solving the aforementioned problems.

In this thesis,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nanorod structures were produced in order to provide an effective electron transfer path.  $\alpha\text{-MnO}_2$  nanowires produced by microwave hydrothermal synthesis method were used as the starting material.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nanorod structures were obtained by using solid state synthesis method and hydrothermal method.  $\text{LiNi}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$  and  $\text{LiCr}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$  structures were produced by doping Cr and Ni to the  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  structure to eliminate problems such as Jahn Teller distortion and Mn dissolution. Free standing electrodes were produced by forming each powder composite with graphene that produced using the modified Hummers method. The electrochemical properties of each electrode were investigated. At the end of the thesis study, the graphene reinforced  $\text{LiNi}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$  electrode produced with this new approach showed the best electrochemical performance with a high capacity of 139 mAh/g at 0,5 charge/discharge rate.

## BÖLÜM 1. GİRİŞ

İnsanlar yemek pişirmeyi öğrenir öğrenmez enerjiye olan ihtiyaç ortaya çıkmıştır. Ancak insanlar bilmeden vücutlarını soğuktan korumak ve güneşte çamaşırlarını kurutmak gibi çeşitli ihtiyaçları için güneş enerjisinden yararlanıyorlardı. Enerji ilk zamanlarda odun ve ateşten elden ediliyordu. Enerjiden yararlanma konusunda doğa bilincinin artmasıyla çeşitli enerji kaynakları tespit edilmiş ve çok yönlü olarak kullanıma açılmıştır. Artan nüfus ve enerji kullanım çeşitliliği ile kömür, buhar, su, rüzgar ve petrol gibi diğer enerji kaynaklarına da kullanıma eklenmiştir. Elektriğin icadı tüm enerji senaryosunu değiştirmiştir. Eski enerji kaynaklarının yerini kısmen elektrik üretimi ve tüketimi almıştır. Yirminci yüzyılda nükleer ve yenilenebilir kaynaklar gibi bazı modern enerji kaynakları tespit edilmiştir. Günümüzde, farklı enerji kaynaklarının birlikte kullanımı yaygınlaşmakta ve dünyanın farklı yerlerinde kullanılmaktadır. Nüfus artışı, gelişmekte olan ülkelerdeki ekonomik gelişme, kişi başına tüketimdeki artış, yaşam tarzındaki değişiklik ve depolanan enerjinin daha uzak bölgelerde de ihtiyaç duyulması nedeniyle enerji talepleri hızla artmaktadır. Dünyanın temel enerji tüketimi 2015 ve 2018 yıllarında sırasıyla 149634 ve 157064 Terawatt-saat (TWh) olarak belirlenmiştir [1]. Literatürde yapılan araştırmalara göre Asya, Kuzey Amerika, Avrupa, Orta Doğu, Güney ve Orta Amerika ve Afrika için 2018 yılında bölgesel tüketimler sırasıyla 69615, 32936, 23859, 10494, 8164 ve 5367 TWh'dir. Bu nedenle, en büyük enerji tüketicileri Asya ve Kuzey Amerika iken, 2018'de en az miktarda enerji Afrika'da kullanılmıştır. Körfez İşbirliği Konseyi ülkeleri ise düşük nüfuslu olmalarına rağmen, bazı gelişmiş ülkelere göre daha fazla enerji tüketmektedir [2]. Elektrik sistemleri, tüketicilere elektrikli cihazlarda herhangi bir kesinti ve potansiyel hasarı olmaksızın kesintisiz, dengeli, güvenilir ve kaliteli tedarikini (sabit voltaj ve frekansı koruyarak) zorunlu kılmaktadır. Arz ve talebi dengelemek için enerjinin depolanması bir gerekliliktir. Tahminlere göre, enerji depolamaya olan ihtiyaç 2030 yılına kadar mevcut değerlerin üç katı olacaktır [3].

Günümüzde enerjiye olan ihtiyaç giderek artmaktadır. Hem evlerde hem de endüstrilerde büyük miktarda güce ihtiyaç vardır. Aynı zamanda, mevcut enerji üretim araçları giderek artan talepten dolayı bazı sorunlarla karşı karşıyadır. Günümüzde dünyada yapılan uluslararası anlaşmalarda, küresel ısınmayı engellemek için karbondioksit üretimini azaltmaya yönelik harekete geçmek hedeflenmektedir. Bazı ülkeler ise eski nükleer santralleri devre dışı bırakıp yenilerini inşa etmemek üzere kararlar almaktadır. Buna ek olarak, enerji talebindeki eşi görülmemiş küresel artış, geleneksel enerji kaynaklarının maliyetini artırmaktadır. Ekonomik nedenler ve mevcut enerji kaynaklarının giderek azalması, eski enerji üretim yöntemlerini yenileriyle değiştirme ihtiyacını da beraberinde getirmektedir [4].

Enerji depolama teknolojisi, enerji üretme ve tüketme şeklini değiştirebilecek yıkıcı teknolojilerden biri olarak kabul edilmektedir. Bu teknoloji, arz ve talebi birbirinden ayıran ve benzeri görülmemiş bir esneklik, kontrollü üretim ve tüketim sunmaktadır. Kurulu sistemler, enerji üretimini ve tüketimini dengelemek amacıyla rüzgar, güneş, dalga ve gelgit gibi kesintili yenilenebilir enerji kaynaklarını kullanırlar [5]. Güneş fotovoltaik ve rüzgar türbinleri gibi mevcut teknolojiler, sürdürülebilir ve çevre dostu bir şekilde enerji üretiyor olsalar da yine de kesintili yapıları onları temel enerji taşıyıcısı olmalarını engellemektedir. Enerji depolama teknolojileri, üretilen kesintili enerjiyi depolayıp ardından talep üzerine erişilebilir hale getirerek yenilenebilir enerji kaynaklarının kesintili sorununu telafi etme potansiyeline sahiptir.

Tablo 1.1. Enerji depolama çeşitleri

| Enerji depolama çeşitleri        |                      |                   |                         |
|----------------------------------|----------------------|-------------------|-------------------------|
| Mekanik                          | Termal               | Elektriksel       | Elektrokimyasal         |
| Hidroelektrik                    | Duyulur Isı Depolama | Superkapasitörler | Batarya enerji depolama |
| Pompaalı depolama                | Gizli ısı depolama   |                   |                         |
| Basıncılı hava enerji depolaması |                      |                   |                         |
| Volan enerjisi depolama          |                      |                   |                         |
| Yerçekimi pili                   |                      |                   |                         |

Enerji şebekesi uygulamalarına ek olarak, enerji depolama teknolojileri ulaşım sistemini dönüştürme potansiyeline sahiptir. Elektrikli otomobil, enerji depolama teknolojilerinin ulaşım sistemini daha sürdürülebilir bir modele nasıl dönüştürebileceğinin en iyi örneğidir. Modern toplumda her yerde bulunan elektronik cihazlar da büyük ölçüde enerji depolama teknolojilerine bağımlıdır.

Tablo 1.1.'den de görülebileceği gibi günümüzde enerji, elektrokimyasal, mekanik, elektriksel ve kinetik olmak üzere sınıflandırılabilir. Elektrik, termal, mekanik ve elektrokimyasal teknolojiler dahil olmak üzere birçok teknoloji türü enerjiyi depolayabilmektedir. Bir tür mekanik enerji depolaması olan hidroelektrik pompalı depolama, dünyada büyük ölçekli enerji depolama kapasitesinin en büyük payını oluşturmaktadır. Bu sistemlerin diğer örnekleri volanlar, basınçlı hava depolaması, süper kapasitörler ve pil enerji depolama sistemleridir. Günümüzde, pil enerji depolama sistemlerinin enerji endüstrisinde heyecan verici ve dönüştürücü teknolojiler listesinin başında olduğu bilinmektedir.

Olası tüm çözümler arasında, elektrik enerjisini depolama sistemleri en umut verici yaklaşımlardan biri olarak kabul edilmiştir. Elektrik enerjini depolama teknolojisi, enerjinin bir formdan (esas olarak elektrik enerjisi) depolanabilir bir forma dönüştürülmesi ve çeşitli ortamlarda saklanması sürecini ifade etmektedir. Depolanan enerji gerektiğinde tekrar elektrik enerjisine dönüştürülebilmektedir.

Temel olarak elektrik enerjisini depolama sistemlerinin faydaları, elektrik depolamayı çekici kılan iki genel kategoriye ayrılabilir. Bir yandan, yüksek enerjili elektrik enerjisini depolama sistemleri kârlılığın artırılmasına yardımcı olmaktadır, yani enerji sistemi paydaşlarına ekonomik faydalar sağlamaktadır. Öte yandan, yüksek güçlü elektrik enerjisi depolama sistemleri güvenilirlik, emniyet ve üretkenlik gibi teknik faydalar sağlamaktadır [6].

Yenilenebilir enerji üretiminde pazar payı arttıkça kesintili olması da artmaktadır. Bu, elektrik şebekesinde esnek güç sağlayıcılarına olan ihtiyacın artmasına yol açmaktadır. Elektrik enerjisini depolama sistemlerinden biri olan pil enerji depolama sistemi bu

sistemlerin baskın bir seçim haline getiren yüksek yükleme hızları sayesinde yük dönüştürme kapasiteleri açısından geleneksel üretim ünitelerine göre önemli bir teknik avantaja sahiptir. Pillerin hem şebekeden şarj etme hem de boşaltma ve geleneksel jeneratörlerin eşleşemeyeceği hızlarda hızlı ve yavaş şarj-deşarj konusunda benzersiz yetenekleri vardır.

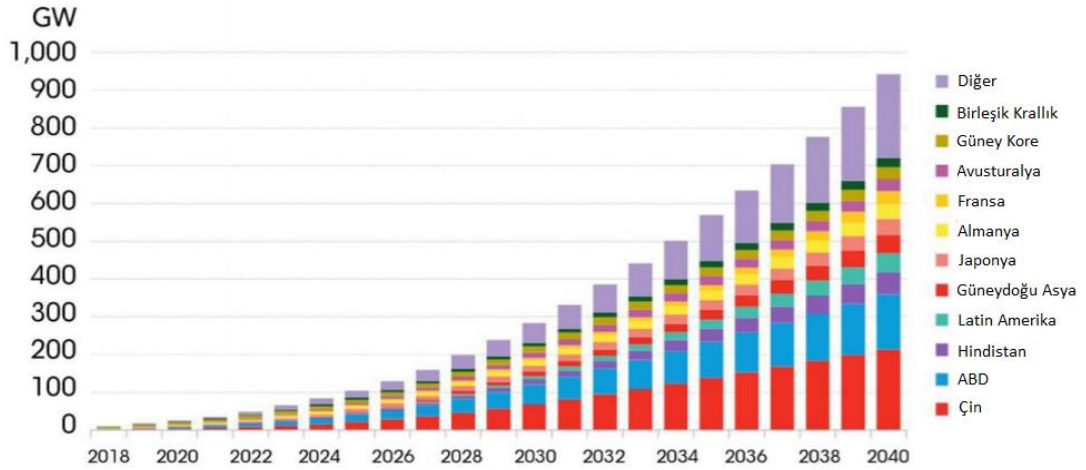
Bir pil depolama sistemi kullanıcının tüketim taleplerini karşılamalıdır. Şebeke operatörü dağıtım sistemlerine bağlı tüketici kurulumları, gücü şebekeye aktaracak şekilde tasarlarlarken, uzak bölgelerde bulunan kaynaklar böyle değildir. Uzak bölgelerde bulunan pil depolama sistemlerinin rüzgar ve dizel jeneratörlerinin yanı sıra güneş panelleri ile entegre edilmesi gerekmektedir. Pil depolama sistemlerinin maliyetinde azalış eğiliminin süreceği tahmin edilmektedir.

Pil depolama sistemlerinde önemli fark, güç ve enerji kapasitesi arasındaki farklı sınıflandırmadır. Geleneksel üretim teknolojilerinde, genellikle maksimum anlık güç çıkışı miktarı olan güç kapasitesi açısından karakterize edilmektedir ve megawatt (MW) gibi birimlerle ölçülmektedir. Ancak, piller yeniden şarj edilmeden önce güç çıkışını sürdürebilecekleri süre ile sınırlandırılmıştır. Bir depolama sisteminin güç çıkışını maksimumdeşarj hızında sürdürebildiği süre, tipik olarak saat ile ifade edilmektedir. Pil depolama sisteminin enerji kapasitesi, pil depolama sistemi tarafından depolanabilen veya boşaltılabilen toplam enerji miktarıdır ve megawatt saat (MWh) gibi birimlerle ölçülmektedir [7].

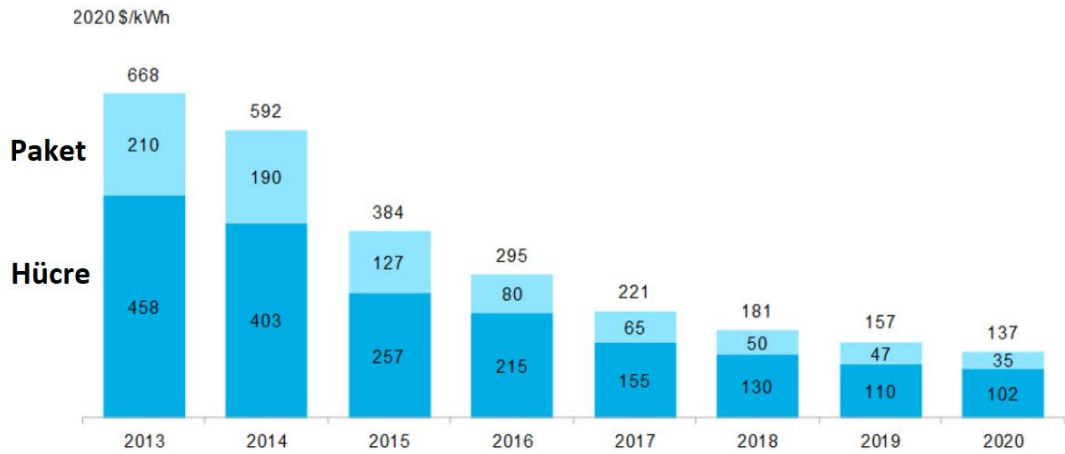
Lityum iyon piller, kurşun asit piller, nikel bazlı piller, akış pilleri teknolojileri ve hibrit iyon pil teknolojisi olmak üzere bir dizi pil teknolojisi mevcuttur. Her bir pil teknolojisi ve kimyasalları, farklı performans kapasitelerine, kurulum, çalıştırma ve bakım için farklı gereksinimlere sahiptir. Her bir pil türü, farklı arıza olasılıklarına ve bu arızadan kaynaklı farklı bir risk profiline sahiptir.

Bloomberg NEF (BNEF) araştırmacıları, şebeke ölçeğindeki lityum iyon pil depolama sistemlerinin, hem araç hem de güç sektöründeki piller için ekonomik durumu değiştireceğini tahmin etmektedir. Şekil 1.1.'den de görülebileceği üzere Bloomberg

NEF'deki analistler, küresel enerji depolama pazarının 2040 yılına kadar kümülatif olarak 942 gigawatta ulaşabileceğini ve bu patlamanın, keskin bir şekilde düşen pil maliyetlerinden kaynaklanacağını tahmin etmektedir. Şebeke ölçeğinde bir lityum iyon depolama sisteminin sermaye maliyeti 2030 yılına kadar %52 daha düşeceği tahmin edilmektedir [8].



Şekil 1.1. Küresel kümülatif depolanan enerji miktarı.



Şekil 1.2. Hacim-ağırlıklı ortalama paket ve hücre fiyatı [9].

Yine yapılan araştırmalara göre 2010 yılında kilowat-saat başına 1.100 \$ üzerinde olan lityum iyon pil paketi fiyatları 2020 yılında reel olarak %89 düşüşle 137 \$/kWh'e gerilemiştir. 2023 yılına kadar ortalama fiyatların 100 \$/kWh'ye yakın olması

öngörülmektedir. Bataryalı elektrikli araç paket fiyatları, hacim ağırlıklı ortalama bazda 126 \$ / kWh'dir. Şekil 1.2.'deki grafikten de görüldüğü üzere 2020'deki fiyat düşüşleri, artan sipariş büyüklükleri, bataryalı elektrikli araç satışlarındaki büyümeye ve yeni paket tasarımlarının devreye girmesi sayesinde. Yeni katot kimyasalları ve düşen üretim maliyetleri, yakın vadede fiyatları aşağı çekecektir. Katot malzeme fiyatları 2018 ilkbaharında yüksek bir seviyeye ulaştıktan sonra düşüşe geçerek 2020'de daha istikrarlı bir seviyeye gelmiştir [9].

### 1.1. Pillerin Kısa Tarihi

Elektrokimyasal enerji depolamayla ilgili ilk raporlar M.Ö. 250 yılında, demir ve bakır elektrotların organik asidik bir çözeltiye batırılmasıyla başlamıştır. Piller alanında bilimsel araştırmalar 18. yüzyılda Luigi Galvani'nin kurbağa kasındaki elektriksel uyarıları araştırmasıyla başlamıştır. Alessandro Volta'nın demir ve bakır metalleri arasındaki akım akışıyla ilgili deneyleri, elektriğin temelde kimyasal türlerden ve bunların etkileşimlerinden üretilmesi gerektiği sonucuna varmasını sağlamıştır. Michael Faraday, Volta'nın 1840'lardaki keşiflerini temel alarak elektrokimyasal ve elektrik potansiyeli arasındaki ilişkiyi kurmuştur. Farklı kimyasal ajanların kullanımındaki ilerleme, 1859'da Gaston Planté tarafından kauçuk şeritler ile ayrılmış, spiral şeklinde sarılmış ve bir sülfürik asit çözeltisine daldırılmış iki kurşun tabakasından oluşan bir kurşun-asit hücresinin oluşturulmasıyla devam etmiştir. Planté daha sonra kurşun ve bir kurşun dioksit elektrot arasına potansiyel bir fark uygulayarak, bir hücreyi ilk kez şarj etmiş ve 2,7 V'luk bir açık devre potansiyeli elde etmiştir. 1866'da George Leclanché, katot olarak bir grafit plaka üzerinde karbon mangan dioksit karışımı, anot olarak çinko ve elektrolit olarak bir amonyum klorür çözeltisi (Leclanché hücresi) içeren bir çinko-karbon "ıslak hücre" geliştirmiştir [10].

Bugünün ticari şarj edilebilir nikel-kadmiyum ve nikel-demir alkalin pilleri Waldemar Jungner tarafından 1899 yılında geliştirilmiştir. Alkali çözeltiler, diğer hücre bileşenleriyle temas ettirildiğinde istenmeyen yan reaksiyonlara daha az eğilimli olduğu için alkali çözeltilerin elektrolit olarak kullanılması, elektrot ve hücre malzemesi seçiminde daha fazla serbestlik sağlamıştır. 1839'da William Grove'un

yakıt hücreleri üzerindeki çalışması, elektrokimyasal reaksiyonlarda gazların kaynağının daha iyi anlaşılmasına önemli ölçüde katkıda bulunmuştur. Yeni pil türlerinde oluşan gaz basıncı, belli bir seviyeden sonra hücre kapasitesi için bir engel oluşturmaya başlamıştı.

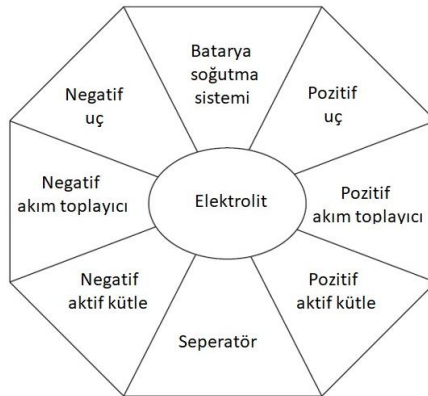
1913'te Gilbert Lewis, lityumun bir elektrot malzemesi olarak yararlılığını ilk kez çeşitli deneylerde göstermiş, 1970'lerde NASA ve ABD Enerji Bakanlığı tarafından yeniden şarj edilemeyen ilk lityum-metal hücreler geliştirilmiştir. John Goodenough'un 1980'de hücre düzeneklerinde lityum kobalt oksit katotları geliştirmesi ile lityum iyon pil araştırmalarında önemli bir gelişme sağlanmış ve 1991'de Sony tarafından  $\text{LiCoO}_2$  hücreler ticarileştirilmiştir.

Günümüzde çoğu araştırma faaliyeti, ilk olarak 1991 yılında Sony tarafından ticarileştirilen lityum bazlı sistemlerin iyileştirilmesi üzerine yapılmaktadır. Li-iyon piller, cep telefonlarına, dizüstü bilgisayarlara, dijital kameralara, elektrikli aletlere ve tıbbi cihazlara güç sağlamanın yanı sıra elektrikli araçlar ve uydular için de kullanılmaktadır. Pillerin, yüksek özgül enerjisi, şarj deşarj olmaları, düşük bakım maliyetleri ve toksik olmamaları gibi birçok faydası vardır [11].

## BÖLÜM 2. İKİNCİL PİL TEKNOLOJİSİ

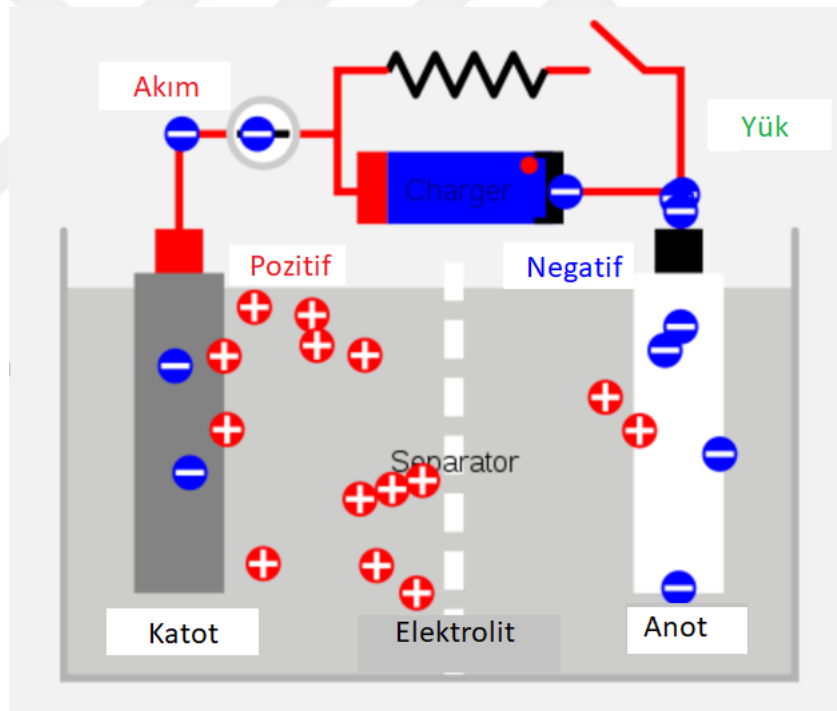
Pil, reaktanlarda depolanan kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren ve sabit bir reaktan kaynağına sahip olan bir elektrokimyasal hücredir. Şarj edilebilir piller, kullanılabilen ve daha sonra akım akış yönünü tersine çevirerek orijinal durumlarına döndürülen ve tekrar kullanılabilen benzersiz elektrokimyasal enerji dönüştürme cihazlarıdır. Yeni nesil piller, 1859'da Fransız bilim adamı Gaston Planté'nin kurşun asit pili icat etmesiyle geliştirilmeye başlandı. Gaston Planté'nin ürettiği bu pil, birkaç kez şarj edip deşarj edebilen ilk şarj edilebilir pil veya ikincil hücreydi.

Yeniden şarj edilebilir bir pilin temel öğeleri Şekil 2.1.'de gösterilmektedir. Bileşenler arasındaki her arayüz, ortak özellik olarak elektrolitin kendi karakteristiğine sahiptir. Açık devrede oluşan istenmeyen reaksiyonlar pilin saklama ömrünü kısaltmaktadır. Örneğin, elektrolitin veya negatif aktif kütlelerin akım toplayıcıyla istenmeyen bir reaksiyonu, akım toplayıcı ile aktif kütle arasındaki arayüzde dirençli bir katman oluşmasına ve böylece pilin performansında bir düşüşe neden olmaktadır. Negatif veya pozitif aktif kütlelerin seperatör ile reaksiyonu ise seperatöre zarar vermekte ve hücrede bir iç kısa devre oluşmasına yol açmaktadır [12].



Şekil 2.1. Bir elektrokimyasal hücrenin bileşenlerinin şematik gösterimi [12].

İkincil ya da sekonder bir pilin (şarj edilebilir pil) temel birimi, genellikle elektrolit adı verilen iyonik bir iletkenle emilmiş gözenekli bir polimer seperatörle ayrılan negatif ve pozitif elektrottan oluşan bir elektrokimyasal hücredir. Seperatör Şekil 2.2.'de gösterildiği gibi anodun katoda temas etmesini önleyerek hücrenin kısa devre yapmasını engellemektedir. Elektrokimyasal oksidasyon ile üretilen elektronlar,deşarj sırasında negatif elektrottan (anot), harici devreye akar ve daha sonra elektrokimyasal indirgenme yoluyla, pozitif elektrotta (katot) pozitif ve negatif iyonlar olarak elektrolite girer. Anyonlar (ve destekleyici elektrolitin anyonları) elektrolit içinde hareket eder ve elektrik devresini tamamlamak için akımı pozitif elektrottan negatif elektrota (anot) geri taşırken, katyonlar da (destekleyici elektrolitin katyonları) pozitif elektroda (katot) hareket eder. Pili ilk durumuna geri döndürmek için şarj ederken, elektrot reaksiyonları tersine çevrilir ve elektronlar ters yönde akar [13].



Şekil 2.2. Sekonder hücrenin çalışma prensibi [16].

Anodun amacı, aktif iyonları yüksek enerjili durumda tutmaktır. Enerji durumu ne kadar yüksek olursa, hücrenin nihai voltajı o kadar yüksek olur. Prensip olarak, bir metalin bir metal iyonunu tutmak için mümkün olan en yüksek enerjili durumda olması gerekmektedir. Aynı zamanda en yüksek miktarda metal atomunu en küçük boşluk

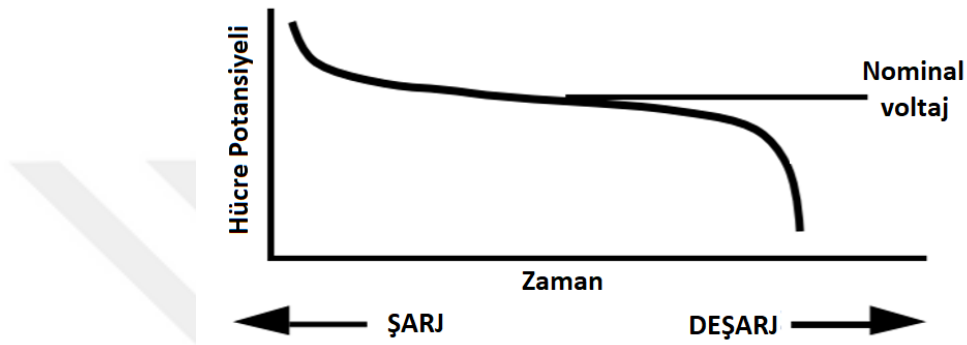
miktarında tutması nedeniyle saf metal en iyi anot malzemesidir. Fakat dendrit oluşumu genellikle saf metal kullanımını engeller. Bu nedenle, bu dendrit oluşumunu engelleyebilecek, iyonların grafit içindeki ara katman aralıklarına yerleştirilmesi gibi yöntemler sıklıkla kullanılmaktadır. Metal oksitlendiğinde ve ortaya çıkan iyon deşarj sırasında katoda geçtiğinde, iyon eklenen katodun, anotta olduğundan çok daha düşük bir enerji durumunda olması gerekmektedir. Elektronların bir devrede hareket etmeleri ve iş yapmaları için termodinamik itmeyi sağlayan enerjideki bu farktır. Fark ne kadar büyük olursa, voltaj o kadar yüksek olmakta ve pil daha fazla enerji depolamaktadır [14].

Elektrolit emdirilmiş seperatör, kısa devreyi önlemek için elektriksel olarak yalıtkan olurken, bu durum iyonik hareketi kolaylaştırmaya yardımcı olmalıdır. Eğer seperatör elektrokimyasal sürece katılırsa, hızla ayrışır ve elektrotlardan herhangi birini katı elektrolit ara fazı (SEI) sürecünde elektrotu kaplamaktadır. Bu durum ise iyonik hareketi engelleyerek hücreyi bozmaktadır. Elektrolit, kararlı iyonik iletken SEI'ler oluşturmak için katkı maddeleri ile tasarlanabilmektedir [15].

Şarj edilebilir piller çeşitli boyut ve şekillerde üretilebildiği gibi kullanım amaçlarına ve iç tasarımlarına göre sınıflandırılmaktadır. İdeal bir şarj edilebilir pil kimyasının genel özellikleri aşağıdaki gibi olmalıdır:

1. Mekanik ve kimyasal stabilite: Uzun ömürlü bir pil için, reaktanlar ve ürünler pilin beklenen ömrü boyunca mekanik ve kimyasal stabiliteye sahip olmalıdır. Uygulamaya ve hücrenin kimyasına bağlı olarak, faz değişikliği olmamalıdır. Şarj-deşarj sırasında ise minimum yan reaksiyonlar meydana gelmelidir.
2. Çalışma sıcaklığı aralığı: İstenilen akım yoğunluğunu vermesi için -20 °C ila +60 °C sıcaklık aralığında şarj-deşarj işlemlerinden sonra pil yüksek ve ani kapasite kaybı yaşamamalı ve elektrokimyasal özelliğini koruyabilmelidir.
3. Şarj/deşarj eğrisi: Herhangi bir pilin ölçülen terminal voltajı, şarj edilirken ve boşalırken Şekil 2.3.'den de görüldüğü gibi değişmektedir. Eğride görülen orta

nokta potansiyeli, şarj veya deşarj sırasında hücrenin nominal potansiyelini göstermektedir. Nominal değerden maksimum ve minimum gerilim sapması, önemli bir tasarım değerlendirmesidir: “daha düz” bir deşarj eğrisi, daha az gerilim değişimi anlamına gelir. Pık şarj edildiğinde, gerçek hücre potansiyeli nominal potansiyelden daha yüksek olacaktır. Pil boşaldığında ise, hücre potansiyeli nominal potansiyel değerinden daha düşük olacaktır.



Şekil 2.3. Pil şarj/deşarj eğrisi.

4. Maliyet: Bir pil, maliyet/performans açısından pazarın rekabetçi taleplerini karşılayan bir maliyete sahip olmalıdır. Daha düşük maliyet, pilin uygulama alanını artırmaktadır. Yüksek kaliteli hücrelerin güvenilir bir şekilde monte edilmesini sağlayan uygun maliyetli üretim uygulamaları gereklidir.
5. Yeniden şarj etme ve güç sağlama yeteneği: Elektrot reaksiyonları tersinir olmalıdır. Akım akışının yönü tersine çevrildiğinde hiçbir yan reaksiyon olmamalıdır. Bir pilde uzun çevrim ömrü elde etmek için yüksek akım değişikliğinde bile kararlı bir kristal yapı olmalıdır.
6. Çevrim ömrü: Çevrim ömrü, pilin tam olarak deşarj edilip orijinal kapasitesine yeniden şarj edilebilme sayısını ifade etmektedir. Genel bir kural olarak, pil tamamen deşarj olabilmeli ve ardından en az 300 döngü boyunca tamamen şarj edilebilmeli ve orijinal kapasitesinin %80'ini koruyabilmelidir. Çevrim ömrü büyük ölçüde pil kimyasına bağlıdır.

7. Şarj süresi: Pil deşarj olduğunda, örneğin uygulamaya bağlı olarak 3–10 saat içinde şarj durumuna geri getirilebilmelidir. Hızlı şarj, elektrot reaksiyonları üzerinde bir baskı oluşturarak ömrü sınırlayan istenmeyen yan reaksiyonlar olasılığını artırmaktadır.
8. Aşırı şarj/ deşarj koruması: Bir pil, nominal kapasitesinin üzerinde şarj veya deşarj olması durumunda ve/veya kötüye kullanım koşullarına maruz kaldığında kendisini hasardan koruyabilmelidir. Pilin aşırı şarj edilmesi ve/veya aşırı deşarj edilmesi, normal çalışmaya zarar veren ve pilin kullanım ömrünü sınırlayan reaksiyonlara neden olabilmektedir. Pil sistemlerinde, normal voltaj aralığının dışında çalışmayı önlemek için elektronik kontrol devresi kullanılmaktadır [17-20].

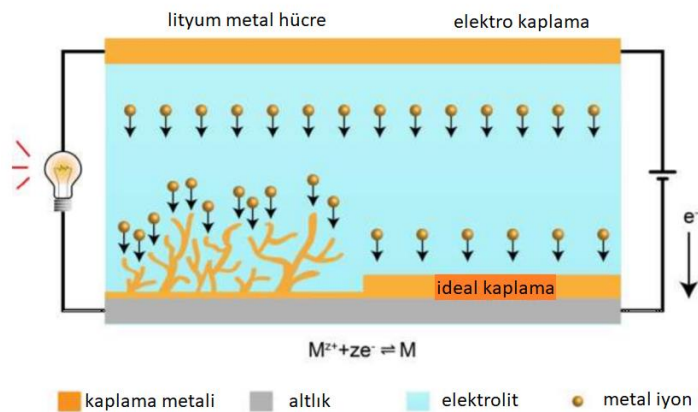
İkincil piller (yeniden şarj olma yeteneklerine ek olarak) yüksek güç yoğunluğu, yüksek deşarj oranı, düz deşarj eğrileri ve iyi düşük sıcaklık performansı ile karakterize edilmektedir.

## 2.1. Şarj–Deşarj Mekanizmaları

Bir iyon pil, iki elektrot arasında ileri geri hareket eden serbestçe hareket eden iyonları kullanarak yükü aktararak çalışır. Bu yük aktarımı, aktif iyonun bir elektrot malzemesi ile nasıl etkileşime girdiğine bağlı olarak farklı mekanizmalar yoluyla gerçekleşir. Bir pilin depolayabileceği şarj miktarı, iki elektrotta meydana gelen aktif iyonun elektrokimyasal reaksiyonlarının potansiyel farkına ve bu reaksiyonların her birinde yer alan elektronların sayısına bağlıdır. İki elektrot işlemi arasındaki potansiyel fark artırabilir; depolanan yük miktarını veya sistemin kapasitesini artırmak için birden fazla elektron içeren iyonları kullanabilmektedir. Bu faktörlerin her ikisi de yükün aktarıldığı mekanizma tarafından yönetilmektedir. Söz konusu mekanizmalar elektrokaplama-soyma, interkalasyon-deinterkalasyon, dönüştürme ve alaşımlama olmak üzere dört başlık altında toplanmaktadır [21].

### 2.1.1. Elektrokaplama-soyma mekanizması

Alkali ve toprak alkali metallerin son derece negatif indirgeme potansiyelleri olması, her zaman yüksek potansiyel gerektiren sistemler için tercih edilmelerine sebep olmuştur.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  sisteminin standart hidrojen elektroda (SHE) kıyasla 3,04 V'taki düşüş indirgeme potansiyeli, Li-iyon pillerin geliştirilmesinin arkasındaki temel motivasyonlardan biri olmuştur. Genel olarak, Şekil 2.4.'de görüldüğü gibi, herhangi bir aktif  $\text{M}^{n+}$  iyonu metalik M elektrotunda kaplama ve soyma mekanizmasında,  $\text{Li}^+/\text{Li}$  durumunda 3860 mAh/g maksimum teorik kapasite üretmektedir. Ancak, büyük indirgenme potansiyelleri büyük reaktivite gerektirmektedir. Oldukça reaktif bir Li metal elektrotla çalışmak riskli bir iştir. Oksijen ve neme karşı hassasiyet kontrol edilse bile, reaktif metal yüzey dendritik Li oluşumundan dolayı zarar görür ve bu da hücrelerin kısa devre yapmasına neden olur. Önemli faydalarına rağmen,  $\text{M}^{n+}/\text{M}$  sistemlerinin kaplanma ve soyulma mekanizması yerine, grafit ara katkı bileşikleri gibi, interkalasyon-deinterkalasyon sistemleri tercih edilmektedir. Grafit interkalasyon bileşiklerinin teorik kapasitesi metal anotla karşılaştırıldığında çok daha düşük olmasına rağmen, bu tür bileşiklerin biraz daha pozitif potansiyellerin daha fazla olması dendrit oluşumunu önlemeye yardımcı olmaktadır [22].



Şekil 2.4. Bir lityum metal pilde şarj işlemi ile elektrokaplama arasındaki bağlantıyı gösteren şematik çizim [22].

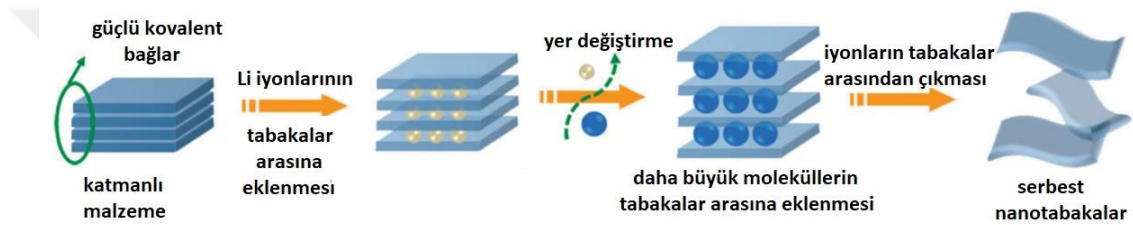
### 2.1.2. İnterkalasyon-deinterkalasyon mekanizması

İyonların grafit veya geçiş metal kalkojenitler gibi katmanlı malzemelere karışması, iyon pillerde bir yük transfer işleminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu tür katmanlı yapıların ara katman boşluklarına iyonların eklenmesi/çıkarılması, genellikle, ara katman aralığındaki bozulma dışında (genellikle van der Waals boşluğunda bir artış) konakçı yapıda hiçbir yapısal değişikliğe yol açmamaktadır. Böyle bir durumda, iyon katmanlı yapının arasına girdiği veya bu yapıdan ayrıldığı bilinmektedir. İnterkalasyon ve dolayısıyla katman aralıklarının bozulması ile ilgili enerji değişimi ile konakçı iyon ve konuk yapı arasındaki yük transferi, genellikle bir redoks işlemi aracılığıyla gerçekleşmektedir. Grafit gibi katmanlı malzemeler söz konusu olduğunda, interkalasyon üzerine redoks reaksiyonu, malzemenin  $\pi$ -elektronlarını içermektedir. Geçiş metal kalkojenitleri durumunda, redoks reaksiyonu geçiş metali merkezinde gerçekleşir. Bu iki tür interkalasyon-deinterkalasyon prosesi, 1980 yılında Goodenough ve çalışma arkadaşlarının yapmış olduğu  $\text{LiCoO}_2$ -grafit sistemi ile iyi bir şekilde ortaya konmuştur.

Şarj sırasında,  $\text{Li}^+$  iyonları  $\text{LiCoO}_2$  katottan çıkarak grafit anoda eklenmektedir.  $\text{Li}^+$  iyonlarının bu hareketi, katottaki  $\text{Co(III)}$  merkezlerinin  $\text{Co(IV)}$ 'e oksidasyonu ve anotta grafitin azalması ile sonuçlanmaktadır.  $\text{Co(III)}$ 'ün  $\text{Co(IV)}$ 'e oksidasyonu termodinamik olarak istenmeyen bir süreçtir ve  $\text{Li}^+$  iyonu eklenmesiyle grafitin indirgenmesi yüksek potansiyel farkına neden olmaktadır. Böylece, bir geçiş metali merkezinin yüksek oksidasyon potansiyeli, yüksek hücre voltajları üretmek için iyonların interkalasyonu/deinterkalasyonunda kullanılır. Araya girme mekanizmaları, yüksek kapasite ve uzun çevrim ömrü sağlamasıyla yükü depolamanın güvenilir bir yolu olduğunu kanıtlamış olsa da, atom açısından oldukça verimsizdir. Örneğin  $\text{LiCoO}_2$ 'deki lityum deinterkalasyonu yalnızca  $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ 'e kadar tersine çevrilebilmektedir. Bu nedenle, tersinir olarak depolanan her birim yük için iki Co atomuna ve dört O atomuna ihtiyaç vardır [23].

Ayrıca, Şekil 2.5.'de gösterildiği gibi  $\text{Na}^+$  ve  $\text{K}^+$  gibi daha büyük konuk iyonların veya  $\text{Mg}^{+2}$  veya  $\text{Al}^{+3}$  gibi çok değerlikli iyonların interkalasyonu/deinterkalasyonu  $\text{Li}^+$

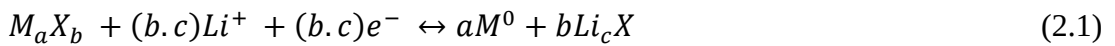
iyonlarında olduğu kadar kolay değildir. Örneğin, grafit tabakalarının arasına  $\text{Na}^+$  iyonlarının interkalasyonu önemsizdir ve çok değerlikli iyonlar, yüksek yük yoğunlukları nedeniyle çoğu katmanlı yapılarda zayıf hareketliliğe sahiptir. Araya ekleme/ girme mekanizmalarının bu eksiklikleri, araştırmacıları daha yüksek kapasiteler elde etmek için başka şarj/deşarj mekanizmaları aramaya yöneltmiştir. Daha yüksek kapasiteler elde etmek için, redoks süreçlerine atom başına daha fazla elektron dahil edilmelidir. Ancak, bu tür işlemler genellikle elektrot malzemelerinin kimyasını ve yapısını büyük ölçüde değiştirmektedir ve bu durum elektrotların tersinirliğini etkilemektedir [23-24].



Şekil 2.5. Lityum interkalasyon- deinterkalasyon ile atomik kalınlıktaki 2 boyutlu kristallerin hazırlanması [24].

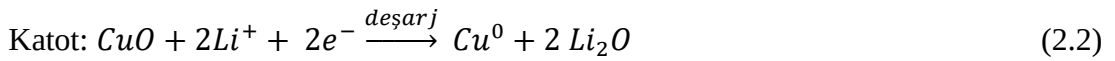
### 2.1.3. Dönüşüm mekanizması

Bir dönüşüm mekanizması, genellikle ilk yapıdan farklı yapılara sahip yeni kimyasal türlerin oluşumuna yol açan elektrokimyasal reaksiyonları içermektedir. Örneğin, Şekil 2.6.'da gösterilen bir Li-iyon sistemi için bir dönüşüm reaksiyonu Denklem 2.1'deki gibidir:



M'nin bir geçiş metali (TM) olduğu durumlarda, X, oksit, florür veya sülfür gibi bir anyonik türdür. İnterkalasyon mekanizmalarından farklı olarak, TM merkezi sıfır oksidasyon durumuna indirgenmektedir, böylece daha fazla redoks elektronu ve dolayısıyla daha büyük bir teorik kapasite ortaya çıkmaktadır.

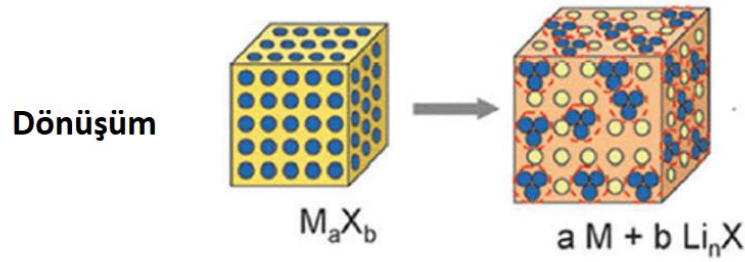
Dönüşüm tabanlı bir Li-ion pil için ilk çalışma, 2000 yılında Tarascon ve arkadaşları tarafından yapılmıştır ve burada 100 tersinir döngüde 700 mAh/g'a kadar kapasiteye sahip bir dizi geçiş metali oksit nanoparçacık katodu çalışmışlardır. Sistem, sırasıyla TM merkezinin indirgenmesi ve oksidasyonunun yardımıyla  $Li^+$  iyonlarından  $Li_2O$  oluşumuna ve ayrışmasına dayanmaktaydı. Mekanizmalar Denklem 2.2 ve 2.3'de gösterilmektedir:



Aynı geçiş metali için atom miktarı karşılaştırıldığında, dönüşüm mekanizması, interkalasyon / deinterkalasyon mekanizmasındaki iki Co atomu başına bir tane yerine iki birim yük çekmektedir. Bununla birlikte, daha yüksek kapasiteler, elektrot malzemesinin dönüştürülmesi maliyetine yol açar, bu da sonuçta ortaya çıkan elektrot türlerinin düşük iletkenliğe sahip olması, zayıf döngü stabilitesine yol açan hacim genişlemesi ve düşük verimlilik gibi sayısız dezavantaja neden olmaktadır. Anyonik türlerin yükseltgenmesine/indirgenmesine dayalı dönüşüm reaksiyonları TM gerektirmez ve Denklem 2.4'de gösterilen reaksiyonla genelleştirilebilir:



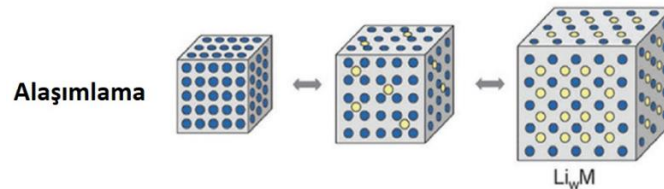
Kalkojenler (O, S, Se, Te) ve daha ağır halojenler (Br, I), sırasıyla  $Li_2X$  ve  $LiX$  oluşturmak için bu tip dönüşümlere uğramaktadır. Bu tür dönüşümler, örneğin Li-S sistemleri 1672 mAh/g'lık yüksek teorik kapasitelere sahiptir fakat elementel kükürtün zayıf iletkenliği ve polisülfid türlerinin çözünmesi, verimliliği ve çevrilmenebilirliği büyük ölçüde etkilemektedir [21,25]. Bu bağlamda, SEI filminin kapasite tutma ve stabilitesini yüksek oranlarda geliştirmek için nanoyapılı gözenekli malzemeler ve yüksek reaksiyon kinetiğine sahip nanokompozitleri geliştirilmiştir [26]. Örneğin, çok kabuklu  $Co_3O_4$  içi boş mikro küreler, 2 A/g akım yoğunluğunda 1117 mAh/g gibi yüksek bir spesifik kapasite sergilerken, ticari  $Co_3O_4$  yalnızca 206 mAh/g kapasite sunabilmektedir [27].



Şekil 2.6. Lityum piller için elektrot malzemelerinde gözlemlenen dönüşüm mekanizmalarının şematik bir gösterimi: mavi daireler: metal, sarı daireler lityum [28].

#### 2.1.4. Alaşımlama mekanizması

Alaşımlama mekanizması, genellikle elemental substratlarda (Si, Ge, Sn, Bi, vb.) ve bunların karşılık gelen oksitlerinde veya sülfürlerinde ( $GeO_2$ ,  $SnS$  vb.) meydana gelen bir başka yaygın yük depolama mekanizmasıdır. Alaşımlama, dönüşüm mekanizmasının bir varyasyonu olarak görülebilmektedir fakat buradaki fark kimyasal bir  $Li_nX$  türü oluşturmak yerine, bir lityum alaşımı Şekil 2.7.'den de görülebileceği üzere  $Li-X$ 'in oluşmasıdır. Anotlarda, tercihen düşük lityum çıkartma potansiyeline sahip alaşım malzemeleri kullanılmaktadır. Si, Sn ve Sb, Li-iyon piller için en çok çalışılan alaşım anotlarıdır. Örneğin, bir Si anot Li ile  $Li_{4.4}Si$ 'nin stokiyometrisiyle alaşım yapabilmektedir ve böylece yaklaşık 4200 mAh/g kapasite açığa çıkmaktadır. Fakat alaşım reaksiyonları, dönüşüm reaksiyonlarına benzer bir şekilde büyük bir hacimsel genleşmeye uğramaktadır. Yapı  $Li_{4.4}Si$  ( $Li_{22}Si_5$ ) olduğunda %300'lük bir hacim genişlemesi meydana gelmektedir [29].



Şekil 2.7. Lityum piller için elektrot malzemelerinde gözlenen alaşımlama mekanizmalarının şematik bir temsili: mavi daireler: metal, sarı daireler: lityum [28].

Bu tür şiddetli büyüklüklerdeki hacim değişiklikleri genellikle elektrot malzemesini çatlatarak temas kaybına, aktif malzeme kaybına, katı SEI bozulmasına ve elektrolit ayrışmasına yol açmaktadır. Alaşım malzemeleri genellikle genleşmeye uyum sağlamak ve iletkenliği artırmak için örneğin gözenekli karbonlar, grafen, karbon nanotüpler vb. kompozit yapılara yerleştirilmektedir. Ancak yüksek yüzey alanlı karbonlu materyallerin eklenmesi çoğu zaman psödokapasitatif bir davranışa yol açmaktadır. Stratejik nanoyapılandırma, psödokapasitatif davranıştan kaçınmaya yardımcı olsa da, bu katkı maddeleri, bozulmamış malzemeye kıyasla belirli bir kapasite kaybına yol açmakta ve ayrıca maliyeti arttırmaktadır [26, 30].

## 2.2. Pil Terminolojisi

### 2.2.1. Elektrokimyasal reaksiyon ve elektrik potansiyeli

Deşarj sırasında meydana gelen elektrokimyasal reaksiyon, pilin verebileceği elektrik enerjisi miktarı ile ilgilidir. Belirli bir elektrotta Denklem 2.5'deki elektrokimyasal reaksiyon gerçekleşmektedir:



Burada  $p$ ,  $q$ ,  $r$  ve  $s$ , farklı kimyasal türler olan A, B, C ve D'nin stokiyometrik katsayılarıdır. Yukarıdaki denklem için Gibbs serbest enerjisi Denklem 2.6'da gösterilmektedir:

$$\Delta G = G^0 + RT \ln \left( \frac{a_C^r a_D^s}{a_A^p a_B^q} \right) \quad (2.6)$$

Burada  $G$ , Gibbs serbest enerjisini,  $\Delta G$  Gibbs serbest enerji değişimini,  $T$  sıcaklığı ve  $a$  ise kimyasal aktiviteyi ifade etmektedir. Denge durumundaki elektrik işi ( $W_{rev}$ ), mümkün olan maksimum elektrik enerjisidir ( $W_{max}$ ). Pil bir kimyasal reaksiyona girdiğinde,  $\Delta G$  maksimum işe eşittir:

$$W_{rev} = W_{max} \quad (2.7)$$

$$-W_{max} = \Delta G \quad (2.8)$$

Bu arada, elektrik enerjisi  $Q$  yükü (birim coulomb,  $C$ ) ve elektrik potansiyeli ( $E$ ) ile Denklem 2.9'la ilişkilidir:

$$-W_{max} = QE \quad (2.9)$$

$$Q = nF \quad (2.10)$$

Burada  $F$ , elektron molü başına temel yük (96 485 C/mol) olan Faraday sabitidir. İki elektrot arasındaki potansiyel farkından dolayı  $n$  mol elektronun hareketi Denklem 2.11 ve 2.12'deki ifadeyle sonuçlanmaktadır:

$$W_{max} = nFE \quad (2.11)$$

$$\Delta G = -nFE \quad (2.12)$$

Tüm reaktanlar ve ürünler standart bir durumda olduğunda, standart potansiyel  $E^o$  ile gösterilmektedir:

$$\Delta G^o = -nFE^o \quad (2.13)$$

(2.6) ve (2.13) denklemleri, elektrik potansiyelindeki farkın elektrokimyasal reaksiyonda yer alan bileşenlerin konsantrasyonundan etkilendiği Denklem 2.14'deki Nernst denklemine yol açmaktadır [20].

$$E = E^o - \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{a_C^r a_D^s}{a_A^p a_B^q} \right) \quad (2.14)$$

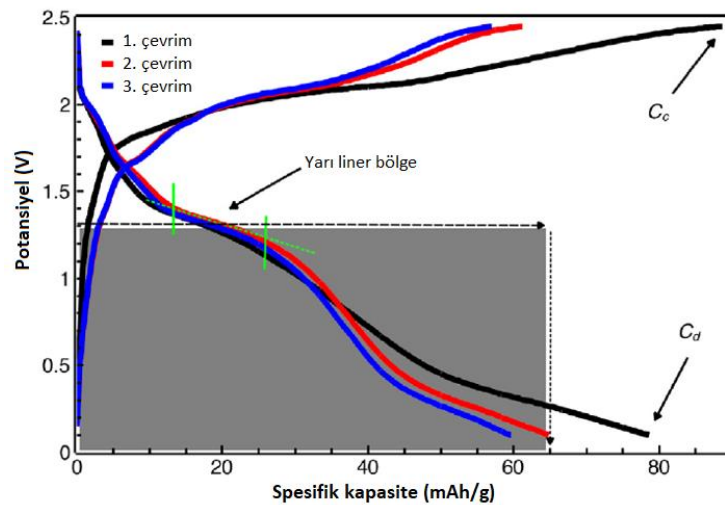
### 2.2.2. Potansiyel

Potansiyel, elektriksel itici güçtür ve bir elektrik devresindeki iki nokta arasındaki elektriksel potansiyel farkına eşittir. Elektriksel potansiyel de birim yük başına potansiyel enerjidir. Elektromotor kuvvet olarak da bilinir, birimi voltur (V). Bir

hücresinin gerçek voltajı, sıcaklık ve basınç gibi çeşitli koşullara tabi olduğundan, bir referans noktasına ihtiyaç duyulmaktadır. Denge koşulları altında (1 bar, 25 °C ve 1 mol/dm<sup>3</sup>) elektrik potansiyelinin ölçüsü olan standart elektrik potansiyeli, her elektrottaki elektrik potansiyelinin temelini oluşturmaktadır. İki elektrot arasındaki elektrik potansiyelindeki gerçek fark Denklem 2.15'deki gibi ifade edilmektedir:

$$E_{reak.} = E_C - E_A \quad (2.15)$$

$E_{reak.}$ , kimyasal reaksiyonlardan kaynaklanan potansiyel farkıdır,  $E_C$  ve  $E_A$  ise sırasıyla katot ve anottaki elektrik potansiyellerine her elektrottaki karşılık gelmektedir. Redoks reaksiyonlarının kendiliğinden meydana geldiği bir galvanik hücre için  $E_{reak}$  pozitif bir değer almaktadır. Bir elektrolitik hücrede kendiliğinden gerçekleşmeyen redoks reaksiyonları için  $E_{reak}$  değeri negatiftir. Açık devre voltajı (OCV), harici bir yük olmadan bir cihazın iki terminali arasındaki elektrik potansiyelindeki farktır. Açık devre voltajına kıyasla çalışma voltajının daha düşük olması, ohmik polarizasyon ( $iR$  düşüşü) ve elektrot/elektrolit ara yüzeyindeki elektrik yükünün hareketinden kaynaklanan benzer polarizasyon etkilerinden dolayı oluşmaktadır. Şekil 2.8'den de görülebileceği üzere, bir pil deşarj olurken, potansiyel sürekli olarak ve doğrusal olmayan bir şekilde değişir. Şarj ve deşarj eğrilerinin kesiştiği yer pilin potansiyelini göstermektedir. Örneğin Şekil 2.8.'deki grafiğe göre pilin voltajı 1,7 V'dur.



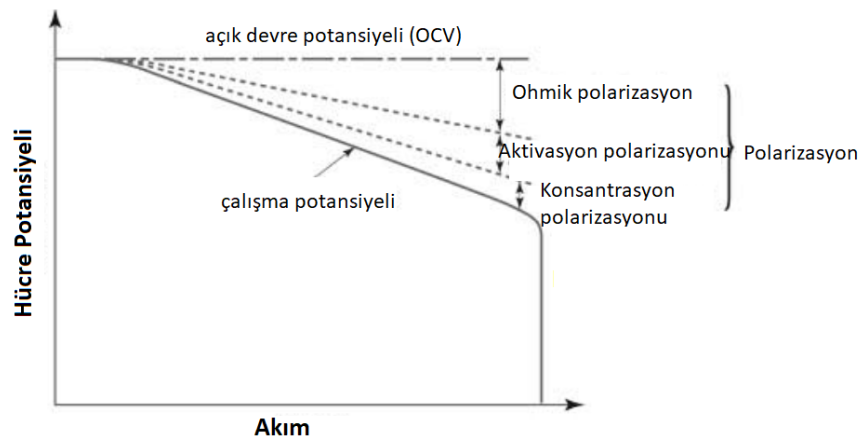
Şekil 2.8. Tipik pil şarj/deşarj eğrileri. Örnek, MoO<sub>3</sub> bazlı bir katot ve ic/d 40 mA/g şarj/deşarj akımı kullanan bir alüminyum iyon pilin ilk üç döngüsünü göstermektedir [21].

Bir pilde, başlangıçtaki doğrusal olmayan potansiyel düşüşünden sonra, deşarj voltajı doğrusal olarak azaldığı bir bölgeye girer. Bu yarı-doğrusal bölgenin sonunda, potansiyel hızla daha da düşer. Pratik uygulamalarda sadece yarı-doğrusal bölge yararlıdır. Şekil 2.8., yarı-doğrusal bölgenin bir örneğini göstermektedir. Yarı-doğrusal bölgenin ortalaması pil voltajını belirlemede neredeyse doğru bir tahmindir. Şekil 2.8'e göre bu voltaj yaklaşık 1,3 V olarak belirlenmektedir [31].

### 2.2.3. Polarizasyon

Polarizasyon, denge durumunda elektrot potansiyelinin eksikliği veya fazlalığıdır. Her pil bileşeni farklı hızlarda yük aktarımına maruz kaldığından, en yavaş aktarım hız limiti belirleyici olmaktadır. Pilin iki elektrotu arasında akım geçtiğinde, gerçek potansiyel ( $E$ ) her zaman denge potansiyeli  $E_{eq}$ 'den ya daha büyük (şarj yada daha küçük (deşarj)) olmaktadır. Aşırı potansiyel, gerçek potansiyel ile denge potansiyeli arasındaki bu potansiyel farkı ifade etmektedir. Şekil 2.9.'da gösterildiği gibi, polarizasyon ohmik polarizasyon ( $iR$  düşüşü), aktivasyon polarizasyonu ve konsantrasyon polarizasyonu olarak sınıflandırılmaktadır.

$iR$  düşüşünün akım yoğunluğu ile orantılı olarak arttığı göz önüne alındığında, yüksek akım yoğunluğu koşullarında, iç direnci en aza indirmek çalışma geriliminde oluşabilecek ciddi bir düşüşü önleyebilmektedir.



Şekil 2.9. Akım yoğunluğunun polarizasyona etkisi [31].

Öte yandan, aktivasyon polarizasyonu elektrot özellikleri ile yakından ilişkilidir. Aktif malzemeler sıcaklıktan güçlü bir şekilde etkilenmektedir. Konsantrasyon polarizasyonu, aktif maddelerin yüzeyindeki reaktanların konsantrasyon değişiminden (gradyanından) kaynaklanmaktadır. Ancak, bu farklı polarizasyon türlerini gerçek bir pilde ayırt etmek zordur.

#### 2.2.4. Kapasite

Bir pilin kapasitesi, belirli koşullar ve zaman altında tamamen boşaldığında toplam şarj miktarının ürünüdür. Teorik kapasite  $C_T$ , aktif madde miktarına göre belirlenmektedir ve Denklem 2.16'daki gibi hesaplanmaktadır:

$$C_T = xF \quad (2.16)$$

Burada  $F$ , Faraday sabitidir ve  $x$ , deşarj işleminden üretilen elektronların mol sayısıdır. Pratik kapasite,  $C_p$ , teorik kapasiteden daha küçüktür. Çünkü reaktantlar deşarjda %100 olarak kullanılmaz. Şarj/deşarj hızı arttıkça,  $iR$  düşüşü nedeniyle pratik kapasite daha da azalır.

Genel olarak, şarj/deşarj hızı  $C_{rate}$  ile gösterilmektedir. Pil kapasitesi ve şarj/deşarjdan çekilen akım Denklem 2.17 ile ilişkilidir:

$$h = C_p / i \quad (2.17)$$

Burada  $h$ , bir pilin tamamen deşarjı (veya şarjı) için geçen süredir (saat),  $i$  çekilen akımdır (A), ve  $C_p$  pil kapasitesidir (Ah).  $h$ 'nin tersi  $C_{rate}$ 'i ifade etmektedir. Başka bir deyişle,  $C_{rate}$ 'in artmasıyla bir pilin şarjı veya deşarjı daha kısa zamanda gerçekleşir. Pil kapasitesi, gravimetrik spesifik kapasite (Ah/kg veya mAh/g) veya hacimsel spesifik kapasite (Ah/l veya mAh/cm<sup>3</sup>) kullanılarak ölçülebilmektedir.

### 2.2.5. Kulombik verimlilik

Kulomb verimliliği veya şarj/deşarj verimliliği, pilden ( $C_d$ ) çekilen şarjın, bir döngüde pile ( $C_c$ ) enjekte edilen şarja oranıdır (Denklem 2.18):

$$\eta = \frac{C_d}{C_c} \times 100 \quad (2.18)$$

Şekil 2.8.'de gösterildiği gibi şarj/deşarj eğrileri, x ekseninde (genellikle sabit) şarj/deşarj akımı  $i_{c/d}$  [mA/g] ile çarpılan süreyi kaydeder. Akımın zaman başına elektrik yükünün akışı olarak tanımlandığı ve elektrot kütlelerinin değişmediği (sabit kütle) gerçeği göz önüne alındığında, bir şarj/deşarj döngüsünün Kulomb verimliliği  $\eta$ ,deşarj süresinin sonundaki spesifik kapasitenin, şarj süresinin sonundaki kapasiteye bölünmesiyle basitçe hesaplanabilmektedir. Şekil 2.8'deki örnekte, birinci çevrimin  $C_c$ 'si 88,64 mAh/g'dir ve  $C_d$  ise 78,65 mAh/g'de bulunmuştur. Böylece, bu döngünün Kulomb verimliliği  $\eta = \%88,7$  olarak hesaplanmaktadır.

Kulomb verimliliği, bir pilde geri dönüşü olmayan yan reaksiyonlara neden olan şarj miktarını belirlemektedir. Tipik olarak  $\eta$ , %100'e çok yakın olmalıdır. Şekil 2.8.'deki örnekte ikinci ve üçüncü çevrimlerin Kulomb verimi sırasıyla %94,4, %95.6 olarak hesaplanmaktadır. Bu, pil kimyasını dengelemek için ilk döngüde bir miktar enerjinin gerekli olduğu çok tipik bir örnektir. Ardından  $\eta$ , sonraki döngülerde %100'e yaklaşmaktadır [31, 21].

### 2.2.6. Enerji yoğunluğu

Pil performansını belirlemede önemli bir faktör olan enerji yoğunluğu, birim kütle veya hacim başına depolanan enerji miktarıdır. 1 mol reaktandan elde edilebilecek maksimum enerji Denklem 2.19.'da verilmiştir [32].:

$$\Delta G = -FE = \varepsilon_T \quad (2.19)$$

Burada  $E$ , pilin elektromotor kuvvetidir ve  $\varepsilon_T$ , 1 mol hücre reaksiyonu için teorik enerjidir (Wh, 1 Wh=3600 J). 1 mol reaktandan deşarj yöntemine göre değişen gerçek enerji  $\varepsilon_p$ , Denklem 2.19'deki gibi türetilmektedir.

1 mol reaktandan deşarj yöntemine göre değişen gerçek enerji  $\varepsilon_p$  Denklem 2.20'deki gibi türetilmektedir:

$$\varepsilon_p = \int E dq = \int (E_i) dt = -FE \quad (2.20)$$

Enerji yoğunluğu ayrıca, özgül kapasiteyi voltajla çarparak basitçe hesaplanabilmektedir. Şekil 2.8'deki ikinci çevrim örnek olarak kullanılırsa, bu pilin enerji yoğunluğu,  $1.3 \text{ V} \times 65 \text{ mAh/g} = 84.5 \text{ mWh/g}$  olarak hesaplanacaktır [31].

### 2.2.7. Güç

Bir pilin gücü, birim zamanda elde edilebilecek enerjiyi ifade etmektedir. Güç  $P$ , akım  $i$  ve elektrik potansiyeli  $E$ 'nin çarpımıdır (Denklem 2.21):

$$P = i E \quad (2.21)$$

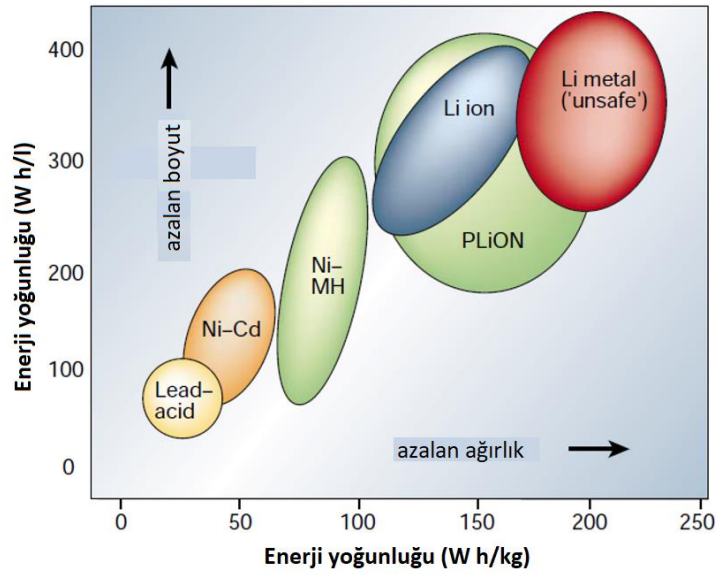
Elektrik gücü, belirli bir elektrik potansiyelinde akan akım miktarının bir ölçüsüdür. Akım arttığında, güç zirveye yükselir ve düşer. Akım belirli bir sınırı aştığında pil potansiyeli düşer ve bu da dolayısıyla gücün düşmesine neden olmaktadır. Bu polarizasyon olgusu, lityum iyonlarının difüzyonu ve pilin iç direnci ile ilgilidir. Gücü artırmak için lityum iyonlarının difüzyon hızını ve elektriksel iletkenliği artırmak gerekmektedir [33].

### BÖLÜM 3. Lİ İYON PİLLER

Kişi başına enerjiye olan ihtiyaç, yalnızca konforlu yaşam nedeniyle değil, aynı zamanda günlük iletişim, ulaşım, cep telefonları, dizüstü bilgisayarlar ve diğer elektronik cihazlar gibi günlük ihtiyaçları karşılamak için sürekli artmaktadır [34]. Lityum iyon piller, yaklaşık otuz yıldır taşınabilir elektronik cihazlar için ihtiyaç duyulan enerjiyi karşılamaktadır [35]. Lityum-iyon piller, 1990'ların başında piyasaya sürüldükten kısa bir süre sonra tüketici elektroniği, enerji depolama sistemleri ve diğer önemli uygulamalardaki küresel devrimin arkasındaki itici güç olmuştur. Son yıllarda, enerji ve güç yoğunluğu, çevrim ömrü, hız kapasitesi ve hücre tasarımı önemli ölçüde geliştirilmiş ve yeşil enerji piyasası için yeni ufuklar açılmıştır [36].

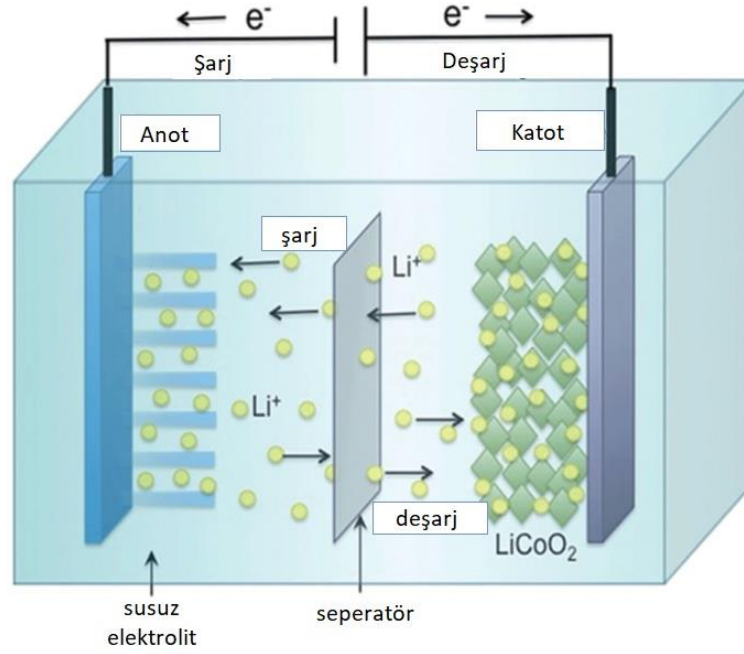
Bir pil, esasen potansiyel ve kapasite sağlamak için seri veya paralel olarak bağlanmış birçok elektrokimyasal hücredir. Her hücre bir pozitif (katot) ve bir negatif (anot) elektrot içerir. Bu elektrotlar arasında iyon transferine izin veren ayrılmış tuz ile basitçe elektrolit olarak adlandırılan bir elektrolitik çözelti ile bölünür. Bir pilin verebileceği elektrik enerjisi, pilin kimyasına bağlı olarak hem hücrenin hem de kapasitesinin bir fonksiyonudur. Uygulama amacıyla, Nikel Metal Hidrür (Ni-MH), kullanılan yaygın pil teknolojilerinden biridir. Bununla birlikte, farklı araştırmalar, Li iyon kimyasının Ni-MH'nin iki katı güç verimliliğine ve yoğunluğuna sahip olduğunu kanıtlamıştır. Şekil 3.1.'de görüldüğü üzere, çeşitli uygulamalarda kullanılan yaygın pillerden Li iyon piller; kurşun asit, Nikel Kadmiyum (Ni-Cd) ve Nikel Metal Hidroksit'ten (Ni-MH) daha yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir. Pil teknolojisindeki bu gelişmeler, hibrit elektrikli araçlar gibi mevcut teknolojileri yeniden şekillendirmektedir. Daha fazla uygulamada kullanım için piller genellikle pahalı ve ağırdır. Li-iyon ve Li-tabanlı piller, bu tür üst düzey uygulamalar için daha küçük, daha hafif ve daha ucuz pil depolama alanı oluşturmada umut verici avantajlar göstermektedir. Sonuç olarak, bu piller tüketici elektroniğinde yaygın olarak

kullanılmaktadır ve dünya çapında yüksek satışlar sağlamaktadır. En elektropozitif ve en hafif metal olan lityum, yüksek yoğunluklu enerji depolama sistemlerinin tasarımı için eşsiz bir elementtir. Alkali metallerle tersinir bir şekilde reaksiyona giren farklı inorganik bileşiklerin keşfi, şarj edilebilir Li-ion pillerin tasarımına kapı açmıştır [37, 38].

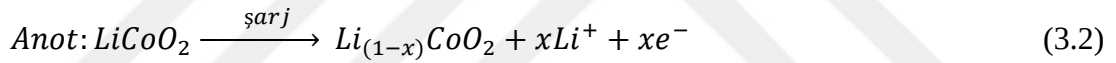
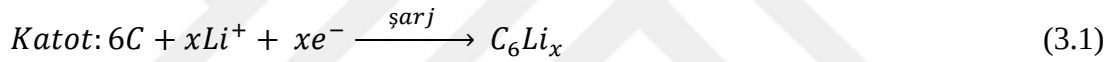


Şekil 3.1. Çeşitli pillerin enerji yoğunluğu [39].

Tek bir lityum iyon pil hücresinin çalışma prensibini gösteren, bir katot, bir anot, kısa devreyi önlemek için arada bir mikro gözenekli polimer seperatör ve organik çözücülerde çözülmüş  $\text{Li}^+$  içeren bir elektrolitten oluşan şema Şekil 3.2.'de gösterilmektedir. Deşarj durumu sırasında, lityum iyonları anottan çıkar, seperatörden geçerek katoda iletilir. Böylece elektrikli cihazı çalıştırmak için harici bir akım elde edilir. İşlem, reaksiyonun uygun termodinamiği nedeniyle kendiliğinden gerçekleşir. Şarj durumu sırasında, termodinamik olarak ters reaksiyonu sürdürmek için harici bir voltaj gereklidir. Lityum iyonları, iki aktif elektrot arasında sallanan sandalye şeklinde hareket etmektedir [40]. Ticari bir Li iyon hücrede katot olarak  $\text{LiCoO}_2$  ve anot malzemesi olarak grafit kullanımına odaklanılmıştır. Şarj sırasında Li iyon pil içinde meydana gelen kimyasal reaksiyonlar Denklem 3.1 ve 3.2'de gösterilmektedir [41].

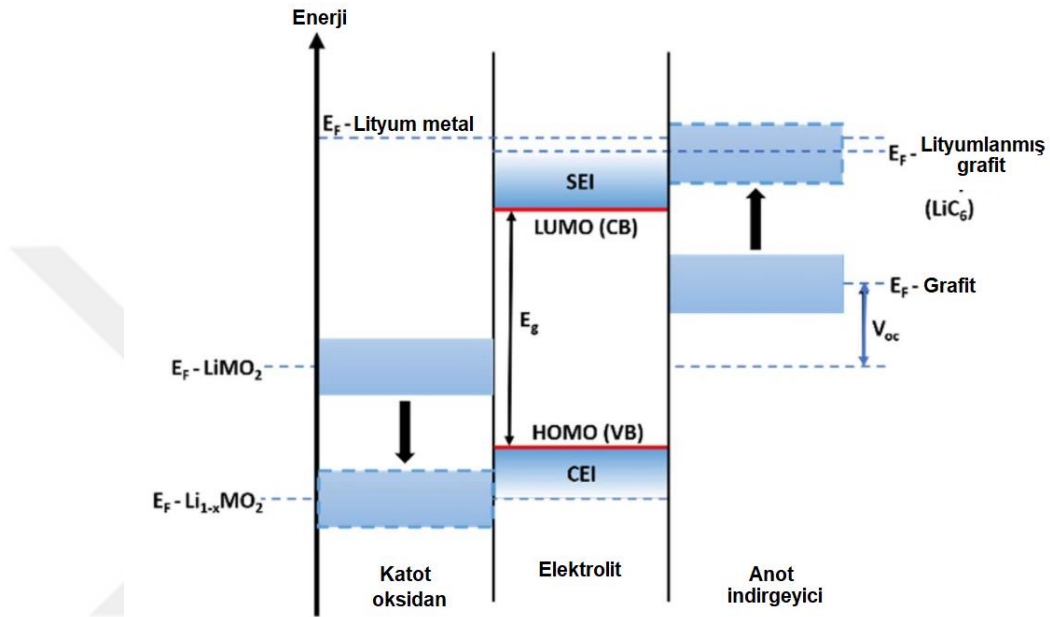


Şekil 3.2. Bir Li iyon hücrede  $\text{Li}^+$  iyonlarının hareketinin şematik gösterimi [8].



Ticari bir Li iyon pil, deşarj durumunda monte edilmektedir. Hücre şarj olurken, katottan bir elektron koparılır ve anoda taşınır. Yükü dengelemek için katottan bir Li-iyon çıkarılır ve anoda eklenir. Bazı lityum iyonları, grafitin elektrokimyasal potansiyeli, litiasyon başladığında organik-sıvı elektrolitin en düşük enerjili boş moleküler orbitalini (LUMO) aşmaya başladığından, anotta katı-elektrolit ara fazı (SEI) oluşumunda tüketilir (Şekil 3.3.). Bu interfazın büyümesi kontrollü bir şekilde yavaş şarj ile gerçekleştirilirse, hücrenin stabil çevrimi sağlanabilir. Katmanlı geçiş metali oksidin Fermi seviyesi elektrolitin en yüksek enerjili dolu moleküler orbitalinin (HOMO) altına düşmeye başladığında, katot bir katot-elektrolit ara fazı (CEI) oluşturmaya başlar. CEI'nin büyümesini kontrol etmek SEI'den daha zordur ve her bir ara fazın bileşimi tam olarak anlaşılamamıştır. Hacim genişlemesi/daralması parçacıkların çatlamasına neden olduğundan ve yeni ara fazların büyümesi için hücre içinde ek kimyasal türlerin tüketilmesini gerektirdiğinden, döngü sonrasında bu ara fazlar sorunlu hale gelir [42].

Grafitten daha yüksek teorik kapasiteye sahip bir lityum metal anot, aynı miktarda toplam enerji için daha az anot malzemesine sahip bir elektrokimyasal hücreye izin vererek hücrenin enerji yoğunluğunu arttırmaktadır. Fakat, lityum metali, hücre boyunca büyüyeblen ve kısa devreye neden olabilen dendrit oluşturma konusunda grafitten daha büyük bir eğilime sahiptir.



Şekil 3.3. Lityum iyon pillerin enerji diyagramı. Kesik kenarlı kutular, şarjlı durumdaki elektrotların enerji seviyelerini, kesikli kenarlığı olmayan kutular, hazır durumdaki enerji seviyelerindeki elektrotları göstermektedir [10].

Katot tarafından enerji yoğunluğunu arttırmak için, çok değerlikli geçiş metali iyonları kullanarak veya yüksek miktarlarda delityasyonda yapısal stabilite elde etmek için metal iyon katkılama yoluyla tersine çevrilebilir spesifik kapasiteyi en üst düzeye çıkarıp bir malzemeyi optimize ederek yapılar içindeki geçiş metali redoks çiftlerinin potansiyeli uygun hale getirilir ve böylece malzemelerin voltajı artırılabilir. Organik-sıvı elektrolitin sınırlı elektrokimyasal kararlılığı nedeniyle aktif malzemelerin voltajını arttırmak zordur. Mevcut katot aktif malzemedeki kobaltın maliyeti ve toksisitesi ile birlikte organik-sıvı elektrolitin yanıcılığı ek endişeler sağlamaktadır [43].

### 3.1. Li İyon Pillerde Temel Termodinamik

Elektrot potansiyelleri açısından lityum iyon pil termodinamiği, hücrenin teorik açık devre voltajını (OCV) ve ayrıca bir hücrede reaksiyonunun meydana gelmesinin ne kadar önemli olduğunu göstermektedir. Öte yandan, gerçek hücre voltajının ne olabileceğini daha iyi anlamak için lityum iyon pil kinetiğini de dikkate almak gerekmektedir. Çünkü elektrotlardaki yük transferi ve reaksiyonların oranları genellikle sınırlayıcı roller oynamaktadır.

Bir lityum iyon pilin elektrokimyasal özelliklerini, termodinamik ve kinetik kurallar belirlemektedir. Bir elektrokimyasal hücrenin elektrik enerjisini bir dış devreye iletmesi, standart serbest enerji  $\Delta G^0$ 'nin azalması ile gerçekleşmektedir. Sürecin, sistemin ideal bir hücre olduğu ve sürecin iyi bir şekilde tersinir olduğu izotermal ve izobarik koşullar altında gerçekleştiği varsayılırsa, standart hücre potansiyeli, sistemin Gibbs serbest enerjisi Denklem 3.3 ile ilişkilidir:

$$E^0 = -\Delta G^0/nF \quad (3.3)$$

Lityum iyon piller açısından, pilin standart elektrot potansiyeli ( $E^0$ ), katodun standart elektrot potansiyeli ( $E^0_{\text{katot}}$ ) ve anodun standart elektrot potansiyeli ( $E^0_{\text{anot}}$ ) arasındaki farka eşittir (Denklem 3.4):

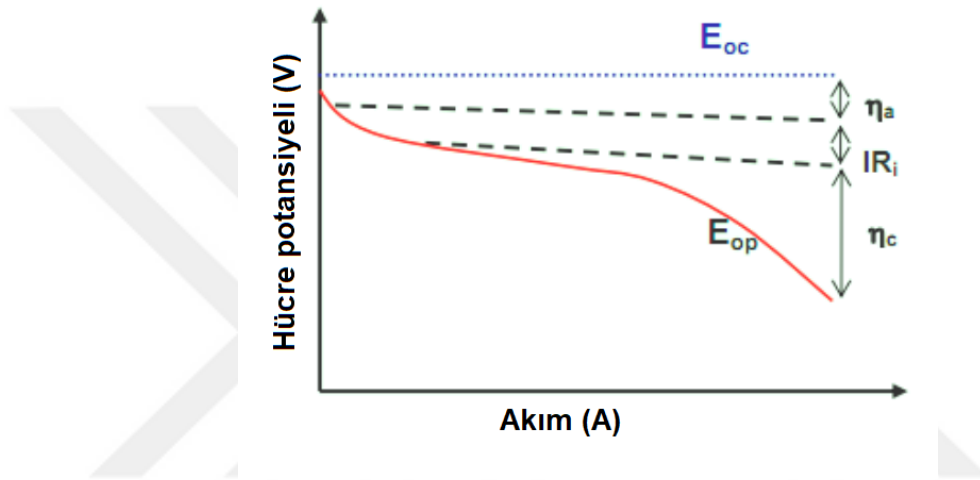
$$E^0 = E^0_{\text{katot}} - E^0_{\text{anot}} \quad (3.4)$$

Standart elektrot potansiyeli,  $E^0$ , reaktanların ve ürünlerin bir referans elektrota göre standart durumlarında olmaları koşuluyla bu reaksiyon tarafından üretilen potansiyeldir.

Tam olarak şarj edilmiş bir pilde gerçek açık devre hücre voltajını elde etmek için, teorik hücre voltajı, reaksiyona giren bileşenin standart olmayan durumunu dikkate alan Nernst denklemi Denklem 3.5'de gösterilmektedir:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (3.5)$$

burada  $Q = a_{\text{ürünler}}/a_{\text{reaktanlar}}$  genel hücre reaksiyonu için kimyasal bölümdür ve  $R$  gaz sabitidir ( $R = 8,31 \text{ J/kmol}$ ).  $Q$  ayrıca denge sabiti  $K$  ile aynı şekilde temsil edilmektedir. Denklem 3.5'deki Nernst potansiyeli hücredeki elektroaktif bileşenin aktivitesinin (veya konsantrasyonunun) değişimiyle kendi kendine deşarj nedeniyle zamanla değişmektedir [44].



Şekil 3.4. Hücre polarizasyonu ile deşarj akımı arasındaki ilişki.

Çalışma voltajı pilin polarizasyonu ve direnç kaybı ( $IR$  düşüşü) nedeniyle her zaman teorik voltajdan daha düşüktür. Pratik voltaj ise harici bir yük tarafından çekilen akıma ( $I$ ) ve akımın yolundaki hücre direnci olan  $R$ 'ye bağlıdır. Bu durumda elektrotlarda depolanan teorik enerjinin tamamı elektrik enerjisine dönüştürülemeyecek ve bir kısmı atık ısı olarak dışarı verilecektir. Şekil 3.4., hücre polarizasyonu ve deşarj akımı arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Üç tip polarizasyon kaybı vardır:

1. Elektrot reaksiyonlarının kinetiği ile ilgili olan aktivasyon polarizasyon kaybı  $\eta_a$ ;
2. Hücre çalışması sırasında kütle taşıma sınırlamalarından kaynaklanan konsantrasyon polarizasyonu  $\eta_c$ ;

### 3. Hücresinin iç empedansı ile ilgili olan ohmik polarizasyon $IR_i$

Aktivasyon polarizasyonu, elektrot/elektrolit ara yüzeyinde meydana gelen yük transfer reaksiyonunun kinetiğinden kaynaklanmaktadır. Ohmik polarizasyon, elektrolitin direncinden, elektrotların yapı malzemelerinden, akım kollektörlerinden, terminallerden ve aktif kütlenin parçacıkları arasındaki temastan kaynaklanmaktadır. Ohmik polarizasyon, akım aktığında veya durduğunda anında görünür veya kaybolur. Redoks reaksiyonları ilerledikçe, elektrot/elektrolit arayüzündeki aktif türlerin mevcudiyeti değişir. Konsantrasyon polarizasyonu ise kütle taşıma sınırlaması nedeniyle oluşmaktadır.

$$E_{op} = E_{oc} - (\eta_a + \eta_c + IR_i) \quad (3.6)$$

Yalnızca çok düşük bir akımda çalıştırıldığında, hücre voltajı  $E_{op}$ ,  $E_{oc}$  açık devre potansiyeline yakın olacak ve hücre teorik olarak enerjinin çoğunu iletecektir.

Bir elektrot elektrolit ile temas halindeyken, elektrot üzerindeki yük, elektrolitteki zıt yüklü iyonları elektrot yüzeyine çeker ve çözücüdeki dipoller, elektrot yüzeyleri üzerinde SEI filmi oluşturmak üzere hizalanır. SEI filmleri belli bir kalınlığa ulaştığında elektronik olarak yalıtkan olurlar. Bu nedenle, herhangi bir olası elektriksel iletkenlik, elektrik alanı altındaki filmler boyunca ya anyonik ya da katyonik göçten kaynaklanabilir. Bu arada, elektrot ile elektrolit arasında, elektriksel çift katman olarak adlandırılan, çift katmanlı yüklerin bulunduğu ince bir katman da oluşur. Elektrokimyasal reaksiyonlar, indirgenmiş veya oksitlenmiş tüm atomların veya iyonların geçmesi gereken bu katmanda gerçekleşir. Bu nedenle, iyonların bu katmandan geçme yeteneği, kinetiği kontrol eder. Elektrot reaksiyon hızını kontrol etmede sınırlayıcı faktördür. Elektrokimyasal reaksiyonun aktivasyon enerjisi olarak tanımlanan elektrot reaksiyonuna yönelik enerji bariyeri, bu elektriksel çift tabakanın üzerinde yer alır [44, 45].

Özetle, güç yoğunluğunu en üst düzeye çıkarmak için, en düşük aşırı potansiyel ve iç dirençte hücre potansiyelinin en optimum değerini elde etmek önemlidir. Ohmik

kayıplar artan akımla artar ve şarjın ilerlemesi sırasında artan yalıtkan faz oluşumuyla daha da artırılabilir..

LIB'ların yüksek hız oranını etkileyen birçok faktör vardır. Katot tarafında  $\text{Li}^+$  difüzyonunun yanı sıra bazen katodun elektriksel iletiminin bir lityum iyon pil sisteminde temel hız sınırlayıcı adım olduğuna inanılır. Lityum iyon pillerin toz yoğunluğunu iyileştirmek için çeşitli yaklaşımlar araştırılmış ve aşağıda kısaca özetlenmiştir:

1. Elektrot malzemelerini nanopartiküllerde, nanotellerde veya diğer nanoyapılarda sentezleyerek elektrotun yüzey alanını arttırmak lityum iyon pillerin şarj/deşarj oranını etkili bir şekilde artırabilmektedir.
2. Katot malzemelerinin partikül boyutunun azaltılması,  $\text{Li}^+$  difüzyon uzunluğunu etkin bir şekilde kısaltabilir ve  $\text{Li}^+$  difüzyon hızını arttırabilmektedir. Ayrıca, katyon veya anyon ekleme, aktivasyon enerjisini değiştirebilir veya  $\text{Li}^+$  difüzyonunu kolaylaştırabilen daha fazla kusur bölgesi üretebilmektedir.
3. Ticari lityum iyon pillerde, elektrik iletkenliğini kolaylaştırmak için katoda az miktarda (ağırlıkça %3-8) karbon siyahı eklenerek katodun elektrik iletkenliği artırılmaktadır. Karbon nanotüpler ve metal nanoteller gibi iyi elektriksel iletkenliğe sahip diğer malzemeler de hem hacmi azaltmak için hem de daha iyi iletken bir 3 boyutlu ağ oluşturmak için karbon siyahları yerine iletken katkı maddeleri olarak kullanılmaktadır [46].

## 3.2. Li İyon Pil Bileşenleri

### 3.2.1. Katot

Katot, lityum iyon pillerin önemli bileşenlerinden biridir. Katot malzemesi, geniş bileşim aralıklarında kararlı bir kristal yapıya sahip olmalıdır, çünkü şarj döngüsü sırasında oksidasyon reaksiyonu büyük bileşim değişikliklerine ve dolayısıyla

istenmeyen faz değişikliklerine yol açmaktadır [47]. Katot malzemeleri olarak kullanılan lityum geçiş metali bileşikleri, geniş bir bileşim aralığında karışık kristaller geliştirebilir ve şarj işlemi sırasında lityum iyonlarını yapıdan ayırabilmektedir. Geçiş metal iyonları, yük nötürlüğü nedeniyle oksitlenir ve bu nedenle geçiş metali katyonunun oksidasyon durumu yükselmektedir [48]. Deşarj sırasında, lityum iyonları katot malzemesine geri taşınır ve katottaki geçiş metal iyonlarının indirgenmesi, anottan elektronlar tarafından gerçekleştirilir. Maksimum deşarj akımı, elektrolitteki lityum iyonlarının elektrot yüzeyine erişiminin yanı sıra bu iki işlemin oranları ile kontrol edilir. Katot performansı, lityum iyon değişiminin yalnızca elektrot-elektrolit arayüzünde gerçekleşmesi nedeniyle katot malzemesinin doğal elektrokimyasal özelliklerinin yanı sıra doğrudan elektrot mikro yapısına ve morfolojisine bağlıdır [49].

Bir malzemenin, şarj edilebilir bir lityum pilde katot olarak başarılı bir şekilde kullanılabilmesi için temel řu şekilde sıralanmaktadır.

1. Malzeme,  rneğin bir geçiş metali gibi kolaylıkla indirgenebilir/oksidlenebilir bir iyon içermelidir.
2. Malzeme lityum ile tersinir bir şekilde reaksiyona girmelidir. Lityum eklendikçe konakçı yapının esasen değişmediği bir interkalasyon tipi reaksiyonu belirlemektedir.
3. Malzeme, yüksek serbest reaksiyon enerjisine sahip lityum ile reaksiyona girmelidir.
4. Malzeme hem yerleştirme hem de çıkarma sırasında lityum ile çok hızlı reaksiyona girmelidir.
5. Malzeme stabil olmalıdır, yani aşırı deşarj ve aşırı şarjda yapı değiştirmemeli veya başka şekilde bozulmamalıdır.
6. Malzeme düşük maliyetli olmalıdır.
7. Malzeme evre dostu olmalıdır.
8. Katot malzemeleri, ağırlık veya hacim başına yüksek kapasiteye izin vermek için hafif ve yoğun bir şekilde paketlenmeli ve yüksek güç için yüksek elektriksel ve iyonik iletkenliğe sahip olmalıdır [50].

Katot malzemeleri, bölüm 2.1.2 ve 2.1.3’de anlatıldığı üzere interkalasyon ve dönüşüm reaksiyonu olmak üzere iki farklı mekanizma yoluyla enerji depolayabilir. Dönüştürme elektrotları, litiasyon/delityasyon sırasında, kristal yapıda bir değişikliğin olduğu, kimyasal bağların kırılması ve yeniden birleşmesi ile birlikte bir katı hal redoks reaksiyonuna girerken, interkalasyon katot malzemeleri Li iyonları için bir konak görevi görür, böylece iyonlar geri dönüşümlü olarak malzemeye girebilir veya malzemedan çıkarılabilir.

İnterkalasyon esaslı katot malzemeleri temel olarak kalkojenitler, geçiş metal oksitleri ve polianyon bileşikler olmak üzere üç kategoriye ayrılır: İnterkalasyon malzemeleri üzerine araştırmaların çoğu, daha yüksek çalışma voltajları ve bunun sonucunda daha yüksek enerji depolama kapasitesi nedeniyle geçiş metal oksitleri üzerine yapılmaktadır [49].

Katot malzemeleri kristal yapılarına göre: katmanlı oksitler, spineller ve fosfatlar olmak üzere üç sınıfta gruplandırılmıştır.

### 3.2.1.1. Katmanlı oksitler ( $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>)

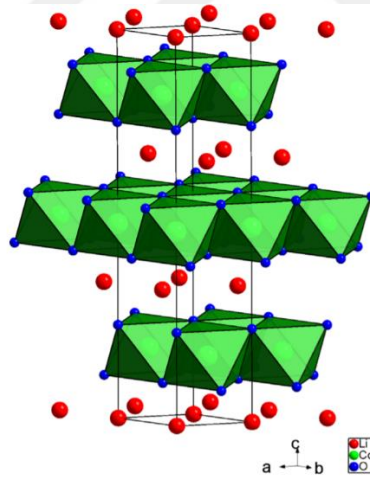
Katmanlı geçiş metal oksitleri, yüksek kapasiteleri (>200 mAh/g), enerji yoğunluğu, çıkış voltajı (~4,3 V) ve hız kapasitesi nedeniyle lityum iyon piller için katot malzemesi olarak oldukça dikkat çekmektedir [51]. Topotaktik reaksiyon 1970’lerde Li<sub>x</sub>TiS<sub>2</sub>/Li hücresi ile ilk kez gösterildiğinden beri, katot olarak katmanlı yapı oksitleri, lityum piller için parlayan bir yıldız olmuştur.

Katmanlı yapı bileşikler LiMO<sub>2</sub> formülü ile gösterilmektedir. Burada *M* bir veya birden fazla geçiş metalini temsil etmektedir. Bu tip katmanlı metal oksitler, Şekil 3.5.’den de görülebileceği üzere *R-3m* uzay grubuna aittir. Bu malzemelerde, alternatif bir şekilde istiflenmiş MO<sub>6</sub> ve LiO<sub>6</sub> oktahedranın periyodik bir dağılımı vardır. LMO<sub>2</sub> genellikle trigonal bir kristal sistemine sahiptir ve LMO<sub>2</sub>’deki Co, Ni veya Mn gibi *M* katyonunun ortalama oksidasyon basamağı +3’tür. Katmanlı tip yapıda oksijen atomları yüzey merkezli kübik paket dizilimi oluştururlar. Geçiş metal iyonları

oktahedral boşluklarda bulunur ve  $\text{Li}^+$  iyonları oksijen tabakaları arasındaki boşlukta bulunur. Bu tür malzemeler, lityum iyonu için çok sayıda difüzyon yoluna izin veren iki boyutlu ara yer bölgelerine sahip katmanlı yapıları nedeniyle daha iyi elektrokimyasal davranış gösterir [52].

İlk olarak 1980 yılında Prof. John B. Goodenough tarafından lityum iyon piller için katmanlı katot malzemesi olarak keşfedilen  $\text{LiCoO}_2$  sırasıyla oktahedral  $3a$  ve  $3b$  bölgelerinde bulunan lityum ve kobalt iyonlarına sahiptir ve kübik sıkı paketlenmiş oksijen iyonlarının katmanları ile ayrılmaktadır.  $\text{LiCoO}_2$  döngü boyunca yüksek iletkenlik ve kararlı yapısal stabilite göstermektedir [53, 54].

$\text{LiCoO}_2$ , 280 mAh/g teorik kapasitesi nedeniyle ilgi çekici bir katot malzemesidir. Fakat yapıdaki kararsızlık ve yüksek hacim değişikliği kapasitesini azalmaktadır. Tipik olarak 3,0-4,2V aralığında şarj deşarj edilmektedir ve yaklaşık 140 mAh/g çalışma kapasitesi göstermektedir [55].



Şekil 3.5.  $R\bar{3}m$  uzay grubuna ait  $\text{LiCoO}_2$ 'in kristal yapısı [56].

Bir diğer katmanlı metal oksit katotlardan biri olan  $\text{LiNiO}_2$  ise yaklaşık 160 mA/g'lık kapasitesi, ihmal edilebilir kapasite azalması ile mükemmel çevrim ömrü ve 2 V'un oldukça altında bir derin deşarj kapasitesi nedeniyle dikkat çekmektedir. Stokiyometrik olarak  $\text{LiNiO}_2$ 'nin sentezlenmesi zordur. Bu nedenle, tek dezavantajı,

sentez sürecinde azami özen gerektirmesidir. Aksi takdirde ortaya çıkan  $\text{LiNiO}_2$  numunesi, stokiyometri dışı oluşumlara maruz kalır[57].

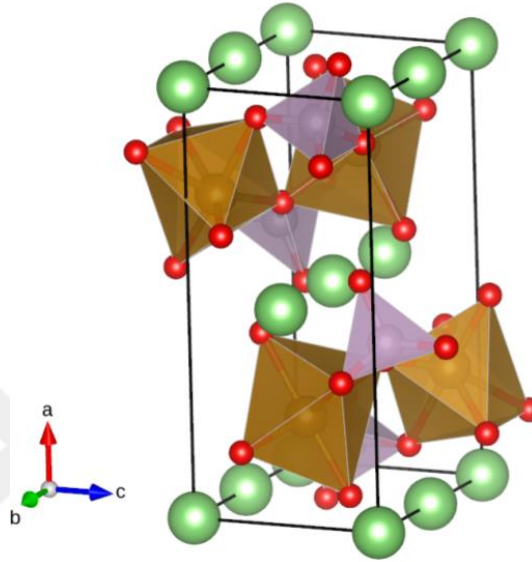
$\text{LiMnO}_2$  stokiyometrilik katmanlı katot elektrodu, Li iyon hücrelerde  $\text{Mn}^{+3}/\text{Mn}^{+4}$  çifti nedeniyle 285 mAh/g'lık teorik deşarj kapasitesine sahiptir. Denge koşulları altında, saf  $\text{LiMnO}_2$  ortorombik bir yapıda kristallenmektedir [58]. Ancak,  $\text{LiMnO}_2$  katotların Li iyon pillerde pratik kullanımı, ciddi yapısal bozulmaya ve hızlı kapasite azalmasına neden olan Jahn-Teller etkisi nedeniyle kısıtlıdır. Mn iyonu yerine  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  ve  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$  gibi Co ve/veya Ni gibi metal iyon ekleme işlemleri, katmanlı yapıyı büyük ölçüde stabilize ederek kapasite azalma problemini gidermektedir [59].

### 3.2.1.2. Olivin fosfatlar ( $\text{LiMPO}_4$ )

1997 yılında  $\text{LiFePO}_4$ 'ın tersinir olarak lityum giriş çıkışınınsıralı olivin yapılarına sahip lityum geçiş metal fosfatları  $\text{LiMPO}_4$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cu}$ ), şarj edilebilir lityum piller için umut verici katot malzemeleri olarak oldukça dikkat çekmektedir. Kristal  $\text{LiMPO}_4$ , dört birim  $\text{LiMPO}_4$  (uzay grubu  $\text{Pmnb}$ ) barındıran bir ortorombik birim hücreye sahiptir (Şekil 3.6.). Fosfo-olivinlerde, tüm oksijen iyonları,  $\text{PO}_4^{-3}$  tetrahedral polianyonu oluşturmak ve tüm üç boyutlu çerçeveyi stabilize etmek için  $\text{P}^{+5}$  ile güçlü kovalent bağlar oluştururlar. Olivin tipi katodun tercih edilmesinin en önemli nedenleri, oldukça yüksek sıcaklıklarda kararlı çalışması ve zorlu koşullar altında oldukça güvenli olmasıdır. Yapıdaki  $\text{P}_{\text{tet}}-\text{O}-\text{M}_{\text{oct}}$  bağlantısı,  $\text{M}^{+3} / \text{M}^{+2}$  redoks enerjisini “endüktif etki” olarak adlandırılan yararlı seviyelere ( $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+3}/\text{Mn}^{+2}$  ve  $\text{Co}^{+3}/\text{Co}^{+2}$  için sırasıyla 3,4, 4,1 ve 4,8 V) ayarlayan süper değişim etkileşimini indüklemektedir [60].

Olivin yapılar içerisinde özellikle,  $\text{LiFePO}_4$ , oksijen iyonlarının altıgen kapalı paket (hcp) düzenlemesi oluşturduğu yapısı nedeniyle yüksek sıcaklıkta yüksek termal stabilite göstermektedir. Metal (Fe) iyonları, tetrahedral fosfat grupları ( $\text{PO}_4$ ) tarafından köprülenen alternatif bazal düzlemlerde oktahedronların zikzak zincirlerini oluşturmaktadır. Lityum atomları, kalan bazal düzlemlerde bulunan oktahedral bölgeleri işgal etmektedir. Oksijen ve  $\text{P}^{+5}$  iyonları oluşturan  $(\text{PO}_4)^{-3}$  birimleri

arasındaki güçlü kovalent bağ,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$  ve  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  gibi katmanlı oksitlerinkine kıyasla yapının daha fazla stabilizasyonuna tolerans göstermektedir. Bu güçlü kovalentlik,  $\text{Fe-O-P}$  endüktif etkisi yoluyla  $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$  durumunun antibağını stabilize eder. Sonuç olarak, oksijen atomlarının çıkarılması daha zordur.



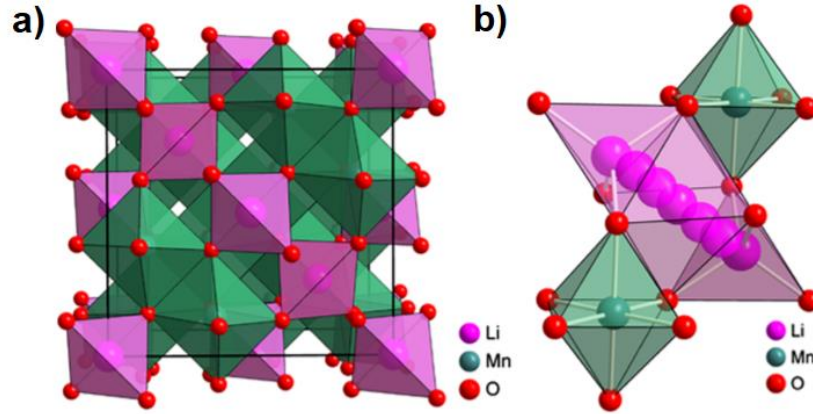
Şekil 3.6.  $\text{LiMPO}_4$ 'ün olivin yapısı: Li atomları yeşil, O atomları kırmızı ve P ve Mn atomları sırasıyla dörtyüzlü mor ve oktahedra kahverengi ile temsil edilmektedir [61].

Oda sıcaklığında düşük hız kabiliyetine yol açan çok düşük elektriksel iletkenlik ( $\sim 10^{-11} \text{ S cm}^{-1}$ ) ve düşük lityum iyon difüzyonu ( $\sim 1,8 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) gibi dezavantajlara sahiptir. Nano ölçek aralığında parçacık boyutunun küçültülmesi, Li iyonlarının parçacıkların çekirdeğinden kafes yoluyla yüzeye geçmesi için daha kısa difüzyon yolları sağlayan, böylece mükemmel elektrokimyasal özellikler veren uygun bir yapısal çerçeve sağlamaktadır. Ayrıca, nanoölçekli partiküllerin geniş yüzey alanı, geliştirilmiş elektrot/elektrolit arayüz teması sağlar, böylece daha yüksek şarj/deşarj oranlarına ve mükemmel kapasite korumalarına yol açmaktadır [62].

### 3.2.1.3. Spinel oksitler ( $\text{LiM}_2\text{O}_4$ )

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$  kimyasal formülüne sahip spinel oksitler, ilk olarak 1980'lerin başında Michael Thackeray tarafından bulunmuştur.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  katodu,  $\sim 4,1 \text{ V}$ 'luk çalışma voltajında  $120 \text{ mAh/g}$ 'lık pratik ve  $148 \text{ mAh/g}$ 'lık teorik kapasiteye sahiptir. Diğer

katot oksitlerle karşılaştırıldığında, düşük maliyetli, çevre dostu ve daha güvenli bir alternatiftir.  $Fd3m$  uzay grubuna sahip  $LiMn_2O_4$  spinel yapısı, 32e bölgesinde bulunan oksijen iyonlarından, 16d oktahedral bölgede bulunan Mn iyonlarında tetrahedral 8a bölgesinde bulunan Li iyonlarından oluşmaktadır (Şekil 3.7.) [63, 64].



Şekil 3.7. (a) Spinel  $LiMn_2O_4$ 'ün kristal yapısı ve (b) buna karşılık gelen lityum difüzyon yolları [65].

Spinel katot, hidrotermal, termo-polimerizasyon, Pechini, sulu indirgeme, erimiş tuz vb. gibi çeşitli sentez teknikleri ile sentezlenebilmektedir. İyi kristalize bir  $LiMn_2O_4$  katot elde etmek için normalde  $700^{\circ}C$ 'nin üzerinde ısı işlem gerekmektedir.

$LiMn_2O_4$ 'de, özellikle  $60^{\circ}C$ 'nin üzerindeki yüksek sıcaklıklarda tekrarlayan şarj/deşarj döngüsü sırasında ciddi kapasite azalma problemi görülmektedir. Ayrıca Jahn-Teller etkisi, manganez çözünmesi ve disproporsiyonlaşma reaksiyonları,  $LiMn_2O_4$ 'ün elektrokimyasal performansını sınırlamaktadır.

Spinel tipi katotlar yüksek birdeşarj platosu, üstün çevrim ömrü ve olağanüstü hız kapasitesi sunsa da, 3 V'un üzerinde çevrim sırasında 150 mA/h'dan daha düşük bir kapasite gösterirler. Yüksek potansiyelerde elektrolit ile elektrokimyasal reaksiyon, şarj durumunda iki fazlı yapının kararsızlığı, dengesiz litiasyon nedeniyle kübik yapıdan tetragonal yapıya faz dönüşümü, çevrim sırasında kristallik kaybı ve manganez çözünmesi gibi çeşitli kapasite kaybına neden olan mekanizmalar  $LiMn_2O_4$  katotlarda gözlenmektedir [66].

### 3.2.2. Anot

Sekonder bir hücrede, anot, deşarj sırasında negatif kutup, şarj sırasında ise pozitif kutuptur. Pilin elektrokimyasal performansını doğrudan etkilediğinden, anot lityum iyon pilde çok önemli bir rol oynamaktadır. İdeal bir Li iyon hücrede anot minimum hacimsel genleşmeye, yüksek elektronik iletkenliğe, geniş çalışma sıcaklığı aralığında yapısal kararlılığa sahip olma ve düşük spesifik yüzey alanı (tipik olarak  $< 2 \text{ m}^2/\text{g}$ ) gibi özelliklere sahip olmalıdır [67]. Son zamanlarda, en sık kullanılan anot malzemeleri, Şekil 3.8.'de gösterildiği gibi 1B, 2B, 3B karbon bazlı malzemelerin yanı sıra gözenekli, çekirdek-kabuk ve yumurta sarısı kabuk yapıları olmuştur [68].



Şekil 3.8. Lityum iyon piller için en son anot malzemelerinin şematik diyagramı [68].

#### 3.2.2.1. Karbon bazlı anotlar

Karbon bazlı malzemeler, düşük fiyatları, düşük elektrokimyasal atılıkları, düşük şarj-deşarj platformu ve düşük dendritik lityum oluşumu nedeniyle ticari pillerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak, düşük kapasite oranları nedeniyle, yüksek enerjili pil uygulamalarında teorik bir sınırlamaya sahiptirler. Doğal grafit, karbon atomlarının  $sp^2$  hibridizasyonu yoluyla bir karbon-karbon çift bağ bağlantısı oluşturarak altıgen bir yapı oluşturduğu ve iki boyutta uzayıp daha sonra bir düzlem oluşturduğu katmanlı bir

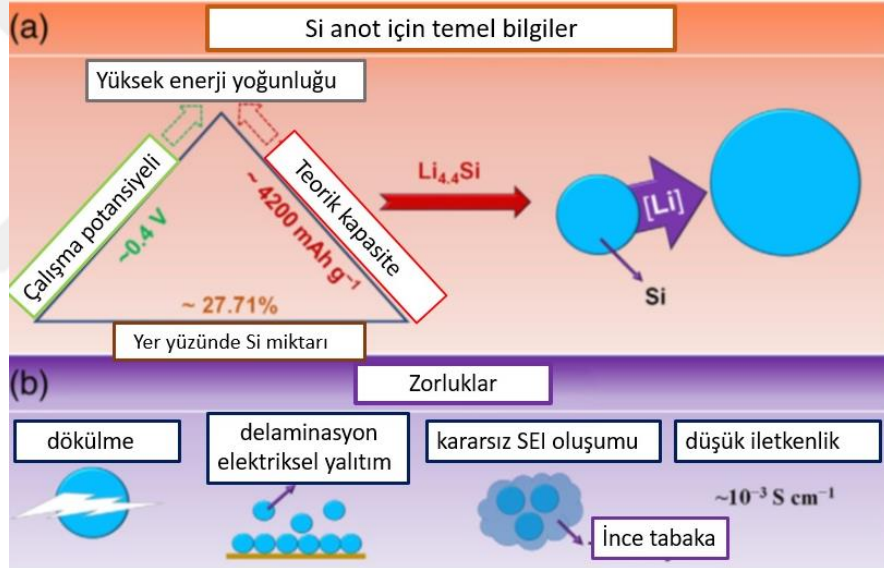
yapıya sahiptir. Bu katmanlar, grafit kristalleri oluşturmak için van der Waals kuvvetleri tarafından birbirine bağlanır ve istiflenir. Böylece Li iyonları, grafitin ara katmanlarında, uç yüzeylerinde ve yüzeyinde depolanabilir. Bu nedenle, genişlik, kenarların yüzey alanı ve grafitin yüzey alanı, lityum iyon depolamasını etkileyen ana faktörler olarak kabul edilmektedir. Ticarileştirilmiş modifiye edilmiş doğal grafitin kapasitesi 340-370 mAh/g'a ulaşabilmektedir ve ilk Coulombik verimliliği %90-%93'tür.

Doğal grafit, bol bulunabilirliği, düşük maliyeti, düşük elektrik potansiyeli ve kararlı şarj eğrisi gibi avantajlara sahiptir, ancak aynı zamanda birçok dezavantajı da vardır. Yüksek kristallliği, solventlerle zayıf uyumlu olmasını sağlar, bu da elektrolitlere karşı çok hassas olduğu anlamına gelmektedir. Lityum iyonlarının interkalasyonundan sonra oluşan grafit interkalasyon bileşiği, grafit malzemenin ömrü üzerinde bir etkisi olan ara tabaka mesafesini büyük ölçüde değiştirmektedir. Ayrıca, doğal grafit tozu parçacıklarının düzensiz dış yüzey aktivitesi, şarj ve deşarj sırasında yüzey yapısının hasar görmesine neden olmaktadır.

Karbon bazlı anotların elektrokimyasal özelliklerini iyileştirmek için yüzey modifikasyonu, kaplama, element dopingi, alkali metallerin eklenmesi, hazırlama işleminin iyileştirilmesi gibi yöntemler kullanılmaktadır. Yüzey modifikasyonu esas olarak yüzey oksidasyonuna ve yüzey florinasyonuna dayanmaktadır. Yüzey oksidasyonu, esas olarak, anot yüzeyindeki alkil grubunu, kararlı SEI oluşumuna elverişli olan ve çözücü moleküllerinin gömülmesini etkili bir şekilde önleyebilen asidik bir gruba dönüştürmek için güçlü bir oksidanın kullanımını ifade eder, böylece döngü performansını iyileştirir. Yüzey florlaması, grafit yüzeyinin, iç direnci belirli bir dereceye kadar azaltan, kapasiteyi ve şarj-deşarj performansını önemli ölçüde artıran kimyasal halojenasyonu ifade etmektedir. Yumuşak karbon veya sert karbon ile kaplanmış grafit yüzeyi, yalnızca grafitin avantajlarını korumakla kalmayıp aynı zamanda tersine çevrilebilir spesifik kapasiteyi ve döngü stabilitesini önemli ölçüde artıran yaygın bir modifikasyon aracıdır [69-71].

### 3.2.2.2. Silisyum bazlı anotlar

Şekil 3.9(a).’da gösterildiği gibi, alaşım tipi Si anot doğada bol bulunması ve çevre dostu olmasının yanı sıra, grafitte göre 10 kat yüksek kapasitesi ( $\sim 4200 \text{ mAh/g Li}_{4.4}\text{Si}$ ) ve makul elektrokimyasal potansiyeli ( $\sim 0,4 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$ ) nedeniyle yüksek enerjili Li iyon piller için en umut verici anot malzemelerinden biri olarak görülmektedir. Silisyum malzeme, grafit gibi katmanlı bir yapıya sahip değildir ve lityum ile alaşımlama yaparak lityumu depolar. İlk deşarj sırasında, lityum iyonları, yüzey hacmi genişlemesi ile birlikte bir  $\text{LiSi}$  alaşımı oluşturmak için silisyum yüzeyine difüze olur. Çeşitli  $\text{LiSi}$  kimyasal fazları arasında,  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$  en yüksek teorik pil kapasitesine ( $4200 \text{ mAh/g}$ ) ve en yüksek hacim genişlemesine (yaklaşık %420) sahiptir [72].



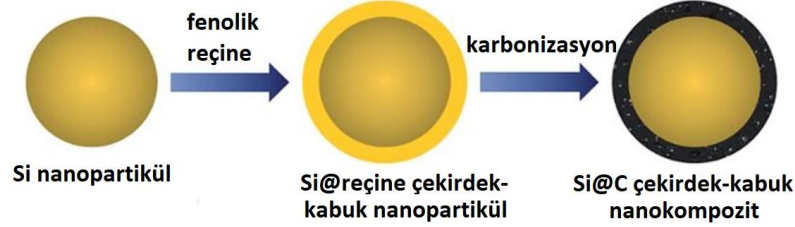
Şekil 3.9. Li iyon piller için Si bazlı anoda genel bakış: (a) özellikleri ve (b) temel zorluklar [73].

Şekil 3.9(b).’de gösterildiği gibi, lityumun interkalasyon ve deinterkalasyon sürecinde meydana gelen hacimsel genişleme problemi nedeniyle silisyum bazlı malzemenin ticarileştirilmesinde büyük bir kısıtlama söz konusudur. Şarj ve deşarj işlemi sırasında genişleme ve büzülme, iç stresi arttırmaktadır. Bu durum Si bazlı malzemenin tozlaşmasına ve sonuç olarak pil kapasitesinde hızlı bir düşüş ile düşük çevrim ömrüne neden olmaktadır. Ayrıca silisyum anotta, genişlemenin neden olduğu strese dayanamama nedeniyle yüzeydeki SEI filmi parçalanmaktadır, daha fazla elektrolit tüketimi ve yeni SEI filmi oluşmaktadır. Yeni oluşan aşırı kalın SEI filmi elektron

iletim hızını azaltarak silikonun tersine çevrilebilir kapasitesinin daha da zayıflamasına neden olmaktadır. Si'nin elektrik iletkenliğinin ve silisyumdaki lityumun difüzyon katsayısının nispeten düşük olması silisyum bazlı anotun hız performansını ciddi şekilde etkilemektedir [74].

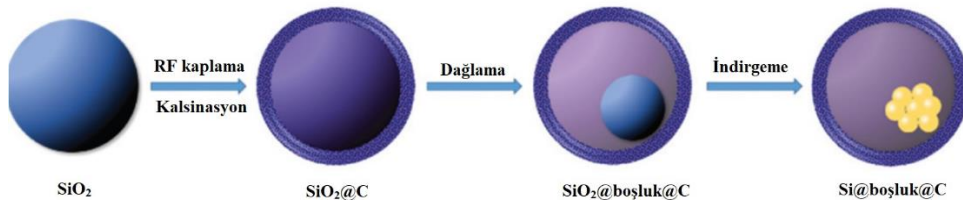
Bahsedilen eksiklikleri gidermek için, nanoyapı, silisyum-karbon kompozit, yüzey kaplama ve diğer modifikasyon yöntemleri tercih edilmektedir. Nanoyapılar hem hacim etkisinde güçlü bir toleransa sahip olup hem de mekanik gerinim kuvvetini ve gerilimi azaltırlar. Nanoyapıların sahip olduğu geniş aktif yüzey alanları, aktif malzeme ile elektrolitik çözelti arasında uygun bir temas sağlamaktadır [75]. Liu ve ark., çapı 150 nm'den büyük olan silisyum parçacığının, litiasyon işlemi sırasında yüzey çatlaklarının oluşmasına yol açtığını raporlamıştır. Si anodunun kırılması, SEI'nin bozularak yeni SEI yüzeyler oluşmasıyla sonuçlanmaktadır. Yeni yüzey oluşumları sıvı elektrolit tüketmektedir, bu da hızlı kapasite kaybına, hızlı empedans oluşumuna ve döngü stabilitesinin bozulmasına neden olmaktadır. Sonuç, daha küçük Si nanoparçacıklarının kullanılmasının, Li-iyon pildeki Si bazlı anotun uzun vadeli döngüsüne fayda sağladığını göstermektedir [76]. Gu ve ark. Si-karbon fiber kompozitinin litiasyon özelliklerini gözlemlemek için TEM kullanarak karbon matrisinin, litiasyon sonucu Si parçacıklarının hacim genişlemesi tarafından üretilen stresi karşılayamadığını gözlemlemiştir [77]. Karbon fiberin içine gömülü Si parçacıklarının lityumlanması, kaçınılmaz olarak karbon fiberlerin çatlamasına neden olmaktadır. Kırılan karbon fiberler yeni yüzeylere yol açmaktadır. Bu durumda yeni kırık yüzey üzerinde SEI katmanlarının üretimi için elektrolit tüketilmeye devam edilmektedir. Zhang ve ark. ise Si anotun dağılma problemini çözmek için Si nanopartikülleri karbon ile kaplayarak “çekirdek-kabuk” modelini önermişlerdir [78]. Lu ve ark. Şekil 3.10.'da gösterildiği gibi yapıyı biraz daha geliştirerek fenolik reçine bazlı karbon kabuk kullanmışlardır [79]. Fenolik reçine bazlı karbon kabuk yalnızca silisyumun büyük hacimli değişimini karşılamakla kalmayıp, aynı zamanda iç silisyumun çekirdeğini elektrolitten izole etmiştir. Yaptıkları çalışmalar sonucu iletken karbon kabuğun, Li iyonlarının difüzyon katsayılarının yanı sıra Li interkalasyonu ve deinterkalasyonun kinetiğini önemli ölçüde iyileştirdiğini gözlemlemiştir. Karbon

kabuk, Si nanoparçacıklarının yığın oluşturmalarını engellemek için bir bariyer görevi görmektedir ve böylece döngü sırasında yapı stabiliteğini arttırmaktadır.



Şekil 3.10. Si@C çekirdek-kabuk nanokompozitinin şematik gösterimi [79].

Fakat “çekirdek-kabuk” yapısı, alaşımlı Si’nin hacim genişlemesini tamponlamak için yeterli alana sahip değildir. Şarj-deşarj süreci sonunda yapının bütünlüğünü korumak zorlaşacak ve kompakt karbon kabuk kırılacaktır. Son yıllarda yapılan çalışmalarda önerilen “yumurta sarısı-kabuk” (Si@boşluk@C) yapılarında sağlanan boşluk alanı Si-Li alaışımının hacim genişlemelerini daha iyi yönetebildiği ve yapı bütünlüğünü koruyabildiği gözlemlenmiştir [80]. Şekil 3.11.’de de gösterildiği gibi Li ve ark. magnezyotermik indirgenmesiyle Si@boşluk@C yapıları oluşturmuşlardır. Si nanopartiküller, karbon kabuk ve partiküller arasında geniş bir boşluk bulunan içi boş karbon içerisindedir. Böylece, her Si partikülü, dış karbon kabuğu tahrip etmeden iyi tasarlanmış boşluk alanı içinde serbestçe genişleyebilir ve karbon kabuk üzerindeki SEI film stabilizasyonundan faydalanabilmektedir [81]. Genel olarak süreç, bir  $\text{SiO}_2$ @C çekirdek-kabuk partikülü üretmek ve daha sonra silisin kısmen dağılması ve silisin Si’ye magnezyotermik indirgenmesini kapsamaktadır. Si çekirdekleri birbirine yakın boyutta olup bir karbon koruma kabuğu ile tamamen izole edilmiştir.



Şekil 3.11. Si@boşluk@C sentez prosedürünün şematik gösterimi.

Özetle “yumurta sarısı-kabuk” yapılarında kabuk, ince bir karbon tabakasından oluşurken, yumurta sarısı silisyum nanoparçacıktır. Si ile karbon kabuk arasında, Si’nin kırılmadan veya toz haline gelmeden serbestçe genişlemesine izin veren yeterli boşluk vardır. Si ve C kabuğu arasındaki boşluk, Si’nin litiasyonu sırasında doldurulmaktadır. Karbon kabuk, litiasyon sırasında minimum hacim değişiklikleri ile yapısal stabiliteyi ve bütünlüğü korumaktadır. Bu arada, Si’nin elektriksel iletkenliği, elektrotun iletken ağını oluşturan karbon kabuk ile temas yoluyla her zaman korunmaktadır. Karbon kabuğun sıvı elektrolit ile temas halinde olması nedeniyle, karbon kabuk üzerinde oluşan SEI tabakası döngü sırasında kırılmayacaktır. Bu tasarım sayesinde, gözle görülür bir kapasite azalması olmadan uzun süreli döngü sağlanmaktadır.

### 3.2.2.3. Lityum metal anot

Li metali en yüksek teorik kapasiteye ( $3.860 \text{ mAh/g}$  veya  $2.061 \text{ mAh.cm}^{-3}$ ) ve en düşük elektrokimyasal potansiyele (standart hidrojen elektroduna karşı  $-3,04 \text{ V}$ ) sahip olması nedeniyle şarj edilebilir piller için ideal bir anot olarak kabul edilmektedir. Fakat Li şarj sırasında anot malzemesi olarak kullanıldığında dendritler olarak bozulma eğilimindedir. Oluşan dendritler seperatöre nüfuz ederek kısa devreye neden olmaktadır. Ayrıca deşarj sırasında oluşan yalıtkan Li anodun çevrim performansını büyük ölçüde düşürmektedir [82]. Li metal anodunun uygulanabilir bir teknoloji olmasını engelleyen teknik sıkıntılar, Li dendritlerin büyümesi, hacim değişimi, düşük mekanik mukavemet ve elektrolit ile elektrot arasındaki yüksek arayüzey direnci verilebilir. Li metal anottaki problemlerin üstesinden gelmek için kontrollü SEI üretimi, elektrolite katkı ekleme, Li anota kimyasal veya fiziksel ön işlem, katı hal elektrolit tasarımı, inorganik/polimer hibrit elektrolit üretimi, lityofilik veya iletken matris üretimi gibi birçok strateji önerilmiştir [83].

Ticari olarak kullanılan tüm anotlar arasında, metalik lityum, yüksek enerji yoğunluğu nedeniyle en iyi anot malzemelerinden biridir. Metalik lityum anodunun optimizasyonunda, lityum dendritin büyümesinin bastırılmasının yanında, aynı zamanda Kulomb verimliliği de büyük ölçüde iyileştirilmelidir.

#### 3.2.2.4. Metal oksit anotlar

Genel olarak, anot malzemeleri elektrokimyasal enerji depolama mekanizmasına ve lityum iyonunun deşarj ve şarj sırasında ana yapıya nasıl girip çıktığına göre üç gruba (interkalasyon, dönüşüm ve alaşım reaksiyonu) ayrılır ve her grubun kendine göre avantajları ve dezavantajları vardır. İnterkalasyon anot malzemeleri kararlı bir yapıya ve uzun çevrim ömrüne sahiptir ancak kapasiteleri düşüktür [84]. İnterkalasyon anot malzemelerinden biri olan  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO), lityum iyon piller için iyi geliştirilmiş anot malzemesidir. LTO, sabit bir şarj/deşarj platosu, üstün güvenlik, uzun ömür, yüksek güç çıkışı, hızlı şarj süresi ve geliştirilmiş düşük sıcaklıkta çalışma sağladığı için lityum iyon malzeme pazarında küçük ama önemli bir yere sahiptir. LTO piller, daha düşük hücre voltajı ve LTO'nun nispeten düşük elektrokimyasal kapasitesi (175 mAh/g) nedeniyle karbon anotlu lityum iyon pillerden daha düşük enerji yoğunluğu sağlarlar [85].

Alaşımli anot malzemeleri yüksek kapasiteye sahiptir, ancak yüksek hacim değişikliği problemine sahiptir, bu da elektrot malzemesinin tozlaşarak kapasitesini kaybetmesine neden olmaktadır. Alaşımli anot malzemesi örneklerinden biri olan  $\text{SnO}_2$ , 1494 mAh/g'lık yüksek teorik kapasitesi nedeniyle çekici bir anot malzemesidir. Ancak,  $\text{SnO}_2$ , elektrotu toz haline getiren Li alaşımlama ve de-alaşımlama sırasında yaklaşık %300'lük hacim değişikliği nedeniyle negatif elektrot malzemesi olarak kullanımı kısıtlıdır [86].

Lityum-iyon dönüşüm reaksiyonuna dayalı metal oksit elektrot malzemesi, interkalasyon reaksiyonuna dayalı olandan daha yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir. Fakat düşük elektronik iletkenlik, döngü sırasında hacim genişlemesi ve potansiyel histerezisi, geçiş metal oksit malzemelerinde sorun yaratan üç ana problemdir. Düşük elektronik iletkenlik, elektron transferini sınırlar ve elektrotun hız kapasitesinin iyileştirilmesini engellemektedir. Hacim genişlemesi, aktif malzemelerin yapısına zarar vererek, kapasitenin düşmesine ve düşük döngü stabilitesine neden olmaktadır. Deşarj ve şarj potansiyeli arasında gözlenen voltaj histerezisi, düşük enerji verimliliğine yol açmaktadır [87]. Geçiş metal oksitlerden biri olan  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  dönüşüm

reaksiyonu gösteren anot malzemesidir. Rapor edilen geçiş metal oksitler arasında  $Mn_3O_4$ , düşük maliyeti, evre dostu olması ve düşük çalışma potansiyeli nedeniyle oldukça tercih edilmektedir.  $Mn_3O_4$ 'ün  $Li/Li^{++}$ ya karşı tipik voltaj aralığı 0,5–2,0 V arasındadır. Fakat, düşük elektrik iletkenliği ( $10^{-7}$ – $10^{-8}$  S.cm<sup>-1</sup>) düşük hız performansına neden olmaktadır. Ayrıca, lityumlama ve delityumlama sırasında  $Mn_3O_4$ 'ün hacim değişikliği, hızlı kapasite azalmasına yol açmaktadır. Bu sorunlar nedeniyle saf  $Mn_3O_4$ 'ün lityum iyon piller için pratik kullanımı sınırlıdır [88].

### 3.2.3. Elektrolit

Elektrolit malzemeleri ve özellikleri, pil performansının temel belirleyicileridir. Li iyon pillerde kullanılan elektrolitler, etilen karbonat (EC) ve propilen karbonatın (PC) en önemli iki ye olduğu karboksilat veya karbonat esterlerini içermektedir. Her ikisi de 1950'lerde susuz ler olarak bilinmesine rağmen, EC, yüksek erime noktası (~37°C) nedeniyle genellikle beğenilmezken, PC ise g ve 4 V'un üzerindeki potansiyellerde kararlılığı nedeniyle tercih edilmiştir. 1950'ler ve 1990'lar arasında, tipik susuz elektrolitler genellikle PC içeren lerin karışımı içinde lmş çeşitli lityum tuzlarından oluşuyordu.

1980'lerin başında, Yoshino ve ark., daha iyi güvenlik ve daha uzun çevrim ömrü hedefleyen bir “Li metal içermeyen” pili birleştirmeye başladılar. Katot olarak  $LiCoO_2$  kullanarak, temel görevleri kararsız ve tehlikeli Li metalinin yerini alacak bir anot bulmaktı.

1990'ların başında Fujimoto ve ark., amorf karbonun yerine grafiti kullanmaya çalışırken, grafit yapıyı dökmeyen bir elektrolit bulma konusunda aynı zorlukla karşı karşıya kalmışlardır. Kapsamlı tbir araştırmadan sonra, EC,  $LiC_6$ 'nın neredeyse tüm teorik kapasitesini şaşırtıcı bir şekilde etkinleştiren  olarak tanımlanmıştır. 1991'de alınan patente göre modern lityum iyon pil elektrolitleri için iskelet formülü; EC ve dimetil karbonat, dietilen karbonat veya etilmetil karbonattan seçilen bir lineer karbonat karışımı içinde lmş  $LiPF_6$  tuzu olarak belirlenmiştir [89].

Bir pilin enerjisi, büyük ölçüde elektrot aktif malzemelerinin türü ve miktarı ile belirlenir, ancak elektrolitin de önemli bir etkisi vardır. Bununla birlikte elektrolit ve elektrot/elektrolit arayüzleri de pil gücü, maliyet, kullanım ömrü ve güvenlik açısından merkezi bir faktördür. Tam pil reaksiyonu, hem elektronların hem de  $\text{Li}^+$  katyonlarının bir elektrottan diğerine taşınmasını gerektirmektedir.  $\text{Li}^+$  katyonlarının SEI ve elektrolit yoluyla sınırlı hareketliliği (iyonik iletkenlik), pil gücünü kısıtlayan bir unsurdur. Pil ömrü genellikle elektrolitin hücre bileşenleriyle oluşturmuş olduğu zararlı yan reaksiyonları ile sınırlıdır. Pilde ısınmaya yol açan kısa devreler veya bileşenlerin reaktivitesini artıran ve aynı anda yanıcı solventlerin buharlaşması nedeniyle artarak iç basınç oluşturan termal kaçak nedeniyle güvenlik sorunu oluşabilmektedir ve bu da pilin patlaması gibi sorunlara neden olmaktadır.

Günümüzde kullanılan ticari elektrolitler,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiBOB}$  [lityum bis(oksalat)borat] veya  $\text{LiClO}_4$  gibi bir lityum tuzu ile etilen karbonat, dimetil karbonat ve dietil karbonatın bir kombinasyonu olan bir organik çözücünden oluşmaktadır. İyonik iletkenlik sıcaklıkla artmaktadır ve oda sıcaklığında  $\sim 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 'dir.

Yeni nesil yüksek voltajlı elektrotların daha yüksek kapasitelere erişmesi için, mevcut son teknoloji elektrolitlerin ( $\text{Li}/\text{Li}^+$ 'ya göre  $\geq 4,3 \text{ V}$  veya daha yüksek) çalışma potansiyeli aralığı dışında kararlı döngüye olanak sağlayan yeni elektrolitler gerekmektedir. Elektrolitte çeşitli katkı maddelerinin kullanımı ile geliştirilmiş SEI oluşumu, yalnızca daha yüksek potansiyel hücre döngüsüne izin vermekle kalmayıp, aynı zamanda uzun çevrim ömrü ve geliştirilmiş güvenlik için de gerekli olabilmektedir. Bu amaca yönelik olarak, akıllı seperatörler, iyonik sıvılar ve silikon içeren elektrolitler üzerine çok sayıda çalışma yapılmaktadır [90].

#### 3.2.4. Seperatör

Tüm lityum bazlı pillerde, lityumun sulu çözeltideki reaktivitesi ve elektrolitin yüksek voltajdaki kararlılığı nedeniyle susuz elektrolitler kullanılmaktadır. Bu hücrelerin çoğunda, poliolefinlerden yapılmış mikro gözenekli membranlar kullanılmaktadır.

Sony'nin 1990'ların başında şarj edilebilir lityum iyon pili piyasaya sürdüğünde, iyi mekanik ve elektriksel özellikler sağlayan yeni seperatörlere olan ihtiyaç artmaya başlamıştır. O zamandan beri seperatörler, lityum pil teknolojisinin performansının ve güvenliğinin iyileştirilmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Mikro gözenekli poliolefin seperatör lityum iyon pillerde yaygın olarak kullanılmıştır. Lityum iyon pillerde, pozitif ve negatif elektrotlar arasına iki kat seperatör konulmaktadır. Seperatörün gözenekleri iyonik olarak iletken bir sıvı elektrolit ile doldurulmaktadır. Mevcut kullanımdaki mikro gözenekli ( $<30\text{ }\mu\text{m}$ ) poliolefin membranlar ince olmakla birlikte ve PE, PP veya PE ve PP laminatlarından yapılmıştır. Seperatörler mükemmel mekanik özellik, kimyasal kararlılık ve daha uygun maliyet sağladığı için poliolefin malzemelerden yapılmaktadır.

Ticari membranlar,  $0,03$  ila  $0,1\text{ }\mu\text{m}$  aralığında gözenek boyutu ve  $\%30$ – $\%50$  gözeneklilik sunmaktadır. Sıcaklık polimerin erime noktasına, PE için  $135\text{ }^{\circ}\text{C}$  ve PP için  $165\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye yaklaştıkça, zarın gözenekliliği kaybolmaktadır. Üç katmanlı malzemeden (PP/PE/PP) üretilen seperatör, Celgard tarafından geliştirilmiştir. Burada bir PP katmanı filmin bütünlüğünü korurken PE katmanının düşük erime noktası aşırı sıcaklık durumunda hücreyi kapatmaktadır.

Son yıllarda, taşınabilir elektroniklerdeki güçlü büyüme nedeniyle daha yüksek kapasiteli lityum iyon hücrelere yönelik güçlü bir talep olmaktadır. Daha yüksek kapasite elde etmenin bir yolu ise seperatörlerin kalınlığını azaltmaktır [91].

## BÖLÜM 4. $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ KATOT

1981’de, John Goodenough’un katmanlı  $\text{LiCoO}_2$  elektrotları tanıtmasından bir yıl sonra, Thackeray ve ark.,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ve  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  katotlarının oda sıcaklığında elektrokimyasal davranışını incelemek için çalışmalara başlamışlardır. Thackeray ve ark. lityumun spinel yapısına metalik demir veya manganez ekstrüzyonu olmadan kaya tuzu bileşimi  $\text{LiM}[\text{M}_2]\text{O}_4$ ’e ( $\text{M} = \text{Fe}$  yada  $\text{Mn}$ ) eklenebileceğini ve daha da önemlisi,  $[\text{M}_2]\text{O}_4$  spinel çerçevesinin bu işlem sırasında bozulmadan kaldığını keşfetmişlerdir. Bunun üzerine Goodenough,  $\text{Mn}_2\text{O}_4$  spinel çerçevesinin, lityum iyonlarının yapı içinde engellenmeden yayılmasına izin vermek için üç boyutlu bir kanal ağı sağlayacağından, lityum manganez oksit spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  üzerine bir araştırma yapılması gerektiğini belirtmiştir [92, 93].  $\text{Mn}$  esaslı malzemelerin karmaşık faz diyagramları ve çok yönlü yapısı/kimyasının yanı sıra elektrokimyasal özellikleri optimize etme çabaları, Şekil 4.1.’de gösterildiği gibi yüksek voltajlı spinel katotların ve diğer gelişmiş katot malzemelerinin/kompozitlerin keşfedilmesine ve geliştirilmesine yol açmıştır .



Şekil 4.1. Spinel katotların tarihsel gelişimi

Bugün, lityum iyon pil endüstrisinde kullanılan altı baskın lityum metal oksit elektrottan ikisi spineldir. Biri, tersine çevrilebilir bir lityum ekstraksiyon reaksiyonu ile metalik Li anoduna karşı  $\sim 4$  V'ta çalışan metal iyon eklenmiş bir  $\text{Li}[\text{Mn}_{2-x}\text{M}_x]\text{O}_4$  katodudur. Diğer ticarileştirilmiş spinel malzemesi, Li'a karşı yaklaşık 1,5 V'ta tersinir bir lityum yerleştirme reaksiyonu ile minimum yapısal değişiklik (sıfır gerilim) ile çalışan  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anottur [94].

Tablo 4.1.'de gösterildiği gibi metal iyon eklenmiş LMO, Li iyon pil malzemeleri pazarındaki katmanlı Co ve Ni açısından zengin katotlara ( $\text{LiCoO}_2$  (LCO),  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  (NCA) ve  $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$  (NMC)) göre daha düşük enerjiye sahiptir. Ancak, olivin tipi  $\text{LiFePO}_4$  (LFP) katotları gibi, LMO nispeten düşük maliyetli ve güvenli bir katot malzemesi olmakla birlikte sağlam ve kararlı  $[\text{Mn}_{2-x}\text{M}_x]\text{O}_4$  spinel çerçevesi nedeniyle yüksek güç avantajı sunmaktadır [95].

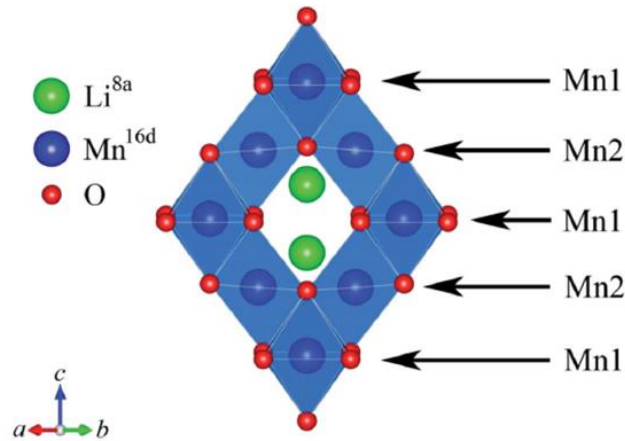
LMO'ü ticarileştirmek için endüstriyel çalışmalar, Sanyo Corporation (Japonya), Moli Energy (Kanada) ve Bellcore'daki (ABD) Tarascon ekibi tarafından 1990'ların başlarından ortalarına kadar yapılmıştır. Daha sonra, LMO katotları ağırlıklı olarak Nissan Leaf gibi elektrikli araçlar için Li-iyon pillerde kullanılmıştır. 2019'da LMO, lityum metal oksit malzeme pazarında (LCO, NCA, NMC, LMO, LTO ve LFP'den oluşan) %16,2'lik bir gelir payına sahipti ve pazar payının 2025'e kadar %13,8 oranında büyümesi beklenmektedir [96-97].

Tablo 4.1. Ticari Li iyon pil katot malzemelerinin özellikleri [95].

| Malzeme                                                       | Yapı     | Çalışma potansiyeli ( $\text{Li/Li}^+$ ) V | Spesifik kapasite mAh/g | Spesifik enerji Wh/kg | Maliyet |
|---------------------------------------------------------------|----------|--------------------------------------------|-------------------------|-----------------------|---------|
| $\text{LiCoO}_2$                                              | tabakalı | 3,9                                        | 140                     | 546                   | yüksek  |
| $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ | tabakalı | 3,8                                        | 180-200                 | 680-760               | orta    |
| $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$   | tabakalı | 3,8                                        | 160-170                 | 610-650               | orta    |
| $\text{LiMn}_2\text{O}_4$                                     | spinel   | 4,1                                        | 100-120                 | 410-492               | düşük   |
| $\text{LiFePO}_4$                                             | olivin   | 3,45                                       | 150-170                 | 518-587               | düşük   |

#### 4.1. LMO'in Kristal Yapısı ve Elektrokimyasal Özellikleri

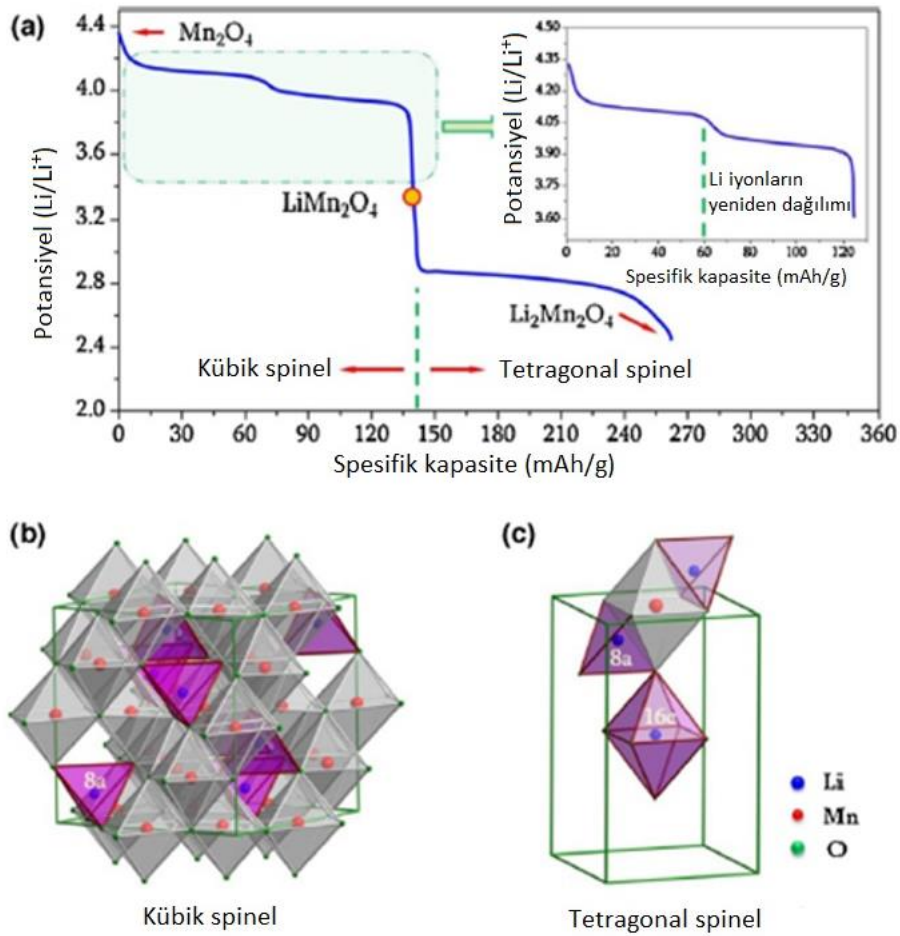
LMO,  $Fd3m$  uzay grubu altında  $A[B_2]O_4$  kübik spinel yapısına sahiptir. Bu yapıda O anyonları  $32e$ 'de yüzey merkezli kübik dizi oluşturmaktadır (Şekil 4.2.). B bölgelerinde Mn kanyonları  $16d$ 'de oktahedral sitelerin  $1/2$ 'sini doldururken Li kanyonları  $8a$ 'daki tetrahedral sitelerin  $1/8$ 'ini doldurmaktadır. 3 boyutlu olan  $[B_2]O_4$  dizisi,  $16c$ 'deki boş oktahedral bölgeler aracılığıyla üç boyutlu  $Li^+$  difüzyonu için güçlü bir şekilde bağlanmış bir ağ sunan  $MnO_6$  oktahedranın kenar paylaşımıyla oluşturulmaktadır [98]. Li iyonlarının difüzyonu,  $8a$  bölgesinden başka bir  $8a$  bölgesine,  $16c$  bölgesi üzerinden atlayarak meydana gelmektedir.  $8a$  bölgelerinin her yüzü bir  $16c$  bölgesi ile paylaşıldığından, yapı içinde üç boyutlu difüzyon yolları oluşmaktadır [99].



Şekil 4.2. Kristallografik yön boyunca görüntülenen LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>'ün kristal yapısının gösterimi. Mavi küreler Mn<sup>1</sup>, kırmızı küreler O'ni, yeşil küreler Li'yi ve mavi MnO<sub>6</sub> oktahedraları temsil etmektedir. Farklı yoğunluklarına sahip oldukları için iki farklı Mn sütunu atanır: Mn1 ve Mn2 [99].

Şekil 4.3.(a).’da, spinel Li<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>’ün üç ayrı deşarj platosu görülmektedir. İki 4,1 ve 4 V’de, Li iyonunun spinel tetrahedral bölgelere interkalasyonu/deinterkalasyonu ile ilişkilendirilmektedir. İki aşamalı süreç, spinel Li<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> içindeki küçük tetrahedral  $8a$  bölgelerini işgal eden Li iyonlarının yeniden dağılımı ile ilişkilidir. Bu süreçteki Li iyonları 0.5 ile 1 arasındadır ve deşarj kapasitesi 70-140 mAh/g arasındadır. Bununla birlikte, giren Li iyonlarının sayısı, 3 V’luk düşük deşarj platosuna karşılık gelen 1’i aştığında ise, ikinci lityum iyonları Li<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>’teki geniş oktahedral  $16c$  alanlarına girmektedir. Li iyonlarının sayısı  $x=0-1$  arasında olduğunda kübik spinel yapı

korunmaktadır (Şekil 4.3.(b)). Lityum iyonlarının sayısı 1'i geçtiğinde, kübik spinel yapısı tetragonal spinele dönüşerek Jahn Teller bozunması oluştururlar (Şekil 4.3(c)). Bir kübikten tetragonal kristal yapısına geçiş sırasında,  $c/a$  oranında %16'lık ve birim hücre hacminde ise % 6,5'lik bir artışa neden olmaktadır. Kristal yapısındaki bu değişim, Jahn-Teller distorsiyonu olarak da bilinir. Bu distorsiyona bağlı olarak ise elektrotta 1 V'luk bir düşüş meydana gelmektedir [100].



Şekil 4.3. (a) Spinel LMO'nun deşarj eğrisinin profili, (b) LiO<sub>4</sub> tetrahedronlarının boşluklarını işgal eden kübik spinel ve Li iyonlarının şeması, (c) Li iyonlarının LMO ile karşılaştırıldığında 16c oktahedronları işgal etmeye başladığı tetragonal spineldeki polihedronlar arasındaki bağlantının gösterimi [100].

Spinel LMO yapısında dengesiz döngü koşulları altında parçacıkların yüzeyinde Jahn Teller distorsiyonu, Mn'nin elektrolit içinde çözünmesi ( $2\text{Mn}^{+3}_{\text{kati}} \rightarrow \text{Mn}^{+2}_{\text{çözelti}} + \text{Mn}^{+4}_{\text{kati}}$ ), 4 V bölgesinde iki kübik fazın oluşumu, kristalin

kaybı ve döngü sırasında mikro-gerilme gelişimi dahil olmak üzere çeşitli zararlı etkiler kapasite azalmasının nedeni olabilmektedir [101].

Zararlı etkilerin üstesinden gelmek için  $\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  ( $\text{M}=\text{Li}, \text{Cr}, \text{Co}, \text{Ni}$  ve  $\text{Cu}$ ) yapısında Mn yerine metal iyonu ekleme ve yüzey modifikasyonu gibi çeşitli yöntemler geliştirilmiştir (Tablo 4.2.) [102]. Ancak bu yöntemler genellikle kapasitenin azalmasına neden olmaktadır. Öte yandan, partikül boyutunun küçültülmesi, bu zararlı etkileri (Mn'nin çözünmesi durumu hariç) hafifletebileceği gibi ayrıca LMO'nun elektrokimyasal performansını iyileştirebileceği için umut verici bir yöntem olarak görülmektedir [103-104].

Tablo 4.2. LMO katotta oluşan zararlı etkiler ve çözüm önerileri [103].

| Zararlı etki                    | Zararlı etkinin mekanizması    | Genel çözüm           | Mevcut çözümün sınırlandırılması | Nasıl geliştireceği konusunda yaklaşım |
|---------------------------------|--------------------------------|-----------------------|----------------------------------|----------------------------------------|
| <b>Jahn-Teller bozunması</b>    | Şiddetli hacim değişimi        | Metal iyonu katkılama | Düşük kapasite                   | Partikül boyutunu küçültme             |
| <b>Mn'nin çözünmesi</b>         | Disproporisionlaşma reaksiyonu | Yüzey modifikasyonu   | Düşük kapasite                   | Kaplama malzemesini azaltma            |
| <b>İki kübik faz oluşumu</b>    | Yapısal kararsızlık            | Metal iyonu katkılama | Düşük kapasite                   | Partikül boyutunu küçültme             |
| <b>Kristalitin kaybı</b>        | Yapısal bozunma                | Metal iyonu katkılama | Düşük kapasite                   | Partikül boyutunu küçültme             |
| <b>Mikro gerginlik gelişimi</b> | Hacim değişimi                 | Metal iyonu katkılama | Düşük kapasite                   | Partikül boyutunu küçültme             |

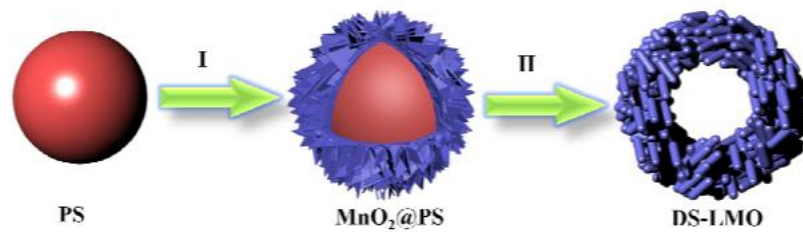
#### 4.1.1. Yapısal tasarım

Son yıllarda, elektrot malzemelerinin boyutlarını küçültmek pillerin çok daha yüksek güç yoğunluğuna sahip olmasını sağlaması nedeniyle, lityum iyon piller için nano yapılı elektrot malzemeleri üretimi dikkat çekici hale gelmiştir. Nano boyutlu spinel LMO, mükemmel hız performansı, yüksek potansiyeli, düşük maliyeti, düşük toksisitesi ve yüksek güvenliği nedeniyle özellikle dikkat çekmektedir. Nano boyutlu spinel LMO elde etmek için sol jel yöntemi, Pechini işlemi, yakma işlemi, patlayıcı işlem, kimyasal çöktürme ve hidrotermal yöntemler dahil olmak üzere çeşitli yöntemler kullanılmaktadır [105].

Chao ve ark. sol-jel yöntemiyle 750°C sıcaklıkta LMO nanoparçacıklar üretmişlerdir. Ticari olarak kullanılan mikro boyutlu LMO ile nanoboyutlu LMO'yu karşılaştırdıklarında, parçacık boyutundaki azalmanın,  $\text{Li}^+$  iyonlarının ve elektronların parçacıklar içinde difüzyon mesafelerini kısalttığından,  $\text{Li}^+$  iyonlarının deinterkalasyon/interkalasyon oranında önemli bir artışa yol açtığını gözlemlemişlerdir. Parçacık boyutundaki azalma ayrıca elektrolit ile daha büyük bir temas alanına ve arayüz boyunca daha fazla sayıda  $\text{Li}^+$  akışına izin veren daha büyük bir yüzey alanına neden olmaktadır. Büyük partikül boyutu ise,  $\text{Li}^+$  iyonlarının deinterkalasyonu/interkalasyonunda bariyer etkisine sahip olduğu için, şarj/deşarj süreçlerinde daha yüksek elektrokimyasal polarizasyona yol açarak daha düşükdeşarj kapasitesi ve daha düşükdeşarj platosu sağlamaktadır [106].

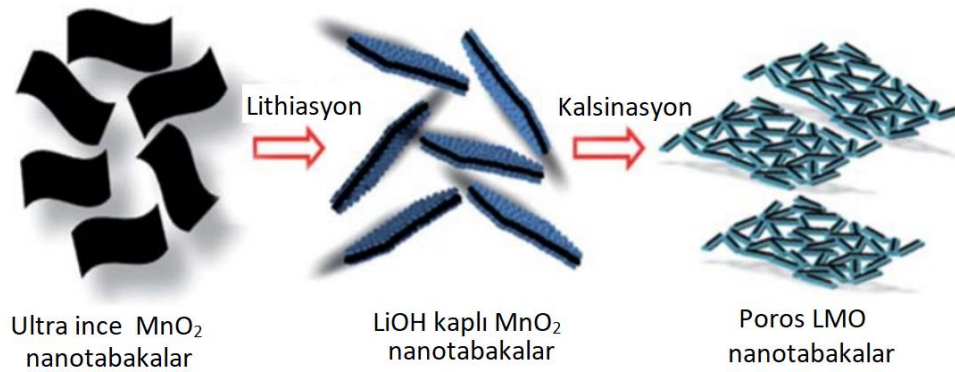
Nanoyapılar arasında geniş yüzey alanına sahip üç boyutlu gözenekli nanoyapılar, elektrotun 3 boyutlu kanallarındaki kısa  $\text{Li}^+$  iyon difüzyon uzunlukları nedeniyle, yüksek akım yoğunluğunda lityum interkalasyon/deinterkalasyon işleminde daha yüksek dayanıklılık sergileyebilmektedir [107]. Wang ve ark. şablon olarak erimiş LiOH ve gözenekli  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  küreleri kullanarak yaklaşık 100 nm boyutunda 600 °C'de gözenekli LMO küreleri üreterek gözenekli yapıya sahip olmayan LMO mikropartikülleri karşılaştırmışlar ve yaptıkları çalışmada gözenekli LMO yapıları  $\text{Li}^+$  iyon difüzyon katsayısını arttırarak difüzyonu kolaylaştırdığını gözlemlemişlerdir [108]. Ni ve ark. ise deniz kestanesi yapısında nanometre boyutunda iğnelere sahip

olan LMO partiküller üretmişlerdir. Ürettikleri içi boş yapıların, lityum iyonlarının eklenmesi/çıkarılması sırasında hacim genişlemesini/büzülmesini hafiflettiğini ve elektrolitin makro kürelere kolayca nüfuz etmesine izin verdiğini raporlamışlardır. Yapıda bulunan azaltılmış difüzyon mesafesine sahip nanoyapı blokları yüksek akımda Li iyonlarının difüzyonunu kolaylaştırarak hem daha iyi hız kabiliyetine hem de uzun süreli çevrim ömrüne katkı sağlamaktadır [109]. Nanoyapılı LMO, bahsedilen avantajlara sahip olsa da, nano boyutlu LMO parçacıklarının şarj/deşarj işlemi sırasında hücredeki mikro gözenekli seperatörü geçerek elektrotların kısa devre yapmasına yol açabilmektedir. Ayrıca, nano LMO, akım toplayıcı üzerinde mikrometre boyutlu malzemeler kadar yoğun bir şekilde tutunamazlar, bu da nano boyutlu malzemelerden yapılan elektrotların yüksek gözenekliliğe sahip olduğunu ve dolayısıyla hücre kapasitesini azalttığını göstermektedir [110]. Bu nedenle, hem hız kapasitesini hem de elektrot yoğunluğunu iyileştirmenin en iyi yolu, toplanmış nanoparçacıklardan oluşan mikrometre boyutunda parçacıklar kullanmak olacaktır. Bu problemlerin üstesinden gelmek için Sun ve ark. deniz kestanesi tane yapısını geliştirerek, halka (donut) şeklinde yapılar önermişlerdir. Söz konusu yapıda nanotanelerin bir araya getirilmesiyle oluşan gözenekli, alt mikro yapıllı halka şeklinde LMO taneleri görülmektedir (Şekil 4.4.). Halka şeklindeki LMO yapıları Li iyonları için daha kısa difüzyon yolları sunmaktadır. Ayrıca, halka şeklindeki LMO tanelerinin gözenekli yapısı, elektrolitin halkadaki nano taneciklere ve gözeneklere çok etkili bir şekilde nüfuz etmesini sağlamaktadır. Böylece hem LMO'da yük transfer kinetiğini iyileştirilmekte, hem de  $\text{Li}^+$  iyonlarının interkalasyonu/deinterkalasyonu sırasında elektrotun hacim genişlemesi hafifletilmektedir [111].



Şekil 4.4. Halka şeklindeki LMO için sentez prosedürünün şematik gösterimi [111].

Nanotabakalar gibi iki boyutlu nanoyapılar da hızlı  $\text{Li}^+$  iyon taşınması için tercih edilmektedir. Nanotabakalar, nanometre kalınlığında ve mikrometreden alt mikrometreye kadar yanal boyutları ile karakterize edilen, yüksek spesifik yüzey alanına sahip iki boyutlu nanomalzeme sınıfıdır. Özellikle tek katmanlı nanotabakalar, elektrot üzerindeki genişletilmiş yüzeyleri ve oldukça gözenekli yapıları nedeniyle yüksek özgül kapasitans ve mükemmel dayanıklılık sergilemektedir [112]. Sun ve ark. iki boyutlu yapıların bu özelliklerinden faydalanmak için nanogözenekli LMO nanotabakalar üretmişlerdir (Şekil 4.5.). LMO'nun {111} düzleminin yüzeyinde SEI oluşumu,  $\text{Li}^+$  iyonu interkalasyonu/deinterkalasyonu sırasında kristal yapının korunması için nanotabakalı yapılar önerilmiştir. Fakat kübik spinel LMO'yu iki boyutlu düzlemde büyütmek kolay değildir [113].



Şekil 4.5. Ultra ince  $\text{MnO}_2$  nano tabakalarının LMO nano tabakalarına in situ dönüşümünün şematik gösterimi [113].

Nanoçubuklar, nanoteller ve nanotüpler gibi bir boyutlu nanoyapılar, verimli aktif malzeme-elektrolit temasına izin veren geniş yüzey-hacim oranına sahip oldukları ve ayrıca verimli bir boyutlu elektron taşıma yolları ve şarj/deşarj sırasında kolay gerinim gevşemesi sağlayabildikleri için özellikle dikkat çekmektedir [114]. Lee ve ark. LMO nanotel yapılarını geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile incelediklerinde, LMO nanotellerinin çubuk yapısına sahip olduğunu ve kübik yapı ile eşleştiğini gözlemlemişlerdir [115]. Nanotel yapıli elektrotlar iyi elektronik iletkenliğe sahip olmaları nedeniyle geçiş metal oksit parçacıkları arasındaki elektriksel iletkenliği büyük ölçüde arttırmakta ve LMO elektrotunun polarizasyonunu azaltmaktadır. Ross ve ark. nanotel yapısında LMO elektrotlar üretmişler ve nanotel yapısının çok yüksek

akım yoğunluğunda kinetik özellikleri geliştirdiğini gözlemlemişlerdir. Nanoyapılar, katot ve elektrolit ara yüzü arasında yapısal stabiliteye, yan reaksiyonların oluşumunun azalmasına ve Mn çözünmesinin engellenmesine yardımcı olmaktadır [116]. Hariprasad ve ark. ise nanoçubuk formunda bulunan LMO ile nanopartikül LMO elektrotları karşılaştırmış ve yapılan çalışmada nanoçubuk formunda bulunan LMO'nun elektriksel iletkenliğinin daha yüksek olduğunu gözlemlemişlerdir [117].

Özetle LMO'nun yüksek kristallığı, döngü sırasında kristalografik yapının stabilitesini iyileştirmektedir. Nanoyapılar arasındaki boşluk ise, lityum iyonunun elektrokimyasal interkalasyonu/deinterkalasyonu sırasında elektrotun hacim genişlemesini hafifletmek için bir tampon tabaka görevi görmektedir. Söz konusu nanoyapılı malzemelerin geniş spesifik yüzey alanı, daha yüksek akım yoğunluğuna yol açmaktadır ve küçük tane boyutu, lityum iyon difüzyon yolunu azaltabilmektedir, böylece daha iyi hız kapasitesi elde edilebilmektedir [118].

#### 4.1.2. Metal iyonu ekleme

Metal iyonu LMO kristal hücresine eklenmesi, Mn'nin değerini, çalışma potansiyeli grafiğini ve LMO katodunun performansının ayarlanmasını sağlayan kristal kafesi etkileyebilmektedir. Mn'nin düşük ortalama oksidasyon durumu ( $<3,5$  V) döngü stabilitesini etkilemektedir. Bu nedenle,  $Mn^{+3}$  içeriği azaltılarak ve Mn-O bağı güçlendirilerek LMO daha kararlı hale gelebilmektedir. Saf LMO'da manganez iyonları kısmen diğer metal iyonları ile değiştirildiğinde ortaya çıkan spinel yapısında herhangi bir hasar oluşmaz, ancak malzemenin elektronik özellikleri değişebilmektedir [119]. Metal katyonik katkılama genellikle Jahn-Teller bozulmalarını engellemek ve LMO'nun spinel kristal yapısını stabilize etmek için etkili yöntemlerden biridir. Manganez iyonlarının  $Al^{+3}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$  ve  $Cr^{+2}$  gibi metal katyonlarla değiştirilmesi, kapasite kaybı sorunlarını en aza indirmek için kullanılmaktadır [120, 121]. Metal iyonu katkılama, elektrolit içinde manganez çözünmesini azaltabilir ve oda sıcaklığında ve/veya yüksek sıcaklıklarda LMO'nun döngü performansını artırabilmektedir [122]. Al katkılama JahnTeller distorsiyonunun bastırılması için etkili bir yöntem olarak görülmektedir. Peng ve ark.  $LiAl_xMn_{2-x}O_4$  ( $x = 0.02, 0.04$ ,

0.08) katı hal sentez yöntemiyle üretmişler ve 50 çevrimden sonra %92'den fazla yüksek kapasite tutulumu sergilediğini göstermişlerdir [123]. Çevrim ömrünü iyileştirmek için Ryu ve ark. deniz kestanesi nanoyapısına sahip LMO tozlarına 0.02 oranında Al katkılarını yapmışlardır. Denizkestanesi yapısındaki  $\text{LiAl}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$  elektrot, ilk deşarj kapasitesi, hız kapasitesi ve döngüsel performans gibi en iyi elektrokimyasal performansları göstermektedir. Al katkısı, ortalama Mn oksidasyon sayısını artırarak yapısal stabilitenin artırılmasına yardımcı olsada, Al katkı konsantrasyonu kritik bir değeri aştığında, Al'nin Li bölgelerinde işgal edilmesi, üç boyutlu difüzyon yolu boyunca  $\text{Li}^+$  iyonlarının hareketini engelleyebilmektedir [124].

Yong Li ve ark. sol jel yöntemini kullanarak Ni katkılı  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $x=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ ) katotun yapısal ve elektrokimyasal özelliklerini incelemişlerdir. 0,3 ve 0,4 oranında  $\text{Ni}^{+2}$  katkısı bulunan tozlarda safsızlıklar gözlemlemişlerdir. Yapıya katılmayan Ni elementi katotta kapasite kaybına neden olmaktadır [125]. Nageswara ve ark. yapıyı biraz daha geliştirerek katı hal sentez yöntemini kullanarak Ni katkılı  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $x=0, 0.04, 0.08, 0.12, 0.16, 0.20$ ) nanoçubuk formunda yapılar üretmişlerdir. 0,2 oranında Ni katkılı LMO katot 100 çevrim sonra kapasitesinin %97'sini koruyarak elektrokimyasal performansı geliştirmişlerdir. Spineldeki bazı Mn-O bağlarının Ni-O ile ikame edilmesi, Jahn-Teller distorsiyonunu azaltarak spinel iskelet yapısındaki oktahedral bölgelerin stabilitesini de iyileştirmiştir. Böylece spinel yapısının stabilitesi iyileştirilerek,  $\text{Mn}^{+3}$ 'ün elektrolit içinde çözünmesi baskılanmaktadır [126]. Kebede ve ark., XRD analizi sonucunda pik kayması tespit etmişlerdir.  $\text{Mn}^{+3}$  yerine  $\text{Ni}^{+2}$  ikamesi ile kafes parametresi azalmaktadır, bu da kristal yapının katkılı LMO fazında  $\text{Ni}^{+2}$  içeriği ile küçüldüğünü ortaya çıkarmaktadır. Kafes parametresindeki bu azalma, büyük  $\text{Mn}^{+3}$  ( $0,645\text{\AA}$ ) iyonları  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  numunelerinde  $\text{Ni}^{+2}$  ( $0,69\text{\AA}$ ) iyonları ile ikame edildiğinden, spinel yapısındaki küçük  $\text{Mn}^{+4}$  ( $0,53\text{\AA}$ ) iyonlarının konsantrasyonundaki artıştan kaynaklanmaktadır [127].

Wen ve ark. Cr katkılı LMO katotu incelediklerinde Ni katkılıya benzer şekilde XRD analizi sonucunda pik kayması gözlemlemişlerdir. 0,05 ile 0,4 oranında değişen katkılama, 50 çevrim sonra bile  $\text{LiCr}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$  elektrot kapasitesinin %96.1'ini koruyarak 107,6 mAh/g'lık kapasite göstermiştir [128]. Cr katkılı LMO katotun

elektrokimyasal performansı Jiang ve ark. tarafından incelenmiş ve Cr katkılamanın, LMO malzemelerinin direncini azaltmada faydalı olduğunu, bu nedenle şarj transferini destekleyerek tüm pilin dinamik empedansını azalttığını söylemişlerdir [129]. LMO'da artan krom içeriği ile daha fazla Cr-O bağı oluşmaktadır. Lityum iyonu ve Cr-O bağı arasında daha güçlü bir bağlantı vardır, dolayısıyla interkalasyon potansiyeli arttırabilmektedir [130].

#### 4.1.3. Yüzey kaplama

Katot-elektrolit arayüzlerindeki reaksiyonlar ve yük transferi, Li-iyon hücrelerinin performansını ve stabilitesini etkilemektedir. LMO esaslı katot malzemelerin kapasite azalmasının başlıca nedeninin Mn çözünmesidir. Kararlı SEI filminin oluşması ve kristal yapının bütünlüğünün korunması, LMO'nun elektrokimyasal özelliklerini geliştirmek için etkili yollardan biridir. Katot malzemesinin çeşitli partiküllerle kaplanması veya SiO<sub>2</sub>, ZnO, CeO<sub>2</sub>, LaF<sub>3</sub>, FePO<sub>4</sub>, vb. içeren filmler, LMO elektrotu ile elektrolit arasındaki doğrudan temas alanını etkin bir şekilde en aza indirerek döngü işlemi sırasında Mn çözünmesini daha da engelleyebilmektedir. Aktif malzemeler veya elektrot üzerinde yüzey kaplama ile dış tabaka, Mn'nin elektrolit içinde çözülmesini, aktif malzemeleri HF asidi ile temastan koruyabilecek ve iyileştirebilecek kararlı bir katı-elektrolit ara fazı oluşturulabilmektedir [131].

Abbas ve ark. vakum ortamında Ag/LMO kompozit üretmişler ve Ag kaplı LMO nanopartiküller geliştirilmiş spesifik yüzey alanı, Li<sup>+</sup> iyonları için LMO parçacıklarına kolay difüzyon yollarına yol açan mezoporoz gözeneklilikte artış, LMO parçacıklar arası elektrik temasını artıran yüzeysel iletken tabakanın ve yan reaksiyonları önleyen ince yalıtkan AgO tabakasının varlığı nedeniyle gelişmiş elektrokimyasal performans göstermiştir [132]. ZnO, mükemmel kimyasal ve termal kararlılığı nedeniyle arzu edilen bir yüzey kaplama malzemesi olarak kabul edilmektedir. Li ve ark. 500 döngüden sonra bile ağırlıkça %2 oranında ZnO kaplamanın, spinel yapısının stabilitesini iyileştirdiğini ve lityum iyonlarının elektrot malzemesinde etkin bir şekilde yayılmasını sağladığını ortaya çıkarmışlardır [133]. Zhang ve ark. Mn çözünmesinden kurtulmak için LMO katot malzemesini TiO<sub>2</sub> ile kaplanmış, böylece

yüksek sıcaklıklarda elektrokimyasal performansı arttırılmıştır. ZnO'ya benzer şekilde ağırlıkça %3 TiO<sub>2</sub> kaplamaya sahip malzeme, ağırlıkça %1 ve ağırlıkça %5 kaplamalardan daha iyi performans göstermiştir. TEM analizine göre, ana malzemenin yüzeyinde TiO<sub>2</sub>'nin tek tip kaplamasının, spinel LMO'nun (111) düzlemini LMO'nun kübik kafesinin (311) düzlemine değiştirmesi nedeniyle ilginç bir özelliği ortaya koymaktadır. Kaplama, spinel LMO'nun üç boyutlu kanalına doğrudan bağlanan gözenekli ağlardan oluşur ve Li<sup>+</sup> depolamak için kullanılabilir. Bu nedenle, bu yapı, uygun akış kinetiği nedeniyle Li<sup>+</sup> iyonlarının difüzyonunu kolaylaştırmaktadır. Ayrıca 55°C'de 250 döngüden sonra, kaplanmamış malzeme ağırlıkça %25,9 Mn çözünmesi yaşarken, ağırlıkça %5 TiO<sub>2</sub> kaplı malzeme için elektrolit içinde yalnızca ağırlıkça %7,47 Mn çözünmüştür. Bu durum yüzey kaplama ile Mn iyonlarına HF saldırısını güçlü bir şekilde bastırılabilirliğini göstermektedir [134]. Lee ve ark., yüksek gravimetrik enerji ve güç yoğunluğuna sahip karbon kaplı tek kristalli LMO nanoparçacıklar üretmişlerdir. 2000 çevrimden sonra karbon kaplama ile 20 C'lik şarj/deşarj hızında ilk kapasitenin %63'ü korunmuştur. Karbonla kaplama döngü performansını stabilize etmenin yanı sıra spesifik kapasiteyi artırabilmektedir [110].

#### 4.1.4. Grafen ve KNT kompozit

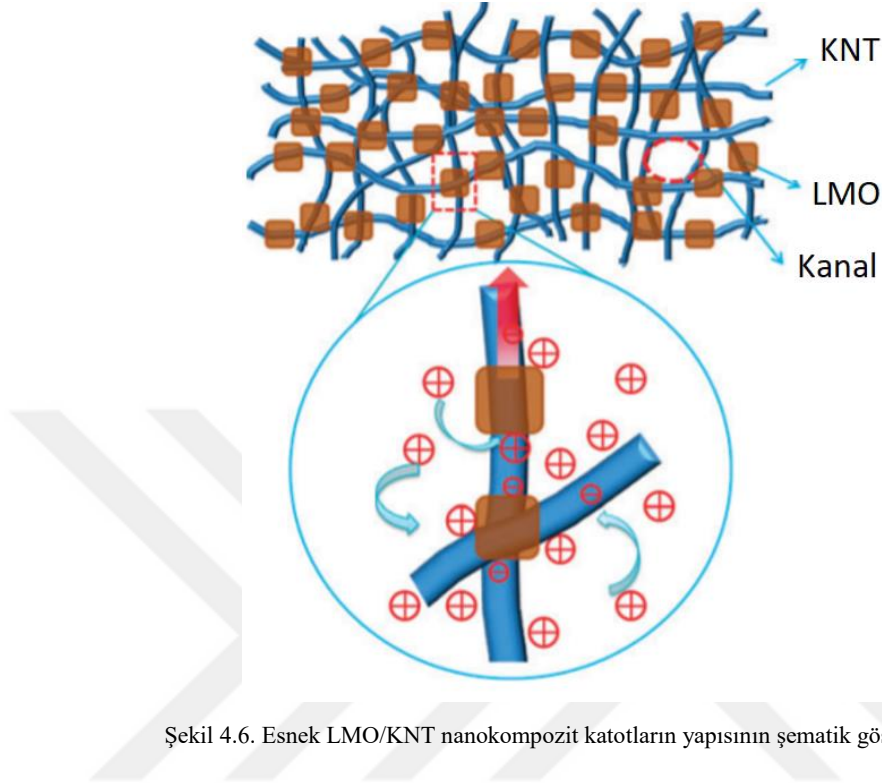
Grafen ve karbon nanotüpler (KNT'ler) gelecek vaat eden yeni malzeme türleridir ve son yıllarda dikkat çeken konu haline gelmiştir. Grafenin, lityum iyon katot malzemesi için elektron iletken katkı maddesi olarak uygulanırken mevcut çalışmalarda katot elektrokimyasal performansını önemli ölçüde geliştirdiği bulunmuştur [135]. KNT'ler genellikle nanoparçacıkları dağıtmak ve bunları iyi kimyasal kararlılık, geniş yüzey alanı, güçlü mekanik mukavemet ve olağanüstü elektrik iletkenliği kullanarak tek boyutlu iletim yolları boyunca bağlamak için nanoyapılı kompozit elektrot malzemelerinde iletken katkı maddeleri olarak kullanılmaktadır. LMO/iletken karbon kompozitlerinin, elektrik iletkenliği ve dolayısıyla hız kapasitesi ve döngü kararlılığı üzerindeki artırıcı etkileri nedeniyle son yıllarda büyük ilgi uyandırmaktadır [136].

LMO/KNT nanokompoziti tek adımlı hidrotermal işlemle sentezleyen Xia ve ark., TEM analizi sonrası, LMO nanokristallerinin, KNT'ler ile iyi bir şekilde karıştığını

gözlemlemişlerdir. Kompozit yapıda KNT ağı bir ayırıcı görevi görerek LMO nanokristallerin aglomerasyonunu etkili bir şekilde azaltabileceğini gözlemlemişlerdir. LMO/KNT elektrot, 1C oranında 500 döngüden sonra 116 mAh/g'lık (%92 kapasite korunumu) ve 10C oranında 1000 döngüden sonra 77 mAh/g'lık (%77 kapasite korunumu) deşarj kapasitesi göstermektedir. LMO/KNT nanokompozitinin gelişmiş elektrokimyasal performansı, kompozitteki LMO nanokristallerinin yüksek kristalligine, LMO partikülleri içindeki lityum iyonları için çok kısa difüzyon süresini sağlayan düzgün ve küçük partikül boyutundan kaynaklanmaktadır. Ayrıca LMO/KNT nanokompozitinin yüksek elektrokimyasal performansından sorumlu olan benzersiz morfoloji, nanokompozitte yüksek iletkenliğe neden olan KNTler tarafından oluşturulan üç boyutlu iletken ağına atfedilmektedir [137].

Geleneksel olarak kullanılan elektrotlarda kullanılan polimer bağlayıcılar nedeniyle düşük iletkenlik ve düşük esnekliğe sahiptir. Üstün fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerinden dolayı KNT'ler yüksek performanslı, polimer bağlayıcı ve metal akım toplayıcı olmadan, serbest elektrotların üretilmesinde çeşitli avantajlara sahiptir. Birçok çalışma, mekanik ve elektrokimyasal performanslarından ödün vermeden aktif katot malzemelerinin yüksek kütle yüklemesine dayanabilen sağlam KNT tabanlı mimarilerin sentezlenmesine odaklanmıştır [138]. Jia ve ark. LMO/KNT esnek elektrot üretmişlerdir. Şekil 4.6.'da görüldüğü gibi yapıda bulunan KNT ağları, iyon ve elektron taşınmasını kolaylaştıran esnek, iletken ve gözenekli bir yapı iskelesi sağladığı lityum iyon difüzyon yolunun kısalması nedeniyle LMO/KNT elektrot yüksek kapasite ve kararlı döngü performansı gösterdiğini söylemişlerdir [139]. KNT'ler aynı anda bağlayıcı, iletken katkı maddesi ve akım toplayıcı olarak hareket ettiğinden elektrotun toplam ağırlığını oldukça azaltırlar. Elektroda başka hiçbir elektrokimyasal olarak aktif olmayan katkı maddesi eklenmediği için toplam depolama yoğunluğunu arttıırırlar. Geleneksel iletkenler ve bağlayıcılar ile karşılaştırıldığında KNT ağlarının iyi iletkenliği ve genellikle yalıtkan olan yüzey aktif madde ve/veya polimer destekli sentezde kullanılan katkı maddeleri nedeniyle elektrotun iletkenliği büyük ölçüde artar. Sürekli ve gözenekli KNT ağları, elektron transferine ek olarak elektrolit sızmasını kolaylaştırırlar; bu şekilde LMO parçacıkları Li iyonlarına daha verimli bir şekilde erişebilmektedir. Esnek ağ yapısı ayrıca pil şarj/deşarj işlemleri

sırasında aktif malzemenin hacim değişikliklerini hafifleterek döngü kararlılığını artırır [140].



Şekil 4.6. Esnek LMO/KNT nanokompozit katotların yapısının şematik gösterimi [139].

LMO'nin elektrokimyasal özelliklerini iyileştirmek için kullanılan bir diğer yöntem ise grafen ile kompozit oluşturmaktır. Karbon bazlı nanomalzemeler arasında grafen bazlı malzemeler sadece mükemmel elektrokimyasal özelliklere sahip olmakla kalmaz, aynı zamanda yüksek yüzey alanlarına ve mükemmel mekanik dayanıma sahiptir. Chen ve ark. grafen tabanlı LMO nanokompoziti, düşük sıcaklıklı bir solvotermal yöntemle hazırlamışlardır. Grafen/LMO kompozitin ilk deşarj kapasitesi, 0,5 C hızında 137,5 mAh/g'ye ulaşırken ve 200 döngüden sonra kapasitesinin %75,64 korunmuştur. Grafen nanotabakaları, Jahn Teller distorsiyonu ile ilişkili olarak LMO tanelerinin hacimsel gerinimi tamponlayabilir ve Mn'nin elektrolit içinde çözünmesini azaltabilmektedir, bu da iyileştirilmiş döngü stabilitesine yol açmaktadır [141]. Bak ve ark. Li iyon piller için yüksek özgül kapasite ile yüksek hız kapasitesine sahip nanokristal LMO/grafen kompozit katot sentezlemişlerdir. 100 döngü üzerinde 1C hızında %90 deşarj kapasitesini korunmuştur. Üstün elektrokimyasal özellikler, grafen nano tabakaların üç boyutlu iletken ağı görevi görmesine atfedilmektedir [142].

Grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit (iGO) dahil olmak üzere grafen ve türevleri, olağanüstü mekanik stabilite ve hafifliğe sahiptir. Ek bileşenler (iletken karbonlar ve bağlayıcılar) veya harici ağırlıklı metal akım toplayıcıları kullanmadan, esnek grafen bazlı elektrotlar, KNT'lere benzer şekilde geleneksel elektrotlara göre ağırlık, maliyet ve enerji yoğunluğu açısından önemli avantajlar sağlamaktadır. İki boyutlu grafen bazlı elektrotlar, olağanüstü mekanik esneklik ve mükemmel elektrik iletkenliği göstermektedir [143]. Grafen yüksek iletkenliği, geniş yüzey alanı, esnekliği ve kimyasal kararlılığı nedeniyle lityum iyon pil uygulamalarında aktif nanomalzemeleri barındırmak için mükemmel bir altlıktır. Grafen/LMO kompozitlerde, ultra ince esnek grafen katmanları, iyi dağılmış aktif nanopartikülleri sabitleyebilmektedir ve bunlar arasında iyi bir temas sağlamak için oldukça iletken bir matris olarak çalışmaktadır; böylece lityum iyon pillerin şarjı/deşarjı sırasında aktif nanopartiküllerin hacim genişlemesi ve aglomerasyonu etkili bir şekilde önlenmektedir. Aktif nanoparçacıkların grafen üzerine sabitlenmesi, grafen tabakalarının yeniden istiflenmesini etkili bir şekilde azaltmaktadır. Sonuç olarak oldukça aktif yüzey alanı korunarak Li iyon depolama kapasitesi ve döngü performansı artmaktadır [144]. Kumar ve ark. Mn çözünmesini azaltmak, elektron iletkenliğini geliştirmek için nanoçubuk formunda LMO'ler üretmişler ve grafen/LMO kompozit oluşturarak iki boyutlu serbest elektrot üretmişlerdir. Grafen/LMO nanokompozit 100 çevrim sonra bile kapasitesinin %87'sini koruyarak gelişmiş elektrokimyasal performans göstermiştir. Bu sonuçlar, grafen/LMO nanokompozit katodunun mükemmel çevrim performansı ve yüksek hız kapasitesinin, Li iyonlarının ve elektronların difüzyonunu kolaylaştıran iletken iki boyutlu grafen tabakalarının bir boyutlu LMO nanoçubuklarına sarılması ile ilişkili olabileceğini göstermektedir [145].

#### 4.2. LMO Üretim Yöntemleri

Spinel LMO sentezlemek için katı faz reaksiyon yöntemi ve sıvı faz reaksiyon yöntemi olmak üzere iki ana yöntem vardır. Katı faz reaksiyon yöntemi, yüksek sıcaklıkta katı hal yöntemini, eriyik emprenye işlemini, mikrodalga sentez yöntemini vb. sentez yöntemlerini içermektedir. Sıvı faz reaksiyon yöntemi ise, sol-jel yöntemini,

hidrotermal yöntemi gibi sentez yöntemlerini içermektedir. Bu üretim yöntemlerinden bazılarının özellikleri Tablo 4.3.'de karşılaştırılmıştır.

Tablo 4.3. LMO elde etmek için ana sentez yollarının karşılaştırılması [146].

| Sentezleme yöntemi               | Avantajlar                                                                                                                                         | Dezavantajlar                                                                                                                                           |
|----------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Katı hal reaksiyonu</b>       | Birkaç aşamalı basit süreç<br>Endüstriyel hacimde üretim                                                                                           | Düzgün olmayan parçacık dağılımı<br>Kontrol edilemeyen tane boyutu<br>Yüksek sentezleme sıcaklığı<br>Fazla enerji tüketimi<br>Uzun kalsinasyon periyodu |
| <b>Sol-jel yöntemi</b>           | Kimyasalların homojen karışımı<br>Gelişmiş kristalinite<br>Daha kısa süren ısıtma işlemi<br>Düşük sentezleme sıcaklığı<br>Düzgün parçacık dağılımı | Endüstriyel hacimde üretim zorluğu<br>Yüksek işlem maliyeti<br>Yüksek miktarda gaz halindeki bileşik oluşumu                                            |
| <b>Yanma yöntemi</b>             | Yüksek yüzey alanına sahip malzeme üretimi<br>Kısa süren ısıtma işlemi<br>İlave kalsinasyon adımı ihtiyacı duyulmaması                             | Partiküllerin aglomerasyonu                                                                                                                             |
| <b>Birlikte çökeltme yöntemi</b> | Yüksek kristaliniteye sahip malzeme üretimi                                                                                                        | Büyük partikül oluşumu ve dağılımı                                                                                                                      |
| <b>Hidrotermal reaksiyon</b>     | Basit sentezleme süreci<br>Yüksek reaksiyon verimi<br>Düşük sentezleme sıcaklığı                                                                   | Pahalı ekipman gereksinimi                                                                                                                              |
| <b>Sprey piroliz</b>             | Düşük enerji tüketimi<br>Yüksek saflıkta malzeme üretimi<br>Kısa reaksiyon zamanı<br>Kontrol edilebilir tane boyutu                                | Düşük biriktirme hızı<br>Kimyasal atık oluşumu                                                                                                          |

#### 4.2.1. Yüksek sıcaklıklı katı hal sentez yöntemi

Yüksek sıcaklıkta katı faz yöntemi, nihai ürünü elde etmek için lityum tuzu ve mangan oksidi belirli bir oranda karıştırıp öğütürerek sonrasında yüksek sıcaklıkta

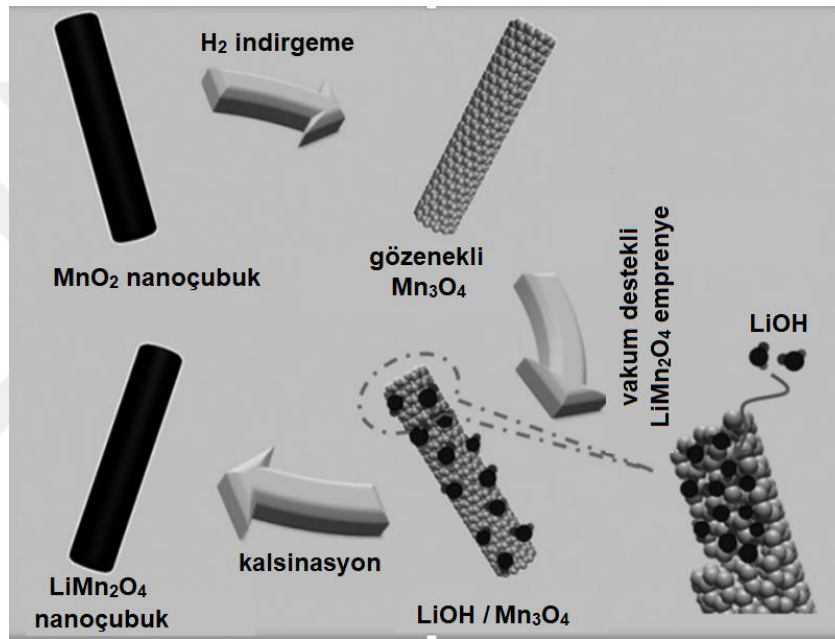
belirli bir süre kalsinasyon yaparak spinel tipi LMO üretmek için kullanılan geleneksel bir yöntemdir. Sentez süreci basittir ve uygulaması kolaydır. Yüksek sıcaklık katı faz yöntemi ile hazırlama sırasında, kalsinasyon sıcaklığı, soğutma hızı ve reaksiyon hammaddelerinin özellikleri, nihai ürünün elektrokimyasal özellikleri üzerinde büyük etkiye sahiptir. Bu yöntem ile ticari boyutta üretim yapılabilmektedir.

Katı hal reaksiyonları sürecindeki en önemli aşamalar, öncülerin karıştırılması ve ısıtılmasıdır. Geleneksel bir sentezde, kimyasal öncüler belirli bir süre boyunca, genellikle etanol ile bilyeli değirmende öğütülür. Wei ve ark. LMO sentezlemek için öncü kimyasalları farklı zaman aralıklarında (sırasıyla 0, 2, 4, 6 ve 8 saat) öğütmüşlerdir. En iyi elektrokimyasal özellikler 6 saat öğütülen numunede gözlemlenmiştir. LMO 0,5 C hızında 129,3 mAh/g'lık başlangıç deşarj kapasitesi ve 30 döngüden sonra sadece %5,05 kapasite kaybı göstermiştir. En düşük  $Mn^{+2}$  iyonu konsantrasyonunun, kimyasal öncüleri 6 saat öğütülen numune olduğu tespit edilmiştir [147]. Zhao ve ark. LMO nanoçubuk yapılar üretmek için kolay ve uygun maliyetli yöntem olan katı hal sentez yöntemini kullanmışlardır. Ürettikleri  $Mn_3O_4$  ile Li kimyasal öncüyü karıştırarak 700°C'de sinterlemişlerdir. 700°C sıcaklıkta iyi şekillendirilmiş LMO nanoçubukları elde etmişlerdir ve sıcaklık arttıkça çubukların boyunun biraz kısaldığını gözlemlemişlerdir. 700°C'de sinterlenen numune en düşük yük transfer direncini göstermiştir. Bu sonuç lityum iyonlarının difüzyonunun kolaylaştığını göstermektedir [148].

#### 4.2.2. Eriyik emprenye yöntemi

Eriyik emprenye yöntemi, düşük bir erime noktasına sahip lityum tuzunu (LiOH veya LiF) erime noktasına kadar ısıtma ile LMO üretmek için kullanılan yöntemlerden biridir. Yüksek sıcaklıkta katı faz sentezi yöntemine benzemektedir. Eritilmiş lityum tuzu, mangan oksit ile tamamen karıştırılır ve oksit gözeneklerine süzülür. Daha sonra spinel LMO elde etmek için yüksek sıcaklıkta kalsine edilir. Bu yöntem öncü kimyasallar arasındaki temas alanını artırır, faz homojenliğini iyileştirir, lityum difüzyon süresini azaltır ve böylece katı hal reaksiyonunu hızlandırır. Ancak bu yöntem karmaşıktır ve deneysel parametreleri kontrol etmek kolay değildir. Xie ve ark.

eriyik emprenye yöntemini kullanarak ultra yüksek kararlı LMO nanoçubukları sentezlemişlerdir. LMO nanoçubuklarını sentezlemek için gözenekli  $Mn_3O_4$  nanoçubukları kullanılmıştır.  $Mn_3O_4$ 'ü LiOH ile moleküler düzeyde homojen bir şekilde karıştırmak için vakum destekli bir emprenye yöntemi geliştirilerek, çözülmüş LiOH'ın nanogözeneklere transferini kolaylaştırmışlardır (Şekil 4.7.). LMO nanoçubukları, 0.5C'de 114 mAh/g'lik başlangıç deşarj kapasitesi, mükemmel çevrim ömrü (1000 döngüden sonra 3C hızında %95,6 kapasite korunumu) ve yüksek akımlarda bile iyi kapasite göstermiştir [149].



Şekil 4.7. Gözenekli  $Mn_3O_4$  nanoçubukların ve spinel LMO nanoçubukların hazırlama prosedürünün bir gösterimi [149].

#### 4.2.3. Mikrodalga sentez yöntemi

Mikrodalga sinterleme yönteminde, genel ısıtmanın gerekli sıcaklığa ulaşmasını sağlamak için mikrodalga ve malzeme arasındaki doğrudan bağlantıyı kullanmaktadır. Bu ısıtma yöntemi, ürünün çabuk sentezlenmesi, hızlı ısıtma hızı ve yüksek enerji verimliliği özelliklerine sahiptir. Mikrodalga yöntemi LMO'nun çokyüzlü morfolojisinin oluşumuna yardımcı olmaktadır. Kristalizasyonunun çok iyi olması ve hızlı büyüme hızı nedeniyle çokyüzlü kristallerin birlikte büyüebilmektedir. Çoğunlukla birden fazla üretim yöntemi ile birlikte kullanılmaktadır. Ancak, ekipman

malzemesi ve sıcaklık kontrol cihazı gibi yüksek gereksinimleri ve hammaddelerin saf olması gibi gereksinimleri olması nedeniyle bu yöntemin büyük ölçekli ticari üretim için uygulanması zordur. Nkosi ve ark. mikrodalga sentez yönteminin, LMO ve Al katkılı LMO'nun manganez değerlik durumunu, yapısını ve morfolojik bütünlüğünü kontrol ederek döngü davranışını iyileştirebileceğini söylemişlerdir. Bu yöntemle LMO tozunun kapasite korumasını artırılabilir. Mikrodalga sentez yöntemi sadece hızlı kimyasal reaksiyon elde etmek için değil aynı zamanda elektrot malzemelerinin fiziko-kimyasal özelliklerini geliştirmek için de kullanılmaktadır [150].

#### 4.2.4. Hidrotermal yöntem

Hidrotermal yöntemde genellikle manganez oksit lityum tuzu veya lityum hidroksit çözeltisi ile karıştırılır. Daha sonra LMO üretmek için yüksek sıcaklık ve yüksek basınç uygulanmaktadır. Hidrotermal yöntemle hazırlanan spinel LMO'nun sentez sıcaklığı düşüktür ve morfoloji daha kontrol edilebilir. Bu yöntemle sentezlenen LMO daha küçük parçacık boyutuna ve daha büyük yüzey alanına sahiptir, bunun spinel LMO'nun elektrokimyasal performansına, özellikle döngü performansına fayda sağlamaktadır. Fakat sentezlenen ürünün kristal şekli zayıftır. Ürün genellikle ısıtma işlemi için kurutulur ve malzemenin elektrokimyasal özelliklerini etkileyecek olan  $Mn_2O_3$  kalıntıları yapıda mevcuttur. Sathiyaraj ve ark. tarafından yüksek basınçlı hidrojen peroksit destekli hidrotermal reaksiyon yöntemiyle LMO nanoçubuklar üretilmiştir. Kimyasal öncüller karıştırıldıktan sonra 12 saat boyunca  $140^{\circ}C$ 'de basınçlı bir kapta tutulmuştur. Elde edilen çökelti kurutulduktan ve yıkandıktan sonra, herhangi bir ısıtma işlemi gerek duyulmamıştır. Elde edilen 100 nm uzunluğunda ve 50 nm çapında LMO nanoçubuklar, 118 mAh/g'lık başlangıç deşarj kapasitesi sağlamıştır. İlk 10 çevrimde nispeten yüksek bir kapasite azalması ( $\sim 9\%$ ) kaydedilmiştir, ancak bundan sonra yapı stabilize olmuş ve sonraki 40 çevrimde ilk kapasitenin sadece %2'si kaybolmuştur [151].

#### 4.2.5. Sol-jel yöntemi

Sol-jel yöntemi, manganez tuzu ve lityum tuzunun kompleks yapıcı madde ile çözündürülmesi, solüsyon ve jelin katılaştırılması ve nispeten düşük bir sıcaklıkta kalsinasyon ile elde edilen nihai üründür. Bu işlemde, Mn iyonları ve Li iyonları çözelti içinde daha homojen bir şekilde dağılabilir, reaksiyon daha eksiksiz olur, reaksiyon süresi kısalmış ve elde edilen LMO'nun partikül boyutu daha küçüktür. Ancak, sol-jel işlemi çevre kirliliğine neden olmaktadır. Geri dönüşümü zor olan çok sayıda organik çözücü bu yöntemde kullanılmaktadır, bu nedenle büyük ölçekli ticari üretim yapmak zordur.

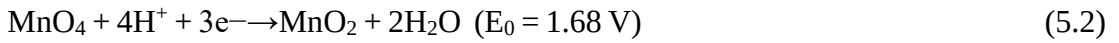
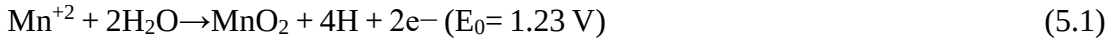
Hwang ve ark. akrilik asit destekli sol-jel işlemi kullanarak sıcaklığın partikül boyutu, morfolojisi ve elektrokimyasal performansları üzerindeki etkisini incelemiştir. Artan sıcaklık tane boyutunun artmasına ve daha yüksek kristallığe sahip spinel LMO oluşumuna yol açmaktadır. Elektrokimyasal testler sırasında, 800 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda sentezlenen malzemenin, düşük başlangıç deşarj kapasitesi ve zayıf çevrim ömründen muzdarip olduğunu gözlemlemişlerdir. Bu sonuç, yapısal bozulmadan ve manganezin organik elektrolit içinde çözünmesinin ana nedeni olan fazla miktarda bulunan  $Mn^{+3}$  iyonlarından kaynaklanmaktadır. Pilin montajından sonra kalan herhangi bir nem,  $LiPF_6$  ile reaksiyona SEI tahrip ederek aktif katot malzemelerine zarar veren ve elektrolit çözeltisinde manganez çözünmesine neden olan HF oluşumuna neden olabilmektedir [152].

## BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 5.1. Numunelerin Sentezi

#### 5.1.1. $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanotel yapıların üretimi

Tez kapsamında  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanotel yapıları mikrodalga destekli hidrotermal yöntem ile üretilmiştir. 60 ml saf su içinde 507 mg MnSO<sub>4</sub> ve 316 mg KMnO<sub>4</sub> kahverengi solüsyon elde edene kadar 2 saat boyunca karıştırılmıştır. Elde edilen homojen kahverengi karışım 140°C’de 30 dakika boyunca mikrodalga fırında bekletilmiş ve elde edilen koyu renkli çökelti pH 5 olana kadar saf su ile yıkanmıştır. Yıkanan numune 60°C’de 12 saat boyunca kurutulmuştur. Bu çalışmada kullanılan  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>, MnSO<sub>4</sub>–KMnO<sub>4</sub> mikrodalga destekli hidrotermal yöntemle kontrollü redoks reaksiyonu altında üretilmiştir. Sentezleme prosedürü sırasında redoks reaksiyonu aşağıdaki gibi iki yarımla reaksiyon içermektedir [153]:

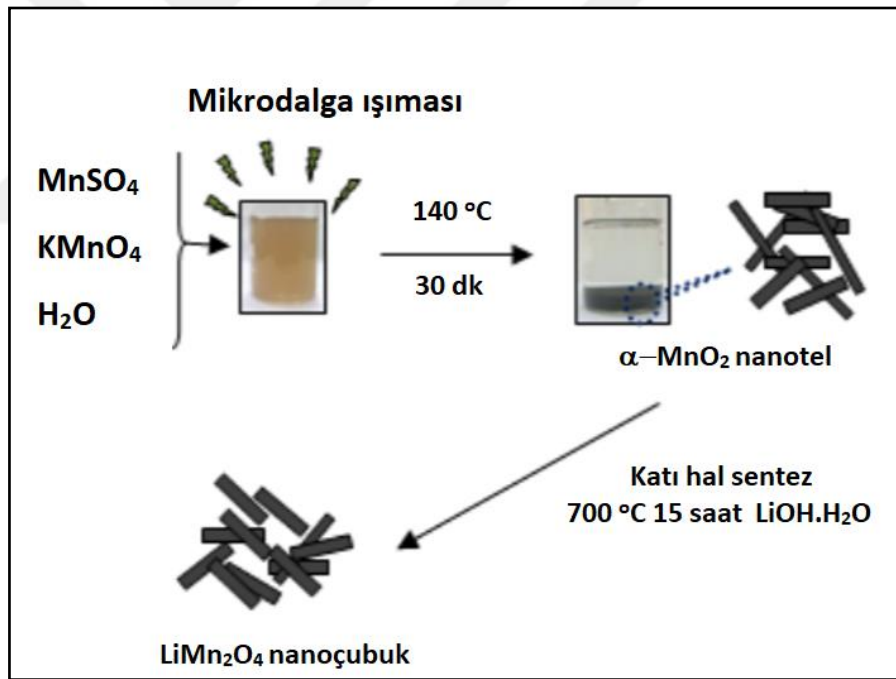
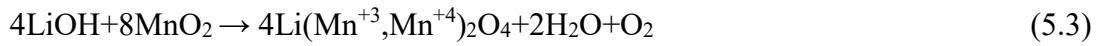


#### 5.1.2. LMO, LCMO ve LNMO nano çubuk yapıların üretimi

LMO nanoçubukları iki aşamalı olarak katı hal reaksiyon ve hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Tez çalışmasında söz konusu üretim yönteminde 0,00143 mol LiOH.H<sub>2</sub>O ve 0,0028 mol sentezlenen  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nano çubukları 5 ml etanol içerisinde yaklaşık 1 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Elde edilen çamur kıvamındaki karışım 80°C’lik etüv içerisinde 12 saat boyunca kurutulmuştur. Kurutma sonrası elde edilen katı yapı gezegensel değirmen ile 300 rpm hızında 16 g bilyeler kullanılarak 2 saat boyunca işlem görerek toz formuna

getirilmiştir. Şekil 5.1.'de üretim şemasında gösterildiği gibi tozlar 700°C'lik fırın içerisinde 15 saat boyunca kalsine edilmiştir [154].

$\text{LiCr}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$  (LCMO) nanoçubuk yapıları elde etmek için ise sitokiyometrik oranda  $\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2$  (Cr için 0,000286 mol) eklenerek aynı işlemler tekrarlanmıştır.  $\text{LiNi}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$  (LNMO) nanoçubuk yapıları elde etmek için ise aynı şekilde ise sitokiyometrik oranda (Ni için 0,000286 mol)  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  eklenerek üretim ve kalsinasyon işlemleri tekrarlanmıştır.



Şekil 5.1. LMO nanoçubuk üretim şeması.

### 5.1.3. Grafen oksidin üretimi

Tez çalışmasında kullanılan grafen oksit Hummers methodu kullanılarak üretilmiştir. Bu sentezleme yönteminde başlangıç malzemesi olarak pulcuklu grafit kullanılmıştır. 1g pulcuklu grafit 2 saat boyunca manyetik karıştırıcıda 60 ml'lik 3:1  $\text{HNO}_3$  ve  $\text{H}_2\text{SO}_4$

solüsyonu içinde karıştırılarak asidik işleme maruz bırakılmıştır. Elde edilen solüsyon saf su ile pH 5 olana kadar yıkanmıştır. Yıkanan tozlar filtrelenerek 80°C’de 12 saat boyunca etüvde kurutulmuştur. Kurutulan ürün 850°C’de 120 saniye hava atmosferinde ısıl işleme tabi tutulmuştur. Ön işlemde sonra grafit oksit üretmek için Hummers yöntemi kullanılmıştır. 0,5 g NaNO<sub>3</sub> ve 23 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solüsyonu içerisinde ön işlem görmüş grafit parçacıkları 3 saat boyunca karıştırılmıştır. Solüsyon buz banyosu kullanılarak 0°C’ye kadar soğutulmuş ve reaksiyonu 20°C’nin altında tutmak için 3 g KMnO<sub>4</sub> yavaş yavaş ilave edilerek karıştırılmıştır. KMnO<sub>4</sub> ilavesi sonrası solüsyonun sıcaklığı 35°C’ye çıkarılarak 30 dakika boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Elde edilen karışımı seyreltmek için 46 ml saf su ilave edilerek sıcaklık 98 °C’ye çıkartılarak 15 dakika boyunca karıştırılmıştır. Bu işlem sonucunda egzotermik reaksiyon gerçekleşmiştir. Karışım oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 140 ml saf suya, 10 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltiye eklenerek reaksiyon tamamlanmıştır. Elde edilen yeşilimsi çözelti 2 saat daha manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Solüsyon süzülerek 100 mL HCl solüsyonu ile karıştırılmıştır. Karışım pH 5 olana kadar saf su ile yıkanıp süzölmüştür. Sentezlenen grafen oksit 60°C’de 12 saat boyunca etüvde kurutulmuştur [155].

#### 5.1.4. G/LMO, G/LCMO ve G/LNMO nanokompozitlerin üretimi

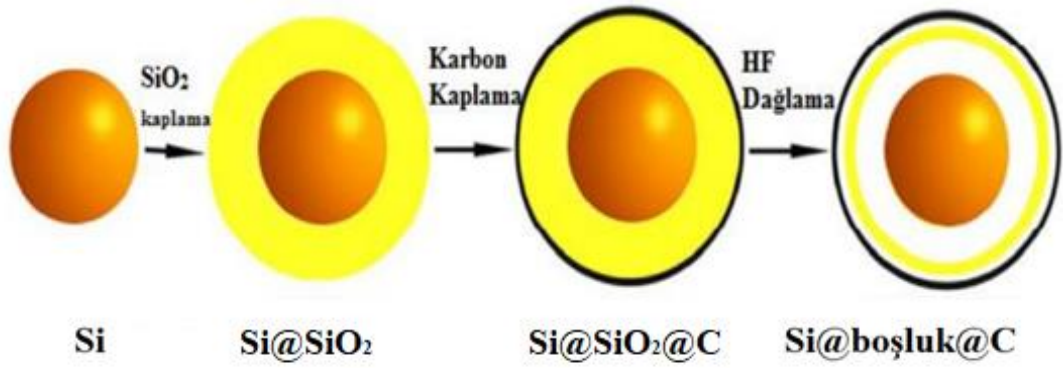
Tez çalışmasında grafen nanokompozit elektrotlar vakum filtrasyon yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Hummers metoduyla üretilen 30 mg grafen oksit ile 5,6 ml hidrazin hidrat üzerine 15 ml saf su içerisinde 1 saat boyunca ultrasonik parçalayıcı kullanılarak dağıtılmıştır. Solüsyon 150 ml saf su ile yıkanarak 50°C’de 24 saat kurutulmuştur ve böylece grafen oksit grafene indirgenmiştir. Elde edilen grafen ile 15 mg LMO, 45 mg SDS (NaC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SO<sub>4</sub>) ve 3mg PVA 50 mL saf su içinde 1 saat boyunca ultrasonik parçalayıcıda dağıtılmıştır. Solüsyon 150 ml saf su ile yıkanarak milipor yardımıyla süzölmüştür. Elde edilen G/LMO serbest elektrot oda sıcaklığında 24 saat boyunca kurutulmuştur. Aynı işlemler G/LCMO ve G/LNMO nanokompozitler oluşturmak için uygulanmıştır.

### 5.1.5. Si yumurta sarısı kabuk (Si@boşluk@C) tozların üretimi

Tez kapsamında Si'un, lityumun interkalasyonu ve deinterkalasyon sürecinde meydana gelen hacimsel genleşme problemini önleme, daha kararlı SEI oluşturma ve elektrokimyasal performansını iyileştirmek için Si@C yapılar üretilmiştir (Şekil 5.2.). Ticari Si tozları çekirdek olarak kullanılmıştır. 240 mL etanol (Merck) ve 60 mL saf su karıştırılmıştır ve içerisine 150 mg nano Si tozu ilave edilmiştir. Karışım 60 dk boyunca sonikasyon işlemine tabi tutulmuştur. SiO<sub>2</sub> kaynağı olarak kullanılan 4 mL tetraetil ortosilikatın (TEOS-Sigma Aldrich reaktifi), 30 mL etanol içerisinde hızlı bir şekilde karıştırılmıştır. Karışım daha sonra pH 11 olana kadar amonyum hidroksit (NH<sub>4</sub>OH) eklenmiştir. TEOS ile hazırlanan karışım Si'lu solüsyon içerisine damlatılarak 12 saat boyunca karıştırılmıştır. Böylece Si nanopartiküllerinin yüzeyinin SiO<sub>2</sub> ile kaplanması sağlanılmıştır. Reaksiyon ürünleri santrifüj ile pH 5 olana kadar saf su ile yıkanmış ve vakum altında 12 saat boyunca kurutulmuştur.

Si@TEOS tozlarını karbon kaplayarak kabuk oluşturmak için karbon kaynağı olarak glikoz kullanılmıştır. Elde edilen Si@TEOS ile resorsinol nanotozu 5 mL etanol (Merck) çözeltisi içerisinde manyetik karıştırıcı aracılığı ile 2 saat boyunca karıştırılmıştır. Karışım 50°C'de 12 saat boyunca kurutulmuş ve Ar atmosferinde 900°C'de 2 saat karbürizasyon işlemine tabi tutulmuştur.

Sentezlenen Si@SiO<sub>2</sub>@C kompozit yapısında Si partiküllerinin yüzeyleri üzerindeki kurban SiO<sub>2</sub> tabakasını çıkarmak için dağlama işlemi yapılmıştır. 15 mL hidroflorik asit (38-40%, Merck), 10 mL etanol ve 30 mL saf karıştırılmıştır. Karışım elde edilen Si@SiO<sub>2</sub>@C nano tozu eklenerek 1 saat karıştırılmış ve böylece dağlama işlemini gerçekleştirilmiştir. Si@boşluk@C yapısındaki kirlilikleri uzaklaştırmak için vakum filtrasyon düzeneği kullanılarak tozlar pH 5 olana kadar saf su ile yıkanmıştır. Yıkanan tozlar vakumlu etüvde 50°C'de 12 saat kurutulmuştur [156].



Şekil 5.2. Yumurta Sarısı-Kabuk yapısının üretimi.

#### 5.1.6. ÇDKNT/Si@boşluk@C kompozit üretimi

Tez kapsamında tam hücre testleri yapmak için, Si@boşluk@C tozları ve ÇDKNT ile kompozit oluşturularak serbest elektrot üretilmiştir. 30 mg ÇDKNT ile 15 mg Si@boşluk@C tozları 50 mL saf su içinde 60 dakika boyunca sonikasyon işleme tabi tutularak dağıtılmıştır. Karışım vakum filtrasyon mekanizması kullanılarak süzdürülüp birkaç kez saf su ile yıkanmıştır. Elde edilen serbest elektrot 50 °C’de vakumlu etüvde 12 saat boyunca kurutulmuştur.

#### 5.1.7. G/Si@boşluk@C kompozit üretimi

G/LMO üretimine benzer şekilde Si@boşluk@C/G nanokompozitler vakum filtrasyon yöntemi kullanılarak üretilmiştir. 5,6 ml hidrazin hidrat, 15 mg Si@boşluk@C, 30 mg grafen oksit, 45 mg SDS ve 3 mg PVA 50 ml saf su içinde 1 saat boyunca ultrasonik parçalayıcı kullanılarak dağıtılmıştır. Solüsyon vakum filtrasyon mekanizması kullanılarak süzölmüştür. Numune 250 mL saf su ile yıkanarak oda sıcaklığında 24 saat boyunca kurutulmuştur. İşlem sonunda G/Si@boşluk@C kompozit serbest elektrot elde edilmiştir.

#### 5.1.8. G-ÇDKNT/Si@boşluk@C kompozit üretimi

Hem grafinin üstün elektrokimyasal özelliklerinden hemde ÇDKNT’lerin mükemmel esneklik özelliğinden faydalanmak için Si@boşluk@C /G/ÇDKNT kompozit

üretimiştir. 15 mg grafen oksit, 15 mg ÇDKNT, 15 mg Si@boşluk@C, 3 mL hidrazin hidrat, 45 mg SDS ve 3 mg PVA 50 mL saf su içinde ultrasonik parçalayıcı kullanılarak 1 saat boyunca dağıtılmıştır. Solüsyon vakum filtrasyon mekanizması kullanılarak süzölmüştür. Numune 250 mL saf su ile yıkanarak oda sıcaklığında 24 saat boyunca kurutulmuştur. İşlem sonunda G-ÇDKNT/Si@boşluk@C kompozit serbest elektrot elde edilmiştir.

## 5.2. Numunelerin Karakterizasyonu

### 5.2.1. Numunelerin morfolojik karakterizasyonu

Tez çalışmasında üretilen numunelerin kimyasal bileşenleri ve kristal yapıları X-ışınları kırınımı (XRD) yöntemi ile Cu-K $\alpha$  radyasyonu kullanılarak analiz edilmiştir. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ve transmisyon elektron mikroskobu (TEM) kullanılarak morfolojik özellikler incelenmiştir. Raman spektrumları oda sıcaklığında alınmıştır. Spesifik yüzey alanı ve gözenek boyutları Brunauer Emmett Teller (BET) analizi ile belirlenmiştir. Grafen nanokompozitlerin termal davranışları termogravimetrik analiz (TGA) ile hava atmosferinde incelenmiştir.

#### 5.2.1.1. XRD analizi

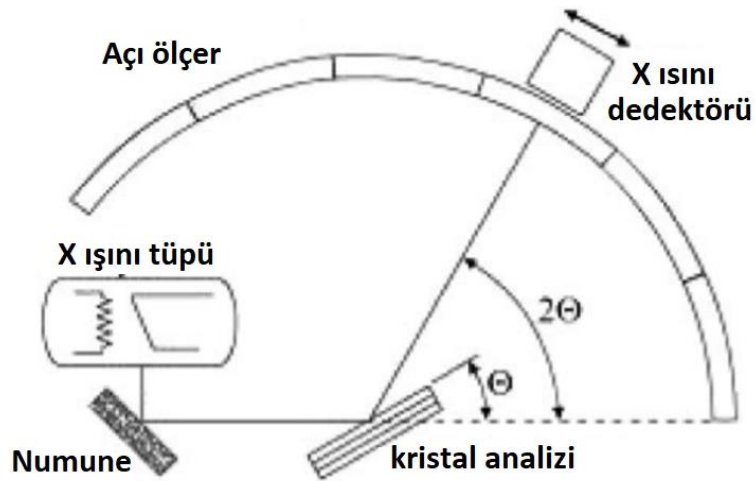
X-ışını kırınımı (XRD), katı kristal veya yarı kristal malzemelerin analizi için kullanılan bir tekniktir. Çoğu organik ve inorganik bileşikler, mineraller, metaller ve alaşımlar ve birçok polimer türü kristaller oluşturur ve XRD ile analiz edilebilmektedir. XRD, saf bir tek kristal malzemenin tam kristal yapısını sağlayabilir. XRD, tipik olarak mineralojik analiz ve bilinmeyen malzemelerin tanımlanması için çok çeşitli malzemelerin kristal fazlarını karakterize etmek için kullanılan analitik bir tekniktir. Toz kırınım verileri temel olarak kristalografi fiziği tarafından açıklanan atomik ve moleküler düzenlemelerle elde edilmektedir. XRD teknikleri çeşitli avantajlara sahiptir [157]:

1. Tahribatsız, hızlı ve kolay numune hazırlama
2. D-aralığı hesaplamaları için yüksek doğruluk
3. Yerinde yapılabilir
4. Tek kristal, poli ve amorf malzemeleri karakterize etmeye izin verir
5. Binlerce malzeme sistemi için standartlar mevcuttur

X-ışını kırınımı artık kristal yapıların ve atomik boşlukların incelenmesi için yaygın bir tekniktir. X-ışını kırınımı, monokromatik X-ışınlarının yapıcı girişimine ve kristal bir numuneye dayanmaktadır. Bu X-ışınları, bir katot ışın tüpü tarafından üretilir, monokromatik radyasyon üretmek için filtrelendirilir, konsantre hale getirilir ve numuneye doğru yönlendirilir (Şekil 5.3.). Koşullar Bragg yasasını sağladığında, gelen ışınların numune ile etkileşimi yapıcı girişim (ve kırılan bir ışın) üretir:

$$n\lambda = 2d\sin\Theta \quad (5.6)$$

Burada  $n$  bir tam sayıyı,  $\lambda$  X ışınlarının dalga boyunu,  $d$  kırınım oluşturan düzlemler arası boşluğu ve  $\Theta$  kırınım açısını göstermektedir [158].



Şekil 5.3. Bir difraktometre sisteminin şematik diyagramı.

Kırılmış X-ışınları daha sonra tespit edilip, işlenip sayılmaktadır. Numune  $2\Theta$  açısı aralığında taranarak, toz haline getirilmiş malzemenin rastgele yönelimi nedeniyle kafesin tüm olası kırınım yönleri elde edilmektedir. Kırınım tepe noktalarının d-

aralıklarına dönüştürülmesi, bileşiğin tanımlanmasına izin verir, çünkü her bir bileşik bir dizi benzersiz d-aralığına sahiptir [159].

X-ışını difraktometreleri: bir X-ışını tüpü, bir numune tutucu ve bir X-ışını detektörü olmak üzere üç temel unsurdan oluşmaktadır. X-ışınları, elektron üretmek için bir filamanı ısıtarak, bir voltaj uygulayarak elektronları bir hedefe doğru hızlandırarak ve hedef materyali elektronlarla bombardıman ederek bir katot ışın tüpünde üretilmektedir. Elektronlar, hedef malzemenin iç kabuk elektronlarını yerinden çıkarmak için yeterli enerjiye sahip olduğunda, karakteristik X-ışını spektrumları üretilmektedir. Bu spektrumlar, en yaygın olanları  $K\alpha$  ve  $K\beta$  olmak üzere birkaç bileşenden oluşmaktadır.  $K\alpha$ , kısmen  $K\alpha_1$  ve  $K\alpha_2$ 'den oluşmaktadır.  $K\alpha_1$ , biraz daha kısa dalga boyuna ve  $K\alpha_2$ 'nin yoğunluğunun iki katına sahiptir. Spesifik dalga boyları, hedef malzemenin (Cu, Fe, Mo, Cr) karakteristiğidir. Kırınım için gerekli olan monokromatik X-ışınlarını üretmek için folyolar veya kristal monokrom cihazlarıyla filtreleme gereklidir. Bakır,  $CuK\alpha$  radyasyon  $=1.5418 \text{ \AA}$  ile tek kristal kırınım için en yaygın hedef malzemedir. Bu X-ışınları döndürülür ve numuneye yönlendirilir. Numune ve dedektör döndürüldükçe yansıyan X-ışınlarının yoğunluğu kaydedilir. Örneğe çarpan X-ışınlarının geometrisi Bragg yasasını karşıladığında, yapıcı girişim meydana gelir ve yoğunlukta bir tepe noktası belirir. Bir dedektör bu X-ışını sinyalini kaydeder, işler ve sinyali bir sayım hızına dönüştürür, bu daha sonra yazıcı veya bilgisayar monitörü gibi bir cihaza çıkış verir [160].

X-ışını difraktometresinin geometrisi, numunenin paralelleştirilmiş X-ışını yolunda  $\Theta$  açısında dönmesini sağlarken, X-ışını detektörü kırılan X-ışınlarını toplamak için bir kola monte edilmektedir ve  $2\Theta$  açısında bir hızda dönmektedir. Açığı korumak ve numuneyi döndürmek için kullanılan alete gonyometre denir. Tipik olarak toz paternleri, X-ışını taramasında önceden ayarlanmış açılar olan 5'ten 70'e  $2\Theta$  açısında toplanmaktadır [161].

X-ışınları profil değerlerinin yer aldığı arşivler JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) isminde uluslararası kullanıma sunulmaktadır. Günümüzde inorganik ve organik kristallere ait JCPDS dosyaları mevcuttur. X-ışınları ile

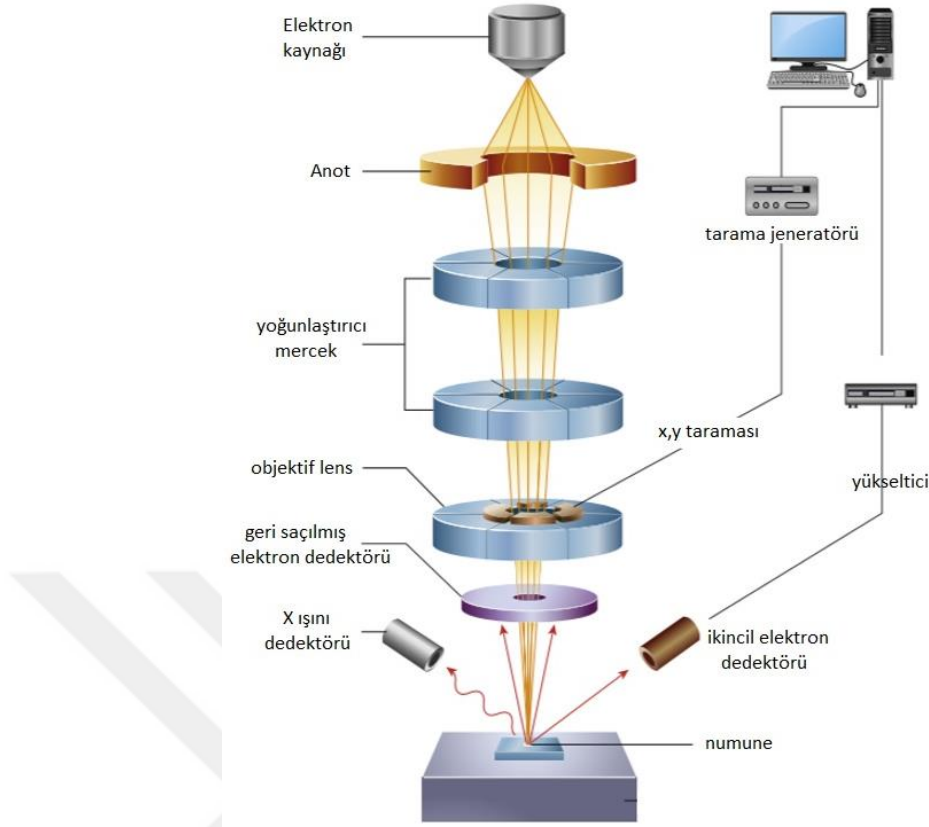
mineralojik tanımlamalarda esas itibariyle numuneden elde edilen X-ışınları profillerinin bu referans JCPDS arşivindeki dosyalarla karşılaştırma ilkesine dayanmaktadır.

Numunelere uygulanan XRD analizlerinde Rigaku D/MAX 2000 marka X-ışınları difraktometre cihazı kullanılmış ve kristal analizleri MDI Jade yazılımı kullanılarak yapılmıştır. X ışınları kaynağı olarak Cu K $\alpha$  radyasyonu kullanılmıştır. X-ışınları taramaları 5° ile 90° aralığında ve 2°/dakika tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Bragg Yasasında  $\lambda$  ile temsil edilen Cu K $\alpha$  X-ışınının dalga boyu 1,542Å'dur.

#### 5.2.1.2. FE-SEM (Alan emisyon taramalı elektron mikroskobu) analizi

Elektron mikroskobunun icadıyla fizik, nanoteknoloji, tıp, kimyai biyoloji gibi farklı alanlardaki bilimsel olguları anlamada etkisi olan en kullanışlı araçlardan biridir. Elektron mikroskobu, 1000 nm büyütme ve 200 nm çözünürlüğe sahip ışık mikroskobuna kıyasla nano metreden mikro metreye kadar değişen nesneleri çözme yeteneğine sahiptir. Elektron mikroskobunun çalışma prensibi ışık mikroskobu ile benzerdir, ancak görünür ışık kullanmak yerine kaynak olarak çok enerjik elektronlar kullanılmaktadır [162].

Şekil 5.4., elektron tabancasını (elektron kaynağı ve hızlanan anot), elektronları odaklamak için elektromanyetik lensleri, numune aşamasını barındıran bir vakum odasını ve yayılan sinyalleri toplamak için bir dizi detektörü kapsayan bir taramalı elektron mikroskobu (SEM) düzeneğini göstermektedir. Bir SEM'deki elektron tabancası tipik olarak elektronları 1-30 kV hızlandırma voltajı aracılığıyla hızlandırır. 15-30 keV elektronları tipik olarak rutin görüntüleme için kullanılmaktadır. SEM odasının içindeki basınç genellikle düşük vakum  $0.1 \cdot 10^{-4}$  Pa'dır. Numune haznesi genellikle motorludur ve bazen 3-5 derecelik serbest hareketle bilgisayar kontrollüdür. Doğrusal öteleme (x, y, z), eğme ve döndürme modlarının tümü, numunenin gelen elektron ışınına göre konumunu değiştirmek için kullanılabilir [163].

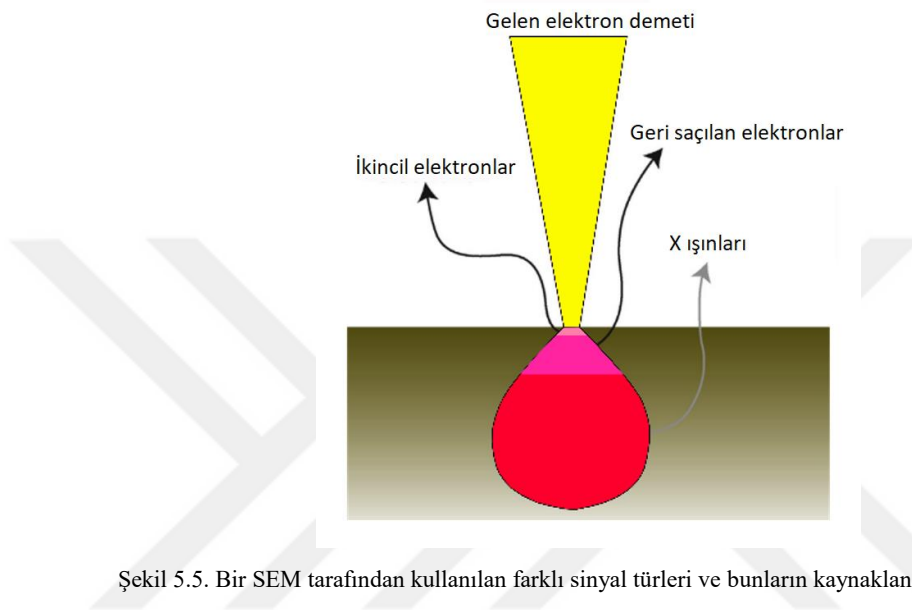


Şekil 5.4. Bir SEM mikroskopunun temel bileşenlerinin şematik diyagramı [163].

Numunenin elektronlarla etkileşimi sonucu birçok farklı türde elektron, foton veya ısıyı üretilebilmektedir. SEM’de, görüntüleme için geri saçılan elektronlar (BSE) ve ikincil elektronlar (SE) olmak üzere iki farklı elektron kullanılmaktadır (Şekil 5.5.). BSE’ler birincil elektron demetine aittir. BSE’ler ışın demeti ile numune arasındaki elastik etkileşimlerden sonra geri yansıtılırlar. Buna karşılık, ikincil elektronlar numunenin atomlarından gelmektedir; elektron ışıını ve numune arasında esnek olmayan etkileşimlerin sonucu oluşurlar.

BSE’ler numunenin daha derin bölgelerinden geldiği için ve SE’ler yüzey bölgelerinden kaynaklandığından dolayı her ikisi de farklı türde bilgiler taşımaktadır. BSE görüntüleri atom numarasındaki farklılıklara karşı yüksek hassasiyet göstermektedir. Atom numarası ne kadar yüksekse, malzeme görüntüde o kadar parlak görünmektedir. SE ile yapılan görüntülemelerde daha ayrıntılı yüzey bilgisi elde edilmektedir.

Birçok mikroskopta, elektron-madde etkileşiminden üretilen X-ışınlarının tespiti de numunenin elementel analizini yapmak için yaygın olarak kullanılır. Her malzeme belirli bir enerjiye sahip X-ışınları üretmektedir. Bilinmeyen bir bileşime sahip bir numuneden çıkan X-ışınlarının enerjilerini tespit ederek, numunenin içerdiği tüm farklı elementleri tanımlamak mümkündür [164].



Şekil 5.5. Bir SEM tarafından kullanılan farklı sinyal türleri ve bunların kaynaklandığı alan [164].

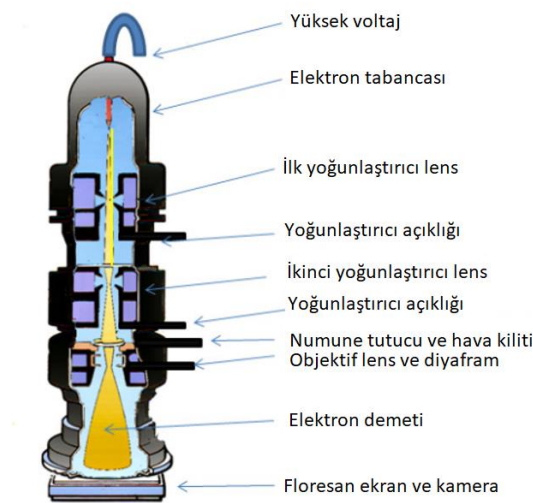
Tez çalışmasında morfolojik özelliklerin incelenmesi için kullanılan alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM), yüksek enerjili bir elektron demeti ile numune yüzeyini tarayarak görüntüleyen bir elektron mikroskobu türüdür. Alan emisyon tabancasında elektron yayıcılar kullanılmaktadır. Bu tür elektron yayıcılar, bir tungsten filamanının emisyonunun 1000 katına kadar elektron üretebilmektedir. Elektron ışını elektron tabancasından çıktıktan sonra, metal açıklıklar ve manyetik lensler kullanarak ince odaklı, monokromatik bir ışın içine hapsedilir ve odaklanır. Son olarak, numunenin bir görüntüsünü üretmek için sinyalleri toplayan mikroskoplara her tür elektronun dedektörleri yerleştirilir. Çalışma prensipleri aynı olmakla beraber SEM'e göre daha yüksek çözünürlüklü görüntüler elde edilebilmektedir [165].

Tez çalışmasında numunelerin morfolojik özellikler FESEM (FEI / Quanta FEG 450 model FE-SEM) kullanılarak; elementel analizleri ise enerji dağılımlı X ışınları spektroskopisi (EDS) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

### 5.2.1.3. Transmisyon elektron mikroskobu analizi (TEM)

TEM, elektron mikroskobunun orijinal formu olarak da bilinir. Numuneyi aydınlatmak ve düz bir görüntü üretmek için yüksek voltajlı bir elektron ışını kullanılır. Işın, kaynak olarak genellikle tungsten filamanla doldurulmuş bir elektron tabancası tarafından yapılır. Çoğunlukla elektron kırınım modunda kullanılırlar, ancak elektronların geçmesi için genellikle yaklaşık 100 nanometre kalınlığında inanılmaz derecede ince bölümler gerektirirler. Bu kadar ince numuneler oluşturmak genellikle son derece zordur. Bazı numuneler, ince dilimler halinde kesilmeden önce dehidrasyon veya kimyasal fiksasyon gerektirebilir [166].

TEM'ler bir görüntü oluşturmak için yüksek voltajlı bir elektron ışını kullanır. TEM'in tepesindeki bir elektron tabancası, mikroskobun vakum tüpünden geçerek elektronları yayar. TEM, ışığı odaklayan bir cam merceğe (ışık mikroskoplarında olduğu gibi) sahip olmak yerine, elektronları çok ince bir ışına odaklayan bir elektromanyetik mercekle kullanır. Bu ışın daha sonra çok ince olan numuneden geçer ve elektronlar ya saçılır ya da mikroskobun altındaki floresan ekrana çarpar. Numunenin, yoğunluğuna göre farklı tonlarda gösterilen çeşitli parçaları ile bir görüntüsü ekranda belirir. Bu görüntü daha sonra doğrudan TEM içinde incelenebilir veya fotoğraflanabilir. Şekil 5.6.'da, bir TEM ve temel parçalarının bir diyagramını göstermektedir [167].



Şekil 5.6. Bir transmisyon elektron mikroskobunun basitleştirilmiş diyagramı [167].

TEM’de aydınlık alan ve karanlık alan olmak üzere iki farklı mod mevcuttur. Aydınlık alan görüntülemeye, numunenin görüntüsü, filmde kırılmadan geçen elektronlar tarafından oluşturulur. Diyafram, kırılan elektronları durdurmak için kullanılır. Karşılık gelen karanlık alan görüntüleme modunda, görüntü kırılan ışın tarafından oluşturulur [168].

Tez çalışmasında LMO, LCMO ve LNMO numunelerinin morfolojik özellikleri TEM analizleri ile incelenmiştir.

#### **5.2.1.4. Termogravimetrik analiz (TGA)**

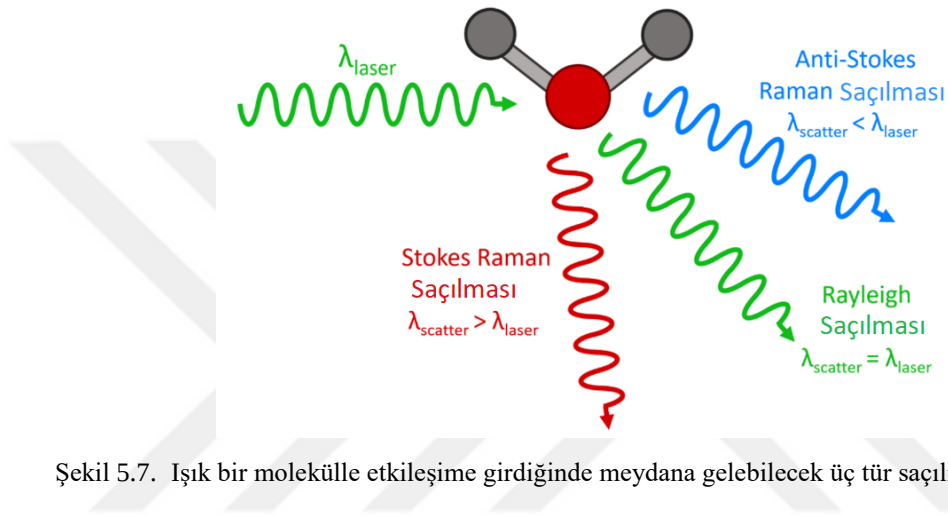
TGA, termal kararlılıkları ile bileşimleri hakkında bilgi edinmek için çeşitli maddelerin ve mühendislik malzemelerinin (katı veya sıvı) araştırılması ve geliştirilmesinde kullanılmaktadır. TGA, bir numunenin ağırlığının veya kütlesinin numune sıcaklığının veya zamanın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü deneysel bir tekniktir. Numune tipik olarak sabit bir ısıtma hızında ısıtılır veya sabit bir sıcaklıkta tutulur. Ayrıca, TGA deneyinde kullanılan atmosfer önemli bir rol oynamaktadır. Kullanılan atmosfer ortamı reaktif, oksitleyici veya inert olabilmektedir. Bir TGA ölçümünün sonuçları genellikle, sıcaklık ve/veya zamana karşı kütle veya kütle yüzdesinin çizildiği bir TGA eğrisi olarak görüntülenmektedir [169].

Tez çalışmasında grafen, G/LMO, G/LCMO, G/LNMO numunelerinin TGA (Neitzsch/STA449F1) analizleri hava atmosferinde 10°C/dk hızında 1000°C’ye kadar hava atmosferinde yapılmıştır.

#### **5.2.1.5. Raman spektroskopisi**

Raman spektroskopisi, kimyasal yapı, faz, polimorfi, kristallik ve moleküler etkileşimler hakkında ayrıntılı bilgi sağlayan tahribatsız bir kimyasal analiz tekniğidir. Işığın bir malzeme içindeki kimyasal bağlarla etkileşimine dayanmaktadır. Raman spektroskopisi, bir numunenin titreşim enerji modlarını ölçmek için saçılan ışığın kullanıldığı analitik bir tekniktir.

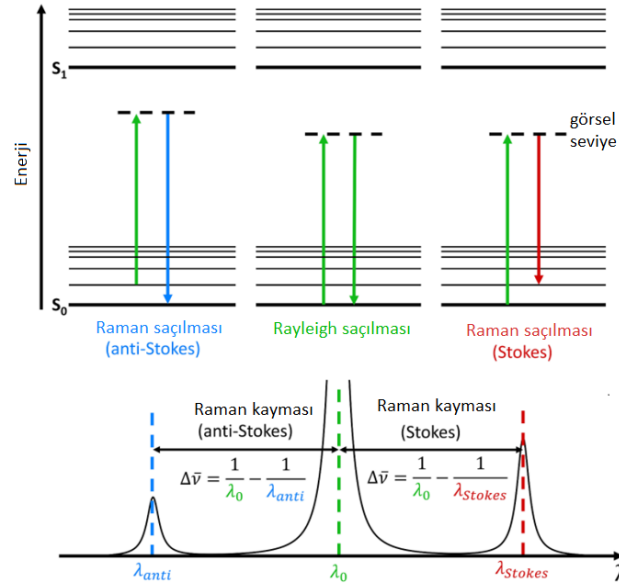
Işık molekül tarafından saçıldığında, bir fotonun salınan elektromanyetik alanı, moleküle aktarılan fotonun enerjisiyle molekülü daha yüksek bir enerji durumunda bırakan moleküler elektron bulutunun polarizasyonunu indüklemektedir. İndükleme genellikle molekülün sanal hali olarak adlandırılan foton ile molekül arasında çok kısa ömürlü bir kompleksin oluşması olarak düşünülebilmektedir. Sanal durum sabit değildir ve foton hemen hemen saçılmış ışık olarak yeniden yayılmaktadır [170].



Şekil 5.7. Işık bir molekülle etkileşime girdiğinde meydana gelebilecek üç tür saçılma süreci [172].

Saçılma olaylarının büyük çoğunluğunda, molekülün enerjisi fotonla etkileşiminden sonra değişmez. Saçılan fotonun enerjisi ve dolayısıyla dalga boyu, gelen fotonunkine eşittir. Buna elastik (saçılan parçacığın enerjisi korunur) veya Rayleigh saçılması denir ve baskın bir işlemdir (Şekil 5.7.).

Nadiren molekül ve saçılan foton arasındaki enerji transferi ile esnek olmayan bir saçılma süreci olan Raman saçılması meydana gelmektedir. Molekül, saçılma sırasında fotondan enerji kazanırsa (daha yüksek bir titreşim seviyesine uyarılırsa), o zaman saçılan foton enerji kaybeder ve dalga boyu artar, buna Stokes Raman saçılması denilmektedir (Şekil 5.8.). Tersine, molekül daha düşük bir titreşim seviyesine gevşeyerek enerji kaybederse, saçılan foton karşılık gelen enerjiyi kazanır ve dalga boyu azalır; buna Anti-Stokes Raman saçılması denilmektedir. Sonuç olarak, Stokes Raman saçılımı her zaman anti-Stokes'tan daha yoğundur ve bu nedenle Raman spektroskopisinde ölçülen neredeyse her zaman Stokes Raman saçılımıdır [171].



Şekil 5.8. Rayleigh, Stokes ve Anti-Stokes Raman Dağılımının kökenini gösteren Jablonski Diyagramı [172].

Tez çalışmasında grafen, G/LMO, G/LCMO, G/LNMO numunelerinin Raman spektroskopisi (Kaiser RAMANRXN1) analizleri yakın infrared (NIR) dalga boyuna sahip 785 nm Invictus Lazer kaynağı, 50 mW uyarma gücünde kullanılarak elde edilmiştir.

#### 5.2.1.6. Brunauer–Emmett–Teller (BET) analizi

BET teorisi (Brunner-Emmett-Teller) katı veya gözenekli malzemelerin yüzey alanını ölçmek için kullanılmaktadır. Bir malzemenin yüzeyinin alanı, malzemenin çevresiyle nasıl etkileşime gireceğini etkilediğinden, fiziksel yapıları hakkında önemli bilgiler vermektedir. Çözünme hızları, katalitik aktivite, nem tutma ve raf ömrü gibi birçok özellik genellikle bir malzemenin yüzey alanıyla ilişkilendirilir. Katıların tasarımı ve üretimi için kritik olan yüzey alanı analizi, malzeme karakterizasyonunda en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. BET teorisi kullanılarak, bir parçacığın yüzey düzensizlikleri ve gözenek duvarları dahil gerçek veya spesifik yüzey alanı, reaktif olmayan bir gazın adsorpsiyonu ile atomik düzeyde belirlenebilmektedir [173]. Adsorpsiyon, gaz atomlarının veya moleküllerinin bir yüzeye yapışması olarak tanımlanır. Adsorplanan gaz miktarı maruz kalan yüzeye bağlıdır, aynı zamanda sıcaklığa, gaz basıncına ve gaz ile katı arasındaki etkileşimin gücüne de bağlıdır. BET

yüzey alanı analizinde, yüksek saflıkta mevcudiyeti ve çoğu katı ile güçlü etkileşimi nedeniyle genellikle azot kullanılmaktadır. Gaz ve katı fazlar arasındaki etkileşim genellikle zayıf olduğundan, yüzey (tespit edilebilir miktarda adsorpsiyon elde etmek için) sıvı  $N_2$  kullanılarak soğutulmaktadır. Bilinen miktarlarda nitrojen gazı daha sonra numune hücresine adım adım salınılmaktadır. Kısmi vakum koşulları yaratılarak, atmosferik basınçtan daha düşük nispi basınçlar elde edilmektedir. Doyma basıncından sonra artık adsorpsiyon gerçekleşmez. Adsorpsiyon katmanları oluşturulduktan sonra, numune nitrojen atmosferinden çıkarılarak adsorbe edilen nitrojenin malzemeden salınmasını ve nicelleştirilmesini sağlamak için ısıtılmaktadır. Toplanan veriler, bağlı basıncın bir fonksiyonu olarak adsorbe edilen gaz miktarını gösteren bir BET izotermi biçiminde görüntülenir [174] .

### 5.2.2. Numunelerin elektrokimyasal karakterizasyonu

Tez kapsamında üretilen LMO, LCMO ve LNMO nanoçubuk yapıları çamur yöntemi kullanılarak elektrotlar hazırlanmıştır. Çamur hazırlamak için %80 LMO nano çubuk tozlar, %10 PvDF (polivinilidin florür) bağlayıcı, %10 iletken karbon ve N-methyl-2-pyrrolidinone (NMP) solüsyonu kullanılmıştır. NMP solüsyonu içinde PvdF 2saat boyunca karıştırılarak homojen, şeffaf ve yoğun bir çözelti elde edilmiştir. Çözeltinin içine sıraasıyla iletken karbon ve LMO nanoçubuk yapıları 2 saat arayla eklenerek sürekli manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Elde edilen çamur Doktor Blade kullanılarak Al folyo üzerine sıvanmıştır. Ar dolu eldivenli kutu içerisinde CR2032 düğme tipi hücreler kullanılarak elektrotlar Şekil 5.9.'da gösterildiği gibi birleştirilmiştir. Elektrolit olarak 1M'lık  $LiFP_6$  tuzu 1:1 oranında etilen karbonat (EC) ve dimetil karbonat (DMC) içinde çözünmüş çözelti kullanılmıştır. Karşıt elektrot olarak Li folyo kullanılmıştır. Kısa devreyi engellemek için Celgard 2400 mikrogözenekli polipropilen membran seperatör olarak kullanılmıştır. Galvanostatik şarj-deşarj testleri C/2 akım yoğunluğunda 3V ile 4,3V potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir.



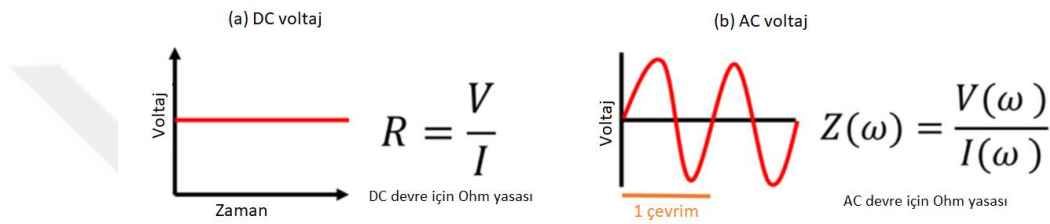
Şekil 5.9. CR2032 düğme tipi hücrenin birleştirilmesinin şematik gösterimi.

#### 5.2.2.1. Empedans spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), pilin bütünlüğünü korurken nispeten kısa bir zaman diliminde önemli miktarda bilgi sağlayan tahribatsız bir tekniktir. Pil döngüsü sırasında dinamik ölçümlerin yanı sıra çeşitli şarj ve deşarj durumlarında ölçümler yapılabilmektedir. EIS, toplu bileşenler ve arayüzler dahil olmak üzere birkaç empedans elemanı içeren sistemlere karşı özellikle hassastır, bu da pil gibi çok bileşenli bir yapıyı incelemek için idealdir. Pil hücresi içindeki farklı bileşenler, farklı zaman ölçeklerinde çalışır, yani farklı zaman sabitlerine sahiptirler ve EIS kullanılarak frekans alanında ayrılabilirler [175].

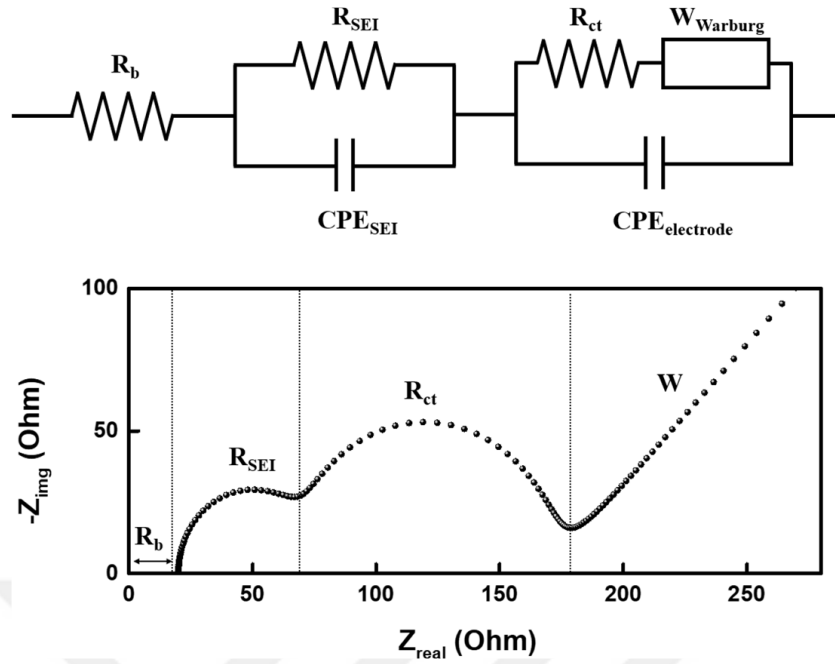
Devre elemanlarının empedans özellikleri, hücre tipine ve bileşenlerin karakterine bağlı olarak değişmekle birlikte, genel olarak 100 kHz~10 mHz aralığında AC frekansı taranarak toplam empedans değeri elde edilebilir. EIS analizinin frekans aralığı, içerilen hücre bileşenleri ile tipik yanıt süresine bağlıdır. Bu nedenle, Warburg empedansı olarak belirtilen lityum difüzyonunun yavaş taşıma süreci, 10 Hz ila 10 mHz'lik düşük frekansta temsil edilir. Ardından tipik zaman sabitleri ile, yük transfer reaksiyonu ile ilgili empedans, 10 kHz ila 10 Hz bölgesi arasındaki orta frekans aralığında elde edilebilir ve arayüz katmanı boyunca nispeten hızlı taşıma işlemi, 10 kHz ile 100 kHz yüksek frekansta ölçülür. Her frekans aralığı için karşılık gelen empedans değerleri, belirlenen eşdeğer devre modeline dayalı olarak uygulanır.

EIS analizi, bir elektrokimyasal hücreye AC voltajı uygulanmasıyla mevcut yanıtı izleyerek direnci (R), kapasitansı (C) ve endüktansı (L) ölçen bir tekniktir. Bir DC voltajı uygulandığında, R, V ve I arasındaki ilişki, Şekil 5.10.(a).’da gösterildiği gibi Ohm yasasını karşılar. Benzer şekilde, bir elektrokimyasal hücreye bir AC voltajı uygulandığında, empedansı  $Z(\omega)$  ( $\omega = 2\pi f$ , uygulanan AC voltajının açısal frekansıdır) bir AC devresindeki Ohm yasasının denklemi olan  $V(\omega) / I(\omega)$  olarak ifade edilebilir (Şekil 5.10.(b).). Bu nedenle empedans, devreye bir AC voltajı uygulandığında akıma karşı uygulanan direnç olarak tanımlanır.



Şekil 5.10. (a) DC voltajlarının doğru akım tarafından oluşturulduğu DC devreleri ve (b) AC voltajının alternatif akım tarafından türetildiği AC devreleri için Ohm yasasını gösteren şematik diyagram ve denklem [177].

EIS için devre modeli, dirençler (R), kapasitörler (C) ve indüktörler (L) gibi elektrik devre elemanlarından oluşur. Belirlenen devre modeli, elektrokimyasal hücrenin tüm sistemini temsil eder. Bu nedenle, devre modelini anlamak, tüm elektrokimyasal sistemi anlamak için kritik önem taşır. Bir lityum iyon hücre eş değer devrede, sırasıyla ideal olmayan kapasitör ve lityum difüzyon özelliklerini desteklemek için sabit faz elemanı (CPE) ve Warburg empedansı (W) gibi ek elemanlar kullanılır [176]. Bu verileri çizmek için çeşitli formatlar kullanılabilir. Bunlardan bir tanesi Nyquist grafiğidir. Şekil 5.11. Li iyon pillerde tipik olarak elde edilen Nyquist grafiğini ve devre modelini göstermektedir. Grafikteki her bir bölüm ve kinetik süreçler aşağıda ayrıntılı olarak açıklanmaktadır:



Şekil 5.11. Bir lityum iyon pil yarıml hücre sisteminin eşdeğer devre modeli [177].

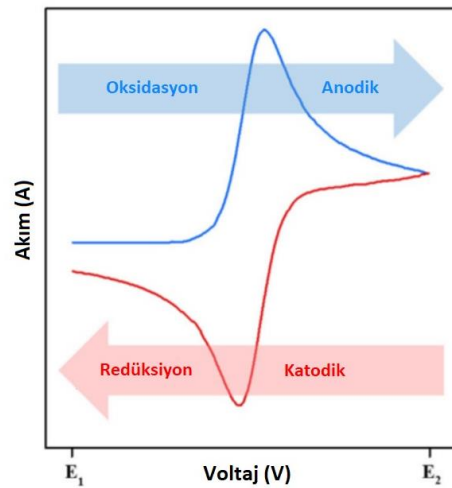
1.  $R_b$ : hücrenin toplu direncini göstermektedir. (elektrolit, ayırıcı ve elektrotlar) Bu değer, hücrenin sağlık durumu ile ilişkilidir.
2.  $R_{SEI}$ : Nyquist grafiğindeki ilk yarıml daire olan  $R_{SEI}$ , elektrot üzerinde biriken arayüzey tabakasının üretimi ile ilişkilidir. Bu değer, elektrolitin ayrışmasının sonucu olan SEI tabakasının oluşumunu analiz etmek için kullanılabilir.
3.  $R_{ct}$ : Nyquist grafiğindeki ikinci yarıml daire olan  $R_{ct}$ , yüzey kaplaması, faz geçişi, bant aralığı yapısı veya parçacık boyutu tarafından değiştirilen elektrokimyasal reaksiyonun kinetiği ile ilgilidir. Bu değer, faradik yük transfer direncini temsil eder ve lityum iyon pillerin reaksiyon mekanizmasını veya sıcaklığa bağlı özelliklerini açıklamak için kullanılır.
4.  $W$ : Warburg empedansı, lityum iyonlarının difüzyonu ile ilgili olan Nyquist grafiğinin son düz çizgisidir. Warburg empedansı, yarı sonsuz koşullar altında  $45^\circ$  eğimli düz bir çizgi olarak görünür [177].

#### 5.2.2.2. Çevrimsel voltogram (CV)

Li iyon pillerde elektrotlarda ve hatta elektrolitte elektrokimyasal reaksiyonlar meydana gelmektedir. Bu elektrokimyasal süreçleri analiz etmek için çevrimsel

voltogram kullanılan en yaygın yöntemlerden biridir. CV analizi ile oksidasyon ile indirgemenin meydana geldiği voltajı ve safsızlıkların mevcut olup olmadığını ayrıca reaksiyonun düzgün bir şekilde meydana gelip gelmediğini bilmek mümkündür. CV'nin diğer ölçümlere göre avantajları şunlardır:

1. Reaktanların kimyasal reaksiyonunun tersinir mi yoksa tersinmez mi olduğunu bilmek mümkündür.
2. Bir oksidasyon veya indirgeme reaksiyonunun meydana geldiği potansiyel belirlenebilir.
3. Konsantrasyonu bilinmeyen maddeler için kantitatif analiz de mümkündür.
4. Tarama hızı, sıcaklık ve reaktan konsantrasyonu gibi test koşullarını değiştirerek ölçüm yapmak mümkündür [178].



Şekil 5.12. Katodik ve anodik tepe noktalarını gösteren tipik çevrimsel voltamogram [179].

CV analizi potansiyel değişimine göre akımı kaydederek aktif maddelerin elektrokimyasal redoks reaksiyonlarının analizini sağlayan bir elektrokimyasal analiz tekniğidir (Şekil 5.12.). Redoks reaksiyon potansiyelini belirlemek ve ayrıca elektrokimyasal sistemlerin termodinamiğini ve kinetiğini ayrıntılı olarak anlamak için yararlıdır.

CV ölçümlerinde en önemli parametre tarama hızıdır ( $v$  (mV/saniye)). Voltaj  $E_1$ 'den  $E_2$ 'ye değişir. Aynı koşullarla birkaç döngünün tekrar edilmesiyle, redoks

reaksiyonlarının voltajı, tersinirliği ve çevrimlenebilirliği hakkında ek bilgiler elde edilebilir. Ayrıca, tarama hızını değiştirerek elektrokimyasal redoks reaksiyonunun kinetiğini araştırmak için kullanılabilir [179].

Tez kapsamında üretilen elektrotların CV analizleri, Gamry İnterface 1000 Potentiostat kullanılarak 0,2 mV/s tarama hızında, 3-4,5 V aralığında tarama ile gerçekleştirilmiştir.

### 5.2.2.3. Galvanostatik şarj/deşarj testi

Galvanostatik şarj/deşarj analizi, yeni bir elektrot malzemesinin elektrokimyasal performansını karakterize etmek için kullanılır. Elde edilen kapasite ve enerji, gerilim bileşim eğrisi, çevrim ömrü ve kolomb verimliliği, yeni bir malzeme için elde edilebilecek en önemli bilgiler arasındadır [180]. Li iyon pillerin elektrokimyasal performansını test etmek için kullanılan karakterizasyon tekniğidir. Yöntemde sabit bir akım uygulanarak zamana karşı potansiyeldeki değişim gözlenir. Pillerin galvanostatik çevrimi sırasında, şarj vedeşarj akımı genellikle pil nominal kapasitesinden hesaplanan bir C oranı olarak ifade edilir, yani pilin tamamen şarj olduğunda sahip olduğu kapasite değeridir. C oranı, bir pilin nominal kapasitesine göre tamamen şarj veyadeşarj olma hızının bir ölçüsüdür. Örneğin, 1C'lik bir C oran, bir saatte tam şarj veyadeşarj için gerekli akımın uygulandığı anlamına gelir [181].

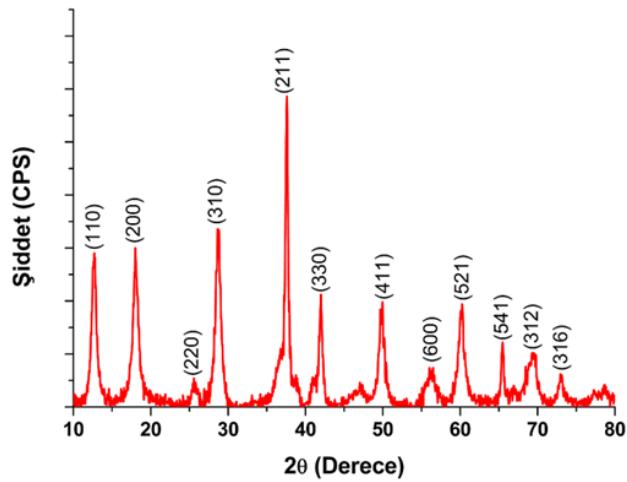
Tez kapsamında elektrotların şarj/deşarj testi performansları, galvanostatik şarj/deşarj test yöntemi ile Gamry İnterface 1000 Potentiostat kullanılarak analiz edilmiştir. Yarı hücreler test edilirken iki elektrotlu sistem kullanılmıştır. Üretilen elektrotlar çalışma elektrotu, Li plakalar ise referans elektrot olarak kullanılmıştır. Yarı hücrelerin galvanostatik şarj/deşarj testleri 3-4.3V aralığında C/2 hızında gerçekleştirilmiştir. Tam hücre testlerinde ise çalışan elektrot olarak üretilen elektrot, karşı elektrot olarak ise ticari Si'dan üretilen G/Si@C, ÇDKNT/Si@C ve G-ÇDKNT/Si@C serbest elektrotlar kullanılmıştır. Tam hücrenin galvanostatik şarj/deşarj testleri, tam hücre üretiminde kullanılan elektrolitin kararlı olduğu voltaj aralığı olan 3 V-4,3V aralığında C/2 hızında gerçekleştirilmiştir.

## BÖLÜM 6. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 6.1. Elektrotların Yapısal Karakterizasyonu

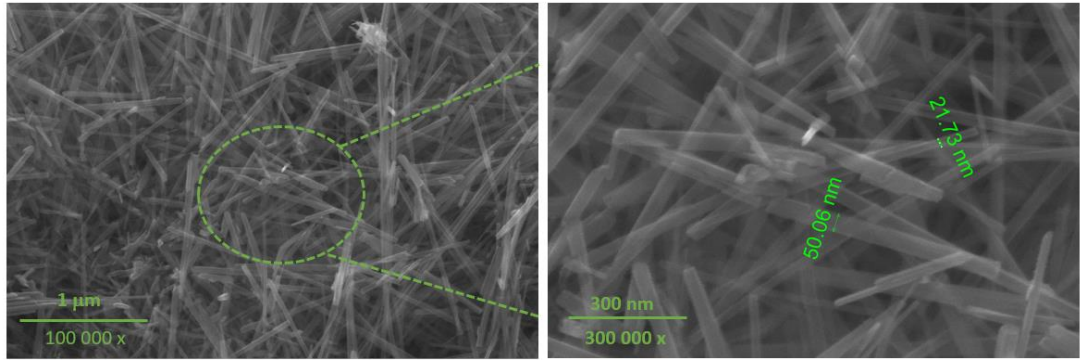
#### 6.1.1. $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>'in FESEM ve XRD karakterizasyonu

Tez çalışmasında LMO elektrotlar üretmek için şablon olarak  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanotel yapıları kullanılmıştır. Mikrodalga hidrotermal sentez yöntemi ile üretilmiş olan  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nano yapılarının XRD analizi grafiği Şekil 6.1.'de gösterilmektedir. Şekilden de görülebileceği gibi 12,7°, 18,1°, 25,7°, 28,8°, 36,6°, 37,5°, 39,0°, 41,2°, 41,9°, 49,8°, 56,3°, 60,2°, 65,2°, 69,7° ve 72,7° civarlarındaki 2 $\theta$  değerlerinde elde edilmiş pikler JCPDS 44-0141 kartına bağlı olarak  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>'in (110), (200), (220), (310), (400), (211), (330), (420), (301), (411), (600), (521), (002), (541) ve (312) düzlemlerine karşılık gelmektedir. (2x2) tünel yapıları  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>'in morfolojisi mikrodalga destekli hidrotermal sentez sonrası nanotel yapısındadır. X-ışınları analizi sonrasında farklı herhangi bir pikin elde edilmemesi de mikrodalga hidrotermal sentez yönteminin yüksek safiyetli  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> yapısının üretiminde başarılı olduğunu göstermiştir [182].



Şekil 6.1.  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanotel yapısının XRD grafiği.

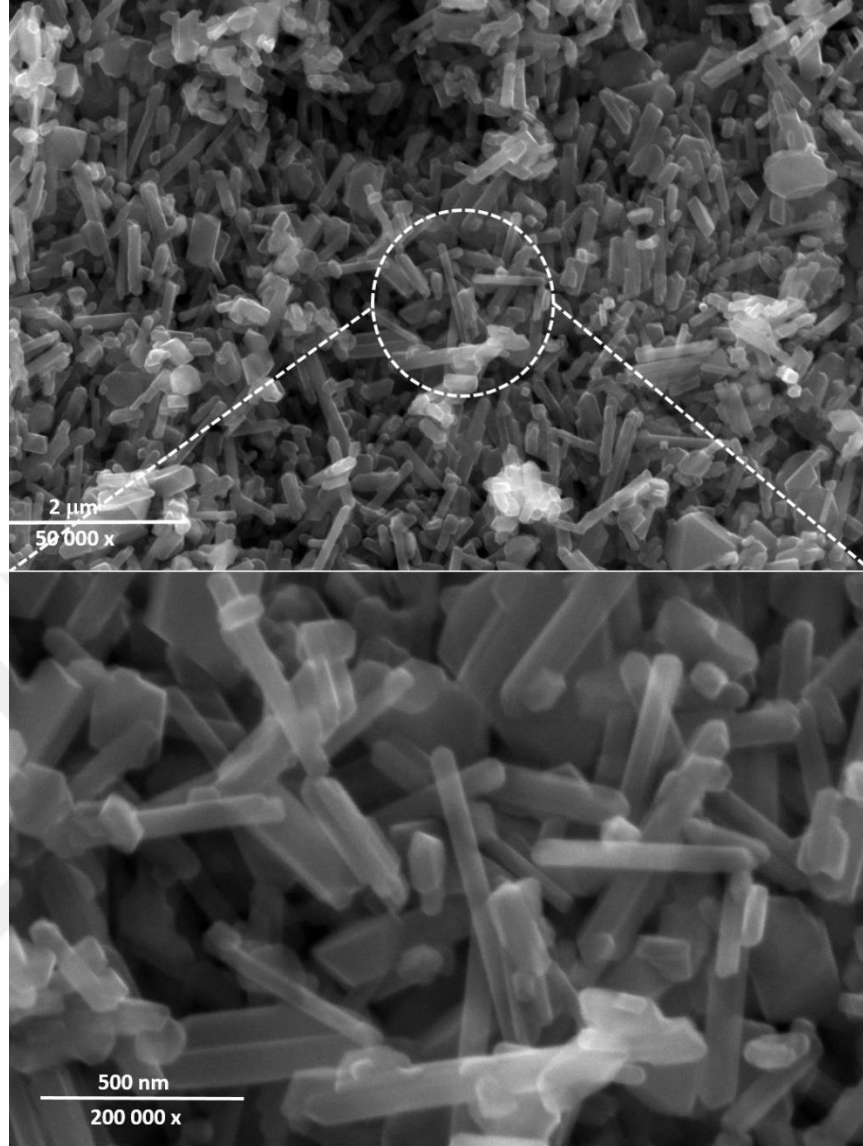
Mikrodalga hidrotermal sentez yöntemi ile üretilmiş olan a-MnO<sub>2</sub> nano yapılarının yüzey morfolojileri FESEM ile incelenmiş ve Şekil 6.2.'de sunulmuştur. FESEM resimlerinden de anlaşılacağı üzere a-MnO<sub>2</sub> nano yapılarında başka yapılar gözlemlenmeksizin nano tel formunda olduğu ve birbirleri üzerinde aglomere olduklarını göstermektedir. Elde edilen nano tel formundaki a-MnO<sub>2</sub> nano yapılarının boylarının yaklaşık olarak 1 µm ile 1,5 µm civarlarında olduğu ve ortalama çaplarının ise 22 nm ile 50 nm arasında değişkenlik gösterdiği görülmektedir [183].



Şekil 6.2. a-MnO<sub>2</sub> nanotel yapıların farklı büyütmelerde FE-SEM görüntüleri.

### 6.1.2. FESEM, EDS ve dot Map analizleri

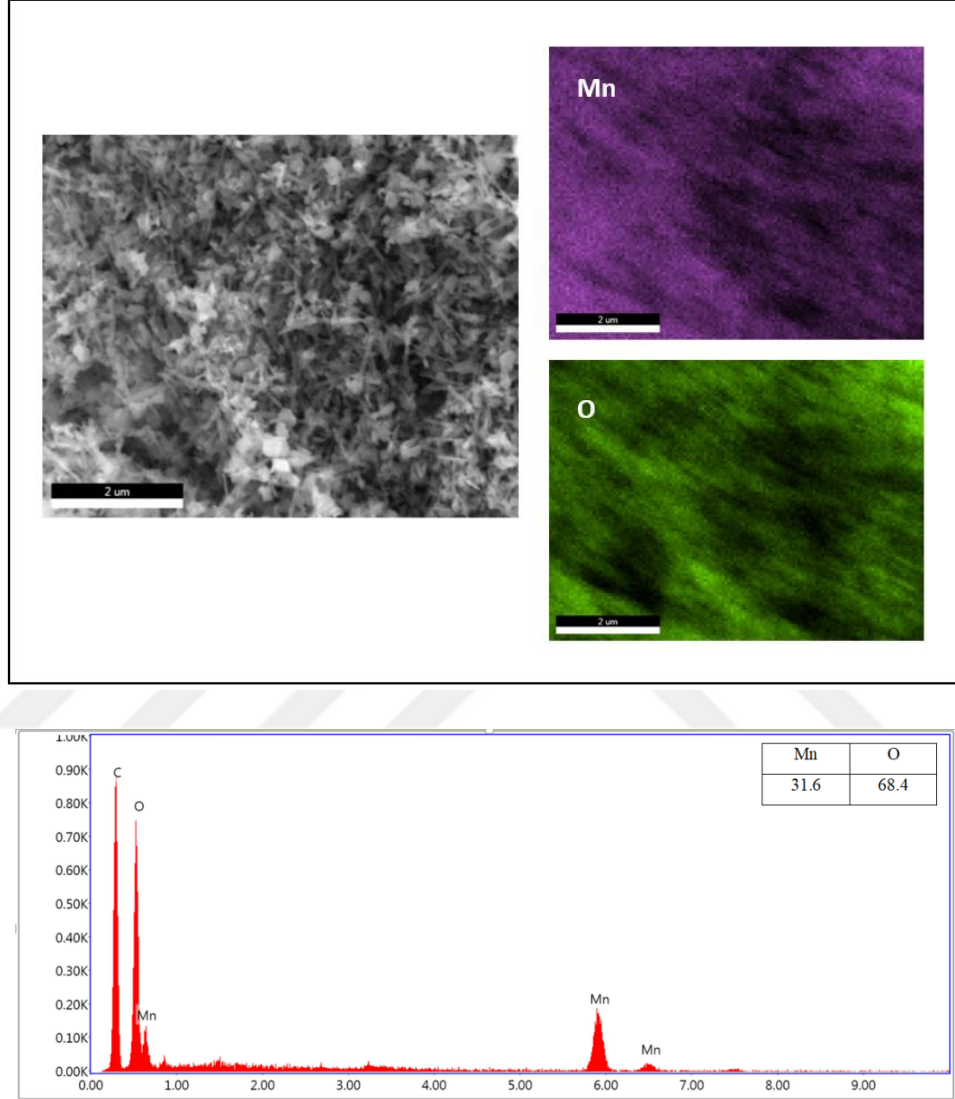
Üretilen LMO, LCMO, LNMO tozları ile G/LMO, G/LNMO ve G/LCMO serbest elektrotlarına FESEM, EDS ve noktasal haritalama (dot Map) analizleri uygulanmıştır. 700°C’de kalsinasyon sonrası elde edilmiş nano çubuk formundaki yapıların boyutlarında meydana gelen değişimi incelemek ve üretilen tozların serbest elektrotlar içerisinde bozulmadan dağılımını incelemek için FESEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Söz konusu tozların dağılımını ve mevcut elementlerin varlığını analiz etmek için ise noktasal haritalama ve EDS analizleri uygulanmıştır [184].



Şekil 6.3. Farklı büyütmelerde LMO nanoçubukların FESEM görüntüleri.

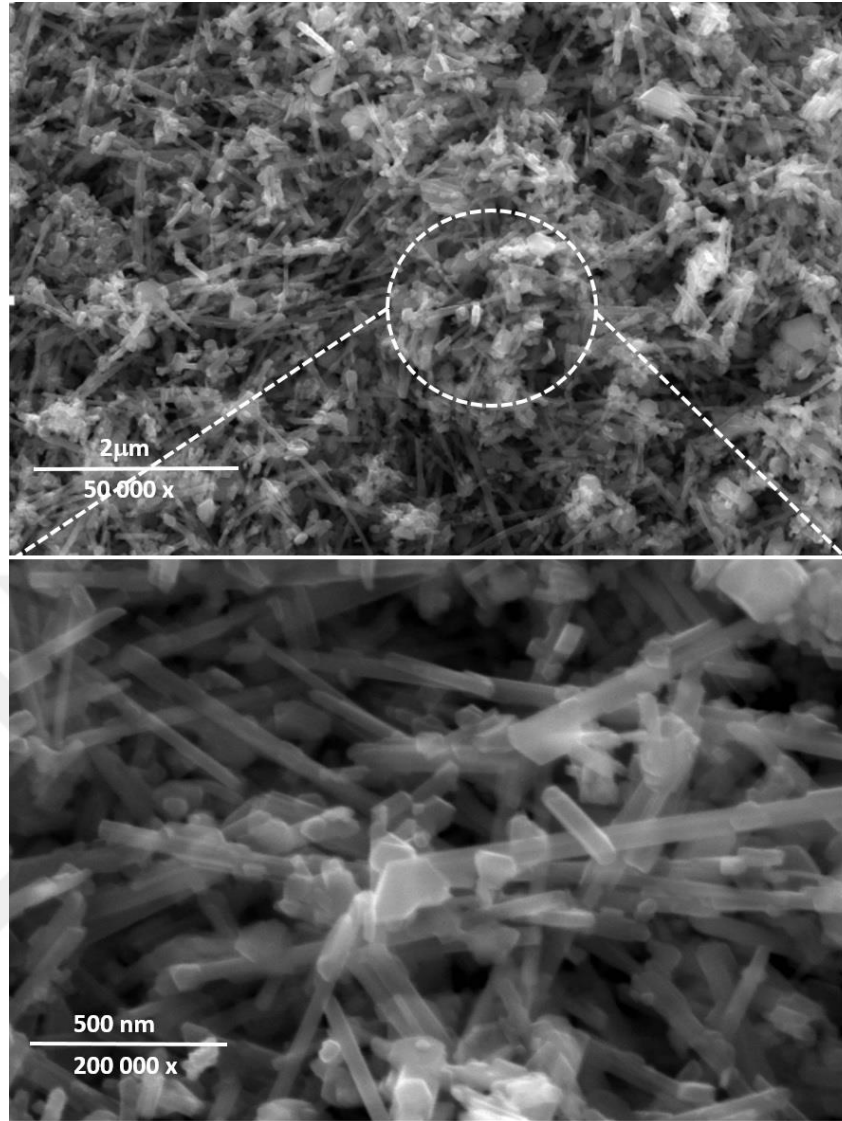
Şekil 6.3.'de ise katı hal sentez yöntemi sonrası  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ 'dan elde edilmiş olan nano tel formundaki LMO nano yapılarını göstermektedir. 700 °C'de kalsinasyon sonrası elde edilmiş nano çubuk formundaki yapıların boyutları  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  ile karşılaştırıldığında boyutlarında önemli değişimlerin meydana geldiği görülmektedir. Bu durum  $\text{Mn}^{+2}$ 'nin  $\text{Mn}^{+3}/\text{Mn}^{+4}$ 'e oksidasyonu sırasında daralma meydana gelmesinden kaynaklanmaktadır. Elde edilen nanoçubuk formundaki  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 'in çubuk boyları yaklaşık olarak 1  $\mu\text{m}$  ile 1,5  $\mu\text{m}$  arasında iken çubuk çapları 48-100 nm arasında değişim göstermektedir. Kalsinasyon sonrası nano çubuklarda ciddi değişimlerin

meydana gelmesi kalsinasyon işleminin 700 °C'lik yüksek bir sıcaklıkta yapılmasından ileri gelmektedir [185].



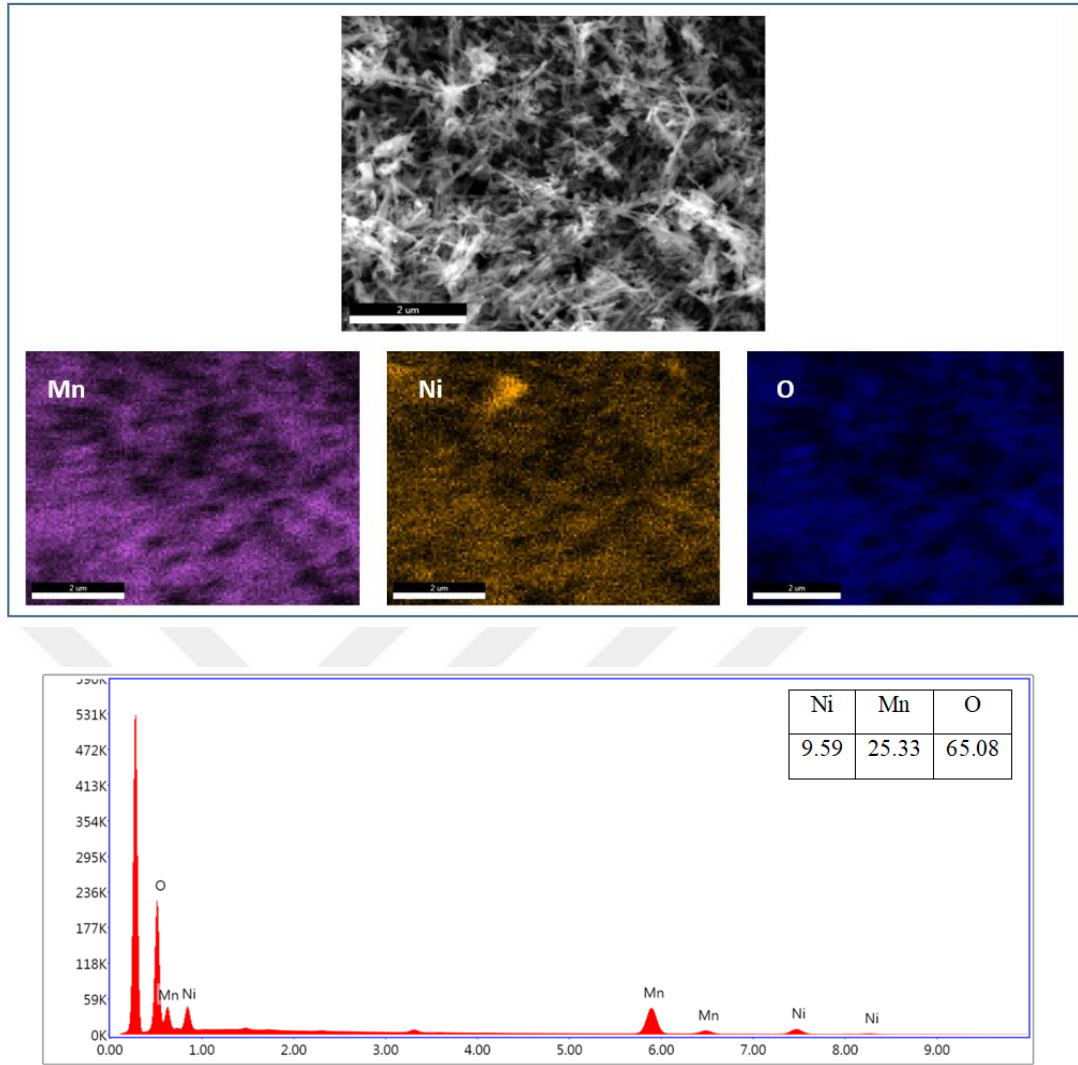
Şekil 6.4. (a) LMO nanoçubukların dot Map ve (b) EDS analizi.

LMO nanoçubuk yapısında Mn ve O varlığını ve dağılımını belirlemek için Şekil 6.4.(a). ve (b)'de görüldüğü gibi noktasal haritalama (dot Map) ve EDS analizi yapılmıştır. EDS analizinde Mn ve O ile ilgili pikler bu elementlerin varlığını gösterirken dot Map analizi ise yapıyı oluşturan elementlerin homojen bir şekilde dağıldığını göstermektedir [186]. Tozların analizi için karbon altlık kullanılmıştır.



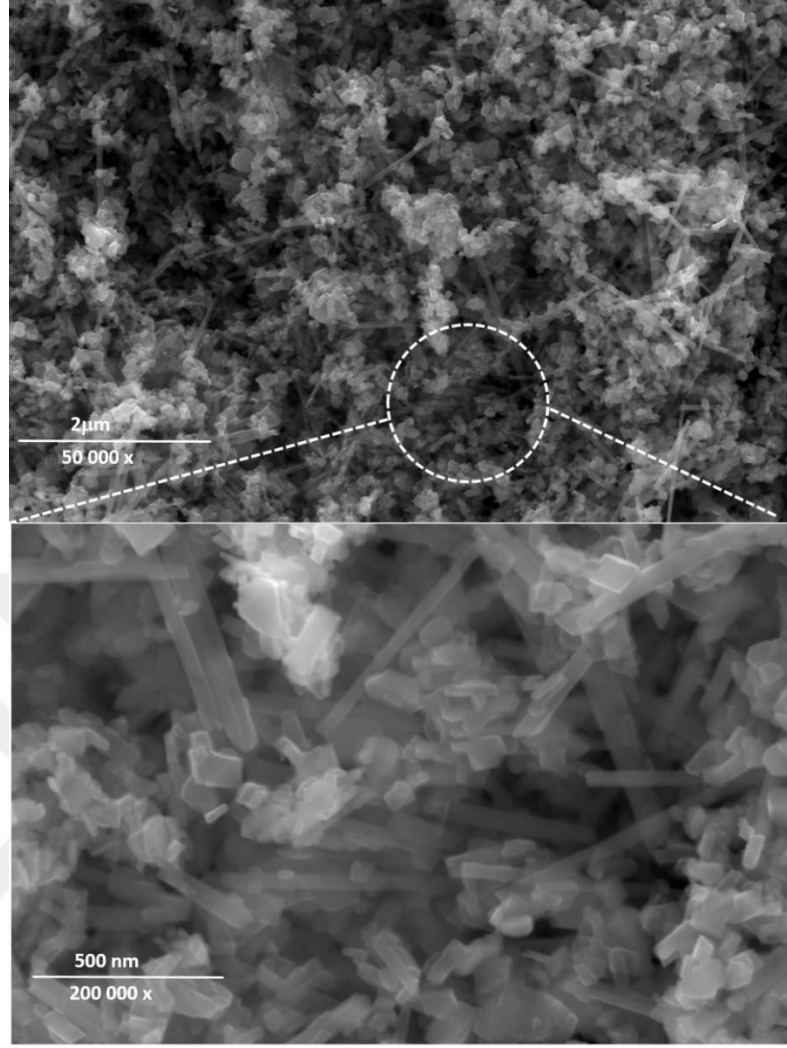
Şekil 6.5. LNMO nanoçubuklarına ait farklı büyütmelerde FESEM görüntüleri.

Şekil 6.5. LNMO nanoçubuklarına ait FESEM analizini göstermektedir. Görüntülerden de görüldüğü gibi nanoçubuk yapıların başarılı bir şekilde üretilmiştir. Ni iyonları yapıya katılmış ve nanoçubuk yapıyı bozmamıştır. Yapıların boyutları 500 ile 1,8  $\mu\text{m}$  arasında değişirken çapları yaklaşık 50 nm civarındadır [125]. Yapı LMO ile karşılaştırıldığında morfolojik olarak bir değişime uğramadığı gözlemlenmiştir. Şekil 6.6.'da gösterilen EDS analizinde Ni, Mn ve O elementlerinin varlığı gözlenirken dot Map analizine göre bu elementler homojen bir şekilde yapıya katılarak LNMO nanoçubukları oluşturmuşlardır.



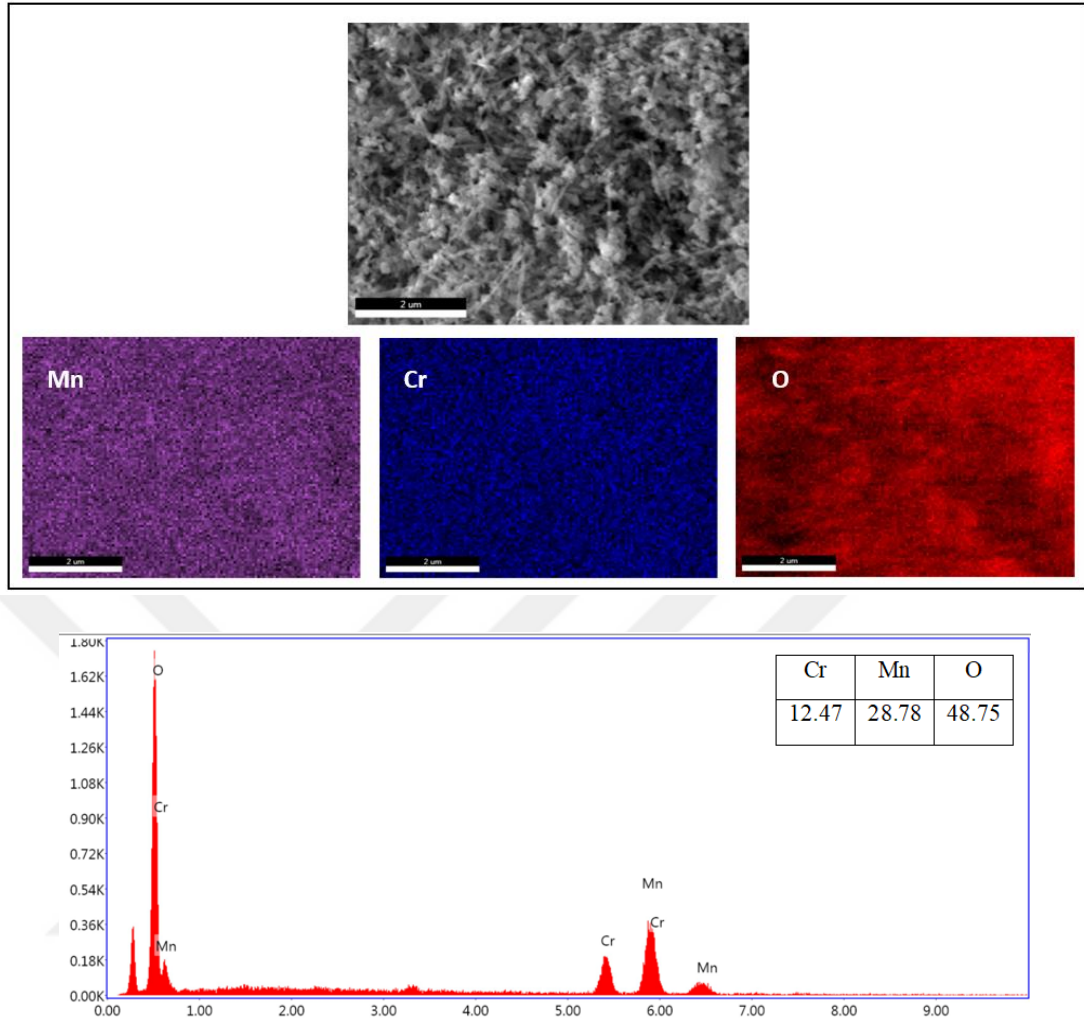
Şekil 6.6. (a) LNMO nanoçubukların dot Map ve (b) EDS analizi.

LCMO nanoçubukların morfolojik özelliklerini incelemek için Şekil 6.7.'de de gösterildiği gibi FESEM analizi uygulanmıştır. Görüntülerden de görüldüğü gibi nanoçubuk yapıları başarılı bir şekilde üretilmiştir. Cr iyonları tıpkı Ni iyonları gibi yapıyı bozmadan katılmıştır. Fakat iyon yarıçapı Mn'dan daha küçük olduğu için yapıların boylarında kısalmalar gözlemlenmiştir. Burada yapıların boyutları 200 ile 500 nm arasında değişirken çapları yine yaklaşık 50 nm civarındadır.



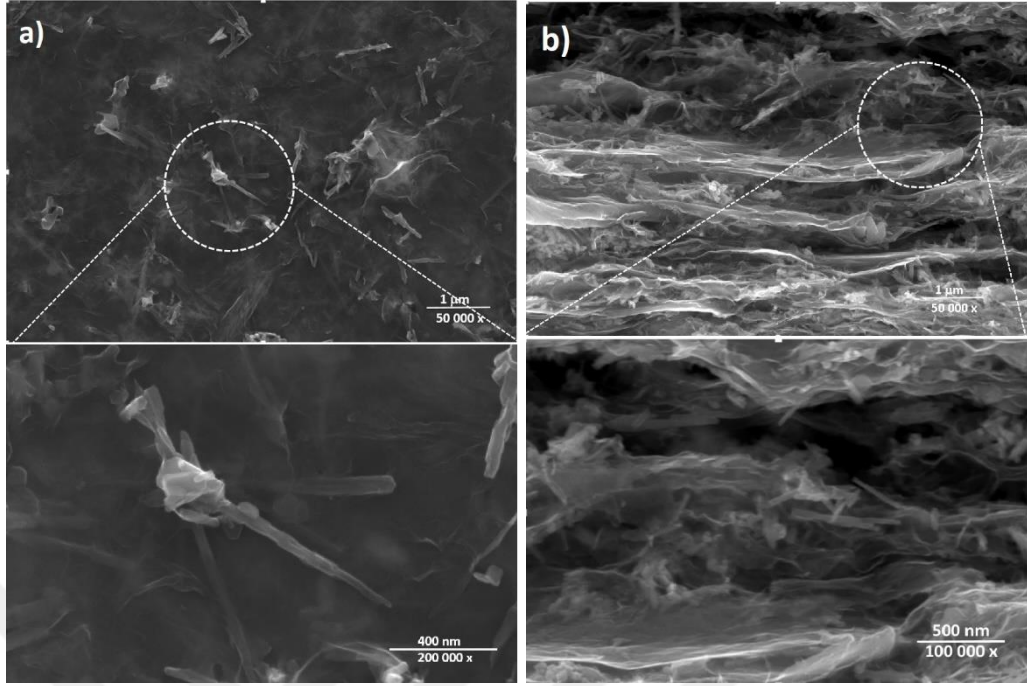
Şekil 6.7. LCMO nanoçubukların farklı büyütmelerde FESEM görüntüleri.

Şekil 6.8. (a) LCM nanoçubuklarının dot Map ve EDS analizlerini göstermektedir. EDS analizine göre yapıda Cr, Mn ve O elementleri yer almaktadır. Dot Map analizi ise bu durumu desteklemekle birlikte bu elementlerin yapıya homojen bir dağılım ile katılım sağladıklarını göstermektedir.



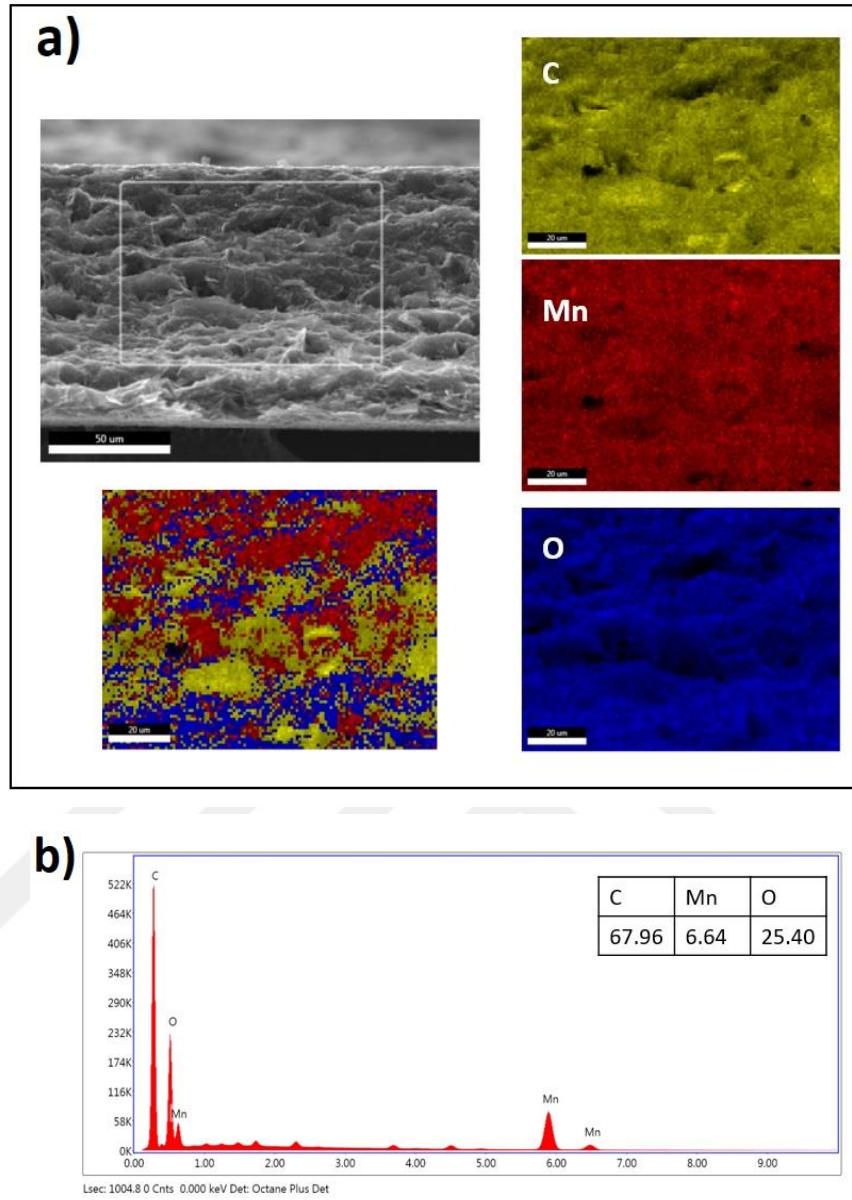
Şekil 6.8. (a) LNMO nanoçubukların dot Map ve (b) EDS analizi.

Grafen kompozitli LMO nanoçubuk tozlarının yüzey ve kesit görüntüleri Şekil 6.9'da gösterildiği gibi FESEM analizi ile incelenmiştir. Grafenin kimyasal indirgenme işlemi sonrası LMO nanoçubuklar sonikasyon işlemi ile grafen yapraklar içerisinde dağıtılmış ve serbest elektrot oluşturmak için yüzey aktif madde olarak SDS kullanılmıştır. Şekil 6.9.(a).’dan da görüldüğü üzere nanoçubuk yapılar işlem sonrasında herhangi bir bozulmaya uğramadan yapı içerisinde dağılmışlardır. Şekil 6.9.(b).’de kesit görüntüsü incelendiğinde LMO nano çubuk yapılar kompozit yapı içinde çok iyi dağılmış olup, elektrolit erişilebilirliğini artırabilen mezo-gözenekli sandviç tipi yapılar oluşturmuştur. Ayrıca burada LMO parçacıklar grafenin aglomerasyonunu engellemiştir.



Şekil 6.9. G/LMO serbest elektrotun (a) yüzey ve (b) kesit FESEM görüntüleri.

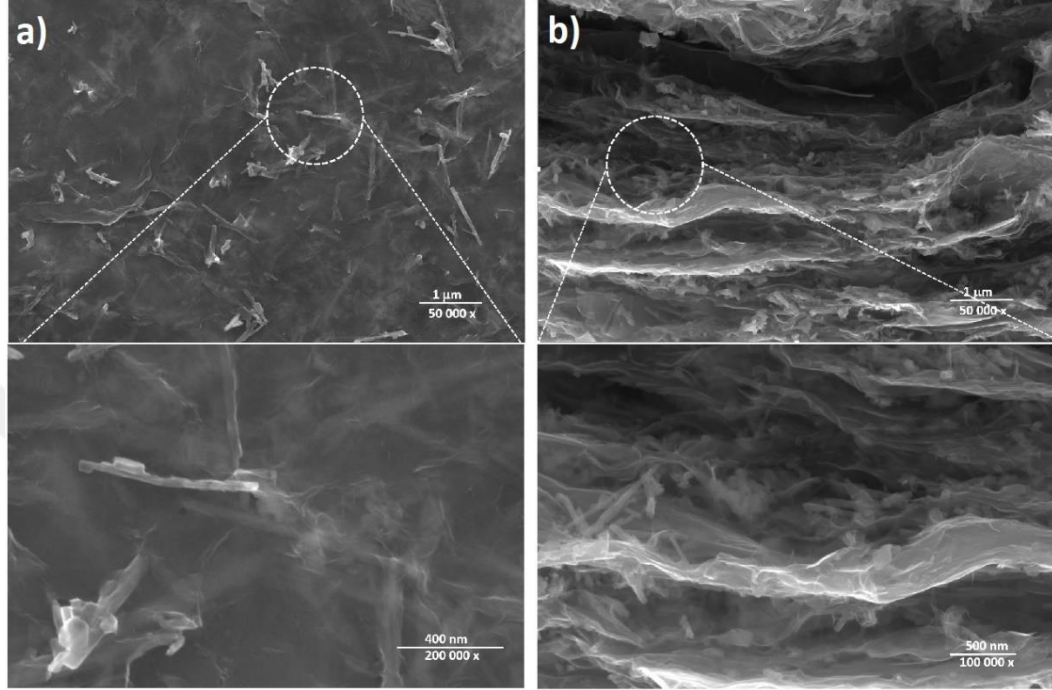
Şekil 6.10. da G/LMO serbest elektrotun kesit yüzeyinden alınmış olan dot Map ve EDS analizleri görülmektedir. Burada grafen kompozitin sandviç tipi yapısı açık bir şekilde gösterilmektedir. Şekil 6.10 (a)'da dot Map analizinde G/LMO serbest elektrotun yaklaşık kalınlığı 60  $\mu\text{m}$  olup grafen yapraklar arasında Mn ve O elementleri geniş bir dağılım göstermiştir. EDS analizinde ise yapıda C, Mn ve O varlığı neredeyse sitokiyometreye yakın Mn ve O miktarı ile açık bir şekilde görülmektedir.



Şekil 6.10. (a) G/LMO serbest elektrotun dot Map ve (b) EDS analizi.

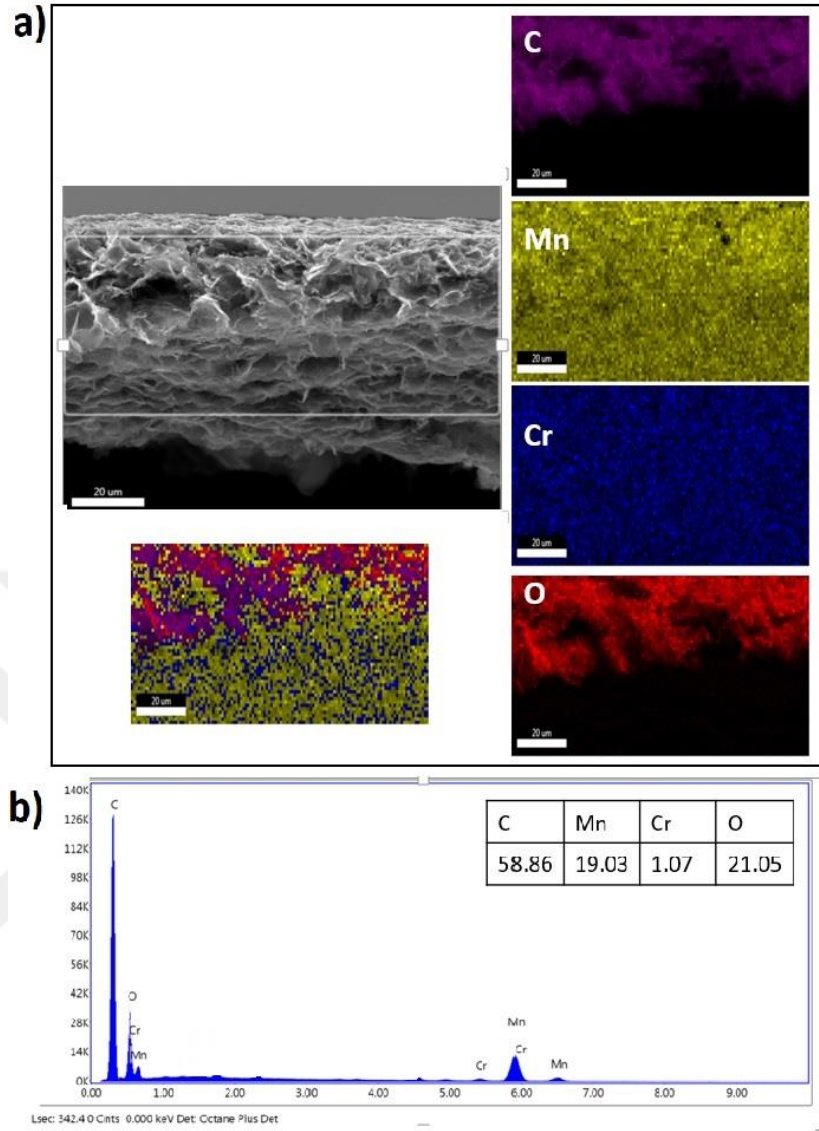
Şekil 6.11. grafen arasına eklenmiş LCMO serbest elektrotun farklı büyütme ölçeklerinde yüzey ve kesit görüntüleri gösterilmektedir. Şekil 6.11.(a).’da grafen tabakalarının üstünde ve altında nanoçubuk yapılarının bozulmadan dağılım gösterdiği açık bir şekilde görülmektedir. Şekil 6.11.(b).’de grafen yaprakları arasında LCMO nanoçubukları homojen bir şekilde dağılım göstermektedir. Yeni bir yaklaşım olarak üretilen Cr katkılı G/LMO serbest elektrot ile hem  $Mn^{+3}$ ’ün elektrolit içinde çözünmesini engelleyecek hem de Jahn Teller distorsiyonunu engelleyecek elektrot olarak tasarlanmıştır. Grafen elektrotun hem esnek ve sağlam yapısı hem de üstün

iletkenlik özellikleri nedeniyle G/LMO elektrotta benzer şekilde herhangi bir bağlayıcı, iletken karbon ve akım toplayıcı gerektirmemektedir.



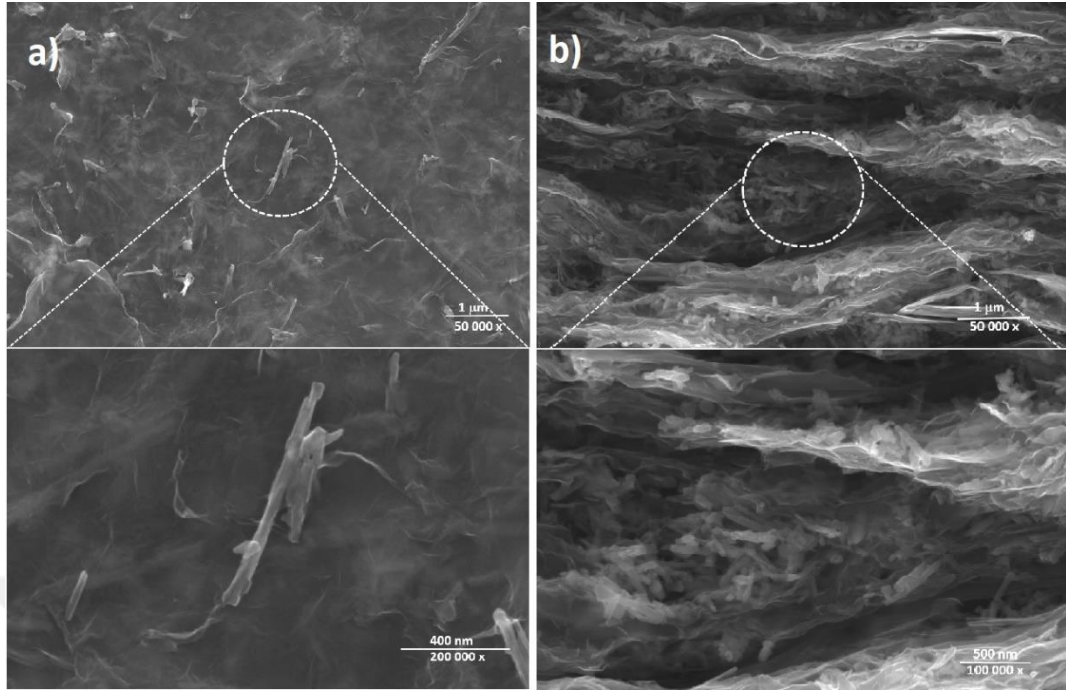
Şekil 6.11. G/LCMO serbest elektrotun (a) yüzey ve (b) kesit FESEM görüntüleri.

G/LCMO serbest elektrotunun element analizleri Şekil 6.12.(a). ve (b)'de gösterildiği gibi sırasıyla dot Map ve EDS analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.12.(a).’dan elde edilen görüntüye göre G/LCMO serbest elektrot yaklaşık 42  $\mu\text{m}$  kalınlığa sahiptir. Ayrıca yapıdaki Cr, Mn ve O elementleri grafinin yaprakları arasında geniş bir dağılım göstermiştir. Şekil 6.12.(b).’de EDS analizine göre Cr, Mn, C ve O elementleri herhangi bir başka element olmaksızın yapıda bulunmaktadır.



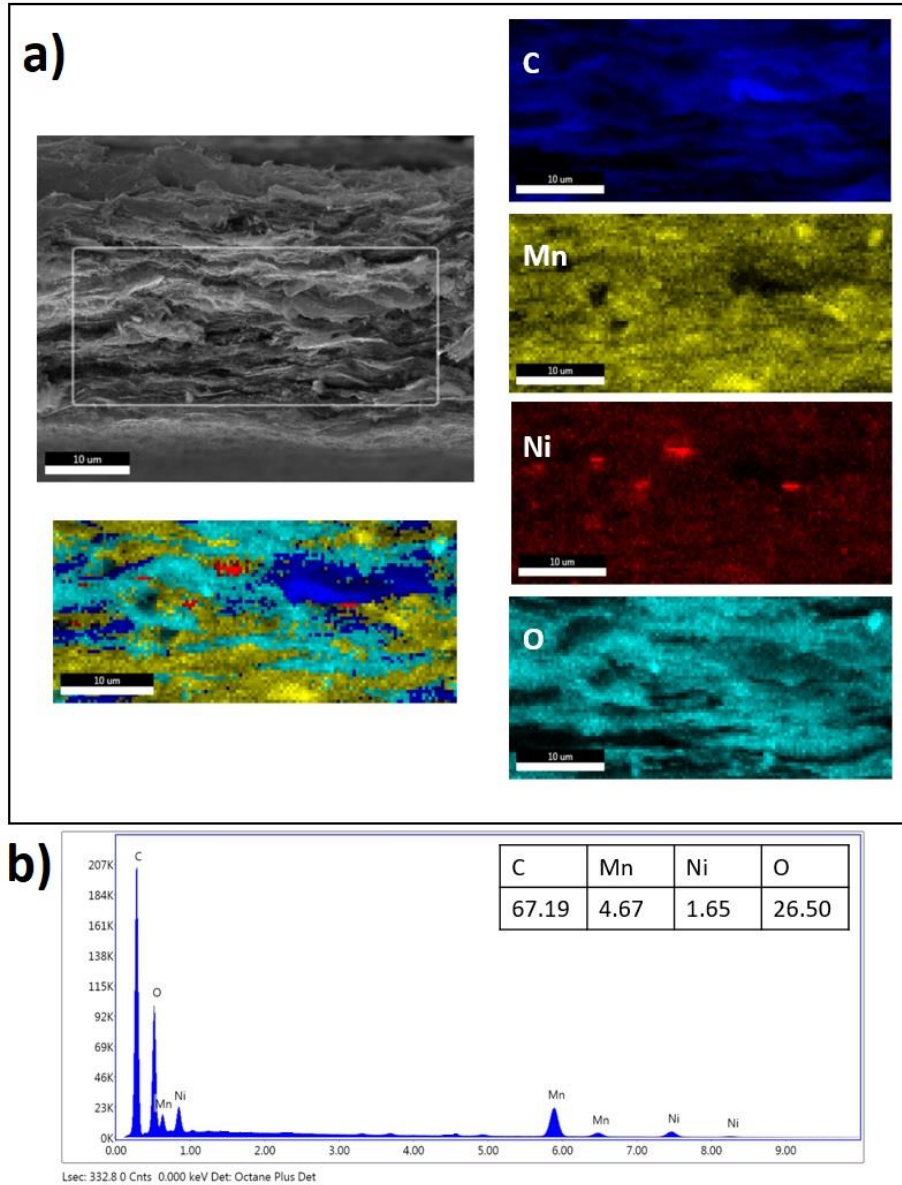
Şekil 6.12. (a) G/LCMO serbest elektrotun dot Map ve (b) EDS analizi.

Şekil 6.13.(a). ve (b)'de sırasıyla G/LNMO serbest elektrotların FESEM görüntüleri görülmektedir. G/LMO ve G/LCMO'ye benzer şekilde LNMO nanoçubuklar grafen tabakaların arasına homojen bir şekilde yayılarak grafen tabakalarının aglomerasyonunu azaltmıştır. Yeni bir yaklaşım olarak hazırlanan Ni katkılı LMO grafen kompozit serbest elektrotlarla LCMO'ye benzer şekilde, spinel LMO'daki  $Mn^{+3}$ 'ün elektrolit içinde çözünmesi ve Jahn Teller distorsiyonu problemlerine çözüm olarak görülmüştür.



Şekil 6.13. G/LNMO serbest elektrotun (a) yüzey ve (b) kesit FESEM görüntüleri.

Şekil 6.14.(a). ve (b)'de G/LNMO serbest elektrotu ait sırasıyla dot Map ve EDS analizleri görülmektedir. G/LNMO serbest elektrot Şekil 6.14.(a).’da görüldüğü gibi yaklaşık 45  $\mu\text{m}$  kalınlığına sahiptir. Mn, Ni ve O elementleri C yapı içerisinde dağılmıştır. Şekil 6.14.(b). EDS analizine göre yapıda C, Mn, Ni ve O elementleri mevcuttur. G/LNMO yapısında herhangi bir kirlilik görülmemiştir.

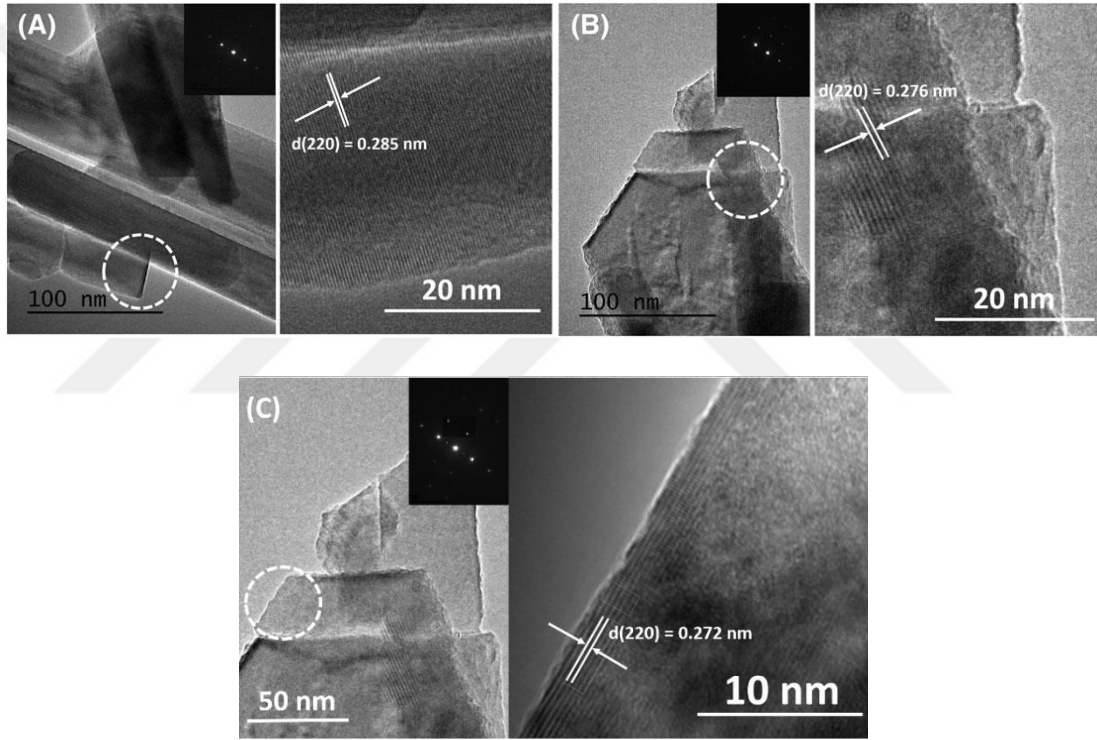


Şekil 6.14. (a) G/LNMO serbest elektrotun dot Map ve (b) EDS analizi.

### 6.1.3. TEM analizleri

Şekil 6.15.(a)., (b) ve (c) sırasıyla LMO, LCMO ve LNMO nanoçubukların TEM görüntülerini göstermektedir. Numunelerin seçilmiş alan elektron kırınımı (SAED) modelleri LMO'nun yüksek kaliteli kübik spinel yapısının oluşumunu göstermektedir. SAED paterninden elde edilen bir nokta dizi serisi ve her nokta herhangi bir kırınım halkası olmayan bir dizi olarak görülmesi numunedeki nanoçubuk veriminin çok yüksek olduğunu göstermektedir [133]. Şekil 6.15.'de gösterilen TEM görüntüsünde

bitişik saçakların  $d$  aralığının LMO, LCMO ve LNMO numuneleri için sırasıyla 0.285 nm, 0.276 nm ve 0.272 nm olarak ve (220) kübik LMO düzlemine karşılık geldiğini ortaya koymaktadır. Tüm numunelerde pürüzsüz yüzeyler gözlemlenmiştir [133, 187]. LCMO ve LNMO numuneleri LMO ile karşılaştırıldığında düzlemler arası mesafe  $Mn^{+3}$  iyonlarının yerini 16d oktahedral bölgelerde Cr ve Ni iyonlarının almasıyla, 8a bölgelerinde latis daralması oluşmaktadır bu nedenden dolayı düzlemler arası mesafe LMO'den daha azdır. Yapıda bulunan Cr-O ve Ni-O bağları Mn-O bağlarından daha yüksek bağ enerjisine sahiptir. Bu bağ yapıları latiste basma gerilmeleri uygulayarak latisi daraltmaktadır.

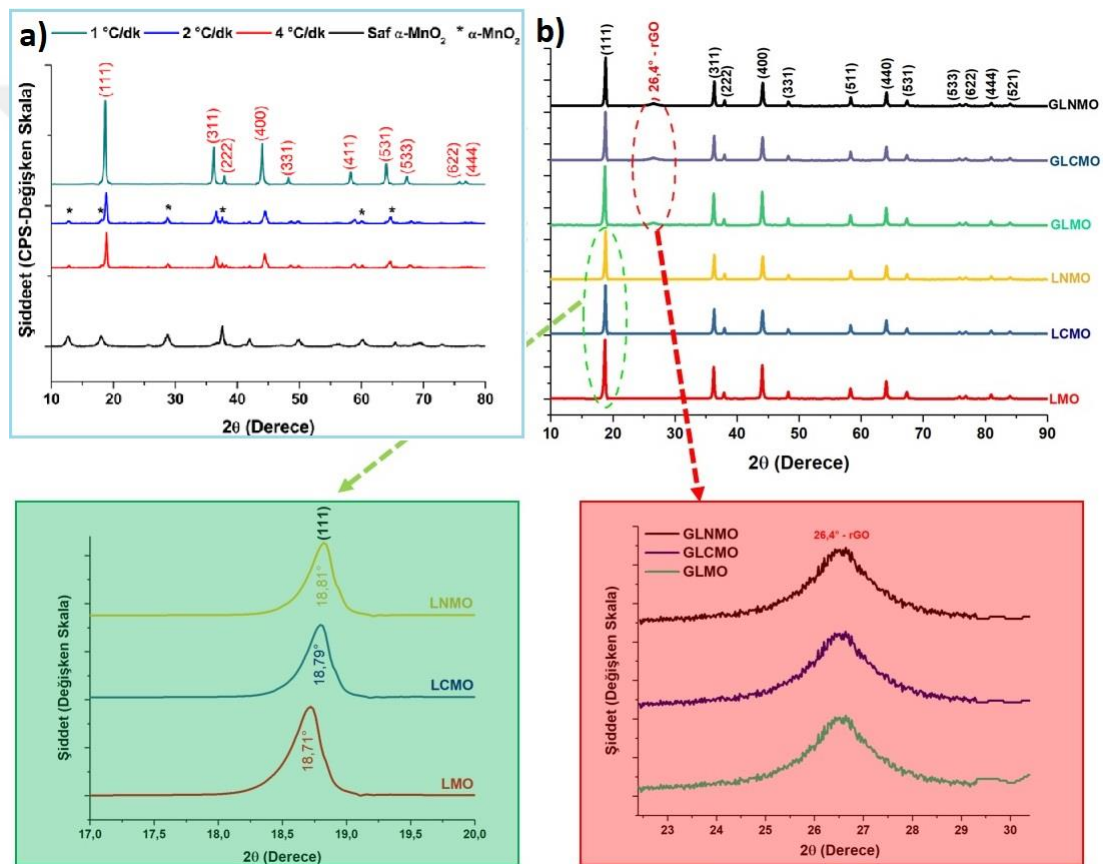


Şekil 6.15. (a) LMO, (b) LCMO ve (c) LNMO örneklerinin SAED modelleri ve TEM görüntüleri.

#### 6.1.4. XRD analizleri

Şekil 6.16.(a).’da ise kübik spinel yapısına ve  $Fd3m$  uzay grubuna ait  $\alpha-MnO_2$ ’den farklı ısıtma hızları ile hazırlanmış LMO yapısına ait X-ışınları paternleri görülmektedir. X-ışınları paternlerinden de anlaşılacağı üzere LMO yapısının oluşumunda ısıtma hızının büyük öneminin olduğu görülmektedir. Isıtma hızının

düşüşü ile  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ 'e ait (110) ve (200) düzlemlerine ait piklerin ciddi oranda düşüş gösterdiği ve LMO yapısına ait (111) ve (311) düzlemlerine ait piklerin ise şiddetlerinde ise artışların meydana geldiği görülmektedir.  $1^\circ\text{C/dk}$ 'lık ısıtma hızı rejiminin katı hal reaksiyon yönteminin dönüşümün tamamen gerçekleşmesini sağlarken  $2^\circ\text{C/dk}$  ve  $4^\circ\text{C/dk}$ 'lık ısıtma hızlarında dönüşümün tamamen sağlanmasına engel olmaktadır. Katı hal reaksiyon sonrası elde edilen piklerin genişliklerinin azalması ise elde edilen ürünlerin kristalinitesinde de büyük derecede artırıldığını göstermektedir [184].



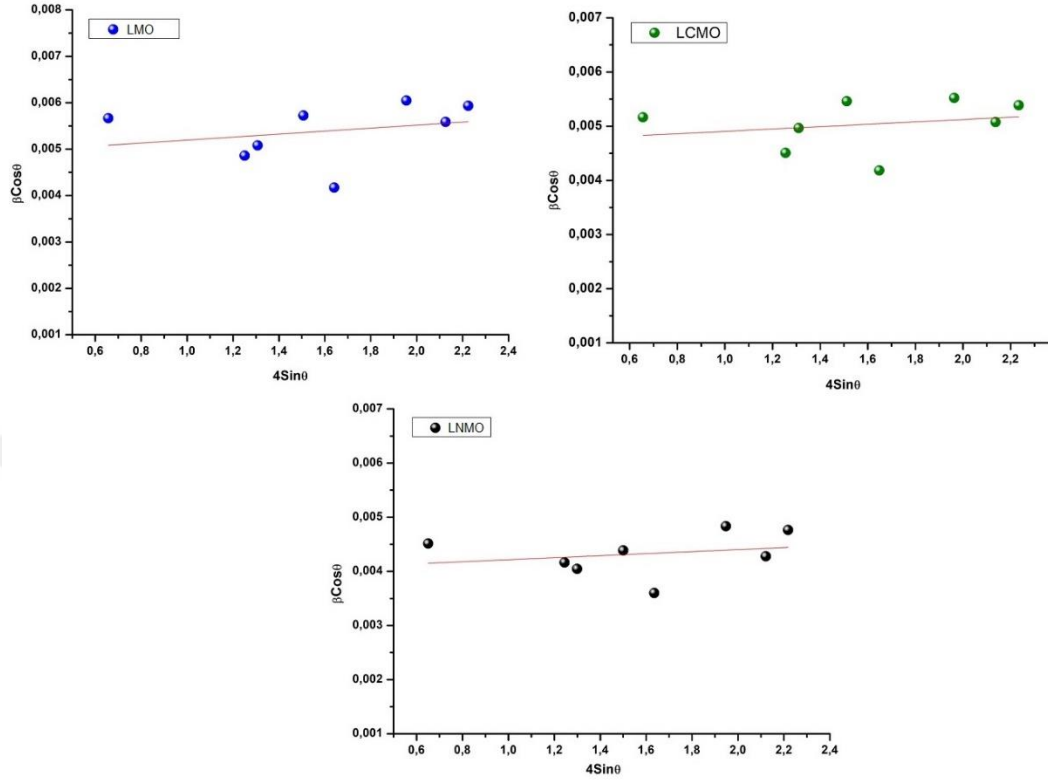
Şekil 6.16. (a) LMO nanoçubuk yapılarının farklı ısıtma hızlarında XRD paternleri (b) LMO, LCMO, LNMO tozlarının ve G/LMO, G/LCMO, G/LNMO nanokompozit serbest elektrotlarının XRD paternleri.

Şekil 6.16.(b). ise LMO, LCMO ve LNMO nanoçubuklar ile G/LMO, G/LCMO, G/LNMO nanokompozit serbest elektrotlarının XRD paternleri görülmektedir. Tüm Ni ve Cr doplu numunelerde saf LMO numunesi ile karşılaştırıldığında, XRD paternlerinde herhangi bir ekstra pik veya kirlilik ortaya çıkmadığı görülmektedir. Katı

hal sentez yöntemi ile Ni ve Cr yapıya farklı fazlar oluşturmada katıldıkları XRD analizinde açık bir şekilde görülmektedir. Tüm numunelerden alınan XRD paternlerine göre, numuneler spinel yapısı şeklinde üretilmiştir. Yine tüm numuneler JCPDS No. 35-0782 kart numarası ile çözümlenmiştir [188]. Fakat Ni ve Cr iyonlarının katılanması ile spinel yapıda pik pozisyonlarında az miktarda kaymalar gerçekleştiği görülmektedir. Gerçekleşen bu değişim Ni ve Cr iyonlarının farklı iyonik yarıçapları ile güçlü Ni-O ve Cr-O bağ mukavemet değerleri ile açıklanabilmektedir. Kübik spinel yapıya sahip LMO nanoçubuk katot malzemesi  $Fd3m$  uzay simetrisine sahiptir. Spinel yapı içerisinde 8a bölgelerinde Li iyonları, 16d bölgelerinde manganez iyonları bulunurken 32e bölgelerine oksijen iyonları yerleşmektedir. Katı-hal sentez yöntemi ile iyonik yarıçapları  $Mn^{+3}$  (0,65 Å) katyonlarına yakın olan  $Ni^{+2}$  (0,69 Å) ve  $Cr^{+3}$  (0,61 Å) katyonları yapılarda  $Mn^{+3}$  yerine 16d bölgelerine yerleşmektedirler. Katyon yarıçaplarındaki bu farklılıklar pik şiddetlerinde önemli değişimler oluşturmaktadır. Şekil 6.16 b)'deki XRD paternleri  $18^\circ$  ile  $19,5^\circ$  arasında incelendiğinde ise pikler önemli ölçüde sola doğru kaymaktadır. Piklerde oluşan bu kayma katot aktif elektrotlarının kristal yapılarında Mn yerine Cr ve Ni katkılama ile basma gerilmelerinin oluşturduğunu göstermektedir. Söz konusu basma gerilmeleri ise Mn-O, Ni-O ve Cr-O bağ mukavemetleri ile açıklanabilir. Wei ve ark. M-O bağlarının Mn-O bağından daha kuvvetli olduğunu gözlemlemişlerdir [189]. Mn-O, Ni-O ve Cr-O bağ mukavemetleri sırasıyla 946 kJ/mol, 1029 kJ/mol ve 1142 kJ/mol olduğu literatür çalışmalarında raporlanmıştır [190]. Mn-O bağından daha güçlü Ni-O ve Cr-O bağ mukavemetleri spinel LMO nanoçubuk yapısı içerisinde basma mukavemetlerinin artışına neden olmaktadır. Ayrıca G/LMO, G/LCMO ve G/LNMO elektrotlar incelendiğinde ise grafen yapraklar arasına yerleştirilen LMO nanoçubuklar grafen yapraklarının aglomerasyonunu engellemektedir. Grafen nanokompozit elektrotlarda grafene ait (002)'de küçük bir pik gözlemlenmiştir.

XRD analizlerinden elde edilen sonuçlarla tane boyutu hesabı yapmak için çoğunlukla tanelerin küre şeklinde kabul edildiği Debye Scherrer modeli kullanılmaktadır. Fakat tez çalışmasında elde edilen yapılar nanoçubuk şeklinde olduğu için tane boyutu hesabında Denklem 6.1'de gösterilen Williamson Hall modeli kullanılmıştır.

$$\beta \cos \theta = \frac{\kappa \lambda}{D} + 4 \varepsilon \sin \theta \quad (6.1)$$



Şekil 6.17. LMO, LCMO ve LNMO numunelerine ait Williamson Hall grafiği

Burada  $\theta$  kırılma açısını (radyan),  $\beta$  kırınım tepe noktasının maksimum yarısında tam genişliğini (radyan),  $\kappa$  Scherrer sabiti (LMO için 0.9 alınır),  $\lambda$  CuK $\alpha$  dalga boyu (0,154 nm) ve  $\varepsilon$  kafes gerinimini göstermektedir. XRD verilerinden elde edilen değerlere göre  $\beta \cos \theta$ 'ya karşı  $4 \sin \theta$  grafiğinin eğiminden latis gerinimi, grafiğin kesim noktasından ise tane boyutu D hesaplanmaktadır. Ortalama tane boyutu ise eğrinin tepe kesişim noktasından belirlenen Y kullanılarak Denklem 6.2'den hesaplanmaktadır.

$$Y = \frac{\kappa \lambda}{D} \quad (6.2)$$

Tez çalışmasında kullanılan LMO, LCMO ve LNMO numunelerinin kafes sabitleri ise XRD verilerinden elde edilen değerlerle Denklem 6.3'den hesaplanmıştır.

$$a = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{\sin \theta} \quad (6.3)$$

Tez çalışmasında söz konusu hesaplamalar LMO, LCMO ve LNMO nanoçubuk yapıları için gerçekleştirilmiş ve grafikleri Şekil 6.17.(a), (b) ve (c)'de gösterilmiştir. Tablo 6.1.'de XRD'den hesaplanan değerler gösterilmektedir.

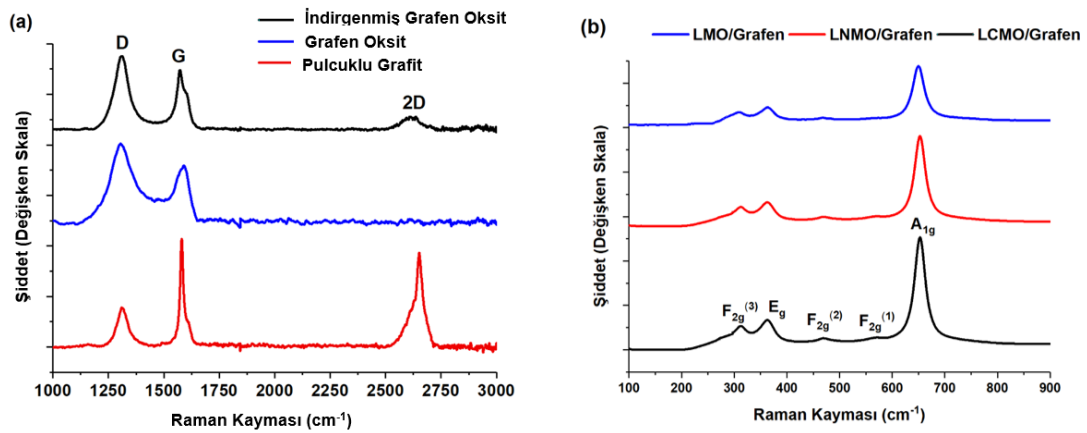
Tablo 6.1. LMO, LCMO ve LNMO nanoçubuk yapılarına ait XRD'den hesaplanan parametreler.

| Numune | $\epsilon$ (rd)       | Kesişim noktası (Y) | Tane boyutu (nm) | a (Å°) |
|--------|-----------------------|---------------------|------------------|--------|
| LMO    | $1,86 \times 10^{-4}$ | 0,0040              | 346,5            | 8,211  |
| LCMO   | $2,18 \times 10^{-4}$ | 0,0046              | 301,3            | 8,181  |
| LNMO   | $3,22 \times 10^{-4}$ | 0,0048              | 288,75           | 8.172  |

XRD sonuçlarından elde edilen ve hesaplanan değerlere Cr ve Ni iyonu katkılama ile yapıda oluşan basma gerilmeleri latis gerginliğini arttırmıştır. LNMO ve LCMO'daki daha büyük kafes mikro gerinimi, malzemenin daha düzensiz bir kristal kafese sahip olduğunu göstermektedir. Saf LMO yapılarında 1:1 alan doluluğu ile 16d oktahedral bölgelerde sadece  $Mn^{+3}$  ve  $Mn^{+4}$  bulunmaktadır. Ni, LNMO'da Mn ile katkılандığında dört olası katyon,  $Mn^{+3}$ ,  $Mn^{+4}$ ,  $Ni^{+2}$  veya  $Ni^{+3}$ , Cr için ise LCMO yapısında  $Mn^{+3}$ ,  $Mn^{+4}$ ,  $Cr^{+3}$  veya  $Cr^{+4}$  katyonları oktahedral bölgeleri işgal edecektir. Bu katyonlar, koordineli oksijenlerle farklı iyonik yarıçaplara ve bağlanma enerjilerine sahiptir. Söz konusu katkılamalar ile 16d oktahedral sitelerde kayda değer bir katyon farklılığı oluşmaktadır ve bu da malzemenin kafes mikro geriliminde gözle görülür bir artışa neden olabilmektedir. Fakat LMO'nun nanoçubuk formu literatürdeki çalışmalarla karşılaştırıldığında mikro gerginliği oldukça azaltmıştır. Örneğin Arrebola ve ark. çok yüzlü spinel LMO üretmişler ve yaptıkları çalışmada kafes gerginliğini  $19.3 \times 10^{-4}$  bulmuşlardır [191]. LMO, LCMO ve LNMO numunelerinde kafes sabitleri ise sırasıyla 8,211, 8,181 ve 8,172 olarak hesaplanmıştır. Kafes parametresindeki bu tür bir değişiklik, M (Cr, Ni)-O bağındaki bir değişikliği göstermektedir. M (Cr, Ni)-O bağı, Mn-O'dan daha güçlüdür, bu da daha kısa bir M (Cr, Ni)-O bağlanma uzunluğuna karşılık gelir ve dolayısıyla daha küçük bir kafes parametresine yol açmaktadır.

### 6.1.5. Raman analizi

Şekil 6.18. Hummers yöntemiyle üretilen grafenin ve G/LMO, G/LCMO, G/LNMO serbest elektrotların Raman spektrumlarını göstermektedir. Tez çalışmasında üretilen LMO, LCMO ve LNMO nanoçubukların grafen tabakaları arasına yerleştiği yapılan bu analiz ile açıklığa kavuşturulmuştur. Bu nedenle, pulcuklu grafit, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksidin Raman spektrumları ayrı ayrı alınarak Şekil 6.18.(a).’da gösterilmiştir. Raman spektroskopisiyle karbonun düzenli ve düzensiz kristal yapıları kesin bir şekilde analiz edilebilmektedir. Şekil 6.18.(a).’da Raman spektrumlarında gösterildiği gibi pulcuklu grafit 1579  $\text{cm}^{-1}$ ’de güçlü şiddette bir G bandına, 1360  $\text{cm}^{-1}$ ’de zayıf şiddette bir D bandına ve 2680  $\text{cm}^{-1}$ ’de orta şiddette 2D bandına sahiptir.  $E_{2g}$  fononlarına atfedilen G bandı, tüm  $sp^2$  karbon formlarında görülmektedir ve C-C bağının gerilmesinden kaynaklanmaktadır. D bandı, boşluklar, tane sınırları ve amorf karbon türleri gibi belirli kusurlardan kaynaklanabilecek bozuklukları göstermektedir ve  $A_{1g}$  simetrisinin  $\kappa$ - nokta fononunun solunum moduna atfedilmektedir [192]. 2680  $\text{cm}^{-1}$ ’deki bant, grafen katmanlarının sayısının bir göstergesi olan 2D bandı olarak bilinmektedir. Tez kapsamında üretilen grafenin bazı kusurlarla birlikte birkaç katman içermesi gerçeğine bağlı olarak bandın genişlediği gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, grafen oksit ve grafen örneklerinde G bandı stres nedeniyle genişlemiştir. D bandının yoğunluğu ultrasonik eksfoliasyon ve oksidasyon nedeniyle  $sp^2$  alanlarının boyutunda azalmaya neden olarak önemli ölçüde artmıştır.



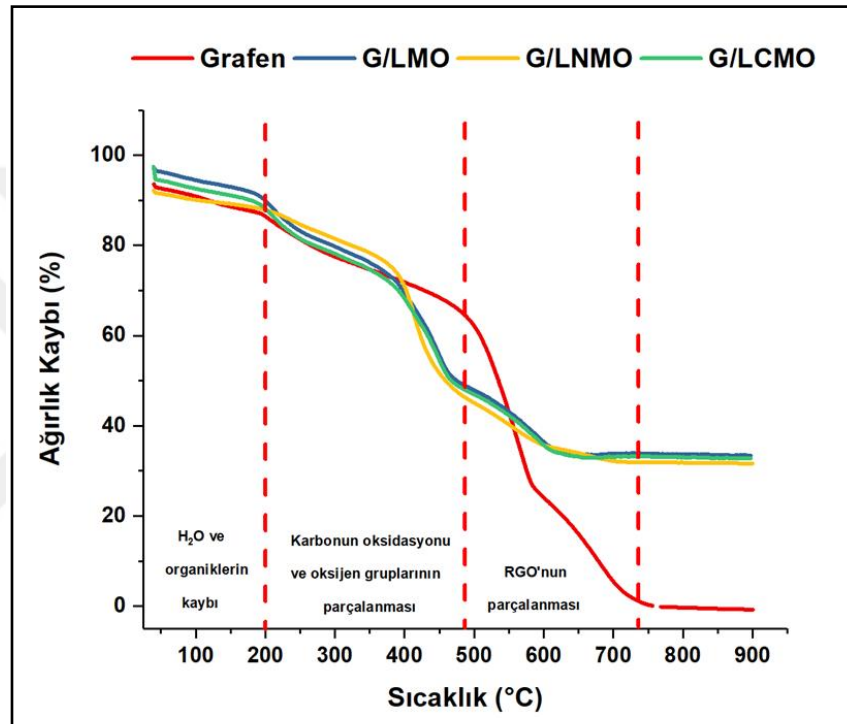
Şekil 6.18. (a) Grafen ve (b) G/LMO, G/LCMO ve G/LNMO serbest elektrotlarına ait Raman spektrumları.

Şekil 6.18.(b). G/LMO, G/LCMO ve G/LNMO numunelerinin Raman spektrumlarını göstermektedir. Güçlü C-C bağları nedeniyle grafen piki; LMO, LCMO ve LNMO numunelerinin piklerini önemli ölçüde bastırılmıştır. Bu yüzden kompozit elektrotları karşılaştırmak için 100 ile 900  $\text{cm}^{-1}$  aralığında spektrumlar çizilmiştir. Cr ve Ni ilavesi ile Raman bantlarının yoğunlukları belirgin olarak artmıştır. Bu durum LCMO ve LNMO numunesinin elektronik iletkenliğinin LMO'ya Cr ve Ni ilavesi ile arttığını göstermektedir. Yüksek konsantrasyonlu taşıyıcılar gelen lazer ışınının optik derinliğini azalttığı için iletkenliği yüksek olan malzemelerde pik yoğunluğunda bir azalma gözlemlenmektedir. Her üç spektrumun şeklinde farklılıklar gözlemlenmemiştir ve bu da az miktarda metal iyonu katkılamanın  $\text{Fd3m}$  uzay grubunu etkilemediğini göstermektedir. Grafen kompozitli LMO, LCMO ve LNMO numunelerinin Raman spektrumlarında, yaklaşık 652  $\text{cm}^{-1}$ 'de güçlü ve geniş bir bant gözlemlenmektedir. 361  $\text{cm}^{-1}$  ve 310  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler sırasıyla  $E_g$  ve  $F_{2g}$  simetrilerine atfedilmektedir [193]. Şekil 6.18.(b).’de gösterildiği gibi, 652  $\text{cm}^{-1}$ 'deki geniş bir Raman zirvesi,  $\text{O}_h^7$  simetrisindeki  $A_{1g}$  moduna karşılık gelen  $\text{MnO}_6$  oktahedranın simetrik Mn-O gerilme titreşimlerine atfedilmektedir [194]. 588  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlenen düşük yoğunluklu bir Raman zirvesi,  $F_{2g}^{(1)}$  simetrisine atıfta bulunur. 588  $\text{cm}^{-1}$ 'deki Raman piki  $\text{NiO}_6$  ve  $\text{CrO}_6$  gruplarının simetrik Ni-O ve Cr-O germe titreşimlerini göstermektedir. Ni ve Cr katkısı ile saf LMO ile karşılaştırıldığında pik yoğunluğunda bir artış olduğu görülmektedir. 310 $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen düşük yoğunluklu  $F_{2g}^{(3)}$  pik, malzemedeki katyonik düzensizlikle ilişkilidir [195]. Elde edilen sonuçlar literatürdeki çalışmalar ile uyumluluk göstermektedir.

#### 6.1.6. Termal gravimetrik analiz (TGA)

Şekil 6.19.'da grafen, G/LMO, G/LCMO ve G/LNMO numunelerine ait TGA eğrileri görülmektedir. TGA analizi hava atmosferinde 10°C/dk ısıtma hızında 900 °C'ye kadar yapılmıştır. Tüm örnekler üç adımlı kütle kaybı davranışı göstermektedir. 200°C'deki oluşan kütle kaybı absorblanan suyun ve diğer organik maddelerin yapıdan uzaklaşmasından dolayı gerçekleşmektedir. 200°C ve 470°C arasında oluşan kütle kaybı fonksiyonel grupların parçalanmasını ve karbonun oksidasyonunu göstermektedir. 470°C ile 760°C arasında gerçekleşen son kütle kaybı daha kararlı

oksijen işlevlerine atfedilmektedir. Hava ortamında gerçekleşen bu analizde 760°C'nin sonunda indirgenmiş grafen oksitin tamamen yandığı gözlemlenmiştir [196]. Grafen kompozitli LMO, LCMO ve LNMO numunelerine ait kütle kayıpları sırasıyla %33,46, %31.65 ve %30.28 olduğu gözlemlenmiştir. Bu sonuç, G/LMO, G/LCMO ve G/LNMO serbest elektrotlarında grafen miktarının sırasıyla %66,54, %68,65 ve %69,72 olduğu açıkça görülmektedir.

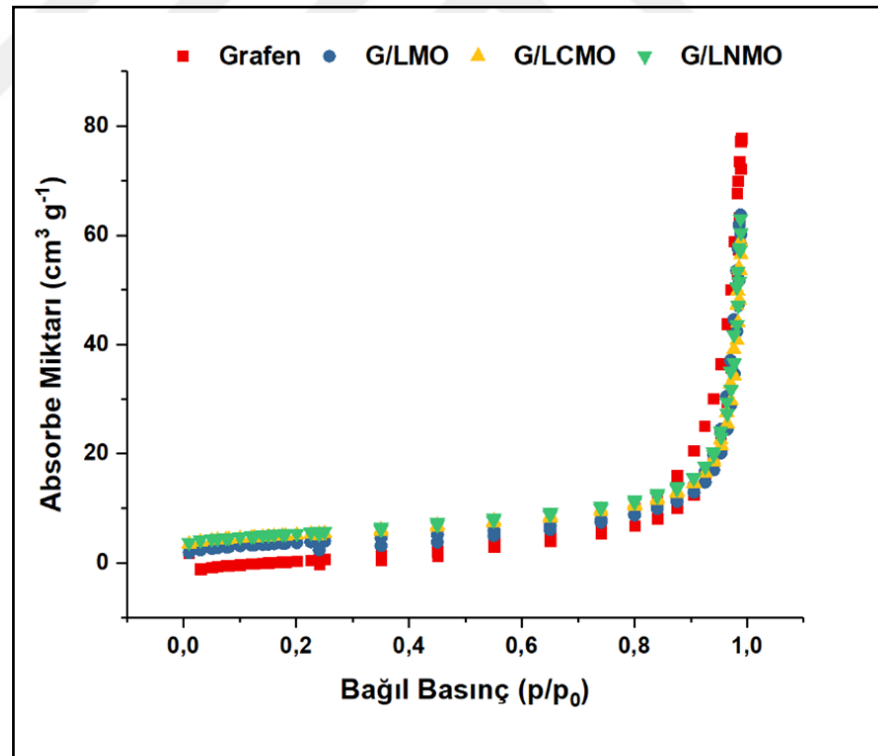


Şekil 6.19. Grafen, G/LMO, G/LNMO ve G/LCMO serbest elektrotlarına ait TGA eğrileri.

#### 6.1.7. BET analizi

Gözenek boyut dağılımını ve spesifik yüzey alanını analiz etmek için BET analizi gerçekleştirilmiştir. G/LMO, G/LCMO ve G/LNMO numuneleri ile karşılaştırma yapabilmek için grafen serbest elektrot hazırlanmıştır. BET spesifik yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımına ait grafik Şekil 6.20.'de gösterilmektedir. Grafen, G/LMO, G/LCMO ve G/LNMO serbest elektrotlarının izoterm adsorbsiyon eğrilerinden cihazın verdiği BET spesifik alanları sırasıyla 4,060 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, 16,455 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, 17,766 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> ve 20,2054 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> olarak elde edilmiştir. Sun ve ark. nanoçubuk formunda LMO'den 10,01 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> sonuç elde etmişlerdir [197]. BET spesifik yüzey

alanından elde edilen sonuçlara göre G/LMO, G/LCMO ve G/ LNMO serbest elektrotlarının saf grafen serbest elektrottan çok daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum LMO, LCMO ve LNMO nano çubuk yapıların grafen tabakaları arasına eklenerek grafenin aglomerasyonuna engel olarak düzgün sandviç tipi yapıların elde edildiğini göstermektedir. LMO, LCMO ve LNMO nano çubuk yapılar vakum filtrasyon işlemiyle grafen nano tabakalar arasına yerleşerek ayırıcı gibi davranmıştır. Ayrıca LMO'lu nano çubuk numuneleri grafen nanotabakalardan daha yüksek yoğunluğa sahiptir. Grafen, G/LMO, G/LCMO ve G/LNMO numunelerine ait gözenek hacimleri sırasıyla  $0,077 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ,  $0,089 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ,  $0,096 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  ve  $0,098 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  olarak gözlemlenmiştir. G/LMO, G/LCMO ve G/LNMO numunelerinin nispi geniş spesifik yüzey alanları ve gözenek hacimleri elektrot/elektrolit temas alanını arttırmaktadır. Artan temas alanı bu kompozitlerin Li iyon pillerde bir katot olarak kullanıldığı zaman yüksek akım yoğunluğunda bile iyi elektrokimyasal performans göstermesini sağlamaktadır.

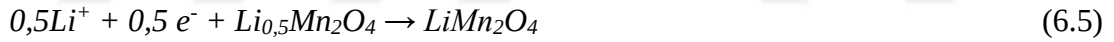


Şekil 6.20. Grafen serbest elektrotun, G / LMO, G/LCMO ve G/LNMO serbest elektrotların nitrojen adsorpsiyon / desorpsiyon izoterm eğrileri.

## 6.2. Elektrokimyasal Analizler

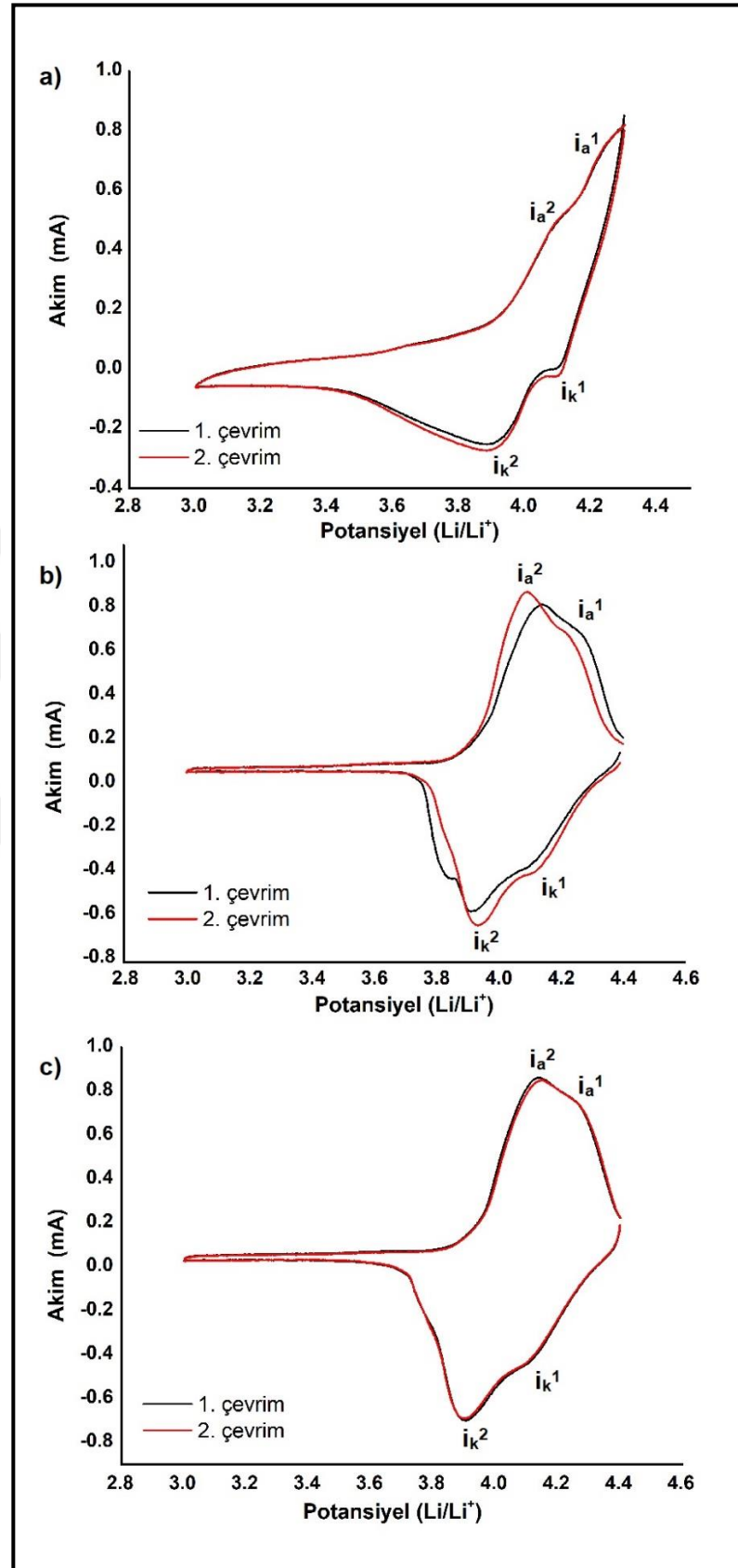
### 6.2.1. Çevrimsel voltogram (CV)

Şekil 6.21., 0,2 mV/s tarama hızında 3–4,4 V potansiyel aralığında sentezlenen LMO katot elektrotların çevrimsel voltametri (CV) analizini göstermektedir. Yaklaşık 4,13 V ve 4,23 V’da oksidasyon eğrileri gözlemlenmiştir. Şarj sırasında, tetrahedral bölgelerin (8a) yarısından  $\text{Li}^+$  çıkışları olduğu söylenebilmektedir. Deşarj işlemi sırasında, yaklaşık 3,85 ve 4,03 V’de görünen iki indirgeme piki iki aşamalı Li girişlerinin olduğunu göstermektedir. Tipik bir LMO latis yapısında  $\text{Mn}^{+3}$  ve  $\text{Mn}^{+4}$  iyonları 16d oktahedral bölgelerde  $\text{O}^{2-}$  iyonları 32 e bölgelerinde Li iyonları ise 8a tetrahedral bölgelerde bulunmaktadır. 8a tetrahedral bölgeleri ile 16c oktahedral bölgeleri aynı yüzü paylaşırken, 32e bölgelerinde bulunan  $\text{O}^{2-}$  iyonları kübik sıkı paket yapılarını oluşturmaktadır. Oksidasyon süreci boyunca oluşan reaksiyonlar aşağıdaki gibidir:



Şekil 6.21 (a), (b) ve (c) sırasıyla LMO, LCMO ve LNMO elektrotlarına ait CV eğrilerini göstermektedir. Mn yerine Cr ve Ni iyon katkılama ile belirginleşen iki anodik pik Li iyon interkalasyon/deinterkalasyon yeteneğinin geliştiği ve daha yüksek kristalliğe sahip olduğu görülmektedir [198-200]. Yapıda bulunan bazı Mn-O bağlarının Cr-O ve Ni-O ile ikame edilmesi, Jahn-Teller distorsiyonunu azaltarak spinel iskelet yapısındaki oktahedral bölgelerin stabilitesini de iyileştirmiştir. Böylece spinel yapısının stabilitesi iyileştirilerek,  $\text{Mn}^{+3}$ ’ün elektrolit içinde çözünmesi baskılanmaktadır. LMO elektrotlarda Li’nin görünen kimyasal difüzyon katsayısı Denklem 6.6’da gösterilen klasik Randles-Sevcik denkleminde hesaplanabilmektedir [201].

$$i_p = 0,4463 z^{3/2} F^{3/2} C_{\text{Li}} A R^{-1/2} T^{-1/2} D_{\text{Li}}^{1/2} v^{1/2} \quad (6.6)$$



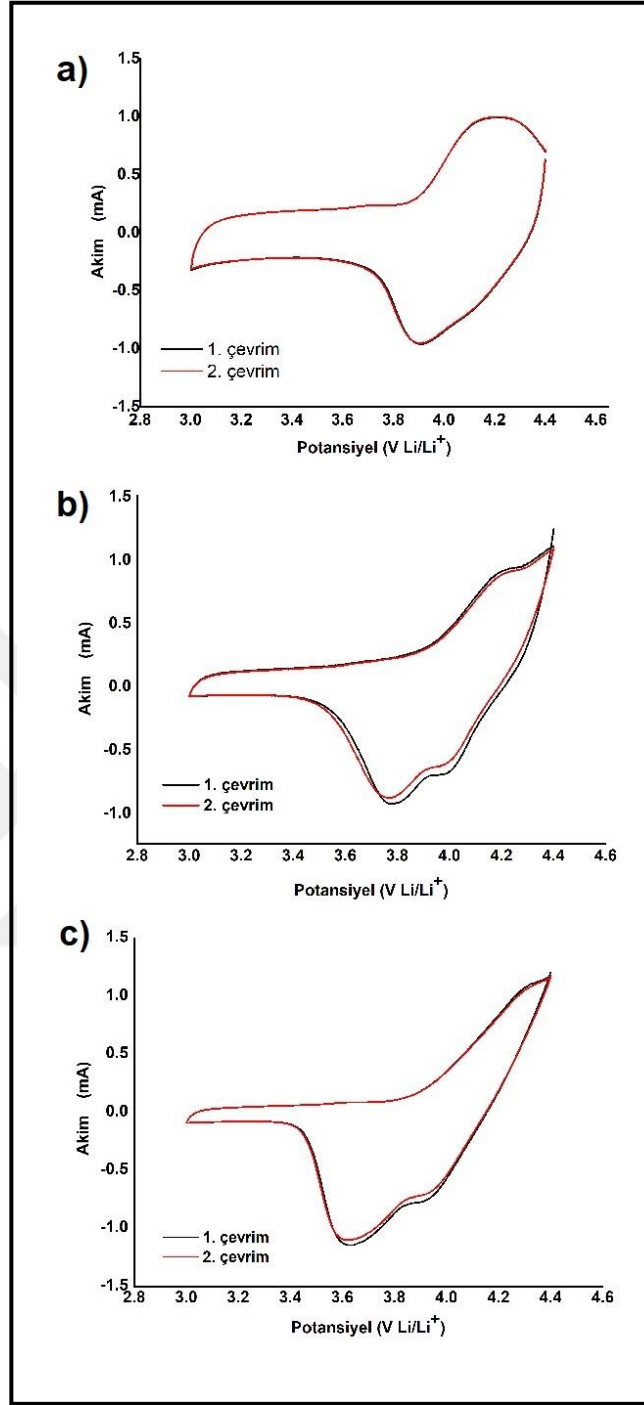
Şekil 6.21. (a) LMO, (b) LCMO ve (c) LNMO elektrotlarına ait CV eğrileri.

Burada  $i_p$  pik akım değeri (A), A aktif elektrot alanı ( $2.54 \text{ cm}^2$ ), z yük transfer sayısı (3 ve 4,3 V arasında LMO için  $z=1$ ), F Faraday sabiti ( $96485 \text{ C mol}^{-1}$ ),  $C_{Li}$  Li-iyon konsantrasyonu (LMO için  $0,0238 \text{ mol cm}^{-3}$ ), R evrensel gaz sabiti ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ), T mutlak sıcaklık (K),  $D_{Li}$  kimyasal difüzyon katsayısı ( $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) ve v tarama hızını ( $\text{Vs}^{-1}$ ) göstermektedir [202]. Tablo 6.2.'den elde edilen verilere göre LMO elektrot en büyük polarizasyon voltajına sahipken LNMO numunesi en düşük polarizasyon voltajına sahiptir. Yüksek polarizasyon voltajı, pil performansını düşürdüğü için zararlı etkiye sahiptir [203]. Ni-O'nun ( $1029 \text{ kJmol}^{-1}$ ) bağ enerjisi Mn-O'nunkinden ( $946 \text{ kJmol}^{-1}$ ) daha yüksektir, bu da LNMO spinel yapısında Li iyonunun difüzyon katsayısını yükseltir .

Tablo 6.2. LMO elektrotların CV analizi (1. çevrim) sonucu elde edilen pik parametreleri.

|             | $E_{pa1}$ | $E_{pa2}$ | $E_{pk1}$ | $E_{pk2}$ | $\Delta E_{p1}$ | $\Delta E_{p2}$ | $i_a \times 10^{-3} \text{ (A)}$ | $D_{Li} \text{ (cm}^2 \text{ s}^{-1}\text{)}$ |
|-------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------------|-----------------|----------------------------------|-----------------------------------------------|
| <b>LMO</b>  | 4,23      | 4,06      | 4,10      | 3,91      | 0,17            | 0,19            | 0,54                             | $5,6 \times 10^{-12}$                         |
| <b>LCMO</b> | 4,27      | 4,14      | 4,12      | 3,95      | 0,13            | 0,17            | 0,78                             | $1,17 \times 10^{-11}$                        |
| <b>LNMO</b> | 4,26      | 4,13      | 4,10      | 3,96      | 0,13            | 0,14            | 0,83                             | $1,32 \times 10^{-11}$                        |

Şekil 6.22. ise sırasıyla (a) G/LMO, (b) G/LCMO ve (c) G/LNMO serbest elektrotlara ait CV eğrilerini göstermektedir. Yapıda grafen kullanımı yüksek yüzey alanı nedeniyle CV eğrilerinin daha az belirgin olmasına neden olmuştur. Anodik pikte gerçekleşen 4.2V'daki reaksiyona göre difüzyon değerleri Denklem 6.6.'ya göre hesaplandığında ise G/LMO, G/LCMO ve G/LNMO ( $i_p$  değerleri sırasıyla 0,837 mA, 0,8969 mA ve 0.99 mA) elektrotlar için sırasıyla  $2,648 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $3,03 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  ve  $3,7 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  olarak elde edilmiştir. Söz konusu sonuçlar grafenin yüksek yüzey alanı ve iki boyutlu yapısının sağladığı olağan üstü iyonik iletkenlik özellikleri nedeniyle elektrotların difüzyon hızlarını önemli ölçüde arttırdığını göstermektedir.



Şekil 6.22. (a) G/LMO, (b)G/ LCMO ve (c) G/LNMO serbest elektrotlarına ait CV eğrileri.

### 6.2.2. Galvanostatik şarj/deşarj analizleri

Şekil 6.23. nano çubuk LMO, LCMO, LNMO, G/LMO, G/LCMO ve G/LNMO katot elektrotlarının 1., 50., 250. ve 500. döngülerde galvanostatik şarj/deşarj eğrilerini göstermektedir. Tüm elektrotların şarj/deşarj eğrileri incelendiğinde, CV grafikleriyle

uyumluluk gösteren iki voltaj platosu içindeki  $Mn^{+3} / Mn^{+4}$ 'ün redoks reaksiyonları yaklaşık 4V'da gerçekleşmektedir. G/LNMO serbest elektrotta 1. çevrimde spesifik kapasite  $145,71 \text{ mAh g}^{-1}$  elde edilirken, LMO, LCMO ve LNMO elektrotlar ile G/LMO ve G/LCMO serbest elektrotların ilk deşarj kapasiteleri sırasıyla  $137,2 \text{ mAh g}^{-1}$ ,  $145,6 \text{ mAh g}^{-1}$ ,  $130,4 \text{ mAh g}^{-1}$ ,  $141,45 \text{ mAh g}^{-1}$  ve  $147,42 \text{ mAh g}^{-1}$ 'dir. Sonuçlar, grafen takviyeli nano kompozit elektrotlarında grafen tabakalarının, yüksek spesifik kapasiteye yol açan LMO, LCMO, LNMO nano çubukları arasında iletken kanallar olarak hareket ettiğini göstermiştir.

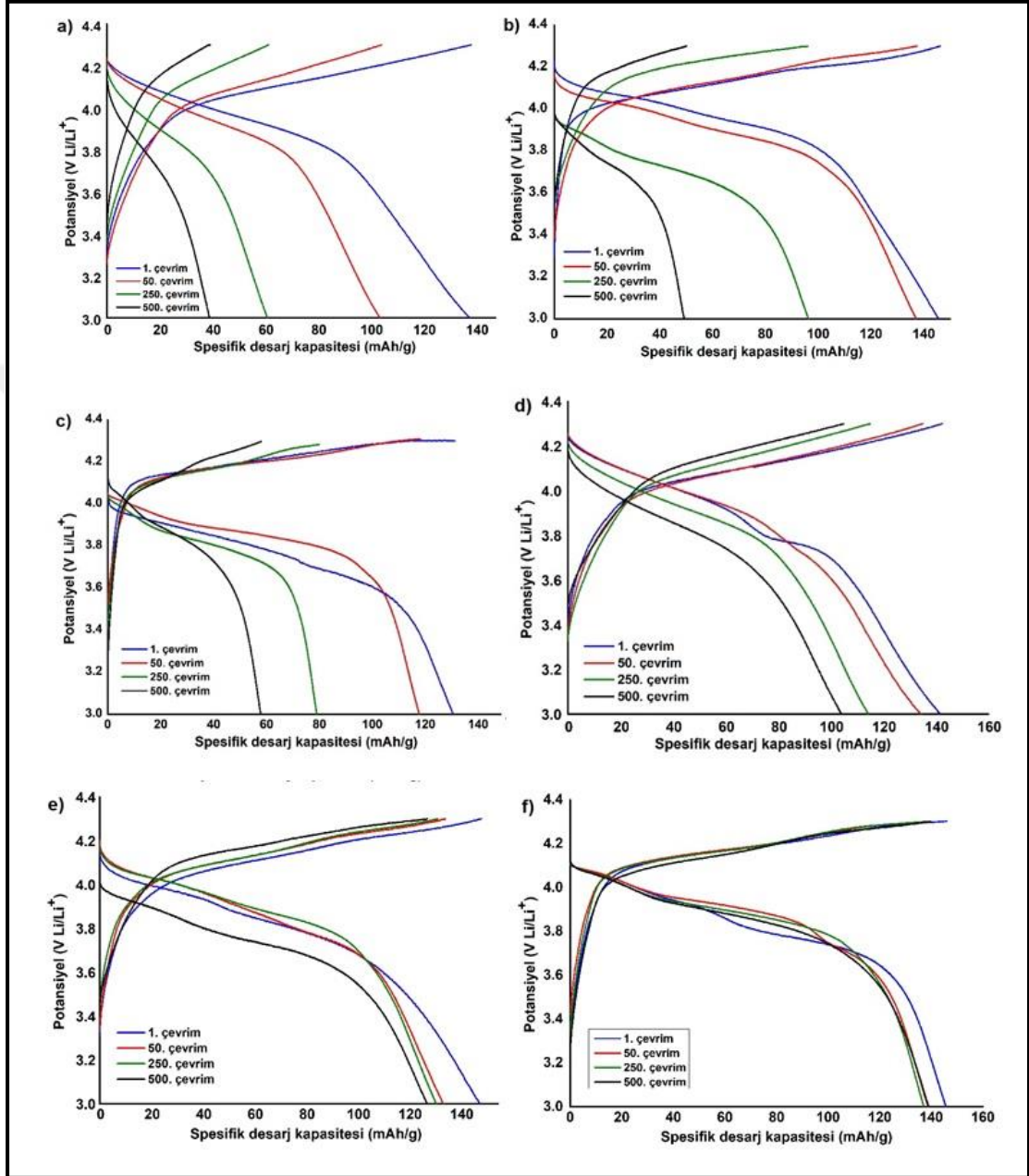
Tablo 6.3. LMO elektrotların 1000 çevrim şarj/deşarj değerleri ve % kapasite kaybı.

| Elektrot | 1.çevrim<br>(mAh/g) | 50.çevrim<br>(mAh/g) | 250. çevrim<br>(mAh/g) | 500.çevrim<br>(mAh/g) | %Kayıp |
|----------|---------------------|----------------------|------------------------|-----------------------|--------|
| LMO      | 137,2               | 103                  | 60,60                  | 38,88                 | 71,6   |
| LCMO     | 145,6               | 136,8                | 96,1                   | 49,14                 | 66,2   |
| LNMO     | 130,4               | 117,7                | 79                     | 57,75                 | 55,7   |
| LMO/G    | 141,45              | 134,25               | 118,93                 | 104,10                | 26,4   |
| LCMO/G   | 147,42              | 133,25               | 130,51                 | 126,97                | 13,8   |
| LNMO/G   | 145,71              | 138,71,7             | 137,1                  | 139                   | 4,6    |

Tablo 6.3.'de gösterildiği gibi 500 döngü sonrası takviyesiz LMO, LCMO ve LNMO esaslı katot elektrotlarının deşarj kapasite değerleri sırasıyla  $38,88 \text{ mAh g}^{-1}$ ,  $49,14 \text{ mAh g}^{-1}$  ve  $57,75 \text{ mAh g}^{-1}$ 'a düşüş gösterirken, 500 döngü sonrası G/LMO, G/LCMO ve G/LNMO serbest elektrotlarının kapasite değerleri sırasıyla  $104,10 \text{ mAh g}^{-1}$ ,  $126,97 \text{ mAh g}^{-1}$  ve  $139 \text{ mAh g}^{-1}$ 'a düşüş göstermiştir.

Literatürde yapılan çalışmalara göre ilk şarj/deşarj sonrasında LMO elektrotta katodik elektrolitik arayüzü (CEI) oluşmaktadır. Oluşan kararlı CEI yüzey yapısı elektrotu stabilize ederek  $Mn^{+2}$ 'nin çözünme hızını yavaşlatmaktadır. Grafen kompozit oluşturma kararlı elektriksel çift tabakanın oluşumunu desteklenmektedir.  $Mn^{+2}$ 'nin çözünmesi ile yapıda oksijen kaybı oluşmaktadır. Oksijen kaybı aynı zamanda döngü hızı, voltaj aralığı ve uygulanan basınç gibi kinetik ve mekanik faktörlere de bağlıdır dolayısıyla kapasite kaybı üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir. Cr ve Ni iyonu katkılama ile yapıdan uzaklaşan oksijen miktarının Mn-O bağından güçlü Cr-O ve Ni-O bağları ile azaldığı galvanostatik şarj deşarj analizinden açık bir şekilde görülmektedir. Yine

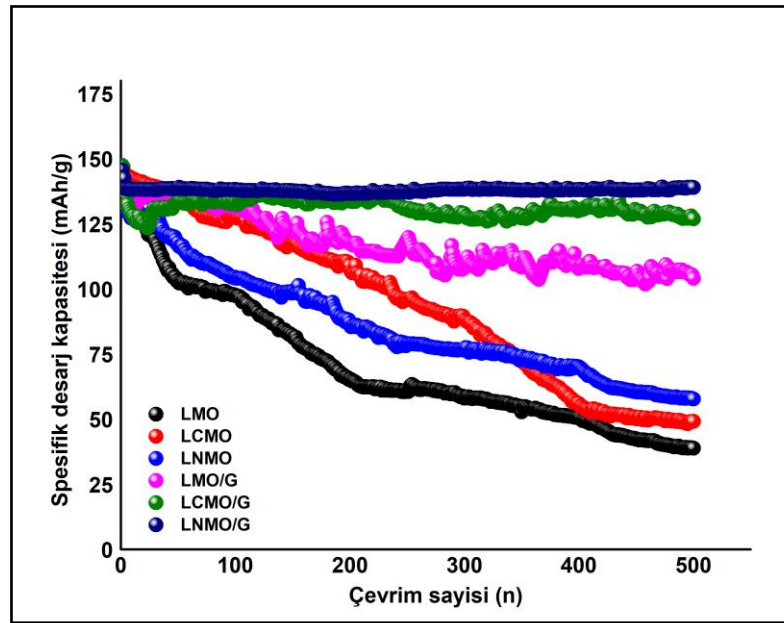
benzer şekilde grafen kompozit oluşturma ile  $Mn^{+2}$ 'in çözünmesi büyük miktarda engellenmiştir [204].



Şekil 6.23. (a) LMO, (b) LCMO, (c) LNMO, (d) G/LMO, (e) G/LCMO ve (f) G/LNMO numunelerinin galvanostatik şarj/deşarj testleri.

LMO esaslı katotlarda gözlemlenen kapasite kaybının temel nedenleri,  $Mn^{+2}$ 'nin elektrolit içinde çözünmesi ve Jahn-Teller distorsiyonu ile yapısal dengesizliğin oluşmasıdır. Chen ve ark göre uzun döngü sonunda LMO elektrotlarda kapasite

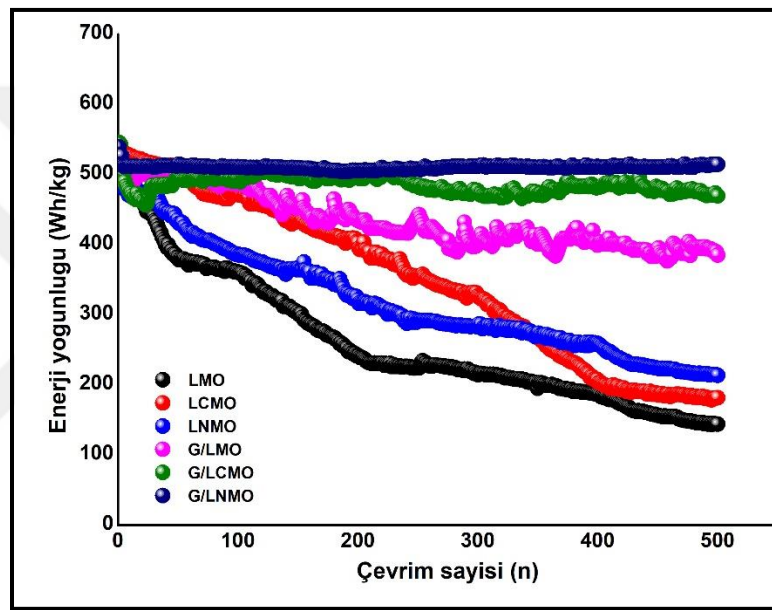
azalmasının temel nedeni, Jahn–Teller distorsiyonunun neden olduğu gerilim/stresin ziyade HF korozyonudur [205]. Grafen tabakaların oluşturduğu 3 boyutlu iletken ağı içine LMO, LCMO ve LNMO nanoçubuk yapılarının dekorasyonu iletkenliği arttırması, verimli iletim yolları, nanoçubuk yapılarının agregasyonunu engelleyen etkileri ve nanoçubuk yapılarda oluşabilecek hacimsel genleşmeyi azaltması nedeniyle Li iyonlarının hareketini önemli ölçüde geliştirmiştir. [206].



Şekil 6.24. LMO, LCMO, LNMO, G/LMO, G/LCMO ve G/LNMO katot elektrotları için çevrim sayısının fonksiyonu olarak deşarj kapasitesi.

Şekil 6.24, spinel nano çubuk LMO, LCMO, LNMO elektrotları ile G/LMO, G/LCMO ve G/LNMO serbest elektrotların çevrim sayılarına karşı spesifik deşarj kapasitesi grafiği görülmektedir. 500 döngüden sonra LMO, LCMO, LNMO, G/LMO, G/LCMO ve G/LNMO elektrotları sırasıyla  $38,88 \text{ mAh g}^{-1}$ ,  $49,14 \text{ mAh g}^{-1}$ ,  $57,75 \text{ mAh g}^{-1}$ ,  $104,10 \text{ mAh g}^{-1}$ ,  $126,97 \text{ mAh g}^{-1}$  ve  $139 \text{ mAh g}^{-1}$ ’lık değerlere kapasiteleri düşüş göstermiştir. 1000 döngü sonundaki kapasite kayıpları ise LMO, LCMO, LNMO, G/LMO, G/LCMO ve G/LNMO elektrotları için sırasıyla %71,6, %66,2, %55,7, %26,4, %13,8 ve %4,6 olarak elde edilmiştir. G/LNMO nano kompozit elektrotun daha büyük tersinir kapasitesi ve geliştirilmiş çevrim kabiliyeti gibi üstün elektrokimyasal özellikleri, LNMO nanoçubukların grafen nano tabakalarına dahil edilmesinden kaynaklanmaktadır. Grafen nano tabakalarının arasına LNMO, LCMO

ve LMO nanoçubuklarının iyi dağılımı daha geniş aktif yüzeylere yol açmaktadır. Chen ve ark. yaptıkları çalışmada grafen takviyeli LMO elektrotun 350 çevrim sonra bile kapasitesinin %95'ini koruduğunu gözlemlemişlerdir. Grafenin elektrot üzerinde ince ve kararlı bir SEI tabakası oluşturarak ayrıca  $Mn^{+2}$  çözünmesini bastırarak LMO/elektrolit arayüzünü stabilize ettiğini raporlamışlardır [207]. Ayrıca grafen ile kompozit oluşturulmayan numunelerle hazırlanan elektrotlarda aktif malzemelerin aglomere olması nedeniyle yüzey alanı daha düşüktür ve bu da büyük kapasite kayıplarına yol açabilmektedir.

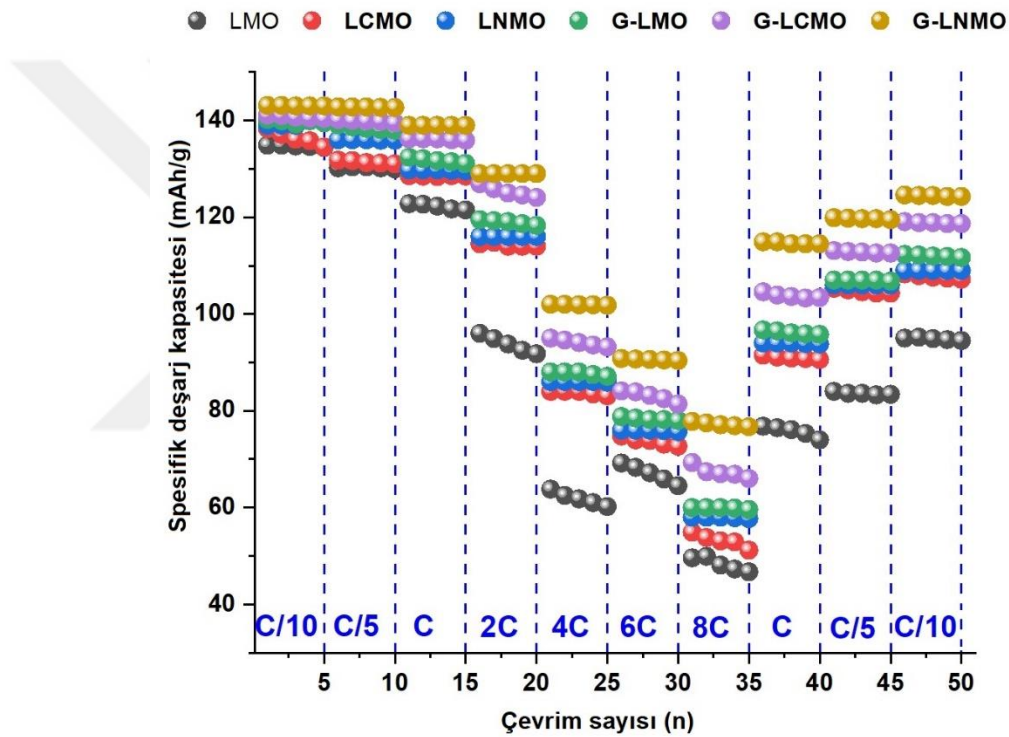


Şekil 6.25. LMO, LCMO, LNMO, G/LMO, G/LCMO, G/LNMO elektrotlara ait çevrim sayısı enerji yoğunluğu grafiği.

Şekil 6.25.'de ise LMO, LCMO, LNMO, G/LMO, G/LCMO, G/LNMO elektrotlara ait çevrim sayısı enerji yoğunluğu grafiğini göstermektedir. Tablo 6.4.'de grafikten elde edilen değerlere göre LMO'e Cr ve Ni katyonları katkılama ile Jahn-Teller bozulması en aza indirilmiş ve LMO'nun spinel kristal yapısı stabilize edilmiştir. Grafenin yüksek yüzey alanı, mekanik dayanımı ve kimyasal kararlılığı nedeniyle LMO tanelerinin hacimsel gerinimini tamponlamaktadır ve Mn'nin elektrolit içinde çözünmesini azaltabilmektedir, bu da iyileştirilmiş döngü stabilitesine yol açmaktadır.

Tablo 6.4. LMO, LCMO, LNMO, G/LMO, G/LCMO, G/LNMO elektrotlara ait 1., 250. ve 500. çevrim enerji yoğunluğu değerleri.

| Elektrot | 1.çevrim<br>(Wh/kg) | 250. çevrim<br>(Wh/kg) | 500. çevrim<br>(Wh/kg) | % Kayıp<br>(Wh/kg) |
|----------|---------------------|------------------------|------------------------|--------------------|
| LMO      | 507                 | 224                    | 143                    | 71,6               |
| LCMO     | 538                 | 355                    | 181                    | 66,2               |
| LNMO     | 482                 | 292                    | 213                    | 55,7               |
| G/LMO    | 523                 | 440                    | 385                    | 26,4               |
| G/LCMO   | 545                 | 483                    | 469                    | 13,8               |
| G/LNMO   | 539                 | 507                    | 514                    | 4,6                |



Şekil 6.26. LMO, LCMO, LNMO, G/LMO, G/LCMO, G/LNMO elektrotlara ait farklı şarj/deşarj hızlarında spesifikdeşarj kapasitesi-çevrim sayısı grafiği.

Şekil 6.26. LMO, LCMO, LNMO, G/LMO, G/LCMO, G/LNMO elektrotlarına ait farklı şarj/deşarj hızlarında spesifikdeşarj kapasitesine karşı çevrim sayısı grafiğini göstermektedir. Tüm elektrotların ilk 10 çevrim C/10 ve C/5 hızındadeşarj kapasiteleri neredeyse değişmezken 4C hızından itibaren güçlü bir düşüş görülmektedir. Bununla birlikte, 8C'de çevrimden sonradeşarj hızının C/10'a düşmesi,deşarj kapasitesinin geri kazanılmasına yol açmıştır. Cr ve Ni iyonu katkılama ile CV eğrilerinden de görüldüğü

üzere polarizasyonun azalmaktadır. Azalan polarizasyon ile  $\text{Li}^+$  iyon difüzyonu artmaktadır. Saf LMO nanoçubuk yapılarıyla karşılaştırıldığında Ni ve Cr katkılı elektrotlar yüksek deşarj hızlarında bile daha iyi deşarj kapasitesi göstermektedir. G/LNMO elektrot 8C deşarj hızında bile 35 çevrim sonra yaklaşık 79 mAh/g'lık deşarj kapasitesi değeri göstermektedir. Grafen takviyesi ile metal iyonu katkılama saf LMO ile karşılaştırıldığında elektrokimyasal özellikleri büyük ölçüde iyileştirmiştir. Jia ve ark. çok yüzölçümlü LMO nanoyapılarını KNT kullanarak kompozit serbest elektrot üretmişler ve 1C hızında 85 mAh/g tersinir kapasite elde etmişlerdir [139]. Bak ve ark. ise indirgenmiş grafen oksitle LMO kompozit oluşturmuşlar ve 1C hızında 15 çevrim sonrası yaklaşık 130 mAh/g deşarj kapasitesi değeri elde etmişlerdir [142]. Yapılan tez çalışmasında G/LNMO için 15 çevrim sonunda 1C hızında bu değer yaklaşık 138 mAh/g'a arttığı görülmektedir. Bu sonuçlara göre grafen takviyesi ile  $\text{Mn}^{+2}$ 'nin elektrolit içinde çözünmesi önemli ölçüde engellendiği söylenebilmektedir.

### 6.2.3. Empedans spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS),  $\pm 5$  mV AC sinyali kullanılarak  $10^{-2}$  –  $10^6$  Hz frekans aralığında gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.27'de gösterilen EIS grafiğine göre,  $R_s$  ohmik direnç olarak da bilinen hücrenin çözelti direncini göstermektedir. Yüksek-orta frekans aralığındaki yük transfer direnci  $R_{ct}$  ise elektrot/elektrolit arayüzeyinde oluşan Li iyonlarının adsorbsiyon/desorbsiyon direncini göstermektedir. Düşük frekans bölgesindeki düz çizgi, spinel LMO'nun kristal kafesindeki lityum iyon difüzyonunu ifade eden Warburg empedansını  $W_{dif}$  göstermektedir. Elektriksel iletkenlik değeri ise Denklem 6.7'den belirlenebilmektedir [203].

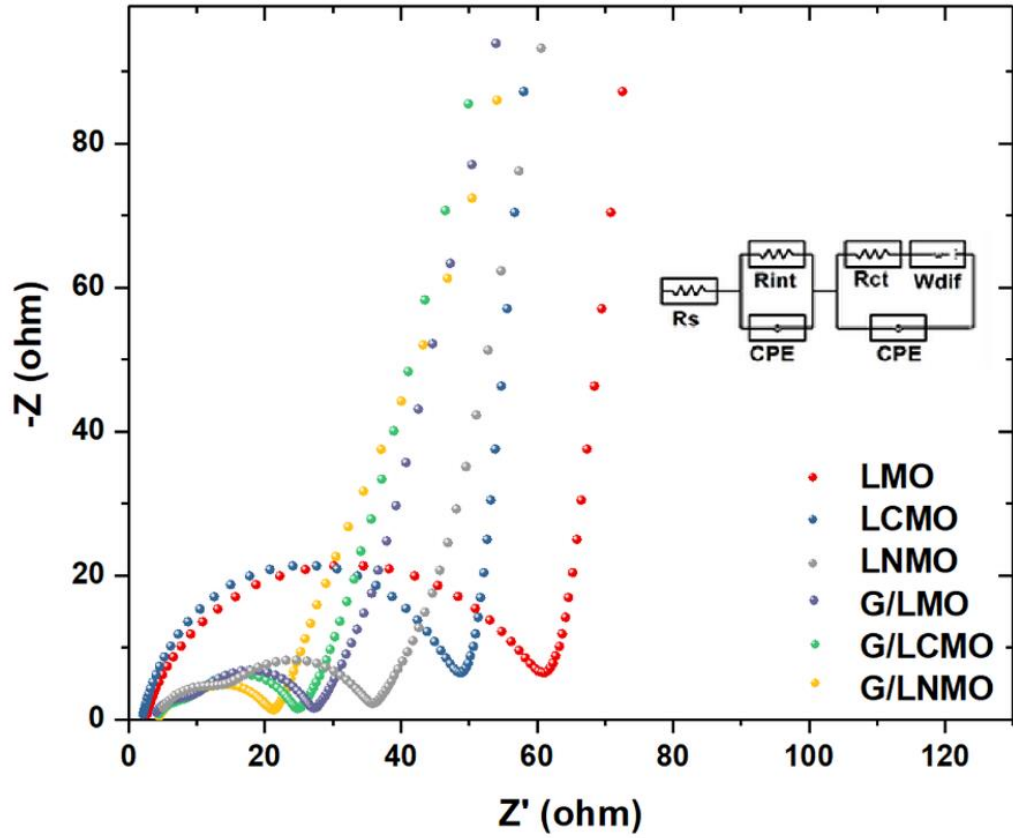
$$\sigma = \frac{t}{R_{ct} \times A} \quad (6.7)$$

Burada  $R_{ct}$  yük transfer direncini,  $t$  numune kalınlığını ve  $A$  elektrotun yüzey alanını göstermektedir. Burada kullanılan katot elektrotların alanı  $2,51 \text{ cm}^2$  olarak ölçülmüştür.

Tablo 6.5. LMO elektrotların EIS değerleri.

| Parametreler                          | LMO                  | LCMO                 | LNMO                 | G/LMO                | G/LCMO               | G/LNMO             |
|---------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|--------------------|
| <b>R<sub>s</sub> (Ω)</b>              | 6,212                | 6,425                | 6,015                | 6,024                | 6,007                | 5,912              |
| <b>R<sub>ct</sub> (Ω)</b>             | 61                   | 48                   | 35                   | 27                   | 24                   | 21                 |
| <b>Kalınlık (mm)</b>                  | 0,06                 | 0,065                | 0,055                | 0,04                 | 0,045                | 0,042              |
| <b>İletkenlik (S cm<sup>-1</sup>)</b> | 3,8x10 <sup>-5</sup> | 5,3x10 <sup>-5</sup> | 6,2x10 <sup>-5</sup> | 5,9x10 <sup>-5</sup> | 7,4x10 <sup>-5</sup> | 8x10 <sup>-5</sup> |

Spinel nanoçubuk LMO, LCMO, LNMO elektrotlara ve G/LMO, G/LCMO, G/LNMO serbest elektrotlara ait EIS eğrileri eşdeğer devreye uyarlanmış ve devreden hesaplanan parametreler Tablo 6.5.'de gösterilmiştir. Çözeltinin (R<sub>s</sub>) direnci elektrolit ile yüzey filminin kararlı olması nedeniyle hafif bir değişim gözlemlenmiştir Metal iyonu katkılama ile, Mn<sup>+</sup> çözünmesi azaltıldığı için Li iyonların hareketi kolaylaştığı açıktır. Bununla birlikte, G/LMO, G/LCMO ve G/LNMO serbest elektrotlar, LMO nanoçubuk elektrotlarla karşılaştırıldığında sırasıyla 27Ω, 24 Ω ve 21 Ω'luk değerlerle daha küçük yük transfer direnci göstermiştir. EIS eğrilerinden elde edilen bu sonuçlar nanoçubuk yapısının sağladığı Li<sup>+</sup> iyon akışına, geliştirilmiş elektriksel iletkenliğe ve grafenin yüksek aktif yüzey alanına atfedilebilmektedir. Warburg empedansına göre G/LNMO serbest elektrotu diğer elektrotlarla karşılaştırıldığında daha gelişmiş Li<sup>+</sup> difüzyon değeri göstermektedir [208]. Tablo 6.5'de gösterilen iletkenlik değerlerine göre grafen takviyesi elektriksel iletkenliği oldukça arttırmıştır. 8.9x10<sup>-5</sup> S cm<sup>-1</sup> değeri ile G/LNMO serbest elektrot en yüksek elektriksel iletkenliğe sahiptir. Yu ve ark. yaptıkları EIS analizinde Ni iyonu katkılama ile, yük transfer direncini etkili bir şekilde azaldığını ve yük transfer hızının arttığını, bunun da difüzyonda Li<sup>+</sup> iyonlarının azaltılmış enerji bariyeri ile sonuçlandığını raporlamışlardır [209]. Lin ve ark. ise LMO/G nanokompozit elektrotunun, LMO nanoparçacık elektrotuna kıyasla çok daha küçük bir yük transfer direncine sahip olduğunu gözlemlemişlerdir. Yaptıkları çalışmada gelişmiş elektrokimyasal performansı LMO/G nanokompozit elektrotun küçük yük transfer direnci, grafene bağlı LMO nanoparçacıklarının geniş yüzey alanına ve grafenin eklenmesiyle elektrotun geliştirilmiş elektriksel iletkenliğine, hızlı yük taşınmasına ve büyük Li<sup>+</sup> iyon akışına bağlamışlardır [210].



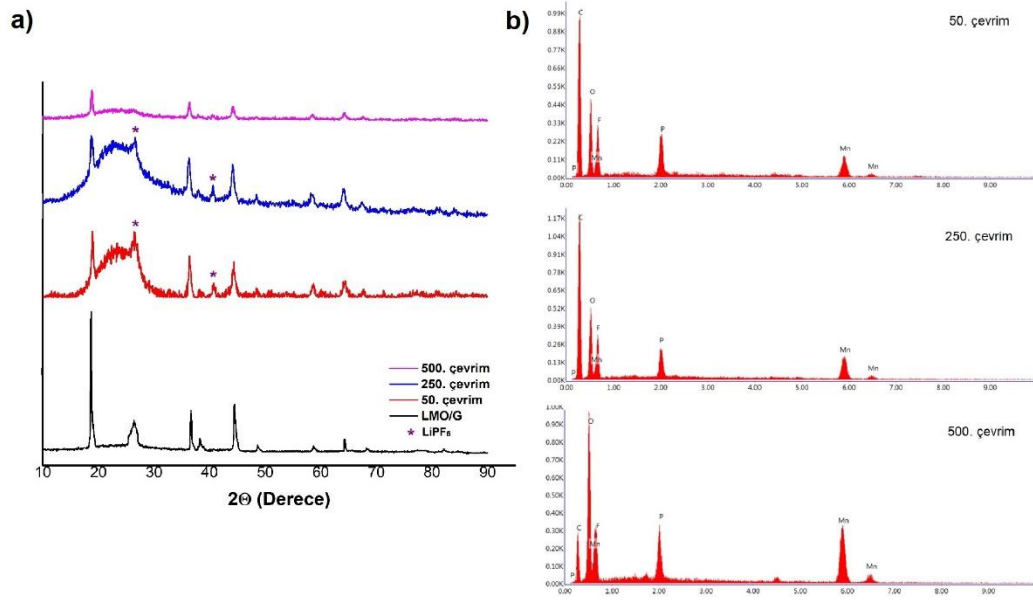
Şekil 6.27. Spinel LMO, LCMO, LNMO elektrotlar ile G/LMO, G/LCMO, G/LNMO serbest elektrotlara ait EIS spektrumları.

#### 6.2.4. Grafen takviyeli LMO elektrotların çevrim sonrası analizleri

Grafen ile üretilen serbest elektrotların çevrim sonrası morfolojik ve elektrokimyasal özelliklerini incelemek için 50, 250 ve 500 çevrim sonra XRD, FESEM ve EIS analizleri yapılmıştır.

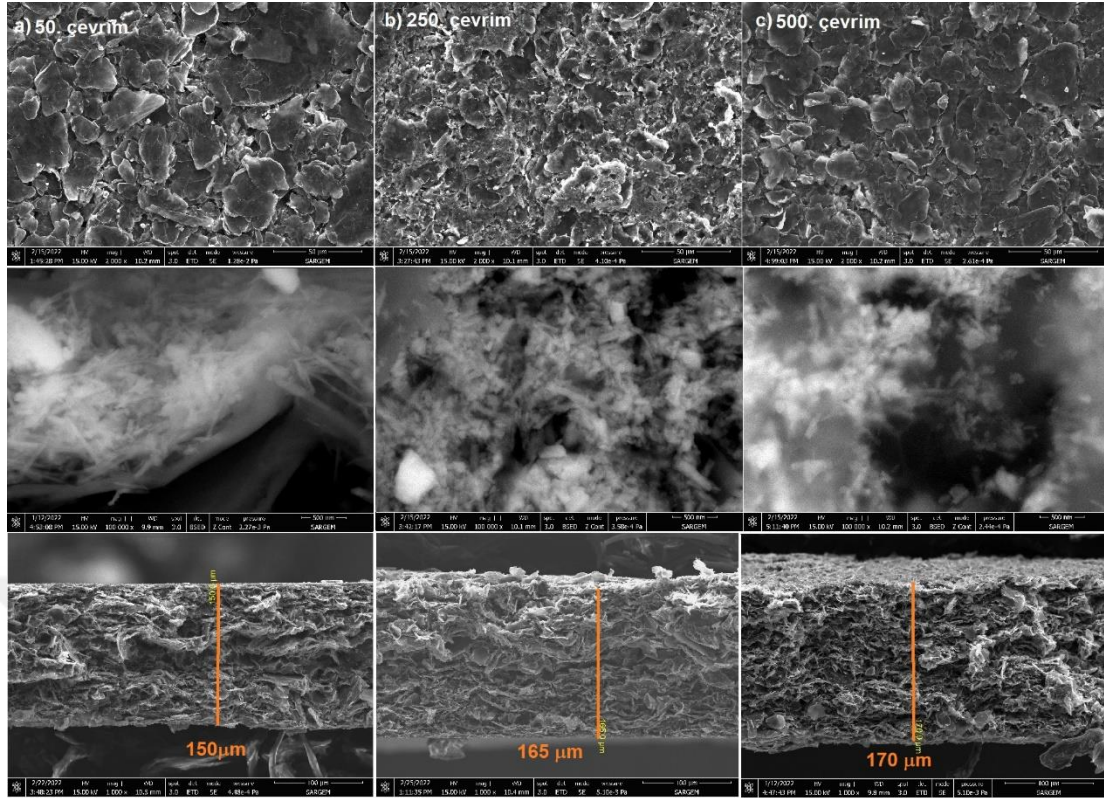
Şekil 6.28.(a). G/LMO elektrota ait 50, 250 ve 500 çevrim sonra XRD grafiğini göstermektedir. Grafen destekli LMO nanoçubukların yapılarında XRD grafiklerinde söz konusu çevrimler sonrası herhangi bir değişim gözlemlenmezken elektrolitte mevcut olan  $2\theta=26,83^\circ$ 'de güçlü bir pike sahip  $LiPF_6$  tuzu yapı içerisinde görülmektedir. Grafen yapraklarının arasındaki mesafenin şarj-deşarj işlemlerinden sonra artması  $26,5^\circ$ 'de grafene ait amorf pikin genişleyip şiddetinin artmasına neden olmuştur. Ayrıca grafen yapraklarının arasındaki mesafenin artması nedeniyle çevrim sayısı arttıkça LMO'e ait piklerin şiddeti gittikçe azalmaktadır. Grafen yaprakları, şarj

ve şarj işlemi sırasında kapasitenin yaklaşık %80'nin korunmasına katkıda bulunmaktadır. Şekil 6.28.(b).’de gösterilen EDS grafiğinde Mn, O ve C elementlerinin yanı sıra  $\text{LiPF}_6$  tuzuna ait P ve F elementlerine ait pikler XRD grafiğini desteklemektedir.



Şekil 6.28. G/LMO serbest elektrota ait 50, 250 ve 500 çevrim sonra (a) XRD ve (b) EDS eğrileri.

Şekil 6.29.(a)., (b) ve (c) sırasıyla G/LMO elektrotuna ait sırasıyla 50., 250. ve 500. çevrimlere ait yüzey, BSE ve kesit FESEM görüntüleri gösterilmektedir. Döngüler sonrası yüzeylerde belirgin bir değişim gözlemlenmezken BSE kullanılarak elde edilen görüntülerden nanoçubukların çevrim sonrası herhangi bir değişime uğramadığı gözlemlenmiştir.  $\text{LiPF}_6$  tuzu ise yapı içerisine yoğun bir şekilde dağılmıştır. Grafenin yaprak şeklindeki iki boyutlu yapısı elektrotu, elektrolit bozunmasından kaynaklanan ürünler tarafından korozyondan korunmasında, metal iyonlarının çözünmesini ve özellikle yüksek akım yoğunluğunda bile yüzey kusurlarının oluşumunu baskılamada aktif bir rol oynamaktadır. Şarj-deşaj işlemleri sonrası çevrim sayısı arttıkça serbest elektrotun kalınlığı artmıştır. Bu artış yapıya giren tuzlardan ve çevrim sırasında gerçekleşen iyon hareketinden kaynaklanmaktadır.



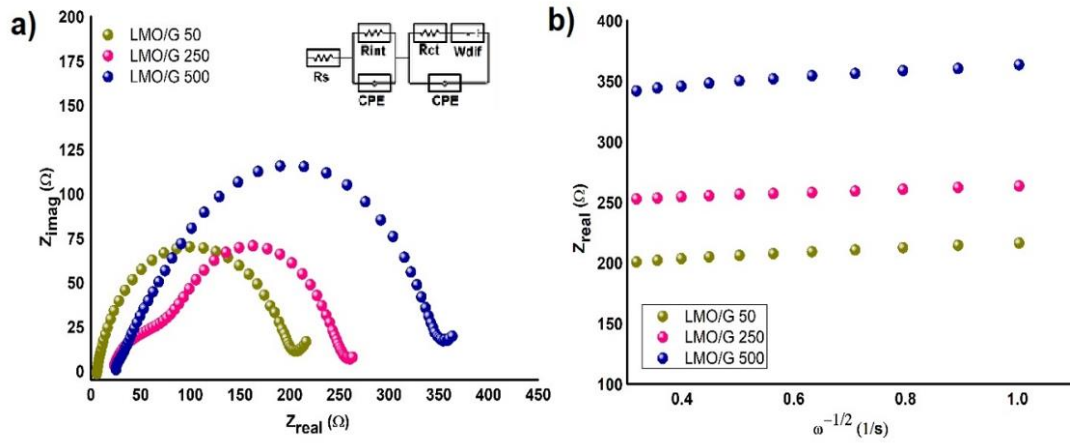
Şekil 6.29. G/LMO elektrota ait (a) 50, (b) 250 ve (c) 500. çevrimlere ait FESEM görüntüleri.

Şekil 6.30. G/LMO elektrota ait 50, 250 ve 500. çevrimlere ait (a) EIS ve (b) difüzyon katsayısı eğrilerini göstermektedir. G/LMO serbest elektrota ait Nyquist eğrisinde şarj transfer direnci artan çevrim sayısı ile artmıştır. 50 çevrim sonrası G/LMO elektrot yaklaşık  $200 \Omega$ 'luk  $R_{ct}$  değeri gösterirken 250 çevrim sonra  $253 \Omega$  ve 500 çevrim sonra  $350 \Omega$   $R_{ct}$  değeri göstermektedir. Çevrim sonrası elektrokimyasal davranışın incelenmesi için Şekil 6.30. (b)'de yer alan grafikten faydalanılarak Denk. 6.8'de yer alan difüzyon katsayısı hesaplama formülü kullanılmıştır [196].

$$D_{Li} = R^2 T^2 / 2 A^2 n^2 F^4 C_{Li}^2 \delta^2 \quad (6.8)$$

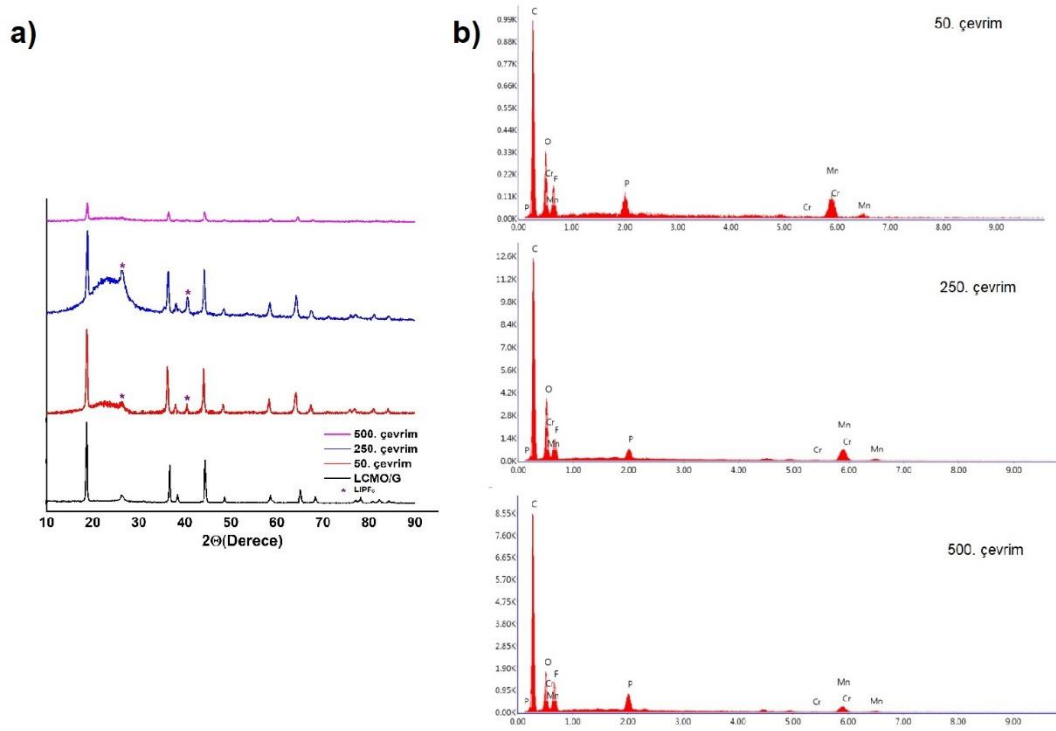
Burada R gaz sabitini ( $8,3145 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ), T sıcaklığı (K), A elektrodun yüzey alanını, n indirgeme süresince molekül başına düşen elektron sayısını, F Faraday sabitini ( $96485 \text{ C/mol}$ ),  $C_{Li}$  elektrolitteki lityum iyon konsantrasyonu ( $\text{mol/L}$ ) ve  $\delta$  Şekil 6.30. (b)'nin eğiminden elde edilen Warburg katsayısını göstermektedir. Difüzyon katsayıları 50, 250 ve 500 çevrim için sırasıyla  $3,86 \times 10^{-14}$ ,  $2,31 \times 10^{-14}$  ve  $1,86 \times 10^{-14}$  olarak hesaplanmıştır. Denk. 6.7.'den elde edilen iyonik iletkenlik değerleri ise 50,

250 ve 500. çevrim için sırasıyla  $2,9 \times 10^{-5}$ ,  $2,5 \times 10^{-5}$  ve  $2,2 \times 10^{-5}$  ( $S \text{ cm}^{-1}$ ) olarak hesaplanmıştır. Çevrim sonrası Li iyonlarının giriş çıkışları ve serbest elektrot içerisinde artan tuz birikimi difüzyon katsayısı ve iyonik iletkenlik değerlerini düşürsede grafen katkısı sayesinde önemli bir değişikliğe uğramamıştır.



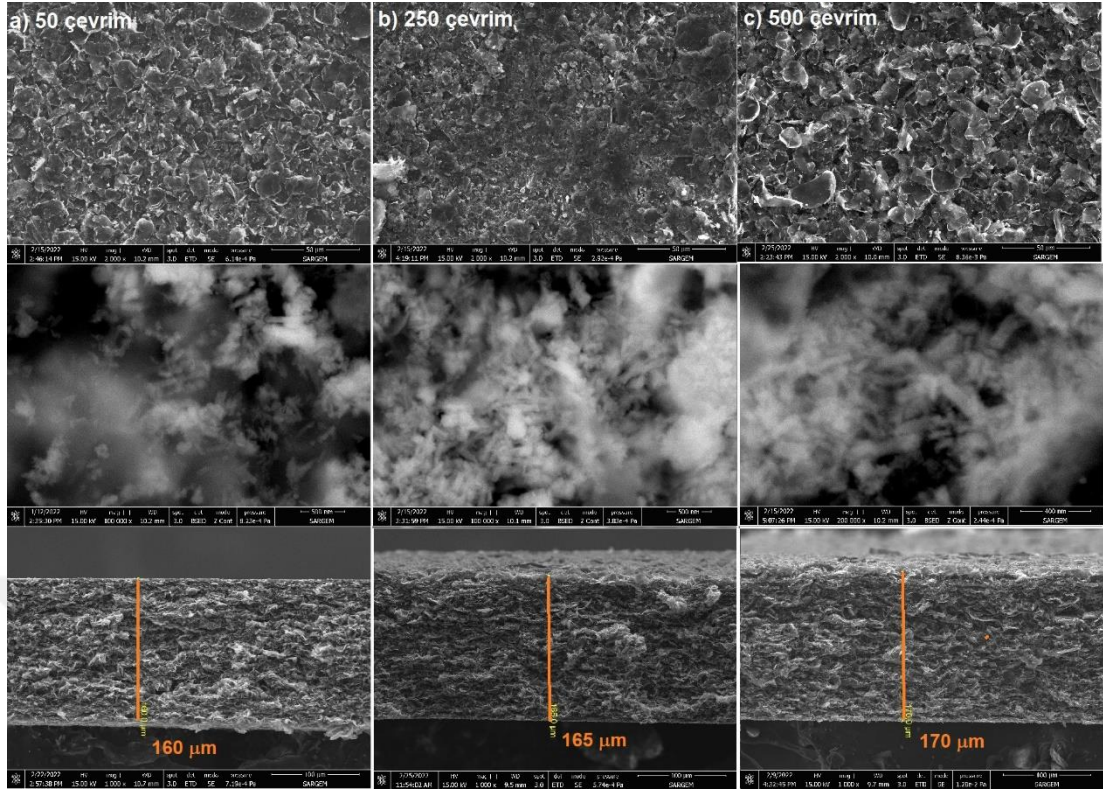
Şekil 6.30. G/LMO elektrota ait 50, 250 ve 500. çevrimlere ait (a) EIS ve (b) Warburg katsayısı eğrileri.

G/LCMO serbest elektrotuna ait 50, 250 ve 500 çevrim sonrası XRD ve EDS grafikleri Şekil 6.31.'de gösterilmektedir. G/LMO serbest elektrotu benzer şekilde çevrim sonrası yapıda  $\text{LiPF}_6$ 'ya ait  $2\theta=26,83^\circ$ 'de karakteristik bir pik gözlemlenmiştir. Li iyonlarının giriş çıkışı nedeniyle grafen tabakaların arasındaki mesafenin artması yine aynı şekilde grafenin  $26^\circ$ 'deki amorf pikinin genişleyip şiddetinin artmasına neden olmuştur. Böylece LCMO'ya ait karakteristik piklerin şiddetleri gittikçe azalmıştır. Şekil 6.31.(b).’deki EDS grafiklerine göre serbest elektrotun yapısında G/LCMO'ya ait C, Cr, Mn ve O elementlerinin yanı sıra  $\text{LiPF}_6$  tuzuna ait P ve F elementleri mevcuttur. G/LCMO elektrotta bahsedilen elementler ve yapılar dışında herhangi bir empürite gözlemlenmemiştir.



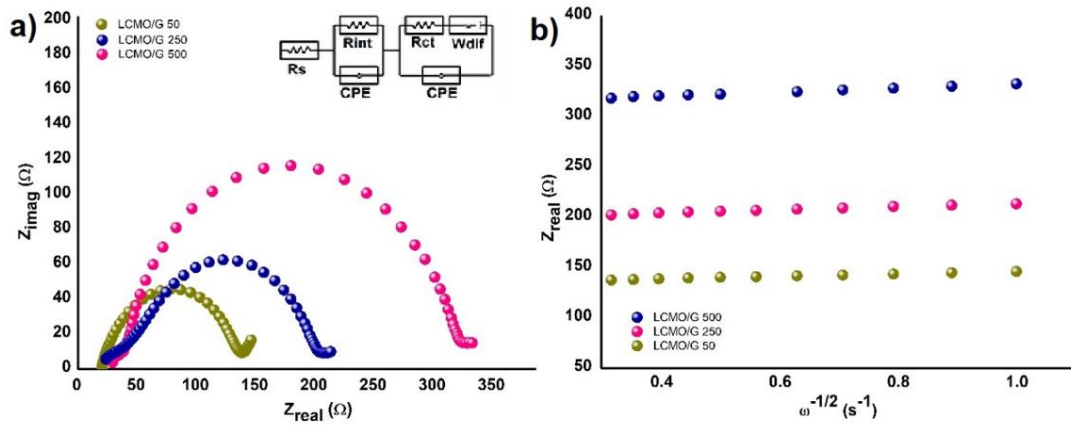
Şekil 6.31. G/LCMO serbest elektrota ait 50, 250 ve 500 çevrim sonra (a) XRD ve (b) EDS eğrileri.

Şekil 6.32. G/LCMO serbest elektrota ait 50, 250 ve 500 çevrim sonrasına ait FESEM görüntülerini göstermektedir. Artan çevrim sayısı ile yüzeyde az miktarda pulcuklanma söz konusudur. BSE kullanılarak alınan görüntülere göre LCMO nanoçubuk yapısında herhangi bir bozulma görünmezken grafen yapraklar arasında LCMO nanoçubuklarla birlikte bol miktarda  $\text{LiPF}_6$  tuzuna rastlanmıştır. Artan çevrimle birlikte Li iyonlarının giriş çıkışlarının ve  $\text{LiPF}_6$  tuzunun neden olduğu G/LCMO elektrotun kalınlığında çok az bir artış gözlemlenmiştir. 50 çevrim sonra elektrotta 160  $\mu\text{m}$  kalınlık elde edilirken 250 çevrim sonra bu kalınlık 165  $\mu\text{m}$ 'ye ve 500 çevrim sonunda 170  $\mu\text{m}$ 'ye yükselmiştir. LMO nanoçubuklara ikame edilen Cr iyonu ve grafen yapraklarının üstün korozif etkilere karşı direnci sayesinde 500 çevrim sonra bile kapasitenin yaklaşık %86'sı korunmuştur.

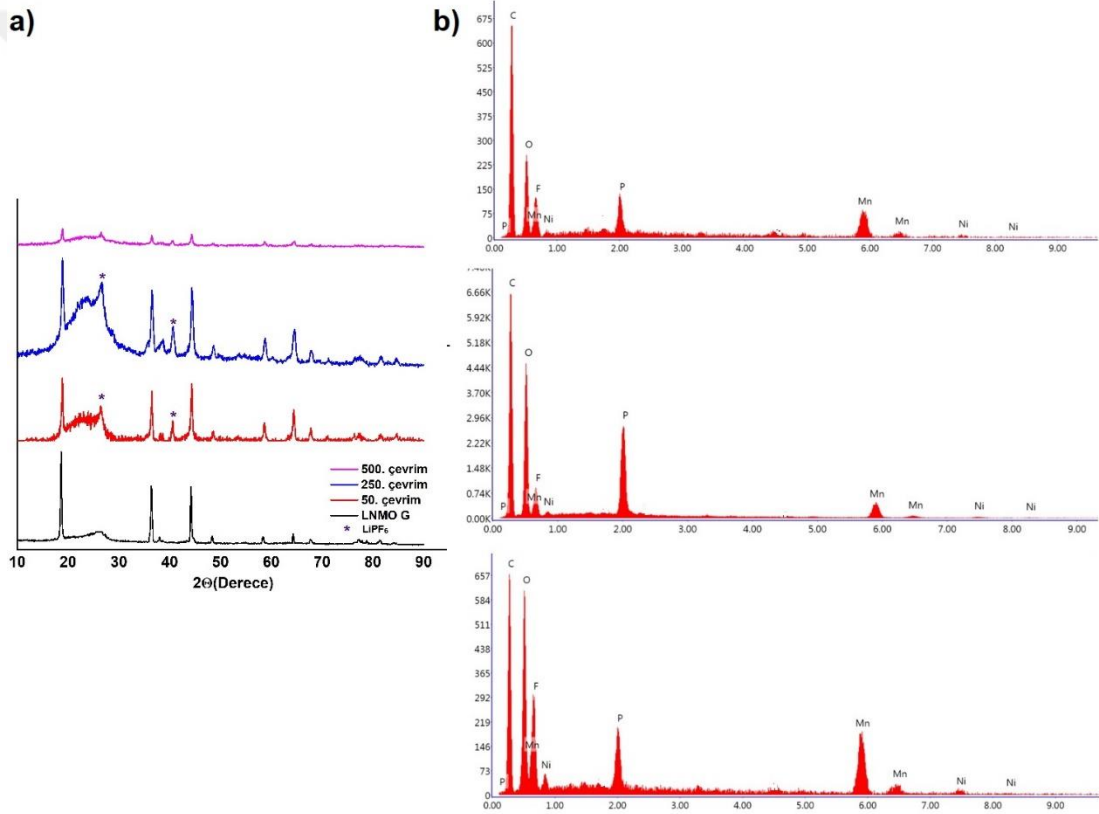


Şekil 6.32. G/LCMO elektrota ait (a) 50, (b) 250 ve (c) 500. çevrimlere ait FESEM görüntüleri.

G/LCMO serbest elektrota ait EIS ve Warburg difüzyonu katsayısı eğrisi şekil 6.33.(a). ve (b) de gösterilmektedir.  $R_{ct}$  değeri 500 çevrim sonra  $318 \Omega$ , 250 çevrim sonra  $200 \Omega$  ve 50 çevrim sonra ise  $145 \Omega$  olarak ölçülmüştür. Şekil 6.33. (b) grafiğinin eğiminden hesaplanan Warburg katsayıları ile Denk. 6.8.'ye göre Li difüzyon katsayı değerleri 50, 250 ve 500 çevrim sonrası için sırasıyla  $4,2 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $3,2 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  ve  $2,1 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  olarak hesaplanırken iyonik iletkenlik değerleri ise Denk. 6.7.ye göre sırasıyla  $4,2 \times 10^{-5} (\text{S cm}^{-1})$ ,  $3,2 \times 10^{-5} (\text{S cm}^{-1})$  ve  $2,1 \times 10^{-5} (\text{S cm}^{-1})$  olarak hesaplanmıştır. G/LMO serbest elektrotla karşılaştırıldığında Cr iyonu ekleme ile yapının elektrokimyasal özellikleri biraz daha iyileştirilerek Li iyon transferi kolaylaşmıştır. Grafen yapraklar elektrokimyasal süreç boyunca elektrolitte oluşan HF'in LMO nanoçubuklara zarar vermesini engellerken LCMO'nun bir boyutlu yapısı Mn çözünmesini ve yapının kararsız oluşunu engellemektedir [196].



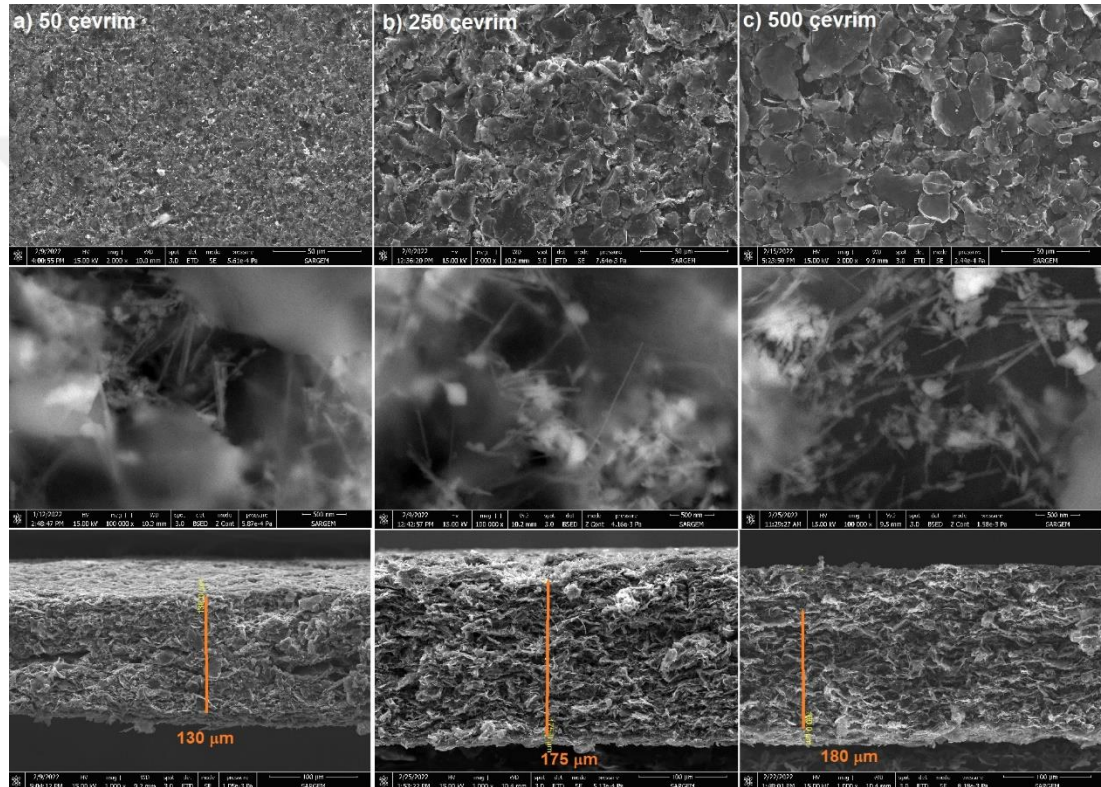
Şekil 6.33. G/LCMO elektrota ait 50, 250 ve 500. çevrimlere ait (a) EIS ve (b) Warburg katsayısı eğrileri.



Şekil 6.34. G/LNMO serbest elektrota ait 50, 250 ve 500 çevrim sonra (a) XRD ve (b) EDS eğrileri.

G/LNMO serbest elektrota ait XRD ve EDS görüntüleri Şekil 6.34.'de gösterilmektedir. XRD grafiğine göre G/LMO ve G/LCMO elektrotlarla aynı şekilde çevrim sayısı arttıkça grafene ait  $26^\circ$ 'deki pik genişleyip şiddetini arttırmıştır. Grafen tabakaları arasında mesafenin artması LNMO karakteristik pikinin baskılanmasına neden olmuştur. Yapıda bir miktar  $LiPF_6$  tuzuna ait piklere rastlanmıştır. EDS

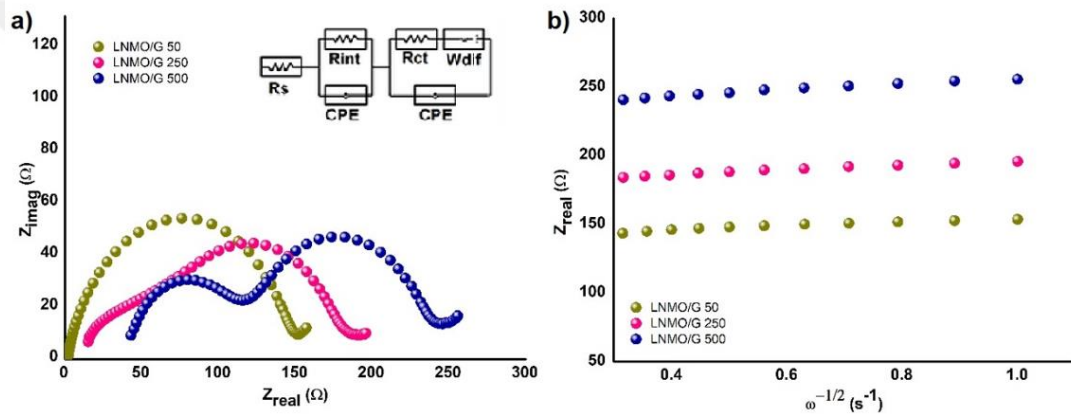
grafiğine göre G/LNMO'e ait C, Ni, Mn ve O'e ait piklerin yanı sıra  $\text{LiPF}_6$  tuzuna ait P ve F elementleri yapıda mevcuttur. Tüm serbest elektrotlar kıyaslandığında kimyasal indirgeme yöntemi ile vakum filtrasyon yöntemi kullanılarak üretilen serbest elektrotlarda elektrokimyasal süreçler sonrası  $\text{LiPF}_6$  tuzları dışında herhangi bir yan ürün rastlanmamıştır. Bu durum grafenin LNMO nanoçubuk yapılarını HF korozyonuna karşı korumasının ve LNMO'lerin bir boyutlu nanoçubuk yapılarına sahip olmasının bir sonucudur.



Şekil 6.35. G/LNMO elektrota ait (a) 50, (b) 250 ve (c) 500. çevrimlere ait FESEM görüntüleri.

Şekil 6.35. G/LNMO serbest elektrota ait 50, 250 ve 500 çevrim sonra FESEM görüntülerini göstermektedir. Serbest elektrotun yüzeyi yoğun bir şekilde elektrolite maruz kaldığı için G/LMO ve G/LCMO'de de olduğu gibi bölgesel tuz birikimleri gözlemlenmiştir. Artan çevrim sayısı nedeniyle grafenin yaprak şeklindeki yapıları daha net şekilde görülmektedir. BSE kullanılarak alınan görüntülerde LNMO nanoçubukları LCMO ve LMO'e kıyasla daha açık bir şekilde görüldüğü gibi herhangi bir hacimsel genişlemeye uğramamıştır. Tüm serbest elektrotların arasına dekore edilen LMO, LCMO ve LNMO nanoçubuklar grafen yaprakların aglomerasyonunu

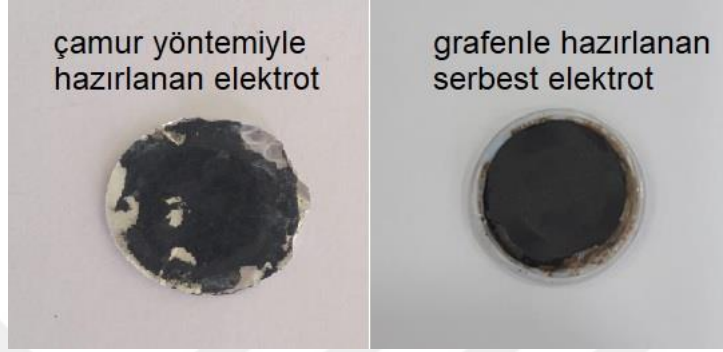
önlemişlerdir. Bu yöntem ile LMO nanoçubuklar ile grafen yaprakları arasında yakın entegrasyon sağlayarak lithiasyon ve delithiation prosesleri sırasında hibrit film içinde elektron taşınmasını daha da kolaylaştırmaktadır. Tüm serbest elektrotlarda olduğu gibi 50, 250 ve 500 çevrim sonrası elektrot kalınlıkları 130  $\mu\text{m}$ , 175  $\mu\text{m}$  ve 180  $\mu\text{m}$  ölçülerek grafen yaprakları arasındaki mesafenin artması nedeniyle elektrot kalınlığında artış gözlemlenmiştir. G/LCMO elektrot 500 çevrim sonra kapasitesinin yaklaşık %95'ini korumuştur. Grafen yapraklar LNMO nanoçubukların korozyona uğramasını engellerken Ni iyonu ekleme ile Mn çözünmesi en aza indirilmiş ve kapasitenin korunumu sağlanmıştır.



Şekil 6.36. G/LNMO elektrota ait 50, 250 ve 500. çevrimlere ait (a) EIS ve (b) Warburg katsayısı eğrileri.

Şekil 6.36.(a). ve (b) G/LNMO'ya ait 50, 250 ve 500 çevrim sonra EIS ve Warburg katsayısı eğrilerini göstermektedir.  $R_{ct}$  dirençleri 50, 250 ve 500 çevrim sonrası için sırasıyla 150  $\Omega$ , 190  $\Omega$  ve 245  $\Omega$  olarak ölçülmüştür. 250 çevrim sonrası görülen ve 500 çevrim sonra belirgenleşen iki yarım daire grafen yapraklarının arasındaki mesafenin artması sonucu oluşmaktadır. Denk. 6.7'ye göre iyonik iletkenlik değeri 50 çevrim sonra  $3,4 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ , 250 çevrim sonra  $3,5 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  ve 500 çevrim sonra  $2,8 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. LNMO'in bir boyutlu yapısı Li difüzyonunu kolaylaştırmıştır. G/LMO ve G/LCMO ile kıyaslandığında Ni iyonu katkılama ile G/LNMO'in iyonik iletkenliğinde bir miktar artış gözlemlenmiştir. Denk. 6.8'e göre Li difüzyon katsayıları hesaplandığında ise 50, 250 ve 500 çevrim sonra sırasıyla  $4,27 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $3,75 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  ve  $1,7 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. Artan  $\text{Li}^+$  difüzyon katsayısı daha hızlı hücre reaksiyon kinetiğini ifade etmekle birlikte daha

kısa Walburg difüzyon eğrisi  $\text{Li}^+$  difüzyonunu daha hızlı ve kolay şekilde gerçekleştirdiğini göstermektedir. Sonuç olarak tüm kompozit elektrotların EIS analizi grafen takviyesi ile LMO nanoçubukların elektrokimyasal özelliklerinin önemli bir ölçüde iyileştirilerek kapasite korunumu sağladığını göstermektedir.

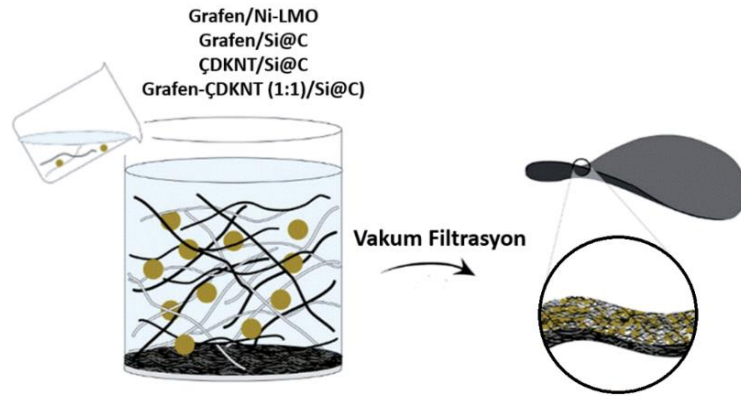


Şekil 6.37. Çamur yöntemi ve grafenle hazırlanan serbest elektrotların 500 çevrim sonra görüntüleri.

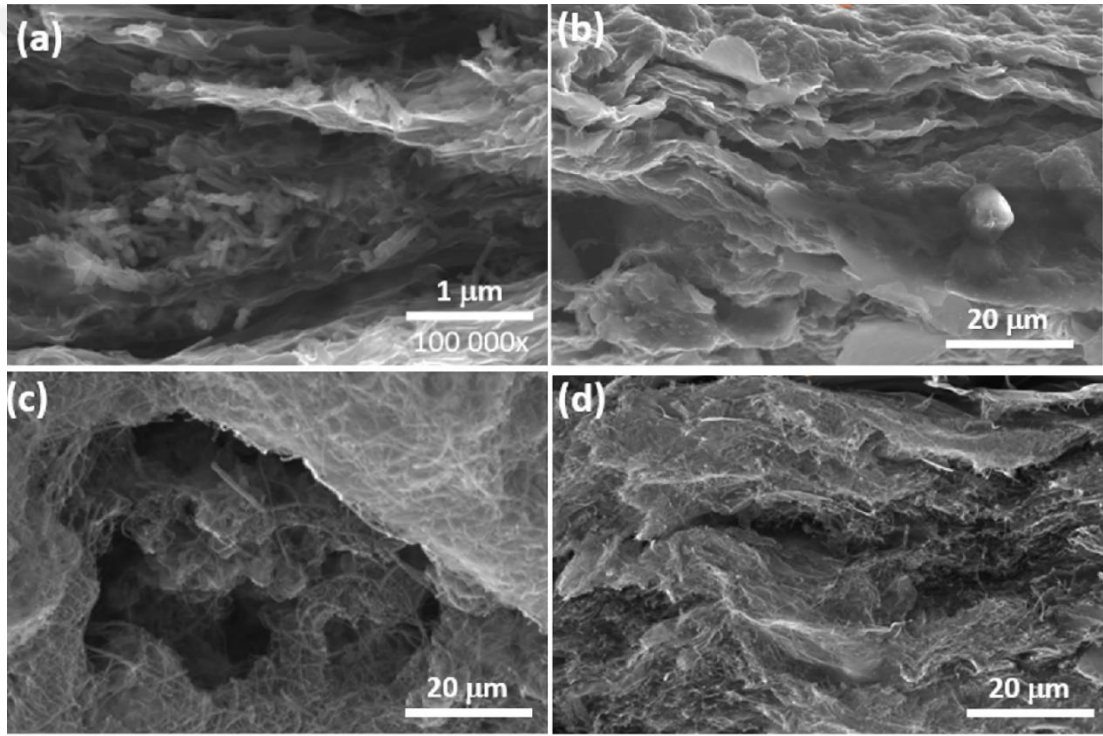
Şekil 6.37. Çamur yöntemi ve grafenle hazırlanan serbest elektrotların 500 çevrim sonra görüntülerini göstermektedir. Çamur yöntemiyle hazırlanan elektrotta 500 çevrim sonra elektrolitin elektrotu korozyona uğratması nedeniyle akım toplayıcıdan elektrolitte dökülmeler oluşmuştur. Çamur yöntemi ile hazırlanan elektrotlarda bağlayıcı partiküllerin bozunması, katot partikülleri arasındaki iletken temasın kaybı, katot partiküllerinin çözünmesi, istenmeyen fazların tekrar çökmesi, düzensizlik, çatlama ve kırılma ve elektrolit bozunması gibi sorunlarla karşılaşmaktadır. Grafenin üstün mekanik özellikleri, korozyona karşı dirençli oluşu ve yüksek elektriksel iletkenlik özellikleri nedeniyle son yıllarda Li iyon pillerde kullanılmaktadır. Hafif oluşunun yanı sıra akım toplayıcı ve bağlayıcı gerektirmemesi hem kapasite korunumuna hem de yüksek enerji yoğunluğuna sahip daha hafif batarya üretimine katkı sağlamaktadır. Bahsedilen özellikleri nedeniyle 500 çevrim sonra elektrotta herhangi bir çatlama ve dökülme gibi sorunlarla karşılaşılmamıştır.

### 6.3. Tam Hücre Testleri

Tez kapsamında üretilen serbest anot ve katot elektrotların üretim işlemi şematik olarak Şekil 6.38.'de gösterilmektedir.



Şekil 6.38. G/LNMO, G/Si@C, ÇDKNT/Si@C ve ÇDKNT-G/Si@C elektrotlarının üretimini şematik olarak gösterimi.



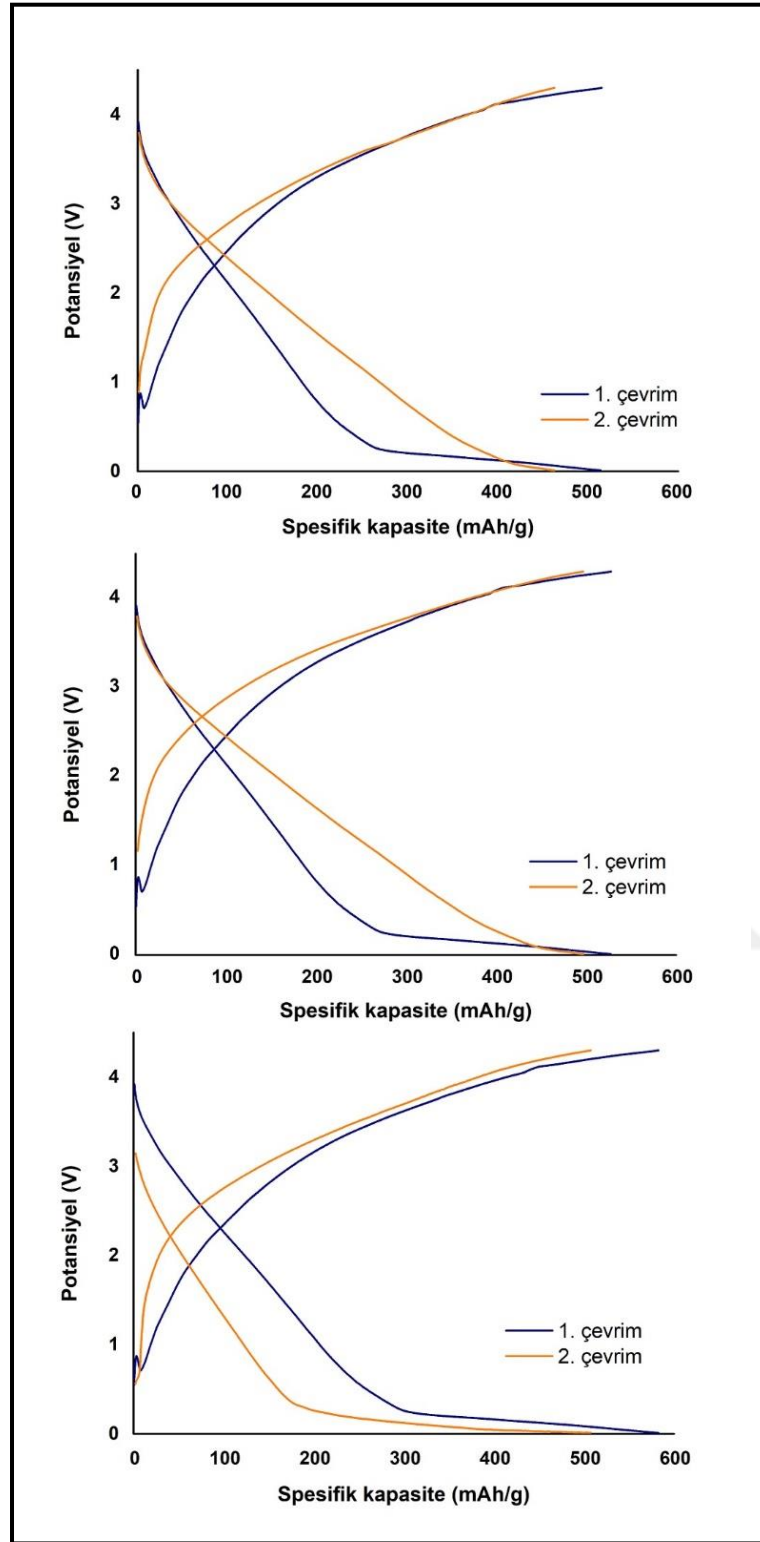
Şekil 6.39. Vakum filtrasyon yöntemi ile a) G/LNMO katot elektrotları, b) G/Si@C, c) ÇDKNT/Si@C ve d) G-ÇDKNT/Si@C anot elektrotlarının FESEM görüntüleri.

Lithiasyon-delithiasyon işlemi sırasında silikon anodun büyük hacimli değişimi, SEI'nin yırtılması, silikonun elektrokimyasal reaksiyon arayüzünün maruz kalması ve SEI'nin sürekli aşırı büyümesi ile sonuçlanır. LMO/Si tam hücre sisteminde,  $Mn^{+2}$ 'nin katottan çözünmesi,  $Mn^{+2}$ 'nin SEI büyümesine katılmasına yol açmaktadır.  $Mn^{+2}$  ilavesi SEI'yi daha kırılgan hale getirir, SEI'nin genişleme ve büzülme sürecinde daha

kolay kırılmasını sağlar ve ardından SEI kalınlaşmasını hızlandırır. Hacimsel genleşme sorununu en aza indirmek için Şekil 6.39.(b)., (c) ve (d)'de FESEM görüntülerinden gösterildiği gibi Si taneler C ile kaplanıp yumurta sarısı kabuk yapıları oluşturulmuştur. Tam hücrede elektrolite geçen  $Mn^{+2}$  iyonlarının anot yüzeyine vereceği zararı en aza indirmek için ÇDKNT, grafen ve ÇDKNT-grafen nanokompozitler kullanılarak serbest elektrot formunda anotlar üretilmiştir. Tam hücre oluşturmak için elde edilen grafen takviyeli nanokompozit anotlar ve katot ile CR2032 test hücreleri oluşturulmuş ve elektrokimyasal özellikler incelenmiştir. Grafen, ÇDKNT ve G-ÇDKNT ile oluşturulan Si esaslı anot elektrotları ve G/LNMO nanokompozit elektrot katot olarak kullanılıp test hücreleri birleştirilmiştir. Test hücrelerinde çalışma elektrotu olarak, 19 mm çapında üretilen G/LNMO katotlar ile anot olarak 15 mm çapında farklı oranlarda grafen ve ÇDKNT içeren serbest elektrotlar kullanılmıştır. Üretilen tam hücrelerin enerji yoğunluğu ise Denklem 6.9 esas alınarak hesaplanmıştır.

$$\text{Enerji Yoğunluğu} = \frac{C_{\text{katot}} \times C_{\text{anot}}}{C_{\text{katot}} + C_{\text{anot}}} (V_{\text{nominal}}) \quad (6.9)$$

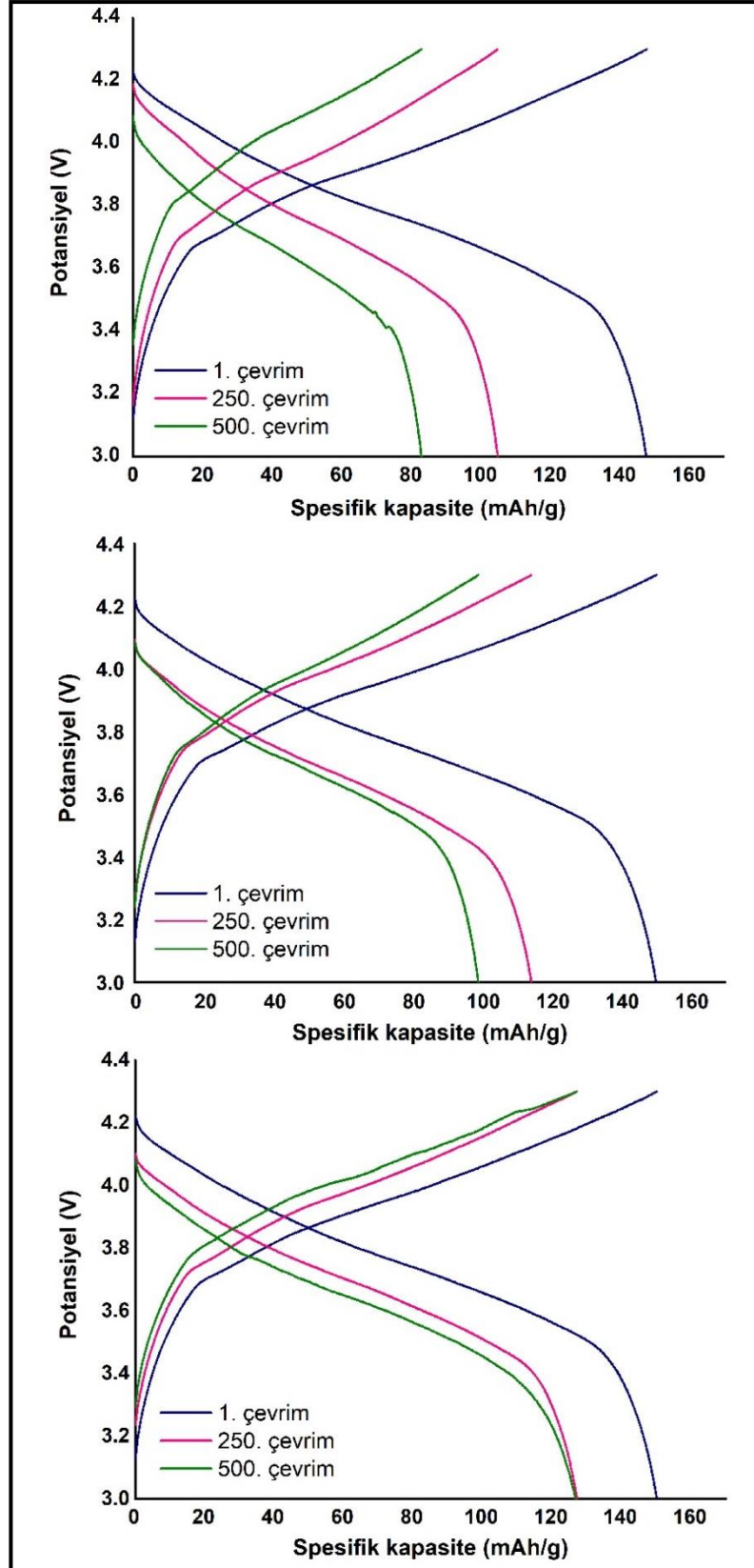
Grafen/Si@C, ÇDKNT/Si@C ve Grafen-ÇDKNT (ağırlıkça 1:1)/Si@C serbest anot elektrotlar ile G/LNMO katot ile hazırlanan tam hücrelerin galvanostatik şarj/deşarj testleri C/20 sabit akım yoğunluğunda ve 0,01 ile 4,3 V arasında 2 çevrim formasyon şajı vedeşarjı gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.40.(a)., (b) ve (c)'de sunulmuştur. Anot katı elektrolit ara fazı ve katot elektrolit ara fazı (CEI), elektrolit; elektrottaki elektronlar tarafından erişilebilir olduğunda oluşmaktadır ve aynı anda elektrolit kararsız bir voltaj aralığında kalmaktadır. Bir şarj döngüsü sırasında elektrolit, indirgenme reaksiyonları yoluyla anotta düşük potansiyellerde ve katot yoluyla oksidasyon reaksiyonlarında yüksek potansiyelde ayrışıp çökmektedir. Elektrolit interfaz oluşumunu gösteren geri döndürülemez kapasite kaybı, ilk şarj/deşarj döngüsünden sonra en yüksektir, ikinci döngüden sonra önemli ölçüde daha düşüktür ve hatta üçüncü döngüden sonra daha da düşüktür. Elektrolit ara fazlarının çoğu, ilk şarjdeşarj döngüsü sırasında oluşmaktadır, çünkü bozulmamış anot ve katot, elektrodu elektrolitten elektronik olarak yalıtan önceden oluşturulmuş pasifleştirme katmanlarına sahip değildir [211].



Şekil 6.40. Vakum filtrasyon yöntemi ile Grafen/Ni-LMO katot elektrotları ile hazırlanmış, a) Grafen/Si@C, b) ÇDKNT/Si@C ve c) Grafen-ÇDKNT/Si@C anot elektrotlarının formasyon galvanostatik şarj-deşarj eğrileri.

Şekil 6.40.'dan da görüldüğü üzere söz konusu tam hücreler anotta SEI tabakasının oluşması için 0,01-4,3V arasında 2 çevrim galvanostatik şarj/deşarj analizine tabii tutulmuştur. Her üç hücrede de analizlerden görüldüğü üzere yaklaşık 0,8 V civarında Si@C yumurta kabuk anotta SEI tabakası oluşmaktadır. Zhang ve ark. galvanostatik şarj/deşarj eğrisinde oluşan bu pikin, karbon tabakası üzerinde kararlı bir SEI filminin oluşması nedeniyle ikinci çevrimde kaybolduğunu söylemektedir [212]. G/Si@C tam hücre 1. çevrimde 514 mAh/g, ÇDKNT/Si@C tam hücre 527 mAh/g ve ÇDKNT-G/Si@C tam hücre ise 582 mAh/g'lık başlangıç kapasiteleri göstermiştir.

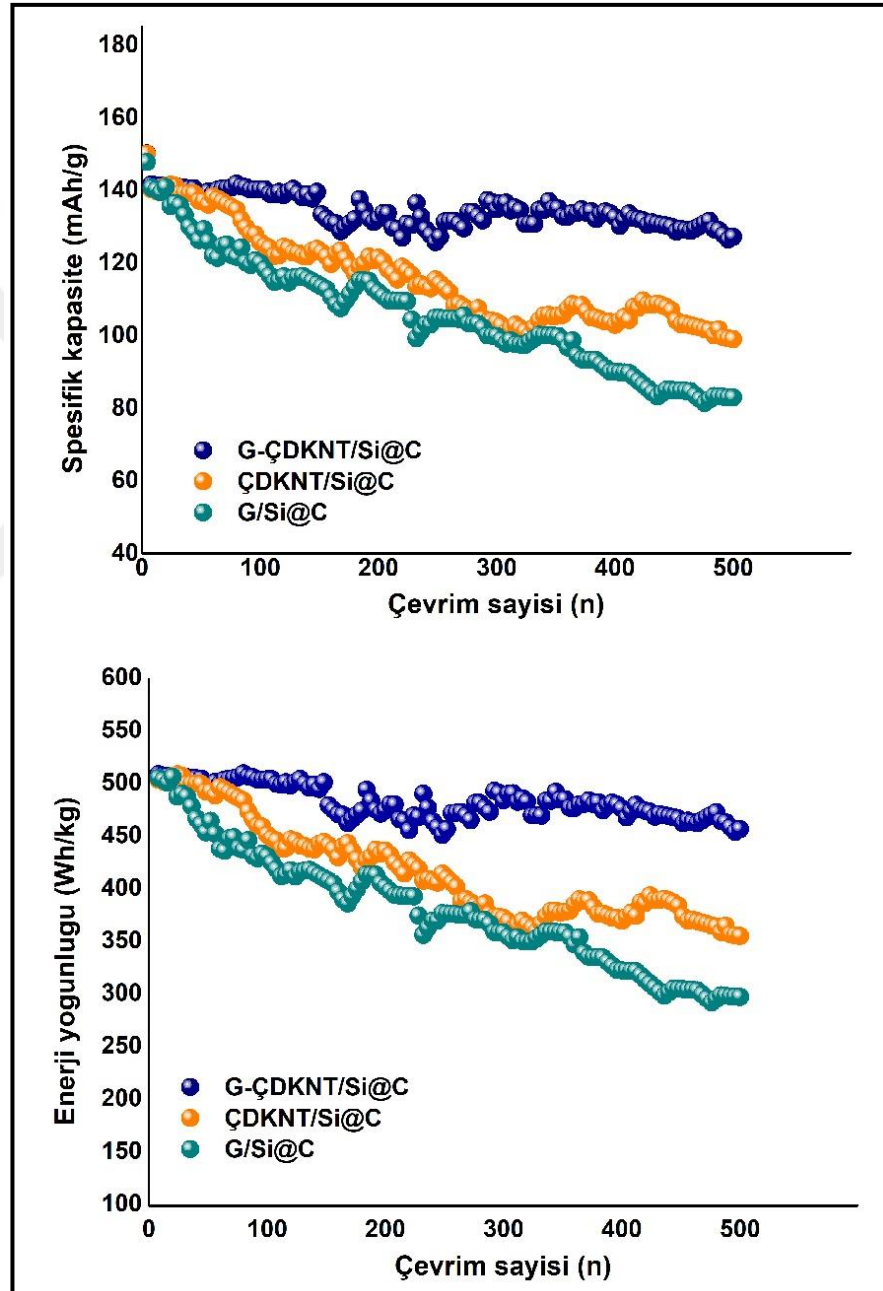
Şekil 6.41.(a)., (b) ve (c) sırasıyla vakum filtrasyon yöntemi kullanılarak üretilen G/LNMO katot ile hazırlanmış Gr/Si@C, ÇDKNT/Si@C ve G-ÇDKNT/Si@C anot elektrotlarının galvanostatik şarj/deşarj eğrilerini göstermektedir. Tablo 6.6.'daki değerlere göre 1.çevrim sonunda G/Si@C, ÇDKNT/Si@C ve G-ÇDKNT/Si@C tam hücrelerinden elde edilen spesifikdeşarj kapasitesi değerleri sırasıyla 147,7, 150,05, ve 151,4 mAh/g olarak elde edilmiştir. 500 çevrim sonunda spesifikdeşarj kapasitesi değerleri sırasıyla 82,88, 98,94, 126,82 mAh/g olarak elde edilmiştir. Elde edilen değerler nano boyuttaki silisyumun kapasitesinin karbon kaplama, grafen ve ÇDKNT ile korunduğunu göstermektedir. Esnek ve serbest kağıt formunda üretilen anot elektrotlar elektrokimyasal işlemler boyunca oluşan  $Li_{4,4}Si$  bileşiğinin kafes hacmi %300 oranında artırmasını engellemektedir. Serbest elektrotlar, akım toplayıcı kullanılarak hazırlanan elektrotlarda görülen uzun elektrokimyasal işlemler sonrası oluşan aktif malzemenin dökülme problemlerine çözüm olarak görülmektedir. Ayrıca G-ÇDKNT/Si@C anot elektrot ile teorik kapasite değerlerine çok yakındeşarj kapasiteleri elde edilmiştir. Shobukawa ve ark. yaptığı çalışmada Si anotta kapasite kaybı nedenini sadece yüzey bozulması değil, aynı zamanda Si kompozit anot yüzeyine lityum göçünün fazla olmasından kaynaklandığını söylemişlerdir [213]. Elektrik ve iyonik iletken C kabuğu ve Si yumurta sarısı ile arasındaki boş alan, Si'nin 500 döngü boyunca sürekli olarak Li giriş ve çıkışlarına izin vermektedir [214]. Si@C yapısı, döngü sırasında minimum hasar görülmektedir. Döngülerle kaçınılmaz bozulma, her döngüde yaklaşık %0,4'lük küçük geri dönüşümsüz Li iyon çıkışı sonrası Li birikimden kaynaklanmaktadır [215].



Şekil 6.41. Vakum filtrasyon yöntemi ile Grafen/Ni-LMO katot elektrotları ile hazırlanmış, a) Grafen/Si@C, b) ÇDKNT/Si@C ve c) Grafen-ÇDKNT/Si@C anot elektrotlarının 500 çevrim galvanostatik şarj-deşarj eğrileri.

Tablo 6.6. LNMO/G elektrotla hazırlanan G/Si@C, ÇDKNT/Si@C ve ÇDKNT-G/Si@C tam hücrelerin 1., 250. ve 500. çevrim kapasite değerleri.

| Elektrot     | 1.çevrim<br>(mAh/g) | 250. çevrim<br>(mAh/g) | 500. çevrim<br>(mAh/g) | %Kayıp |
|--------------|---------------------|------------------------|------------------------|--------|
| G/Si@C       | 147,7               | 104,84                 | 82,88                  | 43,8   |
| ÇDKNT/Si@C   | 150,05              | 114,23                 | 98,94                  | 34,06  |
| ÇDKNT-G/Si@C | 151,4               | 127,15                 | 126,82                 | 16,23  |

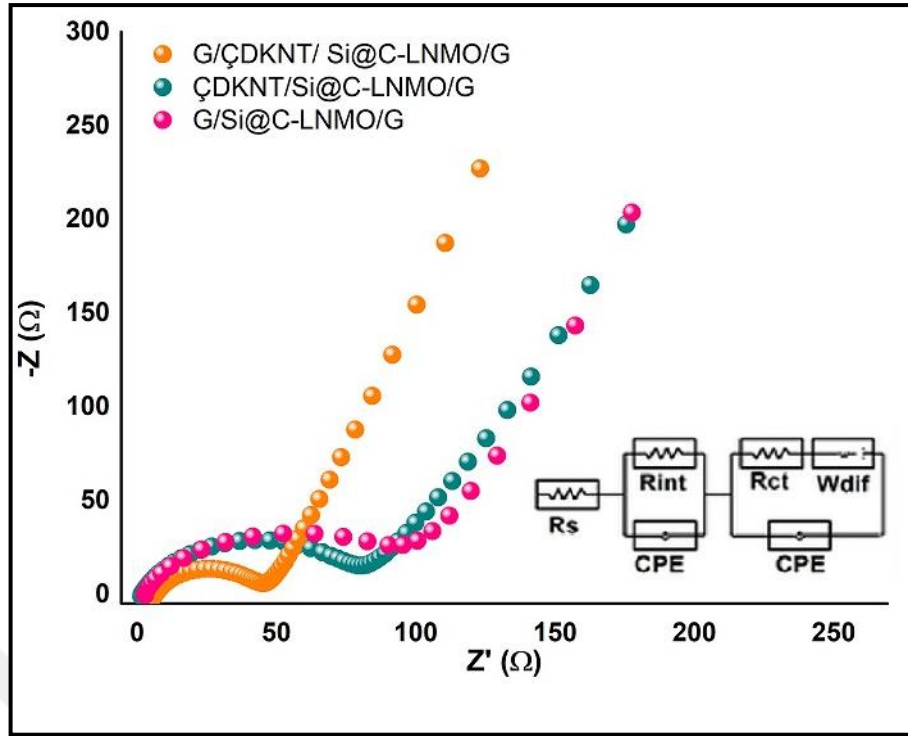


Şekil 6.42. Grafen/Ni-LMO katot elektrotları ile hazırlanmış Grafen/Si@C, ÇDKNT/Si@C ve Grafen-ÇDKNT/Si@C anot elektrotlarının (a) spesifik kapasite ve (b) enerji yoğunluğu eğrileri.

Birleştirilen tam hücrelerin pil testleri 3 V ile 4,3 V potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir. Tam hücrelerin deşarj kapasitesi, toplam kompozit elektrotlardaki aktif maddelerin ağırlığı göz önüne alınarak hesaplanmıştır. 500 çevrim galvanostatik şarj/deşarj analizi sonrası elde edilen spesifik deşarj kapasitesi ve enerji yoğunluğu değerleri Şekil 6.42.(a). ve Şekil 6.42.(b).’de gösterilmiştir. Şekil 6.42.(a).’dan da anlaşılacağı üzere G/LNMO katot ile hazırlanan Grafen/Si@C, ÇDKNT/Si@C ve Grafen-ÇDKNT/Si@C serbest anotların 500 çevrim sonundaki kapasite korunum değerleri sırasıyla %20, %25 ve %40 olarak hesaplanmıştır. Şekil 6.42 (b)’de ise Denklem 6.9’den hesaplanan enerji yoğunluğu değerleri görülmektedir. Tablo 6.7.’de gösterildiği gibi en iyi değerler Grafen-ÇDKNT/Si@C anot ile oluşturulan tam hücreden elde edilmiştir. İlk çevrimin sonunda 532 Wh kg<sup>-1</sup>’lik bir enerji yoğunluğu değeri elde edilirken anot ve katotlarda oluşan bozulmalara bağlı olarak bu değer 212,8 Wh kg<sup>-1</sup>’a düşmüştür. Bu düşüş karbon kaplama ve grafen takviyesinin enerji yoğunluğunu koruduğunu göstermektedir. Bunun yanı sıra serbest elektrot şeklinde anot ve katot üretiminin, hücrenin elektrokimyasal performansı üzerinde olumlu etkileri olduğunu göstermektedir. Tam hücrelerde meydana gelen söz konusu kapasite kaybının temel nedeni önemli miktarda manganer çözünmesi ve Jahn Teller distorsiyonu ile ilişkilidir. LMO yüzey alanının artmasıyla çözülmüş Mn miktarı da artmaktadır [216]. Han ve ark. yaptıkları çalışmada benzer şekilde 300 çevrim sonra LMO’da kapasite kaybı gözlemlenmiştir. Yaklaşık 300 çevrim sonrası LiPF<sub>6</sub> bazlı elektrolitten oluşan HF anot ve katotun aşınmasına neden olmaktadır [217]. Anotta ve katotta grafen takviyesi Mn iyonlarının çözünmesini en aza indirerek elektrokimyasal özellikleri iyileştirilmiştir.

Tablo 6.7. LNMO/G elektrotla hazırlanan G/Si@C, ÇDKNT/Si@C ve ÇDKNT-G/Si@C tam hücrelerin 1., 250. ve 500. çevrim enerji yoğunluğu değerleri.

| Elektrot     | 1.çevrim<br>(Wh/kg) | 250. çevrim<br>(Wh/kg) | 500. çevrim<br>(Wh/kg) | %Kayıp |
|--------------|---------------------|------------------------|------------------------|--------|
| G/Si@C       | 531,86              | 377,42                 | 298,36                 | 43,8   |
| ÇDKNT/Si@C   | 540,20              | 411,24                 | 356,18                 | 34,36  |
| ÇDKNT-G/Si@C | 540,31              | 457,76                 | 455,6                  | 16,23  |



Şekil 6.43. Grafen/Ni-LMO katot elektrotları ile hazırlanmış Grafen/Si@C, ÇDKNT/Si@C ve Grafen-ÇDKNT/Si@C anot elektrotlarının EIS spektrumları.

Şekil 6.43. G/LNMO katot elektrotları ile hazırlanmış G/Si@C, ÇDKNT/Si@C ve G-ÇDKNT/Si@C anot elektrotlarının EIS spektrumlarını göstermektedir. Tüm numuneler, empedans spektrumlarında yarım daireler sergilemektedir. Tam hücrelerin şarj transfer dirençleri Tablo 6.8.'de gösterilmektedir. Çözeltinin ( $R_s$ ) direncinde çevrim sırasında elektrolit ve yüzey filmin kararlı olması nedeniyle hafif bir değişim meydana getirmiştir. G/Si@C ile hazırlanan tam hücre  $96,09 \Omega$  yük transfer direnci gösterirken yapıya ÇDKNT eklenmesi ile G-ÇDKNT/Si@C anotla hazırlanan tam hücre  $46,20 \Omega$ 'luk direnç göstermektedir. Ayrıca grafen ve ÇDKNT katkısı ile elektriksel iletkenlik  $3,62 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 'e yükselmiştir. Ghannam ve ark. benzer şekilde anota grafen ve ÇDKNT ilavesinin iletkenliği artırarak yük transfer direncini düşürdüğünü söylemişlerdir [218]. Anotta grafen tabakaların arasına ÇDKNT'ler eklenerek yük transfer direnci ( $R_{ct}$ ) azaltılmıştır. Tez çalışmasında bağlayıcı olmadan sentezlenen serbest elektrotların düşük elektriksel dirençleri grafen ve karbon nanotüpün düşük elektriksel direnç katkısından kaynaklanmaktadır. Hücrenin şarj transfer değerlerindeki bu düşüş elektrot performansını daha kararlı ve düşük enerji bariyerleri ile gerçekleşen reaksiyonlar yolu ile arttırmaktadır.

Tablo 6.8. G/LNMO katotla hazırlanan G/Si@C, ÇDKNT/Si@C ve G-ÇDKNT/Si@C tam hücrelerin EIS değerleri.

| Elektrot     | $R_s$ ( $\Omega$ ) | $R_{ct}$ ( $\Omega$ ) | İletkenlik ( $S\ cm^{-1}$ ) |
|--------------|--------------------|-----------------------|-----------------------------|
| G/Si@C       | 3,57               | 96,09                 | $1,74 \times 10^{-5}$       |
| ÇDKNT/Si@C   | 3,39               | 81,49                 | $2,05 \times 10^{-5}$       |
| G-ÇDKNT/Si@C | 2,22               | 46,20                 | $3,62 \times 10^{-5}$       |

## BÖLÜM 7. GENEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER

### 7.1. Genel Sonuçlar

Tez kapsamında mikrodalga destekli hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanotel yapıları üretilmiştir.  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanoteller şablon olarak kullanılarak katı-hal sentez ve açık atmosferde 700°C’de kalsinasyon işlemi yapılarak LMO, LCMO ve LNMO nanoçubuk formunda elektrotlar ile grafen takviyeli katot elektrotların üretimi gerçekleştirilmiş ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir;

1. Katı hal sentez sonrası yapılan X-ışınları analizi sonuçlarından elde edilen değerlere göre LMO esaslı katot elektrotlarda herhangi bir empürite görülmemiştir. Fakat, Cr ve Ni katkılama ile latis içerisinde oluşan basma gerilmeleri X-ışınları piklerinin sağa doğru kaymasına yol açmıştır. FESEM analizlerine göre katı hal sentez sonrası üretilen LMO fazlarının kısalarak nanotel yapısından sıcaklığın etkisiyle nanoçubuk morfolojisine dönüşmüştür. Noktasal haritalama analizine göre grafen kompozit oluşturmak için kullanılan vakum filtrasyon işlemiyle üretilen kağıt benzeri yapı içerisinde LMO nanoçubuk aktif malzemesi tabakalar arasına neredeyse homojen bir şekilde dağılmıştır.
2. LMO, LCMO ve LNMO nano çubuk, G/LMO, G/LCMO ve G/LNMO serbest elektrotlarına 3 V-4,3 V potansiyel aralığında 0,5 C hızında uygulanan galvanostatik şarj/deşarj analizi sonucunda başlangıçtaki kapasiteleri sırasıyla 137,2 mAh g<sup>-1</sup>, 145,6 mAh g<sup>-1</sup>, 130,4 mAh g<sup>-1</sup>, 141,4 mAh g<sup>-1</sup>, 147,4 mAh g<sup>-1</sup> ve 145,7 mAh g<sup>-1</sup> olarak ölçülürken 500 çevrim sonrası takviyesiz LMO, LCMO ve LNMO esaslı katot elektrotlarının kapasite değerleri sırasıyla 38,8 mAh g<sup>-1</sup>, 49,1 mAh g<sup>-1</sup> ve 57,7 mAh g<sup>-1</sup>’a düşüş göstermiştir. Ancak 500 çevrim sonra G/LMO, G/LCMO ve G/LNMO serbest elektrotlarındeşarj kapasite

değerleri sırasıyla 104,1 mAh g<sup>-1</sup>, 126,9 mAh g<sup>-1</sup> ve 139 mAh g<sup>-1</sup>'a düşüş göstermiştir. 500 çevrim sonunda kapasite korunumu değerleri LMO, LCMO, LNMO elektrotları ve G/LMO, G/LCMO, G/LNMO serbest elektrotları için sırasıyla %38,4, %33,7, %45,3, %73,6, %87,2 ve %95,4 olarak görülmüştür.

3. Elektrokimyasal empedans testlerinden elde edilen sonuçlara göre R<sub>ct</sub> değerleri LMO, LCMO, LNMO, G/LMO, G/LCMO ve G/LNMO elektrotları için sırasıyla 61 Ω, 48 Ω, 35 Ω, 27 Ω, 24 Ω ve 21 Ω olarak ölçülmüştür.

Tez kapsamında üretilen grafen, ÇDKNT ve G-ÇDKNT takviyeli yumurta sarısı kabuk modelindeki Si@C anotlar ile G/LNMO katotun 2 çevrim formasyon şarj/deşarj işleminden sonra 500 çevrimlik tam hücre için galvanostatik şarj/deşarj ve EIS analizleri yapılmıştır ve elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir;

1. Vakum filtrasyon işlemi kullanılarak üretilen G/LNMO serbest katot ile G/Si@C, ÇDKNT/Si@C ve G-ÇDKNT/Si@C anotların 3 V ile 4,3 V aralığında galvanostatik şarj/deşarj analizi gerçekleştirilmiştir. İlk çevrim sonunda G/Si@C, ÇDKNT/Si@C ve G-ÇDKNT/Si@C kompozit elektrotlarından elde edilen spesifikdeşarj kapasiteleri sırasıyla 147,7, 150,05 ve 151,4 mAh g<sup>-1</sup> olarak ölçülmüştür. 500 çevrim sonunda spesifikdeşarj kapasite değerleri sırasıyla 82,88, 98,94 ve 126,82 mAh g<sup>-1</sup> olarak gözlemlenmiştir.
2. G/LNMO katot ile G/Si@C, ÇDKNT/Si@C ve G-ÇDKNT/Si@C serbest anotlarla oluşturulan tam hücrenin 500 çevrim sonunda kapasite korunum değerleri sırasıyla %58, %66 ve %84 olarak hesaplanmıştır.
3. Tam hücrede ise G-ÇDKNT/Si@C anot ile G/LNMO katottan üretilen numunelerden en iyi enerji yoğunluğu değerleri elde edilmiştir. İlk döngü sonunda 540 Wh kg<sup>-1</sup>'lik bir enerji yoğunluğu değeri elde edilirken anot ve katot elektrotlarındaki bozulmalara bağlı olarak bu değer 455 Wh kg<sup>-1</sup>'lik bir değere kadar düşüş göstermiştir. G/LNMO yarı hücre 500 çevrim sonra yaklaşık 405 Wh kg<sup>-1</sup> enerji yoğunluğu değerine sahipken tam hücrede ise bu değer 455 Wh kg<sup>-1</sup>'a kadar yükselmiştir. Bu sonuç G/LNMO katota karşı G-ÇDKNT/Si@C anotun, grafen ve ÇDKNT takviyesi ile yüzeyde kararlı bir SEI

oluşturarak  $Mn^{+2}$  çözünmesine karşı gelişmiş elektrokimyasal davranış sergilediğini göstermektedir.

4. Tez çalışmasından elde edilen bu değerler karbon kaplama ve grafen takviyesinin anotun enerji yoğunluğunu önemli derecede iyileştirdiğini göstermektedir. Ayrıca serbest elektrot şeklinde anot ve katot elektrotu üretiminin pil performansı değerleri üzerinde olumlu etkileri olduğu görülmektedir.
5. Tez çalışmasında önerilen G/LMO kompozit serbest elektrotla LMO'nun elektrokimyasal özellikleri iyileştirilmiştir. Ayrıca hem yarı hücrelerde hem tam hücrelerde kullanılan Al ve Cu akım toplayıcılardan ve NMP solventten kurtularak enerji yoğunluğu daha yüksek ve daha hafif hücreler üretilmiştir.

## 7.2. Öneriler

LMO katot elektrotlarının geliştirmesi için çok çaba sarf edilmesine rağmen, kararlı bir batarya malzemenin ticarileştirilmesinden önce hala aşılması gereken birçok bariyer bulunmaktadır.  $Mn$ 'nın çözünmesi ve Jahn Teller geçişinin kontrol edilip edilemeyeceği sorusu birçok farklı kompozisyon için problem teşkil etmektedir. Yapısal kararlılık ve korozyon sorunlarının üstesinden gelinebilmesi durumunda olabilecektir. Ancak yüksek hız kapasitesi, yüksek sıcaklık dayanıklılığının olmaması, malzemeyi küçük elektronik cihazlarda kullanım için en uygun hale getirmektedir. Bu durumda ise daha düşük hız kapasitesine sahip ancak üstün yüksek sıcaklık performansına sahip LFP gibi diğer malzemeler daha fazla olacaktır. Bu tez çalışmasında üretilmiş olan katot elektrotlarının yüksek sıcaklıktaki performansları detaylı bir şekilde incelenmesi gerekmektedir.

Sulu lityum iyon pillerin daha geniş çapta benimsenmesini engelleyen ana sorun, sulu elektrolit bileşenlerinin belirlediği çalışma potansiyelidir. Organik bazlı lityum iyon hücreleri, sulu formlardan birkaç volt daha yüksek üretebilir ve önemli ölçüde daha yüksek bir güç yoğunluğu elde edilebilir. Bu onları daha çekici kılıyor, ancak sulu piller üzerine daha fazla araştırma yapıldığında, artan çalışma potansiyelinin, çevresel ve güvenlik faydalarıyla birleştiğinde, sulu lityum iyon pillerin bir enerji biçimi olarak daha yaygın bir şekilde benimsenmesi mümkündür.

LMO spinel yapısını, yüzeylerini ve elektrolit içeriği etilen karbonat ile yüzey etkileşimi de detaylı bir şekilde incelenmelidir. Esas olarak oksitler ve florürlere odaklanarak LMO yüzey kaplaması da bu tezin devamında incelenmelidir. Literatür çalışmaları  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kaplı ticari  $\text{LiCoO}_2$  katot elektrotlarının Li-iyon pillerin kapasite korumasını önemli ölçüde iyileştirdiğini göstermiştir.

Daha sonraki çeşitli çalışmalarda ayrıca  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kaplamanın LMO tabanlı katot elektrotlarının elektrokimyasal performansı ve kapasite korunumunu iyileştirdiğini göstermiştir. Daha sonra,  $\text{ZnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ , vb. içeren Li-iyon piller için bir kaplama malzemesi olarak birçok başka oksit yapısı da araştırılmıştır.

Ancak,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tabakasının elektrolitteki bozulma ile sürekli olarak üretilen HF'yi temizleyebildikleri için en çok ilgi çeken aday haline gelmiştir. Literatür çalışmaları ayrıca  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tabakasının  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{HF} \rightarrow 2\text{AlF}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  reaksiyonu yoluyla  $\text{AlF}_3$  ve su oluşturmak üzere HF ile reaksiyona girdiğini göstermiştir. Ek florür tabakası ayrıca ek koruma sağlayarak kalıcı bir fiziksel bariyer oluşturduğu raporlanmıştır. Bu tez çalışmasında farklı nano mimari üretilmiş olan katkılı katkısız LMO tabanlı elektrot malzemelerinin yüzeyine kaplanacak olan  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tabakasının da elektrokimyasal özellikleri incelenebilir.

Elektrot hazırlanırken kullanılan PvDF bağlayıcı sadece NMP solüsyon içerisinde çözünebilmektedir. NMP'nin sahip olduğu termal kaçak gibi güvenlik sorunu ve çevreye verdiği zarar göz önüne alındığında LMO katot suda çözünen karboksimetil selüloz (CMC) ve lateks (LA133) gibi bağlayıcılar kullanılarak elektrokimyasal özellikler incelenebilir.

## KAYNAKLAR

- [1] <https://ourworldindata.org/energy-production-consumption.>, Erişim tarihi: 01.07.2021.
- [2] Al-Badi, A., AlMubarak, I. 2019. Growing energy demand in GCC countries. Arab J. Basic Appl. Sci., 26(1): 488-496.
- [3] Shaqsi, A. Z. A., Al-Hinai, K.S.A. 2020. Review of energy storage services, applications, limitations, and benefits. Energy Reports, 6: 288-306.
- [4] Hadjipaschalis, I., Poullikkas, A., Efthimiou, V. 2009. Overview of current and future energy storage technologies for electric power applications. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 13: 1513-1522.
- [5] Jurasz, J., Canales, F. A., Kies, A., Guezgouz, M., Beluco, A. 2020. A review on the complementarity of renewable energy sources: Concept, metrics, application and future research directions. Solar Energy, 195: 703-724704.
- [6] Luo, X., Wang, J., Dooner, M., Clarke, J. 2015. Overview of current development in electrical energy storage technologies and the application potential in power system operation. Applied Energy, 137:511-536.
- [7] Nigon, P. 2019. Battery Storage IMIA Working Group Paper 112 (19). IMIA Conference, Vienna, 6-11.
- [8] Moore, J., Henbest, S. 2020. New Energy Outlook 2020: Executive Summary. BloombergNEF, 1-29.
- [9] <https://about.bnef.com/blog/battery-pack-prices-cited-below-100-kwh-for-the-first-time-in-2020-while-market-average-sits-at-137-kwh/>., Erişim tarihi: 02.07.2021.
- [10] Srbik, M. T. 2015. Advanced Lithium-ion battery modelling for automotive applications. Imperial College London, Faculty of Engineering, Mechanical Engineering, Doctor of Philosophy Thesis.

- [11] Schipper, F., Aurbach D. 2016. A Brief Review: Past, Present and Future of Lithium Ion Batteries. *Russian Journal Of Electrochemistry*, 52(12): 1095-1121.
- [12] Brodd, R. J. 2009. *Secondary Batteries*. Elsevier B.V., 254-261.
- [13] Burheim, O. K. 2017. *Engineering Energy Storage*, 1st Edition, Elsevier, 111-144.
- [14] Inamuddin, R. B., Pothu, R., Asiri, A. M. 2020. *Rechargeable Batteries History, Progress, and Applications*, 1st Edition, 1st Edition, Scrivener Publishing Wiley, 1-465.
- [15] Zhang, Z., Zhang, S. S. 2015. *Rechargeable Batteries Materials, Technologies and New Trends: Challenges of Key Materials for Rechargeable Batteries*, 1st Edition, Springer International Publishing, Switzerland, 1-24.
- [16] MacBeth, D. 2013. *Rechargeable battery applications*. Michigan State University College of Engineering, 1-7.
- [17] Patel, P. 2019. *Rechargeable battery science: A Survey of advancements in materials and technology*. American Chemical Society, 1-25.
- [18] Maiyalagan, T., Elumalai P. 2020. *Rechargeable Lithium-ion Batteries: Trends and Progress in Electric Vehicles*, 1st Edition, Taylor & Francis Group, 1-380.
- [19] Morris, M., Tosunoglu, S. 2012. Comparison of rechargeable battery technologies. *ASME Early Career Technical Journal*, 1-8.
- [20] Linden, D., Reddy, T. B. 2001. *Handbook Of Batteries*, 3rd Edition, The McGraw-Hill Companies, 1-1454.
- [21] Borah, R., Hughson, F. R., Johnston, J., T. Nann, T. 2020. On battery materials and methods. *Materials Today Advances*, 6: 100046.
- [22] Sun, X., Zhang, X., Ma, Q., Guan, X., Wang, W., Luo, J. 2019. Revisiting the electroplating process for lithium metal anodes. *Angewandte Chemie International Edition*, 59(17): 6665-6674.
- [23] Xu, J., Dou, Y., Wei, Z., Ma, J., Deng, Y., Li, Y., Liu, H., Dou, S. 2017. Recent progress in graphite intercalation compounds or rechargeable metal (Li, Na, K, Al)-ion batteries. *Adv. Sci.*, 4: 1700146.

- [24] Wang, Y., Hong, J., Zhang, W., Xu, R. 2013. Carbon nitride nanosheets for photocatalytic hydrogen evolution: remarkably enhanced activity by dye sensitization. *Catal. Sci. Technol.*, 3: 1703-1711.
- [25] Yang, T., Qian, T., Liu, J., Xu, N., Li, Y., Grundish, N., Yan, C., Goodenough, J. B. A New type of electrolyte system to suppress polysulfide dissolution for lithium–sulfur battery. *ACS Nano*, 13(8): 9067-9073.
- [26] Tang, Y., Zhang, Y., Li, W., Ma B., Chen X. 2015. Rational material design for ultrafast rechargeable lithium-ion batteries. *Chem. Soc. Rev.*, *Chem. Soc. Rev.*, 44(17): 5926-5940.
- [27] Wang, J., Yang, N., Tang, H., Dong, Z., Jin, Q., Yang, M., Kisailus, D., Zhao, H., Tang, Z., Wang, D. 2013. Accurate control of multishelled  $\text{Co}_3\text{O}_4$  hollow microspheres as high- performance anode materials in lithium-ion batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 52: 1-5.
- [28] Wang, J., Tang, H., Wang, H., Yu, R., Wang, D. 2017. Multi-shelled hollow micro-/nanostructures: promising platforms for lithium-ion batteries. *Mater. Chem. Front.*, 1: 414-430.
- [29] Su, X., Wu, Q., Li, J., Xiao, X., Lott, A., Lu, W., Sheldon, B. W., Wu, J. 2014. Silicon-based nanomaterials for lithium-ion batteries: A Review. *Adv. Energy Mater.*, 4, 1300882.
- [30] Ko, M., Chae, S., Cho, J. 2015. Challenges in accommodating volume change of Si anodes for li-ion batteries. *Chem. Electro. Chem.*, 2: 1645-1651.
- [31] Park, J. K. 2012. Principles and Applications of Lithium Secondary Batteries, 1st Edition, Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, 9-17.
- [32] Yazami, R., Maher, K. 2014. Lithium-ion Batteries: Advances And Applications: Thermodynamics of Lithium-Ion Batteries, 1st Edition, Elsevier B.V., 568-602.
- [33] Kularatna, N. 2015. Energy Storage Devices for Electronic Systems, 1st Edition, Elsevier Inc., 1-28.
- [34] Dixit, D. 2019. Cathode Materials for Lithium Ion Batteries (LIBs): A Review on Materials related aspects towards High Energy Density LIBs. *SMC Bulletin*, 10(3): 151-166.
- [35] Danzer, M. 2019. Batteries. *Spektrum*, 15(1): 1-71.

- [36] Manthiram, A. 2020. A reflection on lithium-ion battery cathode chemistry. *Nature Communications*, 11: 1550.
- [37] Mekonnen, M., Sundararajan, A., Sarwat, A. I. 2016. A Review of cathode and anode materials for lithium-ion batteries. *IEEE Southeast Con.*, 1-6.
- [38] Smith, K. A. 2010. Electrochemical control of lithium-ion batteries. *IEEE Control Systems Magazine*, 18-25.
- [39] Tarascon, J. M., Armand, M. 2001. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, 414: 359-367.
- [40] Chen, Z., Zhang, W., Yang, Z. 2020. A review on cathode materials for advanced lithium ion batteries: microstructure designs and performance regulations. *Nanotechnology*, 31: 1-35.
- [41] Balasubramaniam, B., Singh, N., Verma, S., Gupta, R. J. 2019. Recycling of lithium from Li-ion batteries. *Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials*, 1-9.
- [42] Weber, R., Genovese, M., Louli, A. J. Hames, S., Martin, C., Hill, I. G., Dahn, J. R. 2019. Long cycle life and dendrite-free lithium morphology in anode-free lithium pouch cells enabled by a dual-salt liquid electrolyte. *Nature Energy*, 4: 683-689.
- [43] Ma, J. 2021. The 2021 battery technology roadmap. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 54: 183001.
- [44] Ye, Y. 2014. Development of high capacity Li-rich layered cathode materials for lithium ion batteries. The University of Queensland, School of Chemical Engineering, Doctor of Philosophy Thesis.
- [45] Braun, P. V., Cho, J., Pikul, H. J., King, W. P., Zhang, H. 2012. High power rechargeable batteries. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 16: 186–198.
- [46] Goodenough, J. B. Park, K. S., 2013. The Li-ion rechargeable battery: A Perspective. *J. Am. Chem. Soc.*, 135: 1167–1176.
- [47] Mizushima, K., Jones, P. C., Wiseman, P. J., Goodenough, J. B. 1980.  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $0 < x < 1$ ): A new cathode material for batteries of high energy density. *Mater. Res. Bull.*, 15: 783-798.
- [48] Korthauer, R. 2018. *Lithium-Ion Batteries: Basics and Applications*, Springer, 1st Edition, Verlag GmbH Germany, 1-413.

- [49] Heidari, E. K., Gol, A. K., Sohi, M. H., Ataie, A. 2018. Electrode materials for lithium ion batteries: A Review. *J Ultrafine Grained Nanostruct. Mater.*, 51(1): 1-12.
- [50] Whittingham, M. S. 2004. Lithium batteries and cathode materials. *Chem. Rev.*, 104: 4271-4301.
- [51] Zhang, H., May, B. M., Omenya, F., Whittingham, M. S., Cabana, J., Zhou, G. 2019. Layered oxide cathodes for Li-ion batteries: Oxygen loss and vacancy evolution. *Chem. Mater.*, 31(18): 7790-7798.
- [52] Akhilasha, M., Salini, P. S., John, B., Mercy, T. D. 2021. A journey through layered cathode materials for lithium ion cells – From lithium cobalt oxide to lithium-rich transition metal oxides. 869: 159239-16.
- [53] Lyu, Y., Wu, X., Wang, K., Feng, Z., Cheng, T., Liu, L., Wang, M., Chen, R., Xu, L., Zhou, J., Lu, Y., Guo, B. 2020. An overview on the advances of  $\text{LiCoO}_2$  cathodes for lithium-ion batteries. *Adv. Energy Mater.*, 11(2): 2000982-29.
- [54] Daniel, C., Mohanty, D., Li, J., Wood, D. L. 2014. Cathode materials review. *AIP Conference Proceedings*, 1597: 26-43.
- [55] Pişkin, B., 2018. Development and characterization of new layered cathode materials for lithium ion batteries. Middle East Technical University, Natural and Applied Sciences, Metallurgical And Materials Engineering, Doctor Of Philosophy Thesis.
- [56] Basch, A., Campo, L., Albering, J. H., White, J. W. 2014. Chemical delithiation and exfoliation of  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ . *J. Solid State Chemistry*, 220: 102-110.
- [57] Kalyani, P., Kalaiselvi, N. 2005. Various aspects of  $\text{LiNiO}_2$  chemistry: A review. *Science and Technology of Advanced Materials*, 6: 689-703.
- [58] Ammundsen, B., Desilvestro, J., Groulso, T., Hassell, D., Metson, J. B., Regan, E., Steiner, R., Pickering, P. J. 2000. Formation and structural properties of layered  $\text{LiMnO}_2$  cathode materials. *J. The Electrochemical Society*, 147(11): 4078-4082.
- [59] Zhu, X., Meng, F., Zhang, Q., Xue, L., Zhu, H., Lan, S., Liu, Q., Zhao, J., Zhuang, Y., Guo, Q., Liu, B., Gu, L., Lu, X., Ren, Y., Xia, H. 2021.  $\text{LiMnO}_2$  cathode stabilized by interfacial orbital ordering for sustainable lithium-ion batteries. *Nature Sustainability*, 4: 392-401.

- [60] Yamada, A., Hosoya, M., Chunga, S. C., Kudo, Y., Hinokuma, K., Liu, K. Y., Nishi, Y. 2003. Olivine-type cathodes: Achievements and problems. *J. Power Sources*, 119(121): 232-238.
- [61] Sgroi, M. F., Lazzaroni, R., Beljonne, D., Pullini, D. 2017. Doping  $\text{LiMnPO}_4$  with Cobalt and Nickel: A First principle study. *Batteries*, 3(11): 1-10.
- [62] Muruganantham, R., Sivakumar, M., Subadevi, R. 2016. Synthesis and electrochemical characterization of olivine-type lithium iron phosphate cathode materials via different techniques. *Ionics*, 22: 1557-1565.
- [63] Mohamed, N., Allam, N. K. 2020. Recent advances in the design of cathode materials for Li-ion batteries. *RSC Adv.*, 10: 21662-21685.
- [64] Wang, H., Tan, T. A., Yang, P., Lai, M. O., Lu, L. 2011. High-rate performances of the Ru-doped spinel  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ : Effects of doping and particle size. *J. Physical Chemistry C*, 115, 6102-6110.
- [65] Zhang, T., Li, D., Tao, Z., Chen, J. 2013. Understanding electrode materials of rechargeable lithium batteries via DFT calculations. *Progress in Natural Science* 23(3): 256-272.
- [66] Kebede, M. A., Ezema, F. I. 2020. *Electrochemical Devices for Energy Storage Applications*, 1st Edition. CRC Press Taylor & Francis Group, 1-254.
- [67] Xu, B. 2015. Silicon-based anode materials for lithium-ion batteries. The University of Queensland, School of Chemical Engineering, Doctor of Philosophy Thesis.
- [68] Qi, W., Shapter, J. G., Wu, Q., Yin, T., Gao, G., Cui, D. 2017. Nanostructured anode materials for lithium-ion batteries: principle, recent progress and future perspectives. *J. Mater. Chem. A*, 5: 19521-19540.
- [69] Chen, W. 2020. A review of materials and their future development trends for lithium ion battery anodes. *Earth and Environmental Science*, 546: 022026-7.
- [70] Wang, Q., Zhong, L., Sun, J., Shen, J. (2005). A facile layer-by-layer adsorption and reaction method to the preparation of titanium phosphate ultrathin films. *Chemistry of Materials*, 17(13): 3563-3569.
- [71] Dong, J., Xue, Y., Zhang, C., Weng, Q., Dai, P., Yang, Y., Wang, X. 2017. Improved  $\text{Li}^+$  storage through homogeneous N-Doping within highly branched tubular graphitic foam. *Advanced Materials*, 29(6): 1603692.

- [72] Lee, K. L., Jung, J. Y., Lee, S. W., Moon, H. S., Park, J. W. 2004. Electrochemical characteristics of a-Si thin film anode for Li-ion rechargeable batteries. *J. Power Sources*, 129: 270-274.
- [73] Zhang, C., Wang, F., Han, J., Bai, S., Tan, J., Liu, J., Li, F. 2021. Challenges and recent progress on silicon-based anode materials for next-generation lithium-ion batteries. *Small Struct.*, 2: 2100009-19.
- [74] Shi, F., Song, Z., Ross, P. N., Somorjai, G. A., Ritchie, R. O., Komvopoulos, K. 2016. Failure mechanisms of single-crystal silicon electrodes in lithium-ion batteries. *Nat. Commun.*, 7: 11886-8.
- [75] Li, H., Huang, X., Chen, L., Wu, Z., Liang, Y. 1999. A High capacity nano-Si composite anode material for lithium rechargeable batteries. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2(11): 547-549.
- [76] Liu, X. H., Zhong, L., Huang, S., Mao, S. X., Zhu, T., Huang, J. Y. 2012. Size-dependent fracture of silicon nanoparticles during lithiation. *ACS Nano*, 6(2): 1522-1531.
- [77] Gu, M., Li, Y., Li, X., Hu, S., Zhang, X., Xu, W., Thevuthasan, S., Baer, D. R., Zhang, J. G., Liu, J., Wang, C. 2012. In Situ TEM study of lithiation behavior of silicon nanoparticles attached to and embedded in a carbon matrix. *ACS Nano*, 6(9): 8439-8447.
- [78] Zhang, T., Fu, F., Gao, J., Yang, L., Wu, Y., Wu, H. 2006. Core-shell Si/C nanocomposite as anode material for lithium ion batteries. *Pure Appl. Chem.*, 78(10): 1889-1896.
- [79] Lu, Z., Li, B., Yang, D., Lv, H., Xue, M., Zhang, C. 2018. A self-assembled silicon/phenolic resin-based carbon core-shell nanocomposite as an anode material for lithium-ion batteries. *RSC Adv.*, 8: 3477-3482.
- [80] Xie, J., Tong, L., Su, L., Xu, Y., Wang, L., Wang, Y. 2017. Core-shell yolk-shell Si@C@Void@C nanohybrids as advanced lithium ion battery anodes with good electronic conductivity and corrosion resistance. *J. Power Sources*, 342: 529-536.
- [81] Li, X., Xing, Y., Xu, J., Deng, Q., Shao L. H. 2020. Uniform yolk-shell structured Si-C nanoparticles as a high performance anode material for the Li-ion battery. *Chem. Commun.*, 56: 364-367.
- [82] Hu, Z., Li, J., Zhang, X., Zhu, Y. 2020. Strategies to improve the performance of Li metal anode for rechargeable batteries. *Front. Chem.*, 8:409-11.

- [83] Lin, D., Liu, Y., Cui, Y. 2017. Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries. *Nature Nanotechnology*. 12: 194-206.
- [84] Chen, Y., Chen, X., Zhang, Y. 2021. A Comprehensive review on metal-oxide nanocomposites for high-performance lithium-ion battery anodes. *Energy Fuels*, 35: 6420-6442.
- [85] Thackeray, M. M., Amine, K. 2021.  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  spinel anodes. *Nature Energy*, 6: 683.
- [86] Cevher, O, Akbulut, H. 2017. Electrochemical performance of  $\text{SnO}_2$  and  $\text{SnO}_2/\text{MWCNT}/\text{Graphene}$  composite anodes for Li-ion batteries. *Acta Physica Polonica A*, 131: 204-206.
- [87] Cao, K., Jin, T., Li, Y., Jiao, L. 2017. Recent progress on conversion reaction metal oxide anodes for Li ion batteries. *Mater. Chem. Front.*, 1: 2213-2242.
- [88] Wang, L., Li, L., Wang, H., Yang, J., Wu, F., Chen, R. 2019. Stable conversion  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  Li-ion battery anode material with integrated hierarchical and core-shell structure. *ACS Appl. Energy Mater.*, 2(7): 5206-5213.
- [89] Xu, K. 2021. Li-ion battery electrolytes. *Nature Energy*, 6: 763.
- [90] Cary, C. M., Zhao, X., Kung, H. H. 2012. Materials for rechargeable lithium-ion batteries. *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.*, 3: 445-471.
- [91] Yuan, X., Liu, H., Zhang, J. 2011. *Lithium-Ion batteries advanced materials and technologies*. 1st Edition. CRC Press, 1-428.
- [92] Thackeray, M. M., David, W. I. F., Goodenough, J. B. 1982. Structural characterization of the lithiated iron oxides  $\text{Li}_x\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $0 < x < 2$ ). *Mat. Res. Bull.*, 17: 785-793.
- [93] Thackeray, M. M., David, W. I. F., Bruce, P. G., Goodenough, J. B. 1983. Lithium insertion into manganese spinels. 18(4): 461-472.
- [94] Babu, B. V., Babu, V. K., Aregai, G. T., Devi, L. S., Latha, B. M., Reddi, M. S., Samatha, K., Veeraiah, V. 2018. Structural and electrical properties of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode material for lithium-ion batteries. *Results in Physics*, 9: 284-289.
- [95] Kasvayee, K. A. 2011. Synthesis of Li-ion battery cathode materials via freeze granulation. Chalmers University of Technology, Department of Materials and Manufacturing Technology, Master Thesis.

- [96] Zhao, Y., Pohl, O., Bhatt, A. I., Collis, G. E., Mahon, P. J., R  ther, T., Hollenkamp, A. F. 2021. A Review on battery market trends, second-life reuse, and recycling. *Sustain. Chem.*, 2: 167-205.
- [97] Castellano, R. 2017. How to minimize tesla's cobalt supply chain risk. *Seeking Alpha*, 1-4.
- [98] Christiansen, T. L., Bojesen, E. D., Birgisson, M. S. S., Becker, J., Iversen, B. B. 2016. Crystal structure, microstructure and electrochemical properties of hydrothermally synthesised  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . *Cryst. Eng. Comm.*, 18: 1996-2004.
- [99] Tang, D., Ben, L., Sun, Y., Chen, B., Yang, Z., Gu, Lin, Huang, X. Electrochemical behavior and surface structural change of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  charged to 5.1 V. *J. Mater. Chem. A*, 2: 14519-14519.
- [100] Liu, C., Neale, Z. G., Cao, G. 2016. Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries. *Materials Today*, 19(2): 109-123.
- [101] Xu, G., Liu, Z., Zhang, C., Cui, G., Chen, L., 2015. Strategies for improving the cyclability and thermo-stability of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -based batteries at elevated temperatures. *J. Mater. Chem. A*, 3: 4092-4123.
- [102] Okubo, M., Mizuno, Y., Yamada, H., Kim, J., Hosono, E., Zhou, H., Kudo, T., Honma, I. 2010. Fast li-ion insertion into nanosized  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  without domain boundaries. *ACS Nano*, 4(2): 741-752.
- [103] Xia, H., Luo, Z., Xie, J. 2012. Nanostructured  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  and their composites as high-performance cathodes for lithium-ion batteries. *Progress in Natural Science: Materials International*, 22(6): 572-584.
- [104] Liu, Q., Wang, S., Tan, H., Yang, Z., Zeng, J. 2013. Preparation and doping mode of doped  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  for Li-ion batteries. *Energies*, 6: 1718-1730.
- [105] Sun, H. B., Chen, Y. G., Xu, C. H., Zhu, D., Huang, L. H. 2012. Electrochemical performance of rare-earth doped  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel cathode materials for Li-ion rechargeable battery. *J. Solid State Electrochem.*, 16: 1247-1254.
- [106] Chao, C. Y., Kai, X., Yi, P., Man, Z. C., Lin, W. H., 2011. High power nano- $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode materials with high-rate pulse discharge capability for lithium-ion batteries. *Chin. Phys. B Vol.*, 20(2 ): 028201-6.

- [107] Kim, J. M., Lee, G., Kim, B. H., Huh, Y. S., Lee, G. W., Kim, H. J. 2012. Ultrasound-assisted synthesis of Li-rich mesoporous  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nanospheres forenhancing the electrochemical performance in Li-ion secondary batteries. *Ultrasonics Sonochemistry*, 19: 627-631.
- [108] Wang, Y. Z., Shao, X., Xu, H. Y., Xie, M., Deng, S. X., Wang, H., Liu, J. B., Yan, H. 2013. Facile synthesis of porous  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spheres as cathode materials for high-power lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 226: 140-148.
- [109] Ni, L., Cheng, X., Wang, X., Tao, Y., Shen, Y., Zhang, T., Sun, H., Xie, A. 2013. Synthesis of sea urchin-like  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  hollow macrospheres via in situ conversion for rechargeable lithium-ion batteries. *Ionics*, 19: 259-264.
- [110] Lee, S., Cho, Y., Song, H. K., Lee, K. T., Cho, J. 2012. Carbon-coated single-crystal  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nanoparticle clusters as cathode material for high-energy and high-power lithium-ion batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51: 1-6.
- [111] Sun, W., Liu, H., Peng, T., Liu, Y., Bai, G., Kong, S., Guo, S., Li, M., Zhao, X. Z. 2015. Hierarchical donut-shaped  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  as advanced cathode material for lithium-ion batteries with excellent rate capability and long cycle life. *J. Mater. Chem. A*, 3: 8165-8170.
- [112] Liu, Z., Xu, K., Sun, H., Yin, S. 2015. One-Step synthesis of single-layer  $\text{MnO}_2$  nanosheets with multi-role sodium dodecyl sulfate for high-performance pseudocapacitors. *Small*, 11(18): 2182-2191.
- [113] Sun, W., Cao, F., Liu, Y., Zhao, X., Liuc, X., Yuan, J. 2012. Nanoporous  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nanosheets with exposed {111} facets as cathodes for highly reversible lithium-ion batteries. *J. Mater. Chem.*, 22: 20952-20957.
- [114] Kim, D. K., Muralidharan, P., Lee, H. W., Ruffo, R., Yang, Y., Chan, C. K., Peng, H., Huggins, R. A., Cui, Y. 2008. Spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nanorods as lithium ion battery cathodes. *Nano Lett.*, 8(11): 3948-3952.
- [115] Lee, H. W., Muralidharan, P., Ruffo, R., Mari, C. M., Cui, Y., Kim, D. K. 2010. Ultrathin spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nanowires as high power cathode materials for Li-ion batteries. *Nano Lett.*, 10: 3852-3856.
- [116] Ross, N., Willenberg, S., Iwuoha, E. 2019. Nanowires synthesis, properties and applications: Analysis of Electrochemical and Structurally Enhanced  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Nanowire Cathode System. 1st Edition. InTech, 39-50.
- [117] Hariprasada, K., Naresha, N., Raoc, B. N., Venkateswarlub M., Satyanarayana, N. 2016. Preparation of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nanorods and nanoparticles for lithium-ion battery applications. *Materials Today: Proceedings* 3: 4040-4045.

- [118] Luo, J. Y., Xiong, H. M., Xia, Y. Y. 2008.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nanorods, nanothorn microspheres, and hollow nanospheres as enhanced cathode materials of lithium ion battery. *J. Phys. Chem. C*, 112: 12051-12057.
- [119] Kraytsberg, A., Eli, Y. E. 2012. Higher, Stronger, Better A Review of 5 volt cathode materials for advanced lithium-ion batteries. *Adv. Energy Mater.*, 2(8): 922-939.
- [120] Yu, Y., Guo, J., Xiang, M., Su, C., Liu, X., Bai, H., Bai, W. Duan, K. 2019. Enhancing the durable performance of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  at high-rate and elevated temperature by nickelmagnesium dual doping. *Scientific Reports* 9:16864-9.
- [121] Rani, S. V., Lalitha, S., Gangadharan, R. 2014. Effects of different metal ion doping on nano crystalline  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  as cathodes for Lithium ions batteries. *Chemical Science Review and Letters* 3(11): 653-657.
- [122] Deng, Y., Wang, S., Zhou, Y., Qian, Y., Qin, X., Che, G. 2018. The enhancement of rate and cycle performance of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  at elevated temperatures by the synergistic roles of porous structure and dual-cation doping. *Journal of Applied Electrochemistry*, 48:1083-1094.
- [123] Peng, C., Huang, J., Guo, Y. Li, Q., Bai, H., He, Y., Su, C., Guo, J. 2015. Electrochemical performance of spinel  $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  prepared rapidly by glucose-assisted solid-state combustion synthesis. *Vacuum*, 120: 121-126.
- [124] Ryu, W. H., Eom, J. Y., Yin, R. Z., Han, D.W., Kim, W. K., Kwon, H. S. 2011. Synergistic effects of various morphologies and Al doping of spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nanostructures on the electrochemical performance of lithium-rechargeable batteries. *J. Mater. Chem.*, 21: 15337-15342.
- [125] Nageswara, R. B., Narsimulu, D., Srinadhu, E. S., Satyanarayana, N. 2019. Structural, electrical, and dielectric properties of nickel-doped spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nanorods. *Ionics*, 25: 981-990.
- [126] Li, C. Y., Jing, B. W., Zheng, Y., Chao, Z. Q., Zhi, S. 2011. Electrochemical performance Ni Doped spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode for lithium ion batteries. *Advanced Materials Research*, 347(353): 290-300.
- [127] Kebede, M., Kunjuzwa, N., Ozoemena K., Mathe, M. 2013. Synthesis and electrochemical properties of Ni doped spinel  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) cathode materials for Li-ion battery. *ECS Transactions*, 50(40): 1-14.

- [128] Wen, S., Gao, L., Wang, J., Zhang, L., Yang, Z., Zhang, S., Cui, Y. 2015. Electrochemical performance Cr doped spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode for lithium ion batteries. *Key Engineering Materials*, 636: 49-53.
- [129] Jiang, J., Li, W., Deng, H., Gong, G., Li, N. 2019. Research on improving the electrochemical performance of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  via Cr-doping. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 19: 125-129.
- [130] Shi, S., Wang, D. S., Meng, S., Chen, L., Huang, X. 2003. First-principles studies of cation-doped spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  for lithium ion batteries. *Physical Review B*, 67: 115130-6.
- [131] Nakayama, M., Taki, H., Nakamura, T., Tokuda, S., Jalem, R., Kasuga, T. 2014. Combined computational and experimental study of li exchange reaction at the surface of spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  as a rechargeable Li-ion battery cathode. *J. Phys. Chem. C*, 118, 27245-27251.
- [132] Abbas, S. M., Hashem, A. M., Ghany, A. E. A., Ismail, E. H., Kotlár, M., Winter, M., Li, J., Julien, C. M. 2020. Ag-modified  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode for lithium-ion batteries: Coating functionalization. *Energies*, 13: 5194-24.
- [133] Li, Q. L., & Xu, W. Q., Bai, H. L., Guo, J. M., Su, C. W. 2016. ZnO-coated  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode material for lithium-ion batteries synthesized by a combustion method. *Ionics*, 22: 1343-1351.
- [134] Zhang, C., Liu, X., Su, Q., Wu, J., Huang, T., Yu, A. 2017. Enhancing electrochemical performance of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode material at elevated temperature by uniform nanosized  $\text{TiO}_2$  coating. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 5: 640-647.
- [135] Yuan, W., Zhang, Y., Cheng, L., Wu, H., Zheng, L., Zhao, D. 2016. The applications of carbon nanotubes and graphene in advanced rechargeable lithium batteries. *J. Mater. Chem. A*, 4: 8932-8951.
- [136] Maa, S. B., Nam, K. W., Yoon, W. S., Bak, S. M., Yang, X. Q., Cho, B. W., Kim, K. B. 2009. Nano-sized lithium manganese oxide dispersed on carbon nanotubes for energy storage applications. *Electrochemistry Communications*, 11: 1575-1578.
- [137] Xia, H., Ragavendran, K. R., Xie, J., Lu, L. 2012. Ultrafine  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ /carbon nanotube nanocomposite with excellent rate capability and cycling stability for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 212: 28-34.
- [138] Zhu, S., Sheng, J., Chen, Y., Ni, J., Li, Y. 2021. Carbon nanotubes for flexible batteries: recent progress and future perspective. *Natl. Sci. Rev.*, 8: 1-17.

- [139] Jia, X., Yan, C., Chen, Z., Wang, R., Zhang, Q., Guo, L., Wei, F., Lu, Y. 2011. Direct growth of flexible  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{CNT}$  lithium-ion cathodes. *Chem. Commun.*, 47: 9669-9671.
- [140] Zhu, X., Wu, X., Doan, T. N. L., Tian, Y., Zhao, H. Chen, P. 2016. Binder-free flexible  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{carbon}$  nanotube network as high power cathode for rechargeable hybrid aqueous battery. *Journal of Power Sources*, 326: 498-504.
- [141] Chen, Y. Tian, Y., Qiu, Y., Liu, Z., He, H., Li, B., Cao, H. 2019. Synthesis and superior cathode performance of sandwiched  $\text{LiMn}_2\text{O}_4@\text{rGO}$  nanocomposites for lithium-ion batteries. *Materials Today Advances*, 1: 1000012-10.
- [142] Bak, S. M., Nam, K. W., Lee, C. W., Kim, K. H., Jung, H. C., Yang, X. Q., Kim, K. B. Spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{reduced}$  graphene oxide hybrid for high rate lithium ion batteries. *J. Mater. Chem.*, 1: 17309-17315.
- [143] Dai, C., Sun, G., Hu, L., Xiao, Y., Zhang, Z., Qu, L. 2019. Recent progress in graphene-based electrodes for flexible batteries. *Info Mat.*, 2: 509-526.
- [144] Mahesh, K. C., Suresh, G. S. 2021. Electrochemical characterization of graphene- $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  composite cathode material for aqueous rechargeable lithium batteries. *Journal of University of Shanghai for Science and Technology*, 23(9): 967-980.
- [145] Kumar, N., Rodriguez, J. R., Pol, V. G., Sen, A. 2018. Facile synthesis of 2D graphene oxide sheet enveloping ultrafine 1D  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  as interconnected framework to enhance cathodic property for Li-ion battery. *Applied Surface Science*, 463: 132-140.
- [146] Marincas, A. H., Goga, F., Dorneanu, S. A., Ilea, P. 2020. Review on synthesis methods to obtain  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -based cathode materials for Li-ion batteries. *J Solid State Electrochem.*, 24: 473-497.
- [147] Wei, C., Shen, J., Zhang, J., Zhang, H., Zhu, C. 2014. Effects of ball milling on the crystal face of spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . *RSC Adv.*, 4: 44525-44528.
- [148] Zhao, H., Li, F., Liu, X., Xiong, W., Chen, B., Shao, H., Que, D., Zhang, Z., Wu, Y. 2015. A simple, low-cost and eco-friendly approach to synthesize single-crystalline  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nanorods with high electrochemical performance for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 166: 124-133.
- [149] Xie, X., Su, D., Sun, B., Zhang, J., Wang, C., Wang, G. Synthesis of single-crystalline spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nanorods for lithium-ion batteries with high rate capability and long cycle life. *Chem. Eur. J.*, 20: 1-8.

- [150] Nkosi, F. P., Jafta, C. J., Kebede, M., Roux, R., Matheb, M. K., Ozoemena, K. I. 2015. Microwave-assisted optimization of the manganese redox states for enhanced capacity and capacity retention of  $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $x=0$  and  $0.3$ ) spinel materials. *RSC Adv.*, 5: 32256-32262.
- [151] Sathiyaraj, K., Gangulibabu, D., Kalaiselvi, N. B., Peter, A. J. 2012.  $\text{H}_2\text{O}_2$ -aided one-pot hydrothermal synthesis of nanocrystalline  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode for lithium batteries. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 11(2): 314-320.
- [152] Hwang, J. T., Park, S. B., Park, C. K., Jang, H. 2011. The sintering temperature effect on electrochemical properties of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . *Bull. Korean Chem. Soc.*, 32(11): 3952-3958.
- [153] Lee, J. G., Kwon, Y., Ju, J. Y., Choi, S. Kang, Y., Yu, W. R., Kim, D. W. 2017. Fiber electrode by one-pot wet-spinning of graphene and manganese oxide nanowires for wearable lithium-ion batteries. *J. Appl. Electrochem*, 47: 865-875.
- [154] Purwaningsih, D., Roto, R., Sutrisno, H. N. 2015. Preparation of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  microstructure by low temperature solid-state reaction for cathode material. *Advanced Materials Research*, 1101: 134-137.
- [155] Kaur, M., Kaur, H., Kukkar, D. 2017. Synthesis and Characterization of Graphene Oxide Using Modified Hummer's Method. *AIP Conf. Proc.*, 1953: 030180-4.
- [156] Akbulut, H., Nalci, D., Guler, A., Duman, S., Guler, M. O. 2018. Carbon-silicon composite anode electrodes modified with MWCNT for high energy battery applications. *Applied Surface Science*, 446: 222-229.
- [157] Bunaciu, A. A., Udriștioiu, E. G., Enein, H. Y. A. 2015. X-Ray Diffraction: instrumentation and applications. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 4: 289-299.
- [158] Kimmich, R. 2012. *Principles of Soft-Matter Dynamics*, 1st Edition, Springer, 1-656.
- [159] Stanjek, H., Häusler, W. 2004. Basics of X-ray diffraction. *Hyperfine Interactions*, 154: 107-119.
- [160] Giannini, C., Ladisa, M., Altamura, D., Siliqi, D., Sibillano, T., Caro, L. 2016. X-ray diffraction: A Powerful technique for the multiple-length-scale structural analysis of nanomaterials.

- [161] Robinson, J. W., Frame, E.M.S., Frame, G. M. Undergraduate Instrumental Analysis, 7th Edition. CRC Press, 1-1213.
- [162] Langton, P. 2013. Essential Guide to Reading Biomedical Papers: Recognising and Interpreting Best Practice, 1st Edition. John Wiley & Sons, Ltd, 59-65.
- [163] Inkson, B. J. 2016. Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods: Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization, Elsevier, 17-43.
- [164] <https://www.thermofisher.com/blog/microscopy/what-is-sem-scanningelectron-microscopy-explained>, Erişim Tarihi: 8.11.21.
- [165] Alyamani, A., Lemine, O. M. 2012. Scanning Electron Microscopy: FE-SEM Characterization of Some Nanomaterial, 1st Edition, InTech, 463-472.
- [166] Hak, C. R. C., Foo, C. T., Othman, N. A. F., Shukri, N. A., Ripin, M. S., Sulaiman, M. Y. M. Abdullah, Y. 2015. Field emission scanning electron microscope (FE-SEM) facility in BTI. Malaysian Nuclear Agency Document Delivery Center, 47(45): 1-6.
- [167] <https://www.ccber.ucsb.edu/ucsb-natural-history-collections-botanical-plant-anatomy/transmission-electron-microscope>, Erişim Tarihi: 8.11.21.
- [168] [https://www.deshbandhucollege.ac.in/pdf/resources/1585214437\\_PHY\(H\)VI-NANO\\_MATERIAL-11-AJAYPRATAP.pdf](https://www.deshbandhucollege.ac.in/pdf/resources/1585214437_PHY(H)VI-NANO_MATERIAL-11-AJAYPRATAP.pdf), Erişim Tarihi: 8.11.21.
- [169] Kloss, W. S. 1982. Application of differential thermal analysis in mineralogy. Journal of Thermal Analysis, 23: 15-44.
- [170] Jones, R. R., Hooper, D. C., Zhang, L., Wolverson, D., Valev, V. K. 2019. Raman techniques: fundamentals and frontiers. Nanoscale Research Letters, 14: 231-34.
- [171] Gardiner, D. J. 1989. Practical Raman Spectroscopy: Introduction to Raman Scattering. 1st Edition. Springer, 1-12.
- [172] <https://www.edinst.com/us/blog/what-is-raman-spectroscopy/>, Erişim Tarihi: 9.11.21.
- [173] [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical\\_Chemistry/Physical\\_Methods\\_in\\_Chemistry\\_and\\_Nano\\_Science\\_\(Barron\)/02%3A\\_Physical\\_and\\_Thermal\\_Analysis/2.03%3A\\_BET\\_Surface\\_Area\\_Analysis\\_of\\_Nanoparticles](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Physical_Methods_in_Chemistry_and_Nano_Science_(Barron)/02%3A_Physical_and_Thermal_Analysis/2.03%3A_BET_Surface_Area_Analysis_of_Nanoparticles), Erişim Tarihi: 9.11.21.

- [174] Abebe, B., Murthy, H. C. A., Amare, E. 2018. Summary on adsorption and photocatalysis for pollutant remediation: Mini review. *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences*, 8: 225-255.
- [175] Middlemiss, L. A., Rennie, A. J. R., Sayers, R., West, A. R. 2020. Characterisation of batteries by electrochemical impedancespectroscopy. *Energy Reports*, 6: 232-241.
- [176] Westerhoff, U., Kurbach, K., Lienesch F., Kurrat, M. 2016. Analysis of lithium-ion battery models based on electrochemical impedance spectroscopy. *Energy Technol.*, 4: 1620-1630.
- [177] Choi, W., Shin, H. C., Kim, J. M., Choi, J. Y., Yoon, W. S. Modeling and applications of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) for lithium-ion batteries. *J. Electrochem. Sci. Technol.*, 11(1), 1-13.
- [178] Huang, X., Wang, Z., Knibbe, R., Luo, B., Ahad, S. A., Sun, D., Wang, L. 2019. Cyclic voltammetry in lithium–sulfur batteries—challenges and opportunities. *Energy Technology*, 7(8): 1801001.
- [179] Kim, T., Choi, W., Shin, H. C., Choi, J. Y., Kim, J. M., Park, M. S., Yoon, S. W. 2020. Applications of voltammetry in lithium ion battery research. *J. Electrochem. Sci. Technol.*, 11(1): 14-25.
- [180] Talaie, E., Bonnick, P., Sun, X., Pang, Q., Liang, X., Nazar, L. F. 2016. Methods and protocols for electrochemical energy storage materials research. *Chem. Mater.*, 29: 90-105.
- [181] Pal, R. D., Paul, A. K. R. 2015. Charge-discharge studies of lithium-ion batteries. Excerpt from the Proceedings of the 2015 COMSOL Conference, Pune, 1-4.
- [182] Singu, B. S., Hong, E. S., Yoon, K. R. 2017. Ultra-thin and ultra-long  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanowires for pseudocapacitor material. *J Solid State Electrochem.*, 21: 3215-3220.
- [183] Jiang, H., Zhao, T., Ma, J., Yan, C., Li, C. 2011. Ultrafine manganese dioxide nanowire network for high-performance supercapacitors. *Chem. Commun.*, 47: 1264–1266.
- [184] Zhan, D., Zhang, Q., Hu, X., Zhu, G., Peng, T. 2013. Single-crystalline LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanorods as cathode material with enhanced performance for Li-ion battery synthesized via template-engaged reaction. *Solid State Ionics*, 239: 8-14.

- [185] Lim, S. H., Cho, J. 2008. PVP-Assisted  $\text{ZrO}_2$  coating on  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel cathode nanoparticles prepared by  $\text{MnO}_2$  nanowire templates. *Electrochemistry Communications*, 10: 1478-1481.
- [186] Han, C. G., Zhu, C., Saito, G., Akiyama, T. 2015. Improved electrochemical properties of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  with the Bi and La co-doping for lithium-ion batteries. *RSC Adv.*, 5: 73315-73322.
- [187] Rao, B. N., Muralidharan, P., Kumar, P. R., Venkateswarlu, M. Satyanarayana, N. 2013. Fast and Facile synthesis of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nanorods for li ion battery by microwave assisted hydrothermal and solid state reaction methods. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 9: 1207-1220.
- [188] Song, D., Ikuta, H., Uchida, T., Wakihara, M., 1999. The spinel phases  $\text{LiAl}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  ( $y=0, 1/12, 1/9, 1/6, 1/3$ ) and  $\text{Li}(\text{al},\text{M})_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$  ( $\text{M}=\text{Cr}, \text{Co}$ ) as the cathode for rechargeable lithium batteries. *Solid State Ion.*, 117(1-2): 151-156.
- [189] Wei, Y. J., Yan, L. Y., Wang, C. Z., Xu, X. G., Wu, F. Chen, G. 2004. Effects of Ni Doping on  $[\text{MnO}_6]$  Octahedron in  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . *J. Phys. Chem. B*, 108: 18547-18551.
- [190] Ni, Z. H., Wang, H. M., Ma, Y., Kasim, J., Wu, Y. H., Shen, Z. X., 2008. Tunable stress and controlled thickness modification in graphene by annealing. *ACS Nano*, 2(5): 1033-1039.
- [191] Arrebola, J. C., Caballero, A., Hern´an, L., Morales J. 2008. Improving the Performance of Lithium-Ion Batteries by Using Spinel Nanoparticles. *Journal of Nanomaterials*, 1-10.
- [192] Stankovich, S., Dikin, D. A., Piner, R. D., Kohlhaas, K. A., Kleinhammes, A., Jia, Y., Wu, Y., Nguyen, S. B. T., Ruoff, R. S., 2007. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, 45(7): 1558-1565.
- [193] Gupta, A., Chen, G., Joshi, P., Tadigadapa, S., Eklund, P.C., 2006. “Raman scattering from high-frequency phonons in supported n- graphene layer films”, *Nano Lett.*, 6(12): 2667-2673.
- [194] Ramana, C. V., Massot, M. Julien, C. M. 2005. XPS and Raman spectroscopic characterization of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinels. *Surf. Interface Anal.*, 37: 412-416.
- [195] Julien, C. M., Massot, M. 2003. Raman spectroscopic studies of lithium manganates with spinel structure. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 15: 3151-3162.

- [196] Rangappa, D., Mohan, E. H., Siddhartha, V., Gopalan, R., Rao, T. N., 2014. Preparation of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  graphene hybrid nanostructure by combustion synthesis and their electrochemical properties. *Mater Sci.*, 1: 174-183.
- [197] Sun, Y., Li, X. B., Xu, J., He, Y., Du, H., Kang, F. 2014. Synthesis of single-crystalline  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  with different dimensional nanostructures for Li-ion batteries. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 9: 6387-6401.
- [198] Yang, Z., Jiang, Y., Xu, H. H., Huang, Y. H. 2013. High-performance porous nanoscaled  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  prepared by polymer-assisted sol-gel method. *Electrochimica Acta*, 106: 63-68.
- [199] Yang, S., Schmidt, D. O., Khetan, A., Schrader, F., Jakobi, S., Homberger, M., Noyong, M., Paulus, A., Kungl, H., Eichel, R. A., Pitsch, H., Simon, U. 2018. Electrochemical and electronic charge transport properties of Ni-doped  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel obtained from polyol-mediated synthesis. *Materials*, 11: 806-19.
- [200] Fang, D. L. Li, J. C., Liu, X., Huang, P. F., Xu, T. R., Qian, M. C., Zheng, C. H. 2015. Synthesis of a Co-Ni doped  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel cathode material for high-power Li-ion batteries by a sol-gel mediated solid-state route. *Journal of Alloys and Compounds*, 640: 82-89.
- [201] Xia, H., Lu, L., Lai, M. O. 2009. Li diffusion in  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  thin film electrodes prepared by pulsed laser deposition. *Electrochimica Acta*, 54: 5986-5991.
- [202] Guo, D., Chang, Z., Tang, H., Li, B., Xua, X., Yuan, X. Z., Wang, H. 2014. Electrochemical performance of solid sphere spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  with high tap density synthesized by porous spherical  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . *Electrochimica Acta*, 123: 254-259.
- [203] Priyono, S., Hardiyani, S., Syarif, N., Subhan, A., Suhandi A. 2019. Electrochemical performance of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  with varying thickness of cathode sheet. *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series*, 1191: 012022- 5.
- [204] Gao, X., Ikuhara, Y. H., Fisher, C. A. J., Huang, R., Kuwabara, A., Moriwake, H., Kohamach, K., Ikuhara, Y. 2019. Oxygen loss and surface degradation during electrochemical cycling of lithium-ion battery cathode material  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . *J. Mater. Chem. A*, 7: 8845-8854.
- [205] Chen, S., Xu, X., Liu, X., Wang, Y., Wang, F. 2018. Surfactant-assisted synthesis of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  particles as high-rate and long-life cathode materials for lithium-ion batteries. *Ionics* 24: 1553-1560.

- [206] Chen, Z., Huang, K. L., Liu, S. Q., Wang, H. Y., 2010. Preparation and characterization of spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nanorods as lithium-ion battery cathodes. *Trans Nonferrous Met Soc Chin.*, 20(12): 2309- 2313.
- [207] Chen, K. S., Xu, R., Luu, N. S., Secor, E. B., Hamamoto, K., Li, Q., Kim, S., Sangwan, V. K., Balla, I., Guiney, L. M., Seo, J. W. T., Yu, X., Liu, W., Wu, J., Wolverton, C., Dravid, V. P., Barnett, S. A., Lu, J., Amine, K., Hersam, M. C. 2017. Comprehensive enhancement of nanostructured lithium-ion battery cathode materials via conformal graphene dispersion. *Nano Lett.*, 17(4): 2539-2546.
- [208] Bang, H. J., Donepudi, V. S., Prakash, J., 2002. Preparation and characterization of partially substituted  $\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  ( $M=\text{Ni, Co, Fe}$ ) spinel cathodes for Li-ion batteries. *Electrochim Acta.*, 48(4),: 443- 451.
- [209] Yu, Y., Guo, J., Xiang, M., Su, C., Liu, X., Bai, H., Bai, W., Duan, K. 2019. Enhancing the durable performance of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  at high-rate and elevated temperature by nickel magnesium dual doping. *Scientific Reports*, 9: 16864.
- [210] Lin, B., Yin, Q., Hu, H., Lu, F., Xia, H. 2014.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nanoparticles anchored on graphene nanosheets as high-performance cathode material for lithium-ion batteries. *Journal of Solid State Chemistry*, 209: 23-28.
- [211] An, S. J., Li, J., Du, Z., Daniel, C., Wood, D. L. 2017. Fast formation cycling for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 342: 846-852.
- [212] Zhang, W., Li, J., Guan, P., Lv, C., Yang, C., Han, N., Wang, X., Song, G., Peng, Z. 2020. One-pot sol-gel synthesis of Si/C yolk-shell anodes for high performance lithium-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*. 835: 155135.
- [213] Shobukawa, H., Alvarado, J., Yang, Y., Meng, Y. S. 2017. Electrochemical performance and interfacial investigation on Si composite anode for lithium ion batteries in full cell. *Journal of Power Sources*, 359: 173-181.
- [214] Ko, M., Chae, S., Cho, J. 2015. Challenges in accommodating volume change of Si anodes for Li-Ion batteries. *Chem. Electro. Chem.*, 2: 1645-1651.
- [215] Li, X., Xing, Y., Xu, J., Deng, Q., Shao, L. H. 2020. Uniform yolk-shell structured Si-C nanoparticles as a high performance anode material for the Li-ion battery. *Chem. Commun.*, 56: 364-367.
- [216] Xu, Y., Li, X., Zhang, L. 2007. Preparation of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode with excellent cycling performance. *ECS Transactions*, 2(27): 1-9.

- [217] Han, C. G., Zhu, C., Saito, G., Sheng, N., Nomura, T., Akiyama, T. 2016. Enhanced cycling performance of surface-doped  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  modified by a  $\text{Li}_2\text{CuO}_2\text{-Li}_2\text{NiO}_2$  solid solution for rechargeable lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 224: 71-79.
- [218] Ghannam, M. M., Heiba, Z. K., Sanad, M. M. S., Mohamed, M. B. 2020. Functional properties of  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ / MWCNT/graphene nanocomposite as anode material for Li-ion batteries. *Applied Physics A*, 126: 332-9.



## ÖZGEÇMİŞ

**Adı Soyadı** : Aslıhan GÜLER

### ÖĞRENİM DURUMU

| Derece        | Eğitim Birimi                                                                         | Mezuniyet Yılı |
|---------------|---------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| Doktora       | Sakarya Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü<br>/ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği | Devam ediyor   |
| Yüksek Lisans | Sakarya Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü<br>/ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği | 2015           |
| Lisans        | Sakarya Üniversitesi / Fen Edebiyat Fakültesi /<br>Fizik                              | 2012           |
| Lise          | Erenköy Kız Lisesi (Yabancı Dil Ağırlıklı Lise)                                       | 2007           |

### İŞ DENEYİMİ

| Yıl       | Yer                  | Görev          |
|-----------|----------------------|----------------|
| 2015-2018 | Sakarya Üniversitesi | Proje Asistanı |

### YABANCI DİL

İngilizce

### ESERLER (makale, bildiri, proje vb.)

#### Makaleler

1. GULER, S. O. DUMAN, D. NALCI, M. GUZELER, E. BULUT, M. O. GULER & H. AKBULUT, Grapheneassisted template based LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> flexible cathode electrodes, INTERNATIONAL JOURNAL OF ENERGY RESEARCH, 2018, 0363-907X,42, 9, 2971-2982
2. M. O. GULER, M. GUZELER, D. NALCI , M. SINGIL, E. ALKAN, M. DOGAN, A. GULER&H. AKBULUT, Freestanding nano crystalline Tin@carbon anode

electrodes for high capacity Li - ion batteries, APPLIED SURFACE SCIENCE, 2018, 0169 -4332, 446, 122-130.

3. H. AKBULUT, D. NALCI, A. GULER, S. DUMAN & M. O. GULER, Carbon-silicon composite anode electrodes modified with MWCNT for high energy battery applications, APPLIED SURFACE SCIENCE, 2018, 0169-4332, 446, 222-229

4. GULER, H. GUNGOR, S. OZCAN, A. COBAN, M. O. GULER & H. AKBULUT, A highperformance composite positive electrode based on graphene and Li (Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>)O<sub>2</sub>, INTERNATIONAL JOURNAL OF ENERGY RESEARCH, 2018, 0363-907X, 42, 14, 4499-4511.

### **Projeler**

TÜBİTAK, 214M125 “Grafen Sentezinde Yeni Bir Yaklaşım ve Yeni Nesil Grafen Esaslı Li-Pil Elektrotları”

### **Burslar**

TÜBİTAK, 214M125 “Grafen Sentezinde Yeni Bir Yaklaşım ve Yeni Nesil Grafen Esaslı Li-Pil Elektrotları (2015-2018)

YÖK 100/2000 Öncelikli Alanlar Enerji Depolama (2017-2021)

TÜBİTAK BİDEB 2211/c (2018-2021)