T.C

ERCİYES ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ŞARJ EDİLEBİLİR LİTYUM BATARYALARDA KATOT AKTİF MADDE OLARAK KULLANILAN $LiMn_2O_4$ BİLEŞİĞİNİN ÇOKLU KATYON KATKILAMA İLE DÖNGÜ PERFORMANSININ İYİLEŞTİRİLMESİ

Tezi Hazırlayan

Nilay AKKUŞ

Tezi Yöneten

Prof. Dr. Şaban Patat

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Ocak 2011

KAYSERİ

T.C

ERCİYES ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ŞARJ EDİLEBİLİR LİTYUM BATARYALARDA KATOT AKTİF MADDE OLARAK KULLANILAN $LiMn_2O_4$ BİLEŞİĞİNİN ÇOKLU KATYON KATKILAMA İLE DÖNGÜ PERFORMANSININ İYİLEŞTİRİLMESİ

Tezi Hazırlayan

Nilay AKKUŞ

Tezi Yöneten

Prof. Dr. Şaban Patat

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Bu çalışma Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından

FBY-09-978 kodlu proje ile desteklenmiştir

Ocak 2011

KAYSERİ

i

Prof. Dr. Şaban PATAT danışmanlığında **Nilay AKKUŞ** tarafından hazırlanan **"Şarj Edilebilir Lityum Bataryalarda Katot Aktif Madde Olarak Kullanılan $LiMn_2O_4$ Bileşiğinin Çoklu Katyon Katkılama İle Döngü Performansının İyileştirilmesi"** adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

06.01.2011

JÜRİ:

Başkan : Prof. Dr. Ahmet ÜLGEN

Üye : Prof. Dr. Şaban PATAT

Üye : Prof. Dr. Orhan TÜRKOĞLU

ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulunun 11/01/2011 tarih ve 2011/02-09 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

11../01../2011...

T.C.

Prof.Dr. Necmettin MARAŞLI

Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Bu tezin gerçekleştirilmesinde, başlangıcından sonuna kadar, gerekli bütün yardım, tavsiye ve yönlendirmeleri yapan, karşılaştığım problemlerin çözümünde deneyimlerinden yararlandığım, çalışma yapmam için laboratuar imkânları sağlayan sayın hocam Prof. Dr. Şaban PATAT'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin başlangıç aşamasından itibaren tüm laboratuar çalışmalarım boyunca benden her konuda desteğini esirgemeyen Dr. Halil Şahan, Dr. Hüseyin Göktepe ve Uzm. Fatma Kılıç'a teşekkür ederim.

Son olarak beni yetiştiren ve maddi, manevi her konuda desteğini esirgemeyen aileme özellikle de babam Resul AKKUŞ, annem Gülseren AKKUŞ ve nişanlım Arş. Gör. Recep TAŞ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

ŞARJ EDİLEBİLİR LİTYUM BATARYALARDA KATOT AKTİF MADDE OLARAK KULLANILAN $LiMn_2O_4$ BİLEŞİĞİNİN ÇOKLU KATYON KATKILAMA İLE DÖNGÜ PERFORMANSININ İYİLEŞTİRİLMESİ

Nilay AKKUŞ

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi, Ocak 2011

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Şaban PATAT

ÖZET

$LiMn_2O_4$, $LiCoO_2$ ve $LiNiO_2$ şarj edilebilir lityum iyon pillerde katot aktif maddesi olarak kullanılmaktadır. Spinel $LiMn_2O_4$ bileşiği tabakalı yapıya sahip $LiCoO_2$ ve $LiNiO_2$ bileşikleriyle kıyaslandığında, bol bulunan, ucuz, çevre dostu ve üretimi daha kolay olan bir katot aktif maddedir. Ancak spinel $LiMn_2O_4$, şarj/deşarj sırasında kapasite kaybına uğramaktadır. Bu çalışmada kapasite kaybını önlemek için mangan iyonunun bir kısmının yerine bazı metal iyonları katkılandı. Bu amaçla metal iyonu katkılanmış $LiM_{0.10}Mn_{1.90}O_4$ ve $LiM_{0.05}M'_{0.05}Mn_{1.90}O_4$ (M ve M' = Al, Si, Ti ve Cr) bileşikleri sentezlendi.

Sentezlenen bileşikler elementel analiz, X-ışınları toz kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve dört uçlu iletkenlik ölçümleri ile karakterize edildi. Metal katkılamanın spinel $LiMn_2O_4$ bileşiğinin şarj/deşarj döngü performansına etkisi 1C (148 mA g^{-1}) akım yoğunluğunda ve 3.5 - 4.5 V aralığında incelendi. Elde edilen elektrokimyasal sonuçlara göre, $LiMn_2O_4$ bileşiğindeki Mn^{3+} yerine metal iyonları katkılama ile spinel $LiMn_2O_4$ bileşiğinin kapasite kaybının azaldığı buna karşın başlangıç kapasitesinin düştüğü bulundu. Anaç bileşik $LiMn_2O_4$, 1C (148 mA g^{-1}) akım yoğunluğu ve 50 şarj/deşarj döngüsünde %22 kapasite kaybına uğrarken aynı şartlarda, $LiMn_{1.90}Al_{0.1}O_4$, $LiMn_{1.90}Ti_{0.1}O_4$, $LiMn_{1.90}Cr_{0.1}O_4$, $LiMn_{1.90}Al_{0.05}Si_{0.05}O_4$, $LiMn_{1.90}Al_{0.05}Cr_{0.05}O_4$ ve $LiMn_{1.90}Si_{0.05}Ti_{0.05}O_4$ bileşiklerinin sırasıyla %5, %11, %7, %2, %7 ve %13 gibi düşük kapasite kaybına uğradığı bulunmuştur. Bu sonuç, $LiMn_2O_4$ bileşiğini lityum iyon piller için ilgi çekici yapmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Lityum İyon Piller, $LiMn_2O_4$, Katyon Katkılama, Elektrokimya

IMPROVING CYCLE PERFORMANCE OF $LiMn_2O_4$ AS CATHODE MATERIAL FOR RECHARGEABLE LITHIUM BATTERIES, BY MULTIPLE CATION DOPING

Nilay AKKUŞ

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

M.Sc. Thesis, January 2011

Thesis Supervisor: Prof. Dr. Şaban PATAT

ABSTRACT

$LiMn_2O_4$, $LiCoO_2$ and $LiNiO_2$, have been used as cathode materials for Li-ion rechargeable batteries. Compared with layered $LiCoO_2$ and $LiNiO_2$ intercalation compounds, spinel $LiMn_2O_4$ has the advantages of naturally abundant, low cost, less toxic and facile preparation, and has attracted great attentions as an alternative positive electrode material for lithium ion batteries. . However, the capacity of spinel $LiMn_2O_4$ fades rapidly on charge-dicharge cycling. In this study, to avoid the loss of capacity a small amount of Mn ions is substituted by various dopant ions. For this purpose, metal ion doped insertion compounds $LiM_{0.10}Mn_{1.90}O_4$ and $LiM_{0.05}M'_{0.05}Mn_{1.90}O_4$ (M and M' = Al, Si, Ti and Cr) are prepared.

The spinel materials are characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and four probe DC electrical measurement methods. The effect of the cation-substituting on the charge-discharge cycling performance of the spinel $LiMn_2O_4$ is investigated in the range of 3.5 - 4.5 V at 1 C (148mA g^{-1}). The electrochemical results indicate that the chemical substitution of some metal ions for Mn^{3+} in $LiMn_2O_4$ lead to decrease of the initial capacity but improve the cycling performance. $LiMn_{1.90}Al_{0.1}O_4$, $LiMn_{1.90}Ti_{0.1}O_4$, $LiMn_{1.90}Cr_{0.1}O_4$, $LiMn_{1.90}Al_{0.05}Si_{0.05}O_4$, $LiMn_{1.90}Al_{0.05}Cr_{0.05}O_4$ and $LiMn_{1.90}Si_{0.05}Ti_{0.05}O_4$ show a low capacity loss of %5, %11, %7, %2, %7 and %13 per 50 cycles at 1 C-rate (148mA g^{-1}) respectively, as compared to 22% for pristine $LiMn_2O_4$. This advantage makes $LiMn_2O_4$ attractive particularly for lithium ion battery applications.

Keywords: Lithium İon Batteries, $LiMn_2O_4$, Cation Doping, Electrochemistry

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY i
TEŞEKKÜR ii
ÖZET iii
ABSTRACT iv
TABLOLAR LİSTESİ vii
ŞEKİLLER LİSTESİ ix
1.BÖLÜM
GİRİŞ VE ÇALIŞMANIN AMACI 1
2. BÖLÜM
2.1. Piller 3
2.2. Pillerin sınıflandırılması 4
2.2.1. Birincil (Primer) Piller 4
2.2.1.1. Çinko Karbon Piller 4
2.2.1.2. Çinko Hava Pilleri 5
2.2.1.3. Alkali Piller 5
2.2.1.4. Cıva Oksit Piller 6
2.2.1.5. Gümüş Oksit Piller 7
2.2.2. İkincil (Seconder) Piller 7
2.2.2.1. Kurşun-Asit Piller (Aküler) 7
2.2.2.2. Nikel Kadmiyum Piller 8
2.2.2.3. Nikel Metal Hidrit (Ni-MH veya NiMH) 8
2.2.3. Yakıt pilleri 9
2.3. Lityum İyon Pilleri 9
2.3.1. Katot Aktif Maddeler 14
2.3.1.1. Tabakalı Yapı 15
i) $LiCoO_2$ 16
ii) $LiNiO_2$ 16

iii) $LiMnO_2$ 17
2.3.1.2. Olivin Yapısı, $LiFePO_4$ 17
2.3.1.3. Spinel Yapı 18
2.3.2. Anot Aktif Maddeler 19
2.3.3. Elektrolitler 20
2.3.4. Ayıraç (Separator) 23
2.3.5. Emniyet Araçları 23
2.4. Katot Aktif Spinel Lityum Mangan Oksit Bileşikleri 23
2.4.1. Spinel Yapı 24
2.4.2. Li-Mn-O Faz Diyagramı 27
2.4.3. $Li_x[Mn_2]O_4$ ($0 \leq x \leq 2$) Sistemi 29
2.4.4. $Li[Mn_{2-\delta}Li_{\delta}]O_4$ ($0 \leq \delta \leq 0.33$) Sistemi 33
2.4.5. $Li_2O.yMnO_2$ ($y \geq 2.5$) Spinel Sistemi 34
2.4.6. Yüksek Voltajlı $LiMn_{2-x}M_xO_4$ Spinel Sistemi 34
2.4.7. Birim Hücre Boyutunun İletkenliğe Etkisi 35
2.4.8. Katot Aktif $LiMn_2O_4$ Spinel Bileşiğinin Kapasite Kayıp Nedenleri 36
3. BÖLÜM
DENEL BÖLÜM 40
3.1. Metal Katkılı Spinel $LiM_{0.10}Mn_{1.90}O_4$ ve $LiM_{0.05}M'_{0.05}Mn_{1.90}O_4$ Bileşiklerinin Sentezlenmesi 40
3.2. Sentezlenen Bileşiklerin Karakterizasyonu 41
3.2.1. X-Işını Toz Kırınımı Çalışmaları (XRD) 41
3.2.2. Taramalı Elektron Mikroskobu ölçümleri 41
3.2.3. İletkenlik ölçümü 41
3.3. Elektrokimyasal Çalışmalar 42
3.3.1. Elektrolitin Hazırlanması 42
3.3.1.1. Etilen Karbonatın Saflaştırılması 42
3.3.1.2. Dietil Karbonatın Saflaştırılması 43
3.3.2. Anot ve Katodun Hazırlanması 43
3.3.2.1. Anotun Hazırlanması 43

3.3.2.2. Katotun Hazırlanması 43
3.3.3. Kronopotansiyometrik Ölçümler 46
4. BÖLÜM
BULGULAR VE TARTIŞMA 48
4.1. Metal Katkılı Spinel $LiM_{0.10}Mn_{1.90}O_4$ ve $LiM_{0.05}M'_{0.05}Mn_{1.90}O_4$ Bileşikleri ... 48
5.BÖLÜM
SONUÇLAR 57
5.1. Metal Katkılı Spinel $LiM_{0.10}Mn_{1.90}O_4$ ve $LiM_{0.05}M'_{0.05}Mn_{1.90}O_4$ Bileşikleri ... 57
KAYNAKLAR 59
ÖZGEÇMİŞ 67

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Lityum iyon pillerde kullanılan anot aktif maddeler 20

Tablo 2.2. Elektrolitlerde kullanılan bazı çözücülerin fiziksel özellikleri..... 22

Tablo 2.3. Susuz elektrolitlerde kullanılan bazı lityum tuzları 23

Tablo 2.4. Yüksek voltajlı (> 4.5 V) spinel $LiMn_{2-y}M^{1}yO_4$ (M= Mn veya V) oksitlerin özellikleri..... 35

Tablo 4.1. $LiMn_2O_4$, $LiM_{0.10}Mn_{1.90}O_4$ ve $LiM_{0.05}M'_{0.05}Mn_{1.90}O_4$ (M ve M' = Al, Si, Ti ve Cr) bileşiklerinin birim hücre boyutu değerleri..... 49

Tablo 4.2. Bazı iyonların koordinasyon sayısı, iyon yarıçapı, bağ enerjisi ve oksitlerin serbest oluşum entalpisi değerleri ([a]Born-Haber döngüsünden hesaplanmıştır) 49

Tablo 4.3. $LiMn_2O_4$, $LiM_{0.10}Mn_{1.90}O_4$ ve $LiM_{0.05}M'_{0.05}Mn_{1.90}O_4$ (M ve M' = Al, Si, Ti ve Cr) bileşiklerinin DC iletkenlik değerleri, kristal boyutu, tanecik boyutu, başlangıç deşarj kapasitesi ve kapasite kayıp oranları..... 51

Tablo 5.1. $LiMn_2O_4$, $LiM_{0.10}Mn_{1.90}O_4$ ve $LiM_{0.05}M'_{0.05}Mn_{1.90}O_4$ (M ve M' = Al, Si, Ti ve Cr) bileşiklerinin başlangıç deşarj kapasitesi, 50. döngüdeki deşarj kapasitesi ve kapasite kayıp oranları..... 58

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Doldurulabilir pillerin gravimetrik ve volumetrik enerji yoğunluklarının karşılaştırılması 4

Şekil 2.2. (a) Metalik lityum ve (b) Grafit veya bir içerme bileşiğinin anot olarak kullanıldığı doldurulabilir pillerin 100 döngüden sonra anot yapısındaki değişme 11

Şekil 2.3. Şarj edilebilir lityum iyon bataryalarda şarj-deşarj olayının şematik gösterimi 12

Şekil 2.4. a) Silindir, b) Düğme, c) Prizmatik ve d) İnce film lityum iyon pilleri...14

Şekil 2.5. Tabakalı $LiMO_2$ bileşiklerinin yapısı 15

Şekil 2.6. $LiFePO_4$ bileşiğinin kristal yapısı 18

Şekil 2.7. Bazı önemli organik çözücülerin kimyasal formülleri 21

Şekil 2.8. $LiMn_2O_4$ spinel Bileşiğinin a) Birim hücresi

b) Lityum iyonu difüzyon yolu, c) Şematik yapısı..... 25

Şekil 2.9. a) Dörtyüzlü A atomu konumu (8a) ve b) Sekizyüzlü B atomu konumu (16d) ile bunlara en yakın komşu konumlar..... 26

Şekil 2.10. Kübik spinel $LiMn_2O_4$ birim hücresinde Li, Mn ve O atomlarının istiflenmesi 27

Şekil 2.11. Li-Mn-O sistemi faz diyagramı……..28

Şekil 2.12. $Li/Li_x[Mn_2]O_4$ pilinin $0 < x < 2$ aralığında ve sabit akımda x değerine karşı voltaj eğrisi..... 30

Şekil 2.13. $L/Li_x[Mn_2]O_4$ pilinin dönüşümlü voltamogramı..... 30

Şekil 2.14. (a) Spinel $Li[Mn_2]O_4$ ve (b) Kaya tuzu yapısına sahip $Li_2[Mn_2]O_4$ bileşiklerinin dörtyüzlü 8a ve sekizyüzlü 16c konum enerjilerinin şematik gösterimi. 31

Şekil 2.15. (a) λ-MnO_2, (b) $Li[Mn_2]O_4$ ve (c) $Li_2[Mn_2]O_4$ fazlarına ait XRD toz desenleri 32

Şekil 2.16. Mangan oksitlerde Jahn-Teller etkisi 37

Şekil 3.1. 1 M LiPF6 elektrolitinin elektrokimyasal kararlılık penceresi..... 42

Şekil 3.2. Gaz manifold hattı (Schlenk Hattı) 44

Şekil 3.3. Argon kabini (Glove box)..... 44

Şekil 3.4. Pil yapım basamakları 45

Şekil 3.5. Pil düzeneği 46

Şekil 4.1. $LiMn_2O_4$ ve $LiM_{0,10}Mn_{1,90}O_4$ (M = Al, Ti ve Cr) bileşiklerinin XRD toz desenleri 50

Şekil 4.2. $LiMn_2O_4$ ve $LiM_{0.05}M'_{0.05}Mn_{1.90}O_4$ (M ve M' = Al, Si, Ti ve Cr) bileşiklerinin XRD toz desenleri..... 50

Şekil 4.3. a) $LiMn_2O_4$, b) $LiMn_{1.9}Al_{0.1}O_4$, c) $LiMn_{1.9}Ti_{0.1}O4$, d) $LiMn_{1.9}Cr_{0.1}O_4$ bileşiklerinin SEM görüntüleri 52

Şekil 4.4 a) $LiMn_2O_4$, b) $LiMn_{1.9}Al_{0.05}Si_{0.05}O_4$, c) $LiMn_{1.9}Al_{0.05}Cr_{0.05}O_4$, d) $LiMn_{1.9}Si_{0.05}Ti_{0.05}O_4$ bileşiklerinin SEM görüntüleri 53

Şekil 4.5. Li|1M$LiPF_6$(EC-DEC)|$LiMn_2O_4$ veya $LiM_{0.10}Mn_{1.90}O_4$ veya $LiM_{0.05}M'_{0.05}Mn_{1.90}O_4$ (M ve M' = Al, Si, Ti ve Cr) pilinin 148 $mA.g^{-1}$ (=1C) akım yoğunluğu ve 3.5-4.5 V potansiyel aralığında dolma ve boşalma eğrileri 54

Şekil 4.6. a) $LiMn_2O_4$ ve $LiM_{0.10}Mn_{1.90}O_4$ (M ve M' = Al, Ti ve Cr) bileşiklerin deşarj kapasitesinin döngü sayısı ile değişimi..... 56

Şekil 4.6. b) $LiMn_2O_4$ ve $LiM_{0.05}M'_{0.05}Mn_{1.90}O_4$ (M ve M' = Al, Si, Ti ve Cr) bileşiklerin deşarj kapasitesinin döngü sayısı ile değişimi..... 56

1. BÖLÜM

GİRİŞ VE ÇALIŞMANIN AMACI

Enerji konularının çok önemli olduğu günümüzde modern teknolojiye ilave olarak enerji kullanım ve yönetiminin de akılcı bilimsel yaklaşımlarla gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Enerji kaynakları bakımından çeşitlilik arz eden ülkemiz bu kaynakların en iyi biçimde kullanılması için güncel, uluslararası, ulusal ve yerel bilgi ve yöntemlerin kullanılması ile daha da verimli hale getirebilir.

Ekonominin gelişmesi ve nüfusun artmasından dolayı enerji depolama ve çevre kirliliği önemli bir hal aldı. Günümüzde dünyanın enerji ihtiyacını büyük oranda fosil yakıtlardan (kömür, petrol ve doğalgaz vb.) karşılanmaktadır. Araba kullanırken, ışığı açarken ya da elektrikli bir araç kullanırken aslında fosil kaynaklı enerjiler kullanmış oluruz. Fosil yakıtları kolaylıkla harcayabilmemize karşın petrolün bir damlasının, doğalgazın bir santimetre küpünün ya da kömürün bir parçasının oluşması milyonlarca yıl almıştır. Üstelik belki de petrol bu yüzyılın sonu gelmeden tükenecektir. Enerji elde etmek için fosil yakıtların yakılması sonucu oluşan atıklar çevreye yayılmaktadır. Bu atıklar solunum yolu hastalıklarına ve asit yağmurlarına neden olmaktadır. Ayrıca fosil yakıtların yakılması sonucu açığa çıkan karbondioksit gazı sera etkisi yaparak küresel ısınmaya neden olmaktadır. Bu nedenle alternatif enerji kaynaklarına ilgi artmıştır. Son zamanlarda güneş enerjisi ve rüzgar enerjisi gibi yenilenebilir enerji kaynaklarına odaklanılmıştır. Fakat bu yenilenebilir kaynakları zamana ve mevsimlere bağlıdır. Bundan dolayı enerji depolama sistemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Enerji depolama ve dönüştürme sistemleri insan varlığının devam etmesi için büyük öneme sahiptir [1].

Bugün yüksek enerji yoğunluğuna ihtiyaç duyulan birçok uygulamada lityum iyon piller tercih edilmektedir. Şarj edilebilir lityum iyon piller yüksek çalışma voltajı, yüksek enerji yoğunluğu ve uzun ömründen dolayı başlıca; dijital kameralar, laptoplar, bilgisayarlar, hesap makineleri ve cep telefonları gibi taşınabilir elektronik cihazlarda

kullanılmaktadır [2]. Lityum iyon pillerde kullanılan anot ve katot aktif maddeler genelde metal oksit türü lityum içerme bileşikleridir. Ticari lityum iyon bataryalarda katot aktif madde olarak $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiFePO_4$, $LiMn_2O_4$ ve anot aktif madde olarak da çoğunlukla grafit, metal alaşımları ve içerme bileşikleri kullanılmaktadır. Spinel $LiMn_2O_4$ bileşiği; kolay hazırlanan, ucuz, bol bulunan ve çevre dostu olmasıyla ön plana çıkmıştır [1-3]. Bütün avantajlara rağmen $LiCoO_2$ bileşiğinden daha düşük kapasiteye sahip olması ve şarj/deşarj döngüsü sırasında kapasite kaybına uğraması $LiMn_2O_4$ bileşiğinin ticari lityum iyon pillerde etkin olarak kullanımını engellemektedir. Kapasite kaybı birkaç faktöre bağlıdır; a)Mn^{+3} iyonlarından dolayı Jahn-Teller bozulması, b)mangan iyonlarının elektrolit içinde çözünmesi, c)döngü boyunca kristal yapının değişmesi ve d)yüksek potansiyelde elektrolitin bozulmasıdır [3].

Kapasite kaybını ortadan kaldırmak için katyon ve anyon katkılama, düşük sıcaklıkta sentezleme ve spinel taneciklerinin yüzeyinin metal oksit veya benzeri maddelerle kaplanması yöntemleri kullanılmaktadır. Ancak şimdiye kadar yapılan çalışmalarda $LiMn_2O_4$ bileşiğinin kullanıldığı lityum iyon pillerde kapasite kaybı tamamen yok edilememiştir.

Bu çalışmanın amacı;

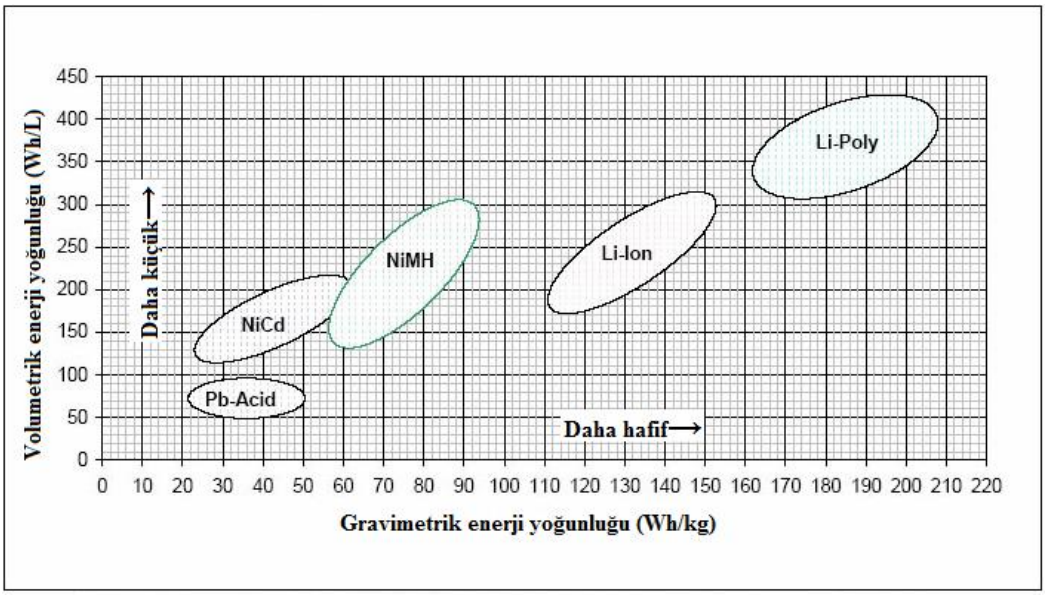
- **i)** Değişik metal katkılı spinel $LiM_{0.10}Mn_{1.90}O_4$ ve $LiM_{0.05}M'_{0.05}Mn_{1.90}O_4$ (M ve M' = Al, Si, Ti ve Cr) bileşiklerini sentezlemek
- **ii)** Sentezlenen bileşikleri X-ışınları toz kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve dört nokta iletkenlik ölçüm metodları ile karakterize etmek
- **iii)** $Li/LiMn_2O_4$ pilini sabit akımda 50 defa şarj/deşarj ederek katkılamanın spinel $LiMn_2O_4$ bileşiğinin kapasite kaybına olan etkisini incelemektir.

2. BÖLÜM

2.1.Piller

Kimyasal enerjiyi bünyesinde depolayan ve depoladığı enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürebilen cihazlardır. Bu dönüşüm tek yönlü ise doldurulamaz (primer) pil, dönüşüm her iki yönde olabiliyorsa, yani elektrik enerjisi tekrar kimyasal enerjiye çevrilebiliyorsa doldurulabilir (seconder) pil ismini alır. Doldurulamaz piller düşük maliyete, uzun raf ömrüne, yüksek enerji yoğunluğuna ve kullanım kolaylığına sahiptir ve bu yüzden çeşitli elektronik ve elektrikli cihazlarda kullanılmaktadır. Bu pillerin şarjı elektrokimyasal yan reaksiyonlara yol açabilir ve pilin patlamasına neden olabilir [4]. Doldurulabilir piller ise en az ortalama 1000 defa şarj edilerek yeniden kullanılabilir olması nedeniyle çevre açısından avantajlıdır.

Yüksek enerji yoğunluğu nedeniyle lityum iyon ve lityum iyon polimer pillere olan talep giderek hızla artmaktadır. Şarjlı pil sistemleri arasında lityum iyon pilleri ağırlık ve hacim esasına göre en yüksek enerji yoğunluklarına sahip olan sistemdir. Örneğin bu enerji yoğunluğu standart NiCd pillerine nazaran 2 mislidir. Ayrıca lityum iyon pillerinin mevcut enerji kapasitelerini ileride daha da arttırmak mümkün görülmektedir. Pil geriliminin 3,6 volt olması çok önemli bir avantajdır. Cep telefonları genellikle tek bir lityum iyon pili ile çalışır. Buna karşılık aynı görevi 1,2 volt gerilime sahip 3 adet nikel esaslı pil yapmaktadır. Şekil 2.1' de görüldüğü gibi doldurulabilir piller arasında spesifik enerji (150 Wh kg^{-1}) ve enerji yoğunluğu (400 Wh L^{-1}) en yüksek olan lityum iyon pillerdir [5].



Şekil 2.1 Doldurulabilir pillerin gravimetrik ve volumetrik enerji yoğunluklarının karşılaştırılması [5].

2.2. Pillerin sınıflandırılması

Piller; birincil piller, ikincil piller ve yakıt pilleri olmak üzere üç sınıfa ayrılır.

2.2.1 Birincil (Primer) Piller

2.2.1.1. Çinko Karbon Piller

1870-90'lı yıllarda ilk geliştirilen kuru pildir. Elektrolit, sulu amonyum klorür veya çinko klorürdür. Elektrolite ineert bir metal oksit ilave edilerek pelteleşmesi sağlanır. Pil hücresinde gerçekleşen reaksiyon,

$$Zn + 2MnO_2 + 2H_2O + ZnCl_2 \rightarrow 2MnOOH + 2Zn(OH)Cl$$

Eğer elektrolit olarak NH_4CI kullanılırsa,

$$Zn + MnO_2 + 2NH_4Cl \rightarrow Zn(NH_3)_2Cl_2 + 2\ MnOOH$$

Çinko karbon pillerin ömrü alkali pillerden daha kısa ve daha düşük güce sahiptir. Çinko karbon pillerde sızıntı sıkça görülür. Anodun yapısından dolayı çinko-karbon piller alkali pillerden daha az cıva içerir. Korozyon kontrolü ve hidrojen gazının serbest hale geçmesini önlemek için cıvaya ilaveten çinko karbon pilleri, kurşun, kadmiyum,

arsenik, krom, bakır, demir, mangan, nikel, çinko ve kalay gibi metaller içerir. Çinko – karbon pillerde %0.01'in altında cıva bulunmalıdır.

Kullanılmayan alkali piller kuru ve soğuk yerde depolanmalı. Çinko karbon pil kullanılan cihazlar 30 günden fazla çalıştırılmıyorsa pili cihazda tutup kendiliğinden deşarj olmasına neden olunmamalıdır. Pilden sızan amonyum klorür gözle temas ettiğinde ciddi sulanmaya neden olur. Çinko klorür çok korrozif bir maddedir. Çinko karbon piller $54^{o}C$ üzerinde depolandığı zaman hidrojen gazı çıkışı olabilir [6].

2.2.1.2. Çinko Hava Pilleri

Katot olarak havadan elde edilen oksijen gazı kullanılır.

Çinko anotta oksitlenerek çinko okside dönüşürken katotta aşağıdaki tepkime gerçekleşir.

$$O_2 + H_2O + 4e^- \rightarrow 2OH^-$$

Elektrolit, %20 – 40 oranında potasyum hidroksit çözeltisi içerir. Potasyum hidroksit'i elektrolit çözeltisi olarak kullanmakta büyük problem var. Havanın oksijeni kullanılırken havada bulunan karbondioksit potasyum hidroksitle reaksiyona girerek potasyum karbonat oluşur. Dolayısıyla bu reaksiyonlar pillerin kullanım ömrünü kısaltır. Bu sebepten dolayı bu tür piller genelde işitme cihazlarında kullanılır.
Hem çok az nemli hem de çok fazla nemli ortamlar çinko hava pillerin ömrünü kısaltır. Çinko – hava pillerde gazın serbest hale geçmesini önlemek için %5 oranında cıva kullanılır. Bu piller sürekli kullanım için uygun değildir. Kesikli enerji tüketimi gerektiren cihazlarda kullanılabilir [7].

2.2.1.3. Alkali Piller

Alkali pillerin anodunda yüksek-yüzey alanlı çinko tozu, katodunda ise mangan dioksit (MnO_2) bulunmaktadır. Elektroliti pelteleştirmek için bir selüloz türevi kullanılır.

Elektrolit, potasyum hidroksittir. Alkali pillerde, katot aktif maddesi olarak cıva oksit (HgO) veya gümüş oksit (Ag_2O) gibi maddeler de kullanılır.

Pilde aşağıdaki tepkime gerçekleşir.

$$Zn + 2MnO_2 + H_2O \rightarrow Zn(OH)_2 + Mn_2O_3$$

Alkali pillerde 1985 yılında pilin ağırlığının %1'i oranında cıva bulunurken bugün bu değer %0.025-0.0001 oranına düşürülmüştür. Alkali pillerde 25 mg'dan fazla cıva olması istenmez. Cıvaya ilaveten alkali piller kurşun, kadmiyum, arsenik, krom, bakır, indiyum, demir, nikel, kalay, çinko ve magnezyum gibi metalleri de içermektedir. Kullanılmayan alkali piller kuru ve soğuk yerde depolanmalıdır. Alkali pil kullanılan cihaz 30 günden fazla çalıştırılmıyorsa pili cihazda tutup deşarj olmasına neden olunmamalıdır [7].

2.2.1.4. Cıva Oksit Piller

Bu pillerin üretimi bazı ülkelerde durdurulmuştur. Genelde düğme tipinde üretilip kullanılmaktadır. Cıva oksit piller; çinko/cıva oksit ve kadmiyum/cıva oksit olmak üzere iki gruba ayrılır.

Pil hücresindeki reaksiyonlar;
Çinko-cıva oksit piller için:

$$Zn+HgO \rightarrow ZnO +Hg$$

Kadmiyum/cıva oksit piller için:

$$Cd + HgO + H_2O \rightarrow Cd(OH)_2 + Hg$$

Cıva oksit piller yerine, teknoloji geliştikçe daha az cıva içeren gümüş oksit ve çinko-hava düğme piller kullanılmaktadır. Bu pillerin kullanımı sürekli azalmaktadır. Düğme pil şeklinde üretilmektedir. Ağırlığının 3/2'si (%20-40) cıva oksittir. Kullanılmış cıva oksit piller tehlikeli atıklar sınıfına girer. Bir düğme cıva oksit pili 800.000 litre içme suyunu kirletir. Yani 800.000 litre içme suyunu cıva kirleticisi bakımından standartların üzerine çıkartır. Çöp depolama alanlarındaki cıva kaynağının %88'ni piller oluşturmaktadır [7].

2.2.1.5. Gümüş Oksit Piller

Gümüş oksit piller çok az miktarda kullanılır. Bu piller düğme şeklinde çeşitli boyutlarda üretilir. Alkali veya çinko-karbon düğme pillerden daha fazla sabit voltaja sahiptirler. İşitme cihazlarında ve saatlerde kullanılmaktadır.

Cıva Oksit pillere göre gümüş oksit piller genelde çok daha pahalıdır. Gümüş oksit piller %1 oranında cıva içerir. Bu piller ayrıca gümüş de içerir. Gümüş oksit pillerde gaz oluşumunu önlemek için cıva kullanılır. Gümüş oksit piller, diğer düğme pillere çok benzediğinden diğerlerinden ayırmak oldukça zordur. Bu pillerde cıva miktarı %0.025 fazla olmamalıdır. Gümüş oksit piller tehlikeli atıklar sınıfına girmektedir [7].

2.2.2.İkincil (Seconder) Piller

2.2.2.1. Kurşun-Asit Piller (Aküler)

Kurşun-asit aküler ıslak piller olarak bilinir. Kurşun asit piller (aküler) otomobillerde, motosikletlerde, botlarda ve çeşitli diğer endüstrilerde, çalışma, aydınlatma ve başlatma amacı ile kullanılır. Kurşun asit pilleri (aküler), sülfürik asit elektrolitleri içine daldırılmış kurşun ve kurşun oksit elektrotları içerir. Bir otomobil kurşun-asit aküsü ortalama 8 kg kurşun ve 0.454 kg sülfürik asit içerir. Katotta kurşun oksit, anotta ise kurşun bulunmaktadır[7]. Kurşun-asit akünün % 64'nı Pb, %5'nı polipropilen, %28.3'nı H_2SO_4 ve %2.7'nı diğer maddeler oluşturmaktadır. Aküde gerçekleşen deşarj ve şarj reaksiyonları aşağıdaki gibidir.

Deşarj reaksiyonu;

$$PbO_2 + 2H_2SO_4 + Pb \Rightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O$$

Şarj reaksiyonu;

$$2PbSO_4 + 2H_2O \Rightarrow PbO_2 + 2H_2SO_4 + Pb$$

2.2.2.2. Nikel Kadmiyum Piller

Nikel kadmiyum pillerin pozitif elektrotunda nikel hidroksit, negatif elektrotunda kadmiyum bileşiği ve elektrolit olarak potasyum hidroksit kullanılmaktadır.

Bu pillerdeki reaksiyon,

$$2NiOOH + 2H_2O + Cd \Leftrightarrow 2Ni(OH)_2 + Cd(OH)_2$$

Aşırı şarj, kadmiyum hidroksitin elektrotu pasifleştirilmesine neden olur. Bu pillerde kadmiyum miktarı %11-20 arasında değişir. Kullanılmış Nikel-kadmiyum piller tehlikeli atıklar sınıfına girer. Dünyada son 30 yılda Ni-Cd pili üretiminde 16.000-18.000 ton kadmiyum tüketilmiştir. Ev aletlerinde, güç aletlerinde ve aydınlatmada kullanılmaktadır. Üretimin %25 kadarı endüstriyel tipte büyük bataryalar şeklindedir. Nikel kadmiyum pillerin yerine mümkünse kadmiyum içermeyen nikel metal hidrür ve lityum pilleri gibi alternatifleri kullanılmalıdır [8].

2.2.2.3. Nikel Metal Hidrür (Ni-MH veya NiMH)

Nikel metal hidrür hücrelerde (Ni-MH veya NiMH), anot metal hidrür elektrottur ve hidrojen kaynağı olarak görev yapar.

Bu pillerdeki reaksiyon;

$NiOOH + MH \Leftrightarrow Ni(OH)_2 + M$

Anot olarak, hidrojen depolama kapasitesine sahip metal alaşımı kullanılır. Kullanılan metaller, V, Ti, Zr, Cr, Co ve Fe'dir. Ticari olarak en çok kullanılan metal alaşımı Li Ni_5'dir. Bu alaşımın her bir atomu 6 adet hidrojen atomunu $LaNi_5H_6$ depolayabilir. Ticari Ni-MH pillerinde kullanılan elektrolit, 6M KOH çözeltisidir. Ni-MH pilleri kendiliğinden boşalma hızları yüksek olan pillerdir. Ayda %20-25 oranında kendi kendine boşalır. Ni-Cad pillerinin aksine Ni-MH pilleri toksik metaller içermez. Özel olarak bertaraf edilmesine gerek yoktur. Ni-MH pilleri Ni-Cad pillere göre daha büyük kapasiteye sahiptir. Ni-MH piller ayrı boyuttaki Ni-Cd'dan %40 daha yüksek ömre sahiptir.

2.2.3. Yakıt pilleri

Yakıt pilleri, yakıt ile oksijenin elektro-kimyasal reaksiyonu sonucunda enerji üreten bir tür bataryadır. Yakıt pilinde hidrojence zengin herhangi bir madde potansiyel bir yakıt kaynağı olabilir. Bunlar; doğal gaz, petrol türevleri, sıvı propan ve gazlaştırılmış kömür gibi fosil kökenli yakıtlar veya etanol, metanol ya da hidrojen gibi yenilenebilir yakıtlar olabilir. Oksijenle hidrojenin reaksiyonu su ürettiğinden dolayı, bu reaksiyondan kirletici ürün çıkışı söz konusu değildir [9]. Pilde gerçekleşen reaksiyonlar;

Hidrojen elektrotunda gerçekleşen reaksiyon;

$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H2O + 2e^-$

Oksijen elektrotunda gerçekleşen reaksiyon;

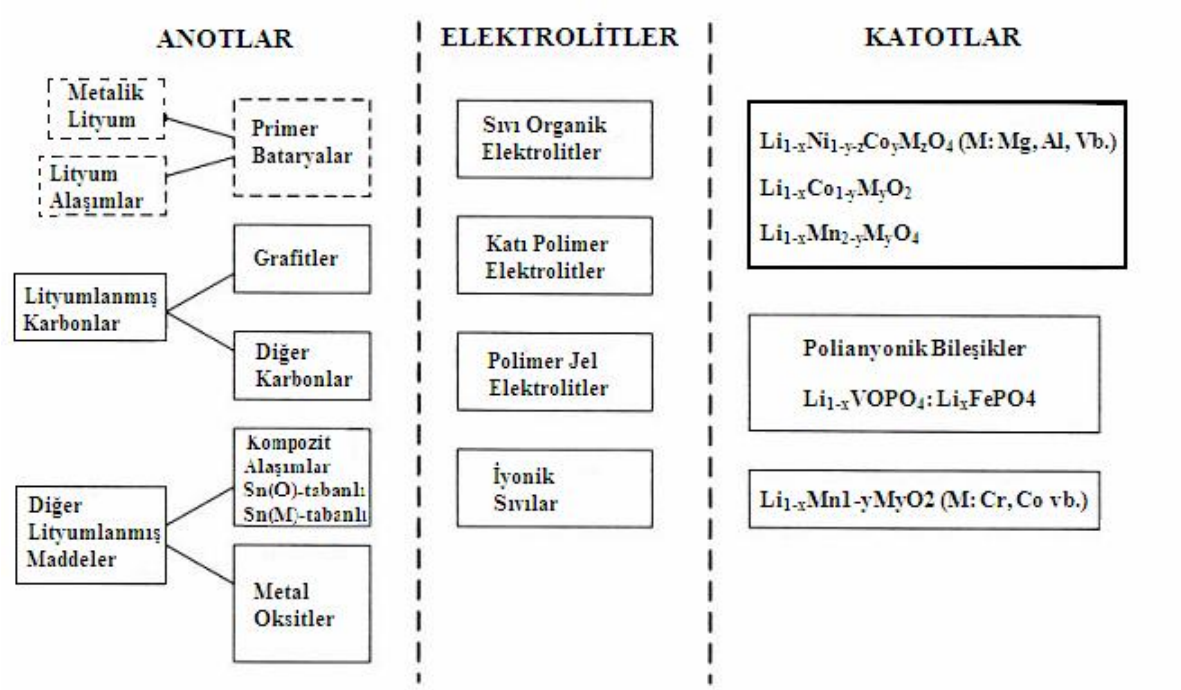
$½O_2 + 2H_2O + 2e^- \rightarrow OH^-$

Toplam reaksiyon;

$H_2 + ½O_2 \rightarrow H_2O$

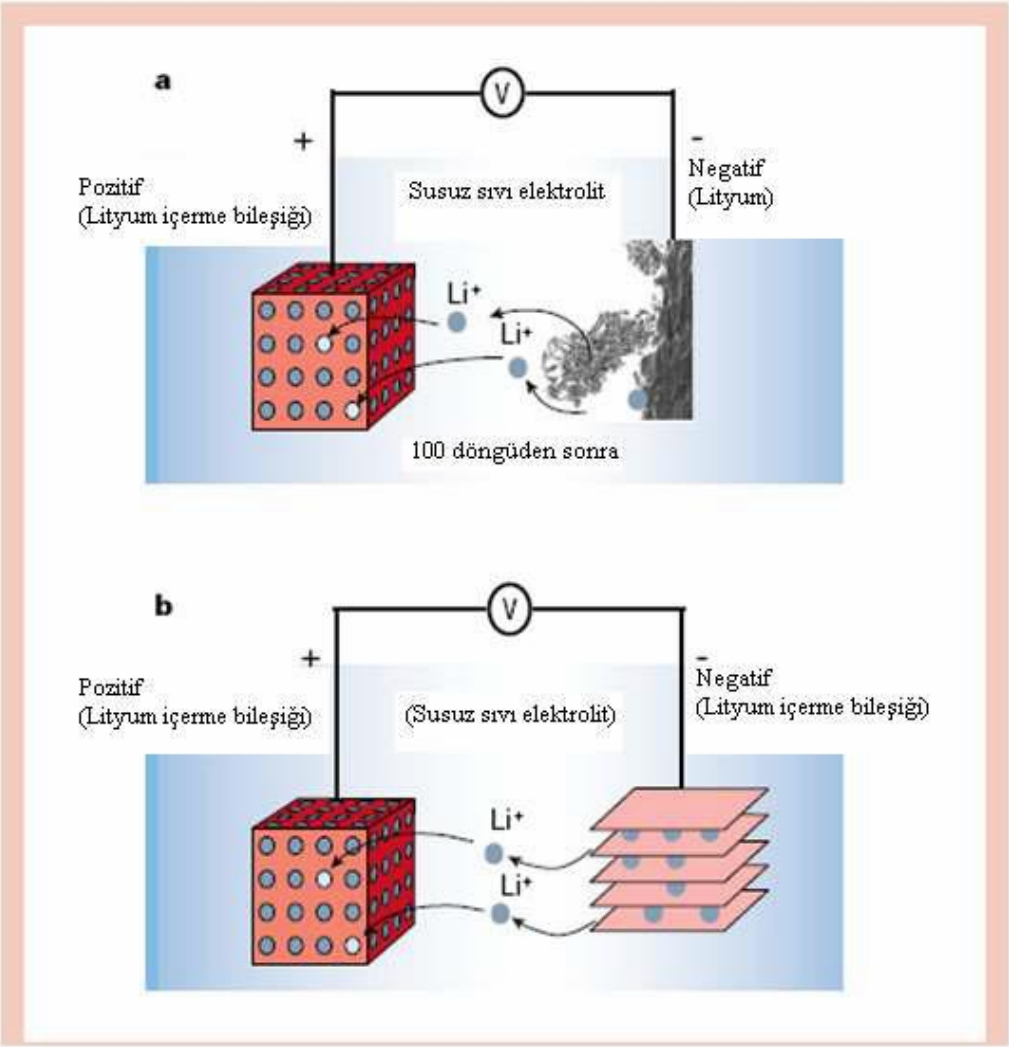
2.3. Lityum İyon Pilleri

Geçen yüzyıl boyunca araştırmacılar çok çeşitli elektrot ve elektrolit maddelerini deneyerek çeşitli pil sistemleri üzerinde incelemeler yapmışlar ve bu arada lityum metali negatif elektrot olarak daima ilgi çekmiştir.



Şema 2.1. Lityum pil sisteminde anot, katot ve elektrolit türlerinin kombinasyonu [10].

Yapılan pek çok bilimsel araştırma sonucunda lityum metalinin şarj edilebilir pillerde elektrot olarak uygun olmadığı görülmüştür. Şarj boyunca lityum anot yüzeyinde birikerek dentritik (dallı büyüme) büyümeye sebep olmaktadır. Lityumun dallı büyümesi genellikle pozitif elektrota ulaşır ve bir kısa devre meydana gelir [11].



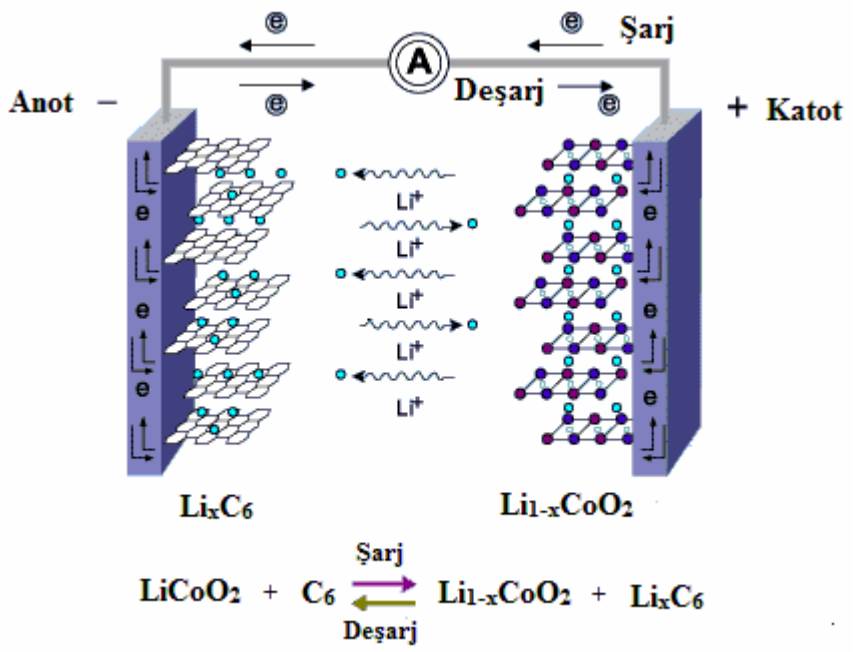
Şekil 2.2 (a) Metalik lityum ve (b) Grafit veya bir içerme bileşiğinin anot olarak kullanıldığı doldurulabilir pillerin 100 döngüden sonra anot yapısındaki değişme

Cep telefonlarında kullanılmak üzere üretilen lityum pillerinde gaz sıkışmasından dolayı kullanıcıya zarar veren ani patlamalar gerçekleşmiş ve bunların 1991 yılında piyasadan geri çekilmesine neden olmuştur. Lityum pillerindeki bu problemi aşmaya yönelik çalışmalarda metalik lityum yerine yeni anot aktif maddeler (grafit, metalik alaşımlar ve içerme bileşikleri) geliştirilmiştir. Yeni geliştirilen anot aktif maddelerin enerji yoğunluğu metalik lityumdan düşük olsa bile pillerde güvenlik problemi kalmamış ve azaltılmıştır. Metalik lityumun anot olarak kullanıldığı doldurulabilir lityum pillerde 100 döngüden sonra dallı büyümenin olduğu buna karşın grafit veya içerme bileşiklerinin kullanıldığı pillerde ise böyle bir büyümenin olmadığı Şekil 2.2'de şematik olarak gösterilmiştir. Yüksek enerji yoğunluğu ve yüksek boşalma voltajına

(3,7 volt) sahip ilk ticari lityum iyon piller 1991 yılında Japon Sony Firması tarafından geliştirilerek piyasaya sürüldü. Japon firmaları günümüzde dünya pil pazarında bulunan pillerin %90'nını karşılamaktadır. İlk yıllarda silindirik piller kullanılmasına rağmen günümüzde cep telefonlarının yaygınlaşmasıyla birlikte prizmatik ve kare şekilli piller pazarda yerini almaktadır [12].

Kurşun-asit, nikel-kadmiyum ve nikel-metal hidrür bataryalar gibi diğer şarj edilebilir pil sistemleriyle karşılaştırıldığında, lityum iyon piller daha yüksek gravimetrik ve volumetrik enerji sağlar. Lityum iyon pillerin çalışma gerilimi 3,7 V olup diğer pillerin (Ni-MH ve Ni-Cd) yaklaşık 3 katıdır [13]. Lityum iyon pillerin yüksek çalışma gerilimi, anot ve katot aktif madde ile lityum arasındaki içerme tepkimesinden kaynaklanmaktadır.

Lityum iyonları dolma-boşalma tepkimesi sırasında sürekli olarak anot-katot arasında gidip gelmektedir. Şarj esnasında katot aktif maddenin kristal örgüsünün uygun boşluklarına yerleşmiş olan lityum iyonları anoda göç ederken, deşarj esnasında ise bu olayın tam tersi durum meydana gelmektedir. Hem boşalma hem de dolma sırasında dış devreden lityum iyon geçişini karşılayacak miktarda akım geçer.



Şekil 2.3. Şarj edilebilir lityum iyon bataryalarda şarj-deşarj olayının şematik gösterimi

Dolma ve boşalma sırasında lityum iyonlarının elektrolit içinde anot ve katot arasında iki yonlu haraketinden dolayı lityum iyon pillerine salıncak sandalye pili (rocking chair battery) veya salıncak pil (swing battery) de denir [14].

Bir lityum iyon pilde dolma ve boşalma sırasında gerçekleşen elektrokimyasal değişim Şekil 2.3'de görüldüğü gibi içerme (konak-konuk) tepkimesi şeklinde yürümektedir.

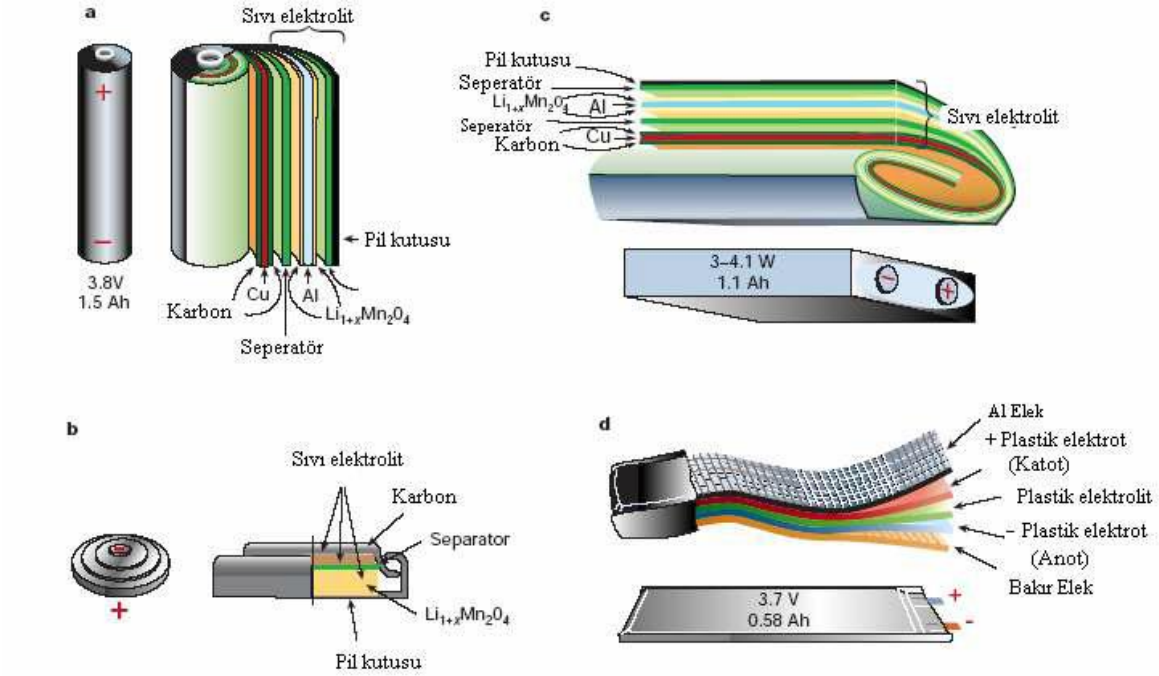
$$C_6 + LiMn_2O_4 \underset{\text{Deşarj}}{\overset{\text{Şarj}}{\rightleftharpoons}} Li_xC_6 + Li_{1-x}Mn_2O_4$$

İçerme bileşikleri (konak-konuk), konak adı verilen bir kristalin örgü boşluğuna konuk adı verilen uygun büyüklükteki bir atom ya da atom grubunun yerleşmesiyle oluşan bileşiklerdir. Konuk atom veya atom gurubunun konak türün kristal örgü boşluğuna yerleşmesi sonucunda konak türün elektronik özelliklerinde önemli değişiklik olurken kristal yapısında çok az değişiklik meydana gelir. Kristal yapının çok az değişmesi tepkimenin tersinir olmasına neden olmaktadır. Örneğin;

$$\underset{\text{Renksiz}}{H^+ + e^- + 1/x\ WO_3} \rightleftharpoons \underset{\text{Koyu mavi}}{1/x\ H_xWO_3} \quad x \cong 0{,}3$$

tepkimesi tersinir bir tepkime olup renksiz olan WO_3'den aynı kristal yapıya sahip koyu mavi renkli H_xWO_3 içerme bileşiği oluşmaktadır [15]. İçerme bileşikleri, tersinir indirgenme-yükseltgenme tepkimesi vermeleri nedeniyle doldurulabilir pillerde anot veya katot aktif madde olarak kullanılmaktadır.

Ticari lityum iyon pilleri genel olarak anot, katot, elektrolit, ayıraç ve emniyet cihazından oluşmaktadır ve Şekil 2.4'de görüldüğü gibi silindir, düğme, prizmatik ve ince film olmak üzere dört farklı tipte üretilmektedir.



Şekil 2.4. a) Silindir, b) Düğme, c) Prizmatik ve d) İnce film lityum iyon pilleri [5].

2.3.1. Katot Aktif Maddeler

Lityum iyon pillerin performansı büyük oranda kullanılan katot aktif maddenin özelliğine bağlıdır. Kimyasal potansiyel ve lityum iyon miktarı, bir pilin sırasıyla voltajını ve şarj kapasitesini belirler. Kullanılan katot aktif maddelerin artan kimyasal ve mekanik kararlılığı, pillerin döngü sayısını artırır. İçerme bileşiklerinin katot aktif madde olarak kullanılabilmesi için bazı kriterleri karşılaması gerekmektedir [16];

1- Kristal örgüsü, lityum iyonlarının yerleşmesine olanak verecek şekilde uygun büyüklükte boşluklar içermeli

2- Açık devre potansiyelinin yüksek olması için Fermi düzeyi enerjisi ve Li+ iyonlarının konum enerjisi düşük olmalı

3- Elektrot potansiyeli, lityum miktarı ile az değişmeli.

4- Yüksek kapasiteye ulaşmak için formül birimi başına katkılanan lityum miktarı büyük olmalı

5- Spesifik enerjinin büyük olması için formül ağırlığı küçük olmalı.

6- Enerji yoğunluğunun büyük olması için molar hacim küçük olmalı.

7- Şarj/deşarj hızının büyük olması için lityumun örgüden ayrılma ve örgüye giriş difüzyon hızı yüksek olmalı.

8- Şarj/deşarj (dolma-boşalma) döngü sayısının büyük olması için lityum içerme tepkimesi yeteri kadar tersinir olmalı

9- Kristal örgüsünde çözücü türlerin yerleşebileceği boyutta boşluk olmamalı

10- Elektrolit içinde kararlı olmalı

11- Elektronik iletkenliği yeteri kadar büyük olmalı

12- Ucuz olmalı, kolay bulunabilmeli ve çevre dostu olmalı

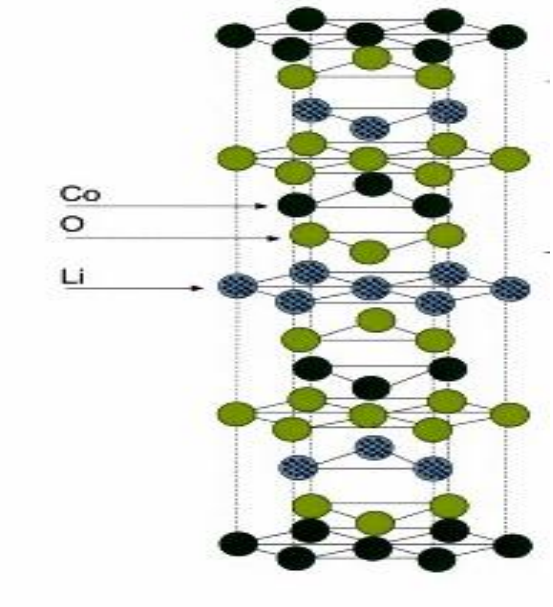
13- Kolay işlenebilmeli

$LiCoO_2$, sentezi kolay, döngü ömrü uzun ve 140 mAh g^{-1} gibi yeterince büyük kapasiteye sahip olması nedeniyle lityum iyon pillerde en çok kullanılan maddedir. Ancak $LiCoO_2$ toksik, maliyeti yüksek ve teorik kapasitesinin yaklaşık %50 kadarının kullanılabilmesi gibi dezavantajlara sahiptir. Bu yüzden yeni katot aktif maddelerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar yapılmaktadır.

Bu çalışmalar arasında en çok tabakalı yapıda $LiNiO_2$ [17] ve $LiNi_{1-x}M_xO_2$ [18–19], (M = geçiş metali), üç boyutlu yapıda $LiMn_2O_4$ [20,21] ve olivin yapıda olan $LiFePO_4$ [22,23] bileşikleri yer almaktadır.

2.3.1.1. Tabakalı Yapı

Genel formulü $LiMO_2$ (M = V, Mn, Co ve Ni) olan tabakalı yapılar, oksijenin kübik sık istiflenmeyle oluşturduğu örgünün alternatif (111) düzlemlerindeki sekizyüzlü konumlara Li^+ ve M^{3+} iyonlarının yerleşmesiyle oluşan yapılardır



Şekil 2.5. Tabakalı $LiMO_2$ bileşiklerinin yapısı

İki boyutlu tabakalı yapı, Li^+ ve M^{3+} iyonlarının yarıçap ve yükleri arasındaki farkın büyük olması sonucu oluşmuştur ve uzay grubu R3m olan trigonal simetriye sahiptir. Yükler ve yarıçaplar arasındaki fark azaldıkça Li^+ ve M^{3+} tabakaları arasındaki katyon düzensizliği artmaktadır [24].

i) $LiCoO_2$

Tabakalı yapıda olan $LiCoO_2$, Li^+ ve Co^{3+} iyonlarının iyonik yarıçapları arasındaki farkın büyük olması nedeniyle iki boyutlu Li^+ iyon yoluna ve kenarları ortak olan CoO_6 sekizyüzlülerin kobalt atomları arasındaki etkileşim nedeniyle de elektronik iletkenliğe sahiptir. $LiCoO_2$ uygun elektrokimyasal özelliklerinden dolayı ticari olarak pek çok lityum iyon bataryada katot aktif maddesi olarak kullanılmaktadır [25]. Tabakalı yapıdaki $LiCoO_2$ bileşiği sentezinin kolay, döngü ömrünün uzun ve 140 mAh g^{-1} gibi yeterince büyük olan kapasiteye sahip olması nedeniyle ticari lityum iyon pillerde kullanılmaktadır. Ancak toksik ve maliyetinin yüksek olması ve teorik kapasitesinin yaklaşık %50 kadarının kullanılabilmesi gibi eksik yönleri bulunmaktadır. Teorik şarj kapasitesinin yarısından fazlası kullanıldığında, O^{2-}: 2p bandında bulunan elektronların uzaklaşması sonucu bileşik kimyasal olarak kararsız hale gelmektedir. $LiCoO_2$ bileşiğinin kimyasal olarak kararsız olmasının nedeni, yüksek potansiyelde Co^{4+} iyonunun elektrolit içinde çözünmesidir [26].

Li_2CO_3, MgO, Al_2O_3, $AlPO_4$, SiO_2, SnO_2, ZrO_2 ve karbon gibi maddeler ile yapılan kaplamanın $LiCoO_2$ bileşiğinin yüksek potansiyelde kapasite kaybını azalttığı bulunmuştur. Ayrıca Co^{3+} iyonunun bir kısmı yerine Ni^{3+}, Fe^{3+}, Mn^{4+}, Al^{3+},Ga^{3+}, Mg^{2+} ve Ti^{4+} gibi iyonları katkılamanın yüksek potansiyelde kapasite kaybını azalttığı ve kapasiteyi artırdığı bulunmuştur [40–41].

ii) $LiNiO_2$

$LiNiO_2$ bileşiği, $LiCoO_2$ bileşiğinden daha ucuz ve kapasitesi (200 mAh g^{-1}) daha büyüktür. $Ni^{3+/4+}$: e_g bandı O^{2-}: 2p bandının yukarısında bulunmaktadır. Lityumun kristal örgüden ayrılması, O^{2-}: 2p bandından elektronun uzaklaşmasına neden olmaz. Bu da $LiCoO_2$ bileşiğine göre daha fazla lityumun kullanılması demektir [42].

Ancak düzenli tabakalı yapıya sahip $LiNiO_2$ bileşiğinin büyük miktarda üretimi zordur ve döngü sırasında tersinmez faz dönüşümü nedeniyle kapasite kaybı olmaktadır. Sentezin zor olmasının nedeni, Ni^{2+} iyonunun Ni^{3+} iyonuna güçlükle yükseltgenmesi ve yüksek sıcaklıkta Li_xNiO_{2-x} ($0< x <1$) formülüne sahip bileşiğe dönüşmesidir. Kapasite

kaybını azaltmak ve termal kararlılığı artırmak için metal oksit kaplama ve değişik metal katkılama yöntemleri kullanılmaktadır. $Li_2O.2B_2O_3$ [43], MgO [44], $AlPO_4$ [45], SiO_2 [46], TiO_2 [47] ve ZrO_2 [48] kaplanmış $LiNiO_2$ ve çeşitli metal katkılanmış $LiNi_{1-x}M_xO_2$ (M=Al, Mn, Co, Mg,Ca, Ga, Ti ve Nb) bileşiklerinin elektrolit içinde daha kararlı ve kapasite kaybının daha az olduğu bulunmuştur.

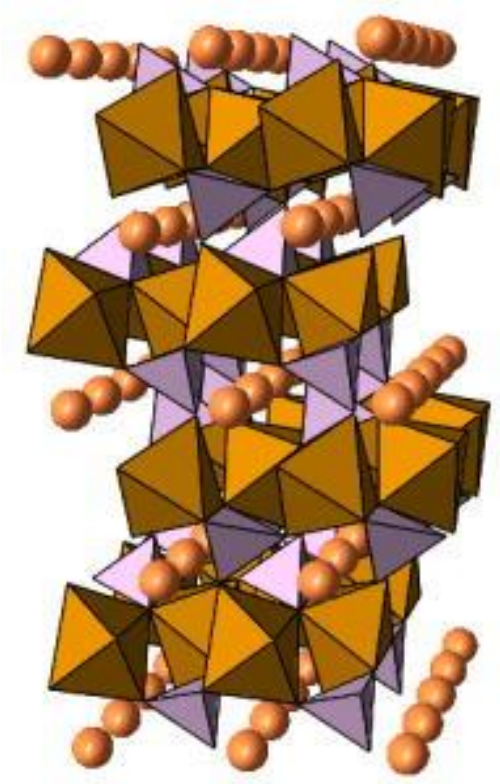
iii) $LiMnO_2$

$LiMnO_2$, formülü $LiMO_2$ olan tabakalı yapıdaki maddeler arasında ekolojik ve ekonomik bakımdan en fazla ilgi çeken madde olmuştur. $LiMnO_2$, lityuma karşı 2.0-4.25 V aralığında 190 mAh g^{-1} gibi büyük spesifik kapasiteye sahiptir. Ancak şarj/deşarj döngüsü sırasında tabakalı yapıdan spinel yapıya tersinmez olarak dönüşmesi nedeniyle hızlı şekilde kapasite kaybına uğramaktadır. Tabakalı yapıyı kararlı hale getirerek kapasite kaybını önlemek için manganın bir kısmı yerine değişik metal katkılama yapılmaktadır. Bu amaçla Al, Cr, Ni ve Co katkılanmıs $LiMnO_2$ bileşiğinin kapasite kaybının azaldığı bulunmuştur [49]. Ayrıca Al_2O_3 ve CoO gibi metal oksit kaplanmış $LiMnO_2$ bileşiğinin kapasite kaybının azaldığı bulunmuştur [50,51].

2.3.1.2. Olivin Yapısı, $LiFePO_4$

$LiFePO_4$ bileşiği metalik lityuma karşı 3.4 V deşarj potansiyeline ve 170 mAh g^{-1} gibi yüksek teorik kapasiteye sahiptir. Ayrıca ucuz, çevre dostu, yüksek enerji yoğunluğu, şarj-deşarj esnasında termal olarak kararlıdır ve bu yüzden katot aktif madde olarak büyük ilgi çekmektedir [52,53]. Ancak $LiFePO_4$ bileşiğinin lityum iyonik iletkenliği ve elektronik iletkenliğinin (10^{-9}-10^{-10} S cm^{-1}) düşük olması bu bileşiğin ticari lityum iyon pillerinde katot aktif madde olarak kullanımını engellemektedir. İletkenliğinin düşük olmasının nedeni bileşiğin Şekil 2.6'da görüldüğü gibi düzenli olivin yapısına sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Olivin yapıda Li atomları sekizyüzlü 4a, Fe atomları sekizyüzlü 4c ve P atomları ise dörtyüzlü 4c konumlarında bulunmaktadır. $LiFePO_4$ elektrotları elektronik iletkenliği düşük olan $FePO_4$ ve $LiFePO_4$ fazlarından oluşur. Elektronik iletkenliğin düşük olmasının nedeni demirin $FePO_4$ ve $LiFePO_4$ fazlarında sırasıyla +3 ve +2 olmak üzere tek bir yükseltgenme basamağında olmasıdır. Elektronik olarak izole edilmiş olan alanların elektrotta inaktif olarak kalması nedeniyle pratikte maddenin teorik kapasitesine ulaşılamaz. Bileşiğin iyonik ve elektronik iletkenliğini

artırmak için karbon veya iletken kaplama ve nano boyutlu tanecik üretim yöntemleri kullanılmaktadır [54].



Şekil 2.6. $LiFePO_4$ bileşiğinin kristal yapısı

2.3.1.3. Spinel Yapı

$LiMn_2O_4$ spinel bileşiğinin katot aktif madde özelliği ilk defa Thackeray ve arkadaşları tarafından rapor edildikten sonra yoğun şekilde araştırılmıştır [20]. $LiMn_2O_4$ spinel bileşiği; ucuz, bol bulunan, termal olarak kararlı ve çevre dostu olması nedeniyle elektrikli araçlar (EV) ve melez elektrikli araçlar (HEV) bakımından ilgi çekmektedir. Ancak $LiMn_2O_4$ özellikle yüksek sıcaklıkta kapasite kaybına uğramakta ve değeri 120 mAh g^{-1} olan düşük kapasiteye sahiptir. $LiMn_2O_4$ bu çalışmanın konusudur ve daha sonraki bölümlerde detaylı olarak anlatılacaktır.

2.3.2. Anot Aktif Maddeler

Metalik lityum yüksek spesifik kapasiteye (3860 mAh g^{-1}) ve düşük elektrot potansiyeline (standart hidrojen elektroda karşı -3.045 V) sahip olmasına rağmen anot aktif madde olarak kullanıldığı pillerde uzun süreli doldurma/boşalma işlemi, lityum

metalinin dallanmalı büyümesine ve dallı büyümeyle oluşan kısa devre, pilin yanması ve patlamasına neden olmaktadır [5]. Yoğun çalışmalar sonucu ticari lityum iyon pillerde lityum metalinden daha güvenli olan karbonlu maddeler anot aktif maddesi olarak kullanılmaya başlanmıştır. Karbonlu maddelerin anot olarak kullanılması lityumdan kaynaklanan güvenlik probleminin kısmen çözülmesine ve lityum iyon pil teknolojisinin büyük oranda ticarileşmesine neden oldu. Lityum iyonları, karbonlu maddelerle lityuma karşı 0.05 V olan düşük potansiyel değerlerinde içerme tepkimesi vermektedir. Grafit, oda sıcaklığında lityum ile konak-konuk tepkimesi vererek spesifik kapasitesi 372 mAh g^{-1} olan LiC_6 bileşiğini oluşturur.

Çoğu elektrolit bu potansiyel değerlerinde (0.05V) kararsız olup elektrot yüzeyinde bozunmaktadır. Karbonlu anodun yüzeyinde elektrolit bozunarak katı-elektrolit ara yüzey (SEI) tabakası olarak adlandırılan pasivasyon tabakası oluşmaktadır. Oluşan bu tabaka elektrolitin daha fazla bozunmasına ve lityum iyonunun başka türlerle birlikte karbonun örgü boşluğuna girmesine engel olmaktadır. Ancak pilin fazla şarj edilmesi sonucu karbon anotta biriken metalik lityum çözücü ile tepkime vererek yanıcı gaz karışımının oluşmasına neden olabilir. Bazı durumlarda aşırı lityum ile yüklenmiş olan karbonlu anot yanıcı patlamaya neden olabilir. Bu yüzden büyük kazaların önlenmesi için şarj işleminin kontrol edilmesi gerekmektedir. Güvenlik kaygılarını azaltmak için iki yol izlenmektedir. Bunlar, i) yüksek voltajlı anot aktif maddesi ve ii) sıvı elektrolitlerden daha yüksek kararlılığa sahip olan katı elektrolitlerin kullanılmasıdır. Düşük buhar basıncına sahip ve çözücü içermeyen katı elektrolitlerin kullanılması bataryaların uzay aracı gibi özel dizayn ve dikkat gerektiren araçlarda kullanımını mümkün kılmaktadır.

Anot aktif madde olarak ticari lityum iyon bataryalarda kullanılan karbonun yerine geçebilecek daha güvenli, yüksek spesifik kapasiteye ve güç yoğunluğuna sahip alternatif maddelerin sentezlenmesi ve geliştirilmesi ilgili çalışmalar yapılmaktadır [55]. $Li_4Ti_5O_{12}$ [56] ,kalay oksit [57] ve metal alaşımları [58] gibi bazı alternatif anot aktif maddelerin özellikleri Tablo 2.1'de verilmiştir. $Li_4Ti_5O_{12}$ bileşiğinin potansiyelinin yüksek olması (lityuma karşı 1.5 V), SnO_2 bileşiğinin önemli oranda tersinmez kapasiteye sahip olması ve metal alaşımlarının döngü sırasında büyük hacim değişimine uğraması gibi nedenler bu maddelerin karbonun yerini almalarında önemli engel oluşturmaktadır. Elektronik ve iyonik iletkenliği düşük olan $Li_4Ti_5O_{12}$ bileşiği düşük akım yoğunluğuna sahiptir. $Li_4Ti_5O_{12}$ bileşiğinin iletkenliğini artırmak için metal

katkılama, karbon ve iletken bir fazla kaplama ve tanecik boyutunu küçültme gibi yöntemler kullanılmaktadır. Son yıllarda Sony firması, karbondan daha büyük enerji yoğunluğuna sahip olan kalay esaslı nano tanecikleri lityum iyon pillerde anot olarak kullanmaya başlamıştır [59].

Tablo 2.1. Lityum iyon pillerde kullanılan anot aktif maddeler

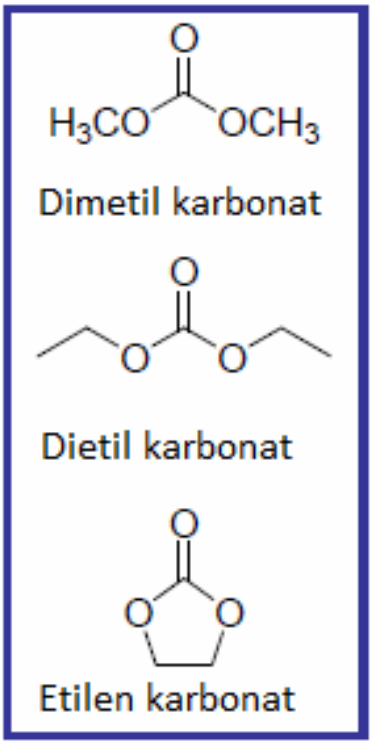
Anot aktif madde	Lityum katkılanmış anot aktif madde	Teorik kapasite (mAh g^{-1})
Grafit	LiC_6	372
Kok	$Li_{0.5}C_6$	185
$Li_4Ti_5O_{12}$	$Li_7Ti_5O_{12}$	160
Al	LiAl	800
Sn	$Li_{4.4}Sn$	790
SnO	$Li_{4.4}Sn/Li_2O$	658
SnO_2	$Li_{4.4}Sn/Li_2O$	564
Sn_2Fe	$Li_{4.4}Sn/Fe$	666

2.3.3. Elektrolitler

Lityum iyon pillerin çalışma aralığı (~3V) suyun elektrokimyasal kararlılık penceresinden daha geniş olduğu için sulu elektrolitler kullanılamaz. Elektrolit olarak elektrokimyasal kararlılık penceresi daha geniş olan lityum tuzlarının organik çözücülerdeki çözeltileri kullanılır. İyi bir elektrolit; ucuz, güvenli, kimyasal olarak kararlı ve geniş bir sıcaklık aralığında iletken (iyonik) olmalı, 4.5 V'dan daha büyük elektrokimyasal kararlılık penceresi, düşük buhar basıncı, düşük toksik özellik ve düşük viskozite sıcaklık katsayısına sahip olmalıdır. Şekil 2.7'de bazı organik çözücülerin kimyasal formülleri verilmektedir [60].

Lityum iyon pillerinin çalışma sıcaklık aralığı genelde -20 ile +60 ^oC arasında olduğu için düşük erime noktası, yüksek kaynama noktası ve düşük buhar basıncına sahip olan

çözücüler tercih edilmektedir. İyonik iletkenlik, hareketliliğe (mobilite) ve iyonik yük taşıyıcılarının sayısına bağlıdır. İyonik yük taşıyıcıların sayısı ve hareketlilik, çözücünün viskozitesi ve dielektrik sabiti ile ilişkilidir ve çözücü seçimi, pilin elektrokimyasal performansında önemli rol oynaktadır [60].



Şekil 2.7. Bazı önemli organik çözücülerin kimyasal formülleri

Bazı çözücülerin fiziksel özelliği Tablo 2.2'de verilmiştir. İstenen özellikte elektrolit elde edilmesi için pratikte iki veya daha fazla çözücü karıştırılarak kullanılır. Etilen karbonat (EC) oda sıcaklığında katı ve viskoz olduğu için viskozitesi daha düşük olan dimetil karbonat (DMC) veya dietil karbonat (DEC) gibi çözücülerle karıştırılarak kullanılmaktadır. Organik çözücülerin su içeriği metalik lityumla istenmeyen kimyasal tepkimeleri önlemek için 20 ppm'den düşük olmalıdır. Genellikle elektrolitler uygun özellikteki lityum tuzlarının uygun çözücülerde çözünmesi ile hazırlanırlar. Tablo 2.3'de lityum pillerde yaygın olarak kullanılan bazı lityum tuzları verilmiştir. İçinde $LiPF_6$ tuzu çözünmüş olan etilen karbonat (EC) temelli elektrolitler 5V üzerinde kararlıdır ve lityum iyon pillerde yaygın olarak kullanılmaktadır [61]. Lityum tuzlarının yüksek molekül ağırlıklı polimerlerdeki çözeltileri veya polimer yapı içine lityum çözeltilerinin absorbe edildiği polipropilen (PP) veya polietilen (PE) gibi polimerik

membranlar kullanılabilir. Elektrolit olarak kullanılabilen bu membranlar pilin daha ince tasarlanmasına olanak sağlar.

Tablo 2.2.Elektrolitlerde kullanılan bazı çözücülerin fiziksel özellikleri

Çözücü	Bağıl dielektrik sabiti	Viskozite (cp)	Erime Noktası (^oC)	Kaynama noktası (^oC)	İndirgenme potansiyeli	Yükseltgenme potansiyeli	Dönor sayısı
Etilen karbonat (EC)	90	1.9	37	238	-3.0	+3.2	16.4
Propilen karbonat (PC)	65	2.5	-49	242	-0.3	+3.6	15.1
1,2 dimetiloksietan (DME)	7.2	0.46	-58	84	-3.0	+2.1	20.0
Tetrahidrofuran (THF)	7.4	0.46	-109	66	-3.0	+2.2	
Metil format (MF)	8.5	0.33	-99	32			16.5
Metil asetat (MA)	6.7	0.37	-98	58	-2.9	+3.4	
Dimetil karbonat (DMC)	3.1	0.59	3	90			
Etil metil karbonat (EMC)	2.9	0.65	-55	108	-3.0	3.7	
Dietil karbonat (DEC)	2.8	0.75	-43	127			15.1
Etil asetat (ES)	6.0	0.43	-84	77			17.1

Tablo 2.3. Susuz elektrolitlerde kullanılan bazı lityum tuzları

Halojenürler	LiCl, LiBr, LiI
Florür bileşikleri	$LiBF_4$, $LiPF_6$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$
Klorür bileşikleri	$LiAlCl_4$, $LiGaCl_4$
Oksitli bileşikler	$LiClO_4$, $LiCF_3SO_3$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, $LiC(CF_3SO_2)_3$, $LiCF_3CO_2$

2.3.4. Ayıraç (Separator)

Pillerde anot ve katodun doğrudan temasını engellemek ve iyon taşınmasını sağlamak için ayıraç kullanılır [62,63]. Organik elektrolitten kaynaklanan düşük iyonik iletkenlik nedeniyle ayıraç elektrolite karşı kimyasal ve elektrokimyasal olarak kararlı olmalı, mikrometre düzeyinde bir kalınlığa sahip olmalı ve mekanik olarak dayanıklı olmalıdır. Ayrıca ayıraç; pilin dışarıdan kısa devre olması, fazla şarj olması ve fazla deşarj olması durumlarında, eriyerek büyük akım geçişini engelleyen bir emniyet aracı olarak rol oynamalıdır. Bu amaçla ticari lityum iyon pillerinde polietilen (PE) ve polipropilen (PP) filmler ayıraç olarak kullanılmaktadır.

2.3.5. Emniyet Araçları

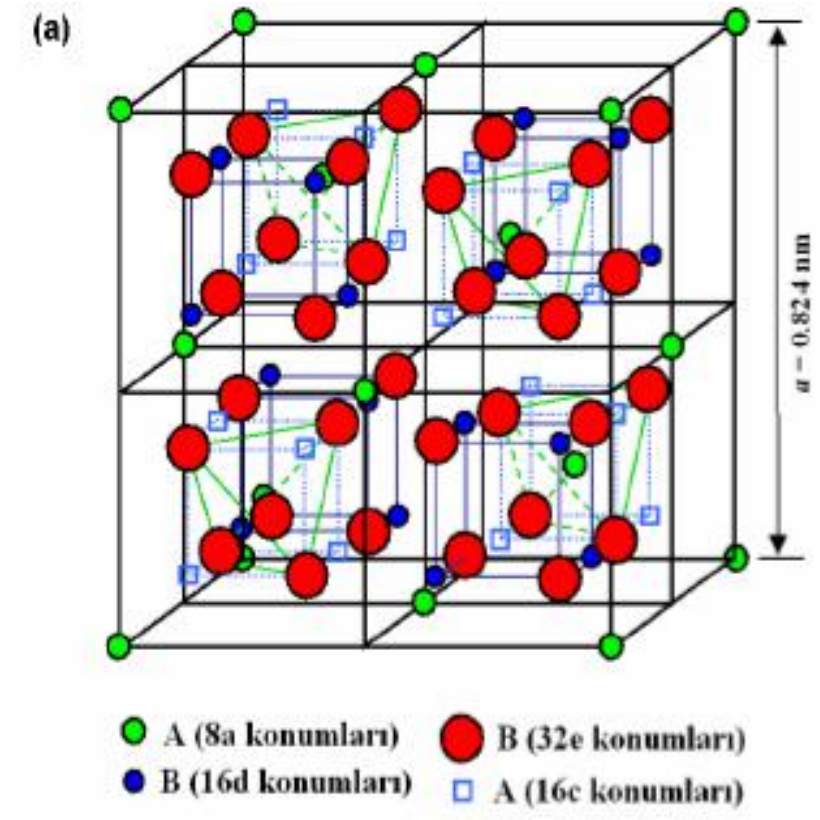
Lityum iyon pilleri lityum metalinin anot olarak kullanıldığı lityum pillerden daha kararlı olmasına rağmen yükseltgenmiş olan katotlar ve uçucu organik elektrolitler nedeniyle güvenlik hala önemini koruyan bir konudur [60,61]. Fazla şarj ve fazla deşarj nedeniyle oluşan termal ısınma ve kısa devreyi önlemek için emniyet valfı, pozitif termal katsayı (PTC) elemanı ve dış devre elemanı gibi maliyeti artıran bazı emniyet araçları kullanılmaktadır. Güvenlik valfı, aşırı şarj nedeniyle pil içinde oluşan gaz basıncında, kendiliğinden yırtılarak şarj akımını keser. PTC, pil sıcaklığı normal çalışma sıcaklığını aştığında direnci artarak akım geçişini durdurur.

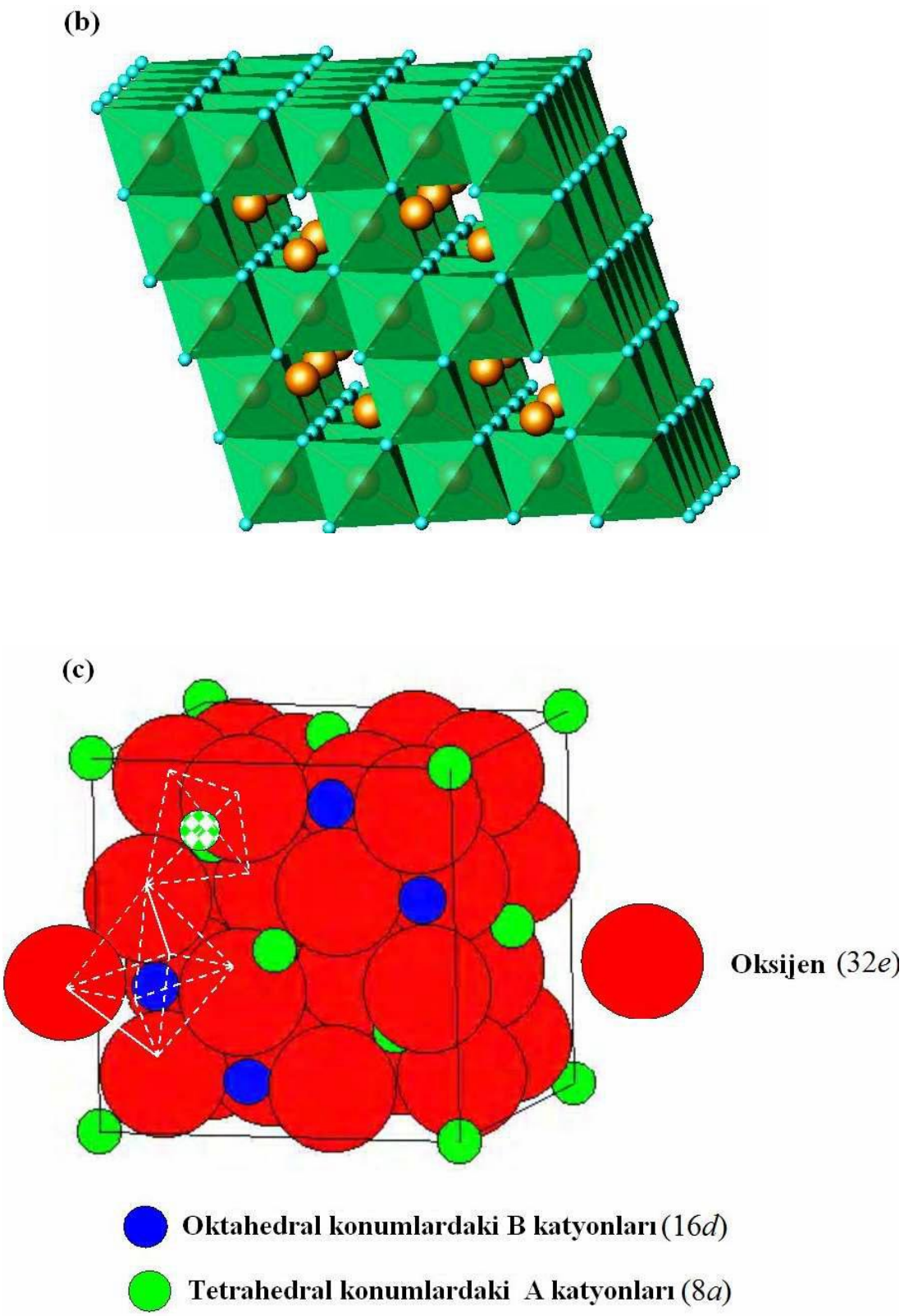
2.4. Katot Aktif Spinel Lityum Mangan Oksit Bileşikleri

Kapasitesi yüksek (140 mAh g^{-1}) ve kapasite kaybı düşük olması nedeniyle ticari lityum iyon pillerde katot aktif madde olarak kullanılan $LiCoO_2$, pahalı, toksik ve akım yoğunluğu düşük olan bir maddedir. Elektrikli (EV) ve hibrid elektrikli (HEV) araçlarda ucuz, çevre dostu ve akım yoğunluğu yüksek olan katot aktif maddelere gerek duyulmaktadır. Ucuz, bol bulunan ve çevre dostu olan bir kısım katot aktif mangan ve demir bileşikleri ile ilgili yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Bunlardan en çok ilgi çekenlerden biri ucuz, bol bulunan, çevre dostu ve çalışma voltajı $LiCoO_2$ bileşiğine yakın olan spinel $LiMn_2O_4$ bileşiğidir [64]. Ancak, $LiMn_2O_4$ bileşiği düşük kapasiteye (120 mAh g^{-1}) sahip ve yüksek kapasite kaybına uğramaktadır. Nissan firması, 2000 yılında yaptığı pilot araç üretiminde spinel $LiMn_2O_4$ maddesini (Shin-Kobe Electric 20 Machinery Company) içeren lityum iyon pilleri kullanmıştır. Bu durum, lityum iyon pillerinin EV ve HEV uygulamalarında kullanılabileceğini göstermektedir [65].

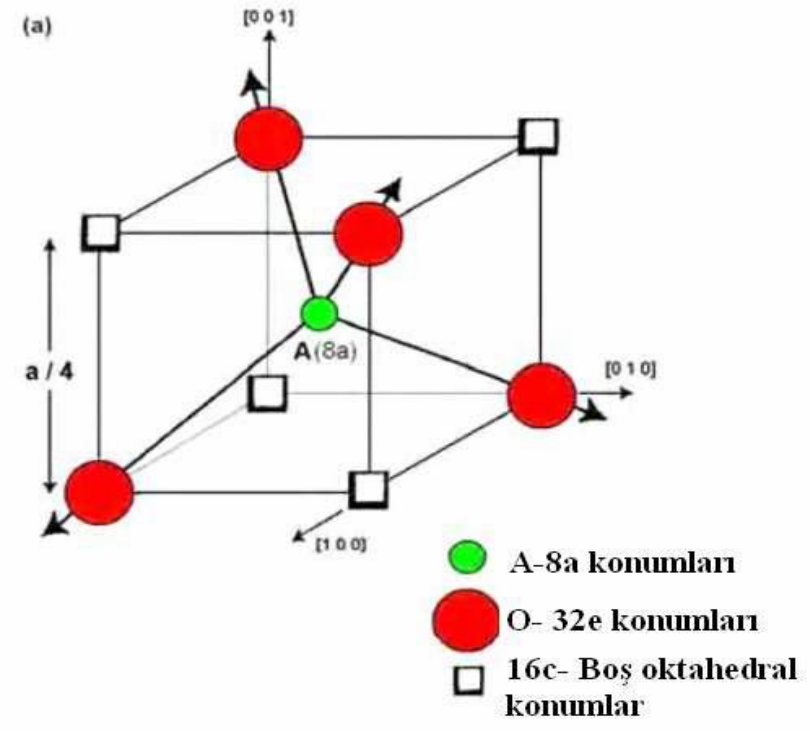
2.4.1. Spinel Yapı

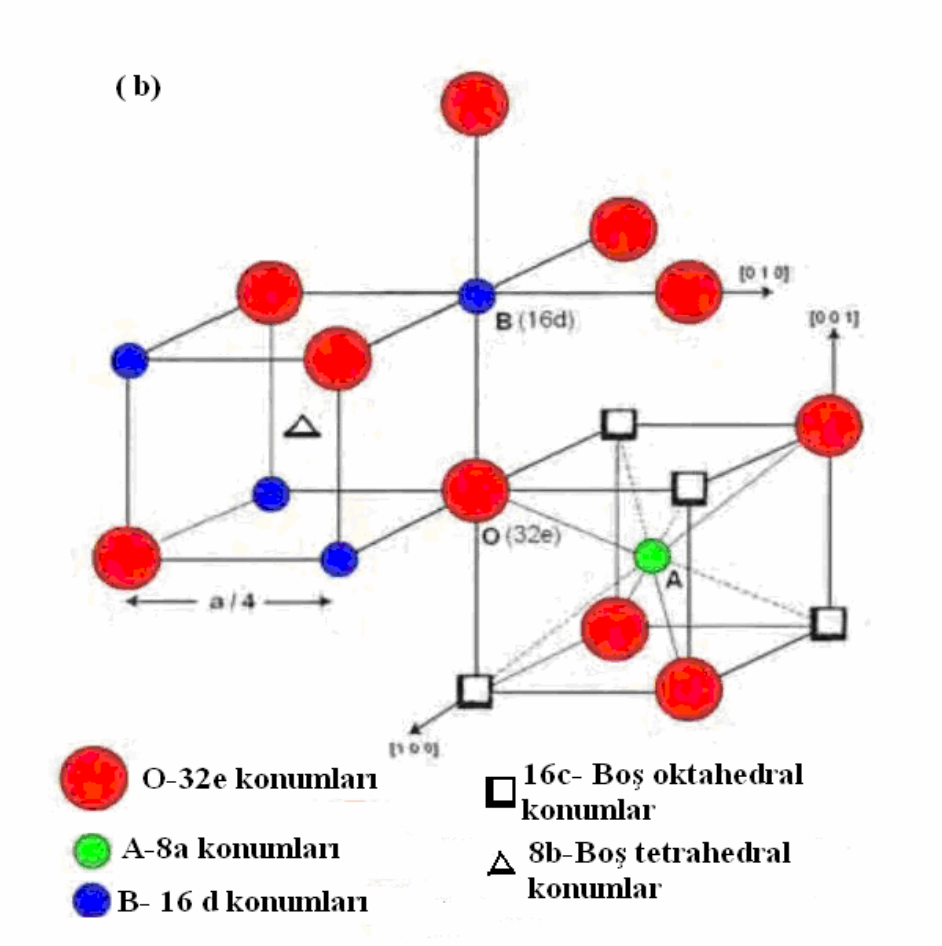
Adını $MgAl_2O_4$ mineralinden alan ve AB_2X_4 genel formülü ile gösterilen spinel yapı, X anyonunun oluşturduğu yüzey merkezli kübik örgüde, sekizyüzlü boşlukların yarısının B katyonu ve dörtyüzlü boşlukların sekizde birinin A katyonunun doldurması ile oluşan yapılar olarak tanımlanır [66]. Şekil 2,8'de $LiMn_2O_4$ spinel bileşiğinin yapısı görülmektedir. Birim hücrede 8 tane $LiMn_2O_4$ (AB_2X_4) formül birimi bulunmaktadır. Oksijen oluşturduğu kübik sık istiflenmiş örgüde, 64 dörtyüzlü boşluğun (8a, 8b ve 48 f) sekizde biri olan 8a konumlarına lityum iyonları ve 32 sekizyüzlü boşluğun (16c ve 16d) yarısı olan 16d konumlarına da Mn^{3+} ve Mn^{4+} iyonları yerleşmiştir. Boş olan dörtyüzlü 8b ve 48f ile sekizyüzlü 16c konumları, lityum iyonu için 3 boyutlu difüzyon yolu oluşturur. Kenarları ortak olan MnO_6 sekizyüzlülerdeki metal atomları arasında gerçekleşen Mn-Mn etkileşimi de elektrik iletkenlik sağlar. Dörtyüzlü A atomu (8a) ve sekizyüzlü B atomu konumları (16d) ile bunlara en yakın komşu konumlar Şekil 2.9' da ve Li, Mn ve O atomlarının birim hücredeki istiflenmiş hali Şekil 2.10'da görülmektedir.



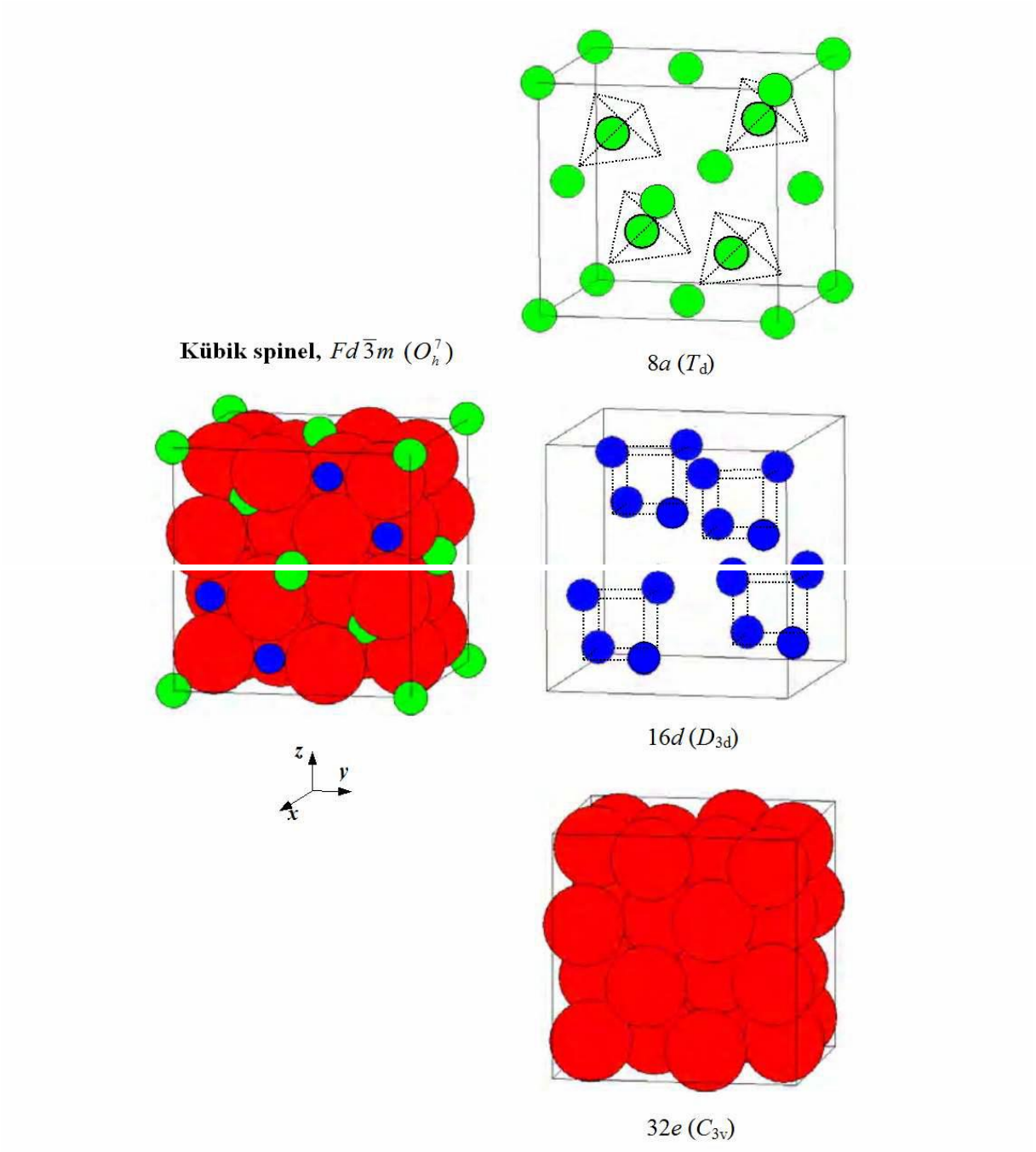


Şekil 2.8. $LiMn_2O_4$ spinel bileşiğinin a) birim hücresi, b) lityum iyonu difüzyon yolu ve c) şematik yapısı [67].





Şekil 2.9. a) dörtyüzlü A atomunun konumu (8a) ve b) Sekizyüzlü B atomunun konumu (16d) ile bunlara en yakın komşu konumlar [67].

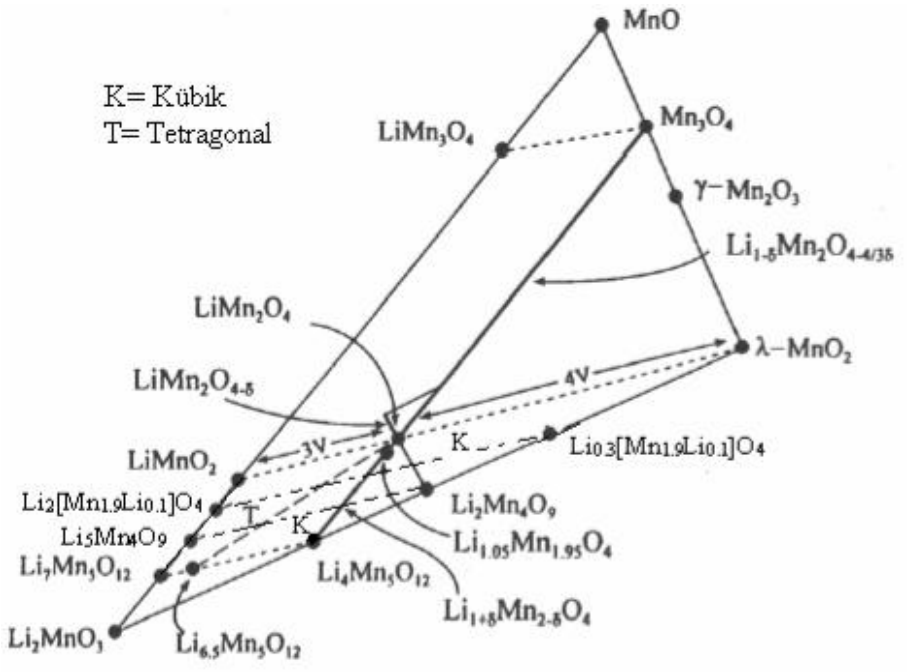


Şekil 2.10. Kübik spinel $LiMn_2O_4$ birim hücresinde Li, Mn ve O atomlarının istiflenmesi [67]

2.4.2. Li-Mn-O Faz Diyagramı

Li-Mn-O sistemindeki fazlar farklı Li/Mn oranı ve mangan değerliğine sahiptir [68]. Li-Mn-O sistemi faz diyagramının bir parçası Şekil 2.11'de görülmektedir [68]. Faz diyagramının λ-MnO_2-$Li_2Mn_2O_4$-Li_2MnO_3 üçgen bölgesinde bulunan fazlar spinel veya

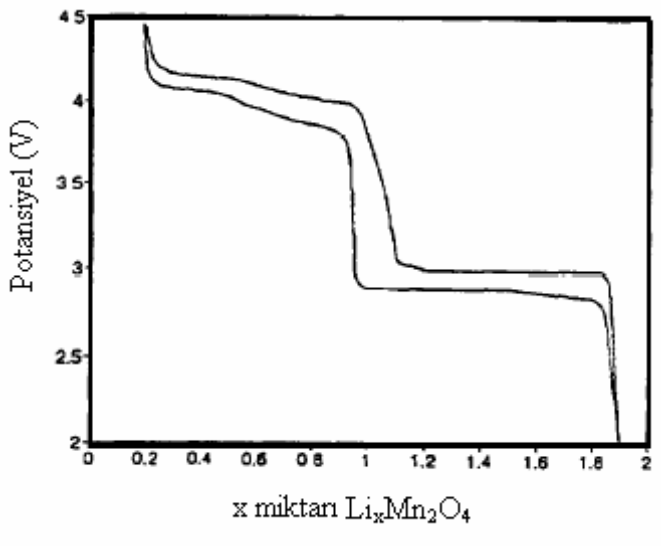
kaya tuzu yapısına sahiptir. Stokiyometrik spinel fazlar Mn_3O_4-$Li_4Mn_5O_{12}$ faz çizgisi üzerinde ve stokiyometrik kaya tuzu fazları ise MnO-Li_2MnO_3 faz çizgisi üzerinde bulunmaktadır. Spinel ve kaya tuzu fazlardan lityum ekstraksiyonu ve lityum katkılama sırasında gerçekleşen faz bileşimindeki değişim kesikli çizgiler ile gösterilmiştir. Lityum iyon piller için önemli olan stokiyometrik spinel fazlar, faz diyagramında $LiMn_2O_4$-$Li_4Mn_5O_{12}$ arasında katı çözelti oluştururlar. Bunlar $Li_{1+\delta}Mn_{2-\delta}O_4$ veya $Li[Mn_{2-\delta}Li_\delta]O_4$ ($0 \leq \delta \leq 0.33$) genel formülü ile gösterilirler. Lityum katkılandığında $LiMnO_2$ - $Li_7Mn_5O_{12}$ faz çizgisi üzerinde bulunan stokiyometrik kaya tuzu bileşimine dönüşürler. Katkılanan lityumun stokiyometrik bileşimden daha az olması durumunda, spinel faz dörtyüzlü konumda bulunan lityum iyonlarının sekizyüzlü konuma geçmesi sonucu bileşimi $LiMn_2O_4$ - $Li_4Mn_5O_{12}$ - $Li_7Mn_5O_{12}$ - $LiMnO_2$ alanı içinde bulunan kusurlu kaya tuzu fazına dönüşür. Dörtyüzlü konumdaki lityum ekstrakte edildiğinde ise, $Li[Mn_{2-\delta}Li_\delta]O_4$ fazının bileşimi MnO_2 - $Li_4Mn_5O_{12}$ faz çizgisine doğru kayarak MnO_2 - $Li_4Mn_5O_{12}$ - $LiMn_2O_4$ faz bölgesinde kalan kusurlu spinel faza dönüşür. Li-Mn-O sisteminde lityum iyon piller bakımından önemli olan spinel yapılar, faz diyagramında MnO_2-$LiMn_2O_4$-$Li_4Mn_5O_{12}$ üçgeni ile tanımlanabilir. Bunlar (i) $Li_x[Mn_2]O_4$ ($0 \leq x \leq 1$), (ii) $Li[Mn_{2-\delta}Li_\delta]O_4$ ($0 \leq \delta \leq 0.33$) ve (iii) $Li_2O.yMnO_2$ ($y \geq 2.5$) sistemleri ile temsil edilirler [68].



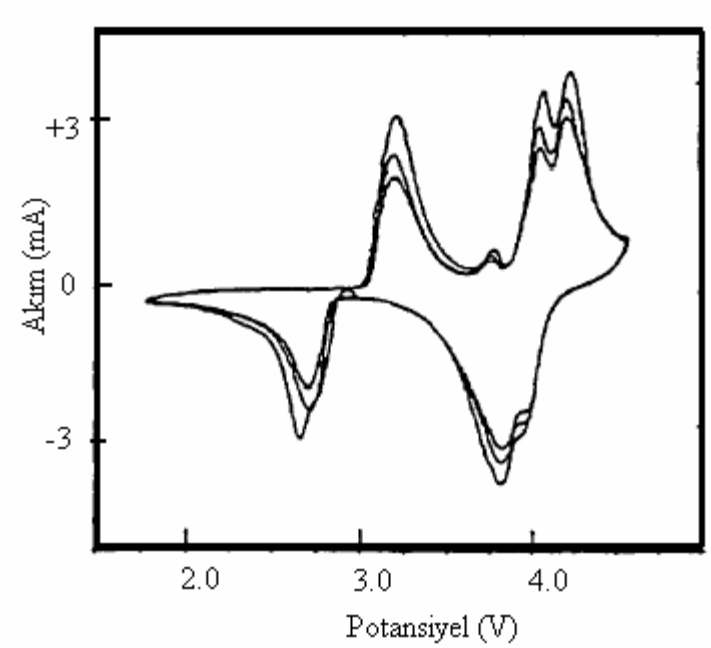
Şekil 2.11. Li-Mn-O sistemi faz diyagramı [67].

2.4.3. $Li_x[Mn_2]O_4$ ($0 \leq x \leq 2$) Sistemi

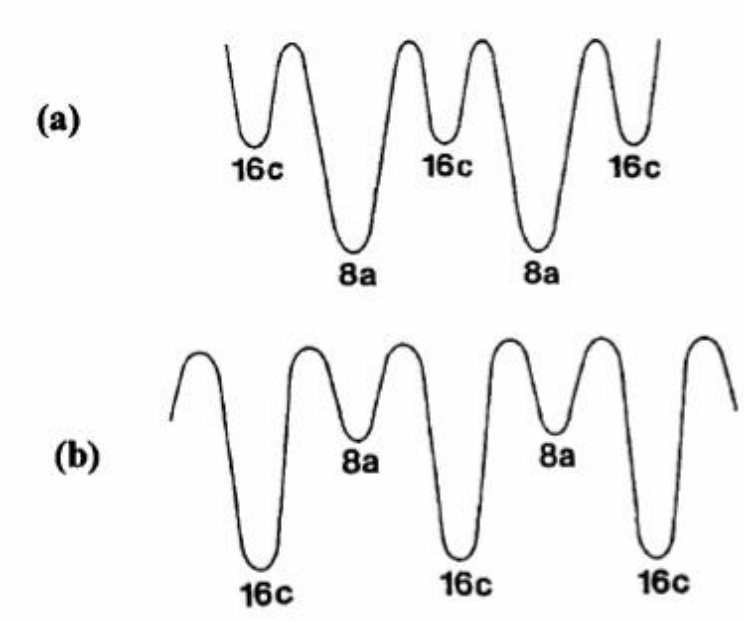
$Li_x[Mn_2]O_4$ bileşiği Şekiller 2.8, 2.9 ve 2.10'de görüldüğü gibi uzay grubu Fd3m olan kübik spinel yapıya sahiptir. Lityum iyonları dört yüzlü 8a, Mn iyonları sekiz yüzlü 16d ve oksijen iyonları 32e konumlarına yerleşirken, dörtyüzlü 48f ve sekizyüzlü 16c konumları boştur. Şekil 2.8.(b)'de görüldüğü gibi kenarları ortak olan MnO_6 sekizyüzlülerinin kübik geometride üç boyutlu olarak dizilmesi, $[Mn_2]O_4$ spinel iskeletini kararlı ve sağlam yapmaktadır. Dörtyüzlü konumlar arasında (8a, 8b ve 48f) lityum iyonunun bulunduğu 8a konumu, manganın bulunduğu 16d konumuna en uzak olan konumdur. 8a dörtyüzlüsü ve 16d sekizyüzlüsü yüzeyleri ile boş olan komşu 16c sekizyüzlüsünün yüzeyleri ortaktır. Bu yapısal özellikler nedeniyle stokiyometrik spinel bileşikler oldukça kararlıdır. Spinel $Li_xMn_2O_4$ ($0 \leq x \leq 2$), Şekil 2.13'de görüldüğü gibi metalik lityuma karşı biri 3V diğeri 4V olmak üzere iki voltaj platosuna sahiptir. 4V civarındaki voltaj platosu, 8a konumundaki lityum iyonlarının yapıdan ayrılması ve aynı anda Mn^{3+} iyonunun Mn^{4+} iyonuna yükseltgenmesine karşılık gelmektedir. Lityum iyonlarının tamamının dörtyüzlü konumdan ayrılması durumunda, yarıçapı büyük olan Mn^{3+} iyonlarının yarıçapı daha küçük olan Mn^{4+} iyonlarına dönüşmesi nedeniyle, birim hücre boyutu daha küçük olan spinel λ-MnO_2 bileşiği oluşur. Şekil 2.12'de verilen metalik lityuma karşı $LiMn_2O_4$ spinel bileşiğinin dönüşümlü voltamogramında, 3V civarında bir pik ile $Li_{0.5}[Mn_2]O_4$ bileşimine karşılık gelen ve birbirinden yaklaşık 100 mV kadar ayrılmış olan 4V civarında iki pik görülmektedir. 4V civarındaki iki pik, lityum iyonlarının dörtyüzlü konumların yarısında düzenlenmesi ile ilgilidir. Yüksek voltaj, Şekil 2.15 (a)'da görüldüğü gibi lityum iyonlarının bulunduğu derin enerji çukuru ve 8a konumundaki lityum iyonunun boş 16c konumdan geçerek başka bir 8a konuma geçiş için gerekli olan büyük aktivasyon enerjisinden kaynaklanmaktadır [68].



Şekil 2.12. $Li/Li_x[Mn_2]O_4$ pilinin $0 < x < 2$ aralığında ve sabit akımda x değerine karşı voltaj eğrisi [68].



Şekil 2.13. $Li/Li_x[Mn_2]O_4$ pilinin dönüşümlü voltamogramı [68].

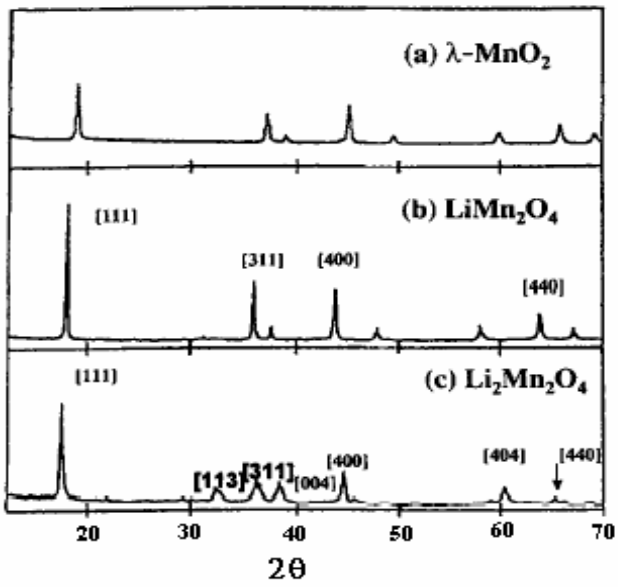


Şekil 2.14. (a) Spinel $Li[Mn_2]O_4$ ve (b) kaya tuzu yapısına sahip $Li_2[Mn_2]O_4$ bileşiklerinin dörtyüzlü 8a ve sekizyüzlü 16c konum enerjilerinin şematik gösterimi [68].

3V civarındaki voltaj platosu, $Li[Mn_2]O_4$ örgüsünün 16c konumuna lityum iyonunun girmesi ve aynı anda Mn^{4+} iyonunun Mn^{3+} iyonuna indirgenmesi sürecine karşılık gelir. 16c konumuna giren lityum iyonları ile 8a konumundaki lityum iyonları arasında elektrostatik etkileşimin minimum olması için 8a konumundaki lityum iyonları 16c konumuna geçerek tetragonal bozunmuş kaya tuzu yapısına sahip $[Li_2]16c[Mn_2]16dO_4$ bileşiği oluşur. Kübik yapının tetragonal bozunması, e_g düzeyinde tek elektron bulunduran yüksek spin Mn^{3+}:$3d^4$ iyonuna ait Jahn-Teller etkisinden kaynaklanmaktadır. Kaya tuzu yapısında, Şekil 2.14.(b)'de görüldüğü gibi sekizyüzlü 16c konumu dörtyüzlü 8a konumundan daha düşük enerjilidir. Kaya tuzu fazının sekizyüzlü konumundan 16c lityum iyonunu uzaklaştırmak için gerekli enerji, spinel fazın dörtyüzlü 8a konumundan uzaklaştırmak için gerekli olan enerjiden daha düşüktür. $Li_2[Mn_2]O_4$ bileşiğinin nötron kırınımı ile yapılan yapı analizinde lityum iyonlarının, 16c konumunda daha fazla olmak üzere, hem 8a ve hem de 16c konumlarına yerleştiği bulunmuştur. Bu durum, $Li_2[Mn_2]O_4$ bileşiğinde dörtyüzlü ve sekizyüzlü konum enerjileri farkının az olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak kaya tuzu yapısında lityum iyonunun difüzyon aktivasyon enerjisinin spinel yapıya göre daha düşük olduğu söylenebilir. Lityum iyonu katkılama ve ekstraksiyon işleminin her

ikisinin de Mn^{3+}/Mn^{4+} redoks çiftiyle ilgili olmasına rağmen, tek plato yerine aralarında 1 V fark olan iki platonun gözlenmesinin nedeni dörtyüzlü 8a ve sekizyüzlü 16c konum enerjilerinin farklı olmasıdır [68].

Lityum katkılama sırasında $Li_x[Mn_2]O_4$ fazı, Jahn-Teller etkisi nedeniyle kübik simetriden (c/a = 1.0) tetragonal simetriye (c/a = 1.16) dönüşür. $Li_x[Mn_2]O_4$ fazında x değeri arttıkça Mn^{3+} iyonu miktarı artar ve buna bağlı olarak da kübik simetriden tetragonal simetriye olan dönüşüm artar. $Li_x[Mn_2]O_4$ fazının kristalografik parametrelerindeki değişme, X-ışınları kırınımı toz deseninden (XRD) anlaşılabilir. Şekil 2.15'de λ-MnO_2, $LiMn_2O_4$ (x = 1) ve $Li_2Mn_2O_4$ (x = 2) bileşiklerinin XRD toz deseni görülmektedir. XRD toz desenlerindeki pikler katkılanan lityum miktarına bağlı olarak daha küçük açı değerlerine doğru kaymakta ve yarılmaktadır. Lityum katkılandığında λ-MnO_2 fazının kırınım pikleri (Şekil 2.15.(a)) daha küçük açı değerlerine kayarak $LiMn_2O_4$ fazının kırınım piklerine (Şekil 2.15.(b)) dönüşmüştür. Katkılanma miktarı x = 2 değerine ulaştığında, λ-MnO_2 fazının kırınım pikleri, daha küçük açı değerlerine kaymakta ve kübik simetriden tetragonal simetriye olan dönüşüm nedeniyle yarılarak $Li_2Mn_2O_4$ fazının kırınım piklerine (Şekil 2.15 (c)) dönüşmektedir. Örneğin kübik spinel $LiMn_2O_4$ fazının (311) ve (400) pikleri tetragonal $Li_2Mn_2O_4$ fazının (113), (311), (004) ve (400) piklerine dönüşmüştür [68].



Şekil 2.15. (a) λ-MnO_2, (b) $Li[Mn_2]O_4$ ve (c) $Li_2[Mn_2]O_4$ fazlarına ait XRD toz desenleri [68].

2.4.4. $Li[Mn_{2-\delta}Li_{\delta}]O_4$ ($0 \leq \delta \leq 0.33$) Sistemi

$Li[Mn_{2-\delta}Li_{\delta}]O_4$ ($0 \leq \delta \leq 0.33$) sistemi, $Li[Mn_2]O_4$ bileşiğinde δ kadar Mn^{3+} iyonunun yerine δ kadar lityum iyonunun geçmesiyle oluşmuş spinel fazlardan oluşur ve faz diyagramında $LiMn_2O_4$-$Li_4Mn_5O_{12}$ faz çizgisi üzerinde bulunur. δ kadar Mn^{3+} iyonu yerine δ kadar lityum iyonu geçtiğinde, 2δ kadar Mn^{3+} iyonu Mn^{4+} iyonuna yükseltgenir ve formül birimi başına toplam Mn^{3+} iyonu miktarı 3δ kadar azalır. Mn^{3+} iyonu miktarındaki bu azalma, lityum metaline karşı 4V değerindeki kapasiteyi düşürür. Örneğin $Li[Mn_{1.9}Li_{0.1}]O_4$ fazı, $Li[Mn_2]O_4$ fazından formül birimi başına 0.1 mol Mn^{3+} iyonu yerine 0.1 mol Li^+ iyonunun geçmesiyle oluşmuştur. Bu spinelin lityum metaline karsı 4V'da olan teorik kapasitesi (106 mAh g^{-1}), türetildiği $LiMn_2O_4$ fazının kapasitesinden (148 mAh g^{-1}) daha düşüktür. Bu faz, tam olarak şarj ve deşarj olduğunda $Li_{0.3}[Mn_{1.9}Li_{0.1}]O_4$ ve $Li_2[Mn_{1.9}Li_{0.1}]O_4$ fazlarına dönüşür. $Li_{0.3}[Mn_{1.9}Li_{0.1}]O_4$ fazında mangan iyonlarının tamamı Mn^{4+} iyonu şeklinde bulunmaktadır ve dörtyüzlü konumda lityum bulunmasına rağmen lityum metaline karsı 4V'da Mn^{4+} iyonu Mn^{5+} iyonuna yükseltgenemez ve bu nedenle de lityum uzaklaştırılamaz. $Mn^{4+,5+}$: 3d redoks çiftine ait bant O^{2-}: 2p bandı düzeyinde bulunmakta olup Mn^{4+} iyonu ancak 4.5V ve üzeri değerlerde Mn^{5+} iyonuna yükseltgenebilir ve aynı anda dörtyüzlü konumdan lityum uzaklaştırılabilir [68].

Bu sistemin sınırında bulunan $Li_4Mn_5O_{12}$ ($Li[Mn_{1.67}Li_{0.33}]O_4$) fazında mangan iyonlarının tamamı Mn^{4+} şeklinde bulunmaktadır ve dörtyüzl konumda lityum bulunmasına rağmen 4V düzeyinde lityum uzaklaştırılamaz. $Li_{1+x}[Mn_{1.67}Li_{0.33}]O_4$ fazının 16c konumuna lityum katkılanması ise lityum metaline karşı 3V civarında gerçekleşir. Bu fazın kübik simetrisi x = 2.5 değerine kadar korunmaktadır ve bundan büyük değerlerde ise Mn^{3+} iyonundan kaynaklanan Jahn-Teller etkisiyle tetragonal bozulma olmaktadır. $Li_4Mn_5O_{12}$ tam olarak deşarj olduğunda, manganın ortalama yükseltgenme basamağının 3.4 ve bileşimi kaya tuzu yapısı bileşiminde olan tetragonal $Li_7Mn_5O_{12}$ fazına dönüşür. $Li_7Mn_5O_{12}$ fazında Mn^{3+} derişiminin daha az olması nedeniyle $Li_7Mn_5O_{12}$ fazında olan tetragonal bozunma (c/a = 1.108), $Li_2Mn_2O_4$ fazından (c/a = 1.16) daha küçüktür [68].

2.4.5. $Li_2O.yMnO_2$ ($y \geq 2.5$) Spinel Sistemi

Bu sistem, faz diyagramının $Li_4Mn_5O_{12}$-λ-MnO_2 faz çizgisi üzerinde bulunan ve spinel yapıya sahip fazlardan oluşmaktadır. Sistemde mangan iyonlarının tamamı Mn^{4+}

şeklinde bulunmaktadır ve dörtyüzlü konumda lityum bulunmasına rağmen 4V düzeyinde lityum uzaklaştırılamaz. Bu sistemde bulunan $Li_2Mn_4O_9$ fazının 16c konumuna lityum katkılanması, lityum metaline karşı 3V civarında gerçekleşmektedir. $Li_2Mn_4O_9$ tam olarak deşarj olduğunda ise, manganın yükseltgenme basamağının 3.25 ve bileşimi kaya tuzu yapısı bileşiminde olan tetragonal $Li_5Mn_4O_9$ fazına (c/a = 1.14) dönüşmektedir [68].

2.4.6. Yüksek Voltajlı $LiMn_{2-x}M_xO_4$ Spinel Sistemi

Lityum iyon pillerinin enerji ve güç yoğunluğunu artırmak için çalışma voltajı yüksek olan katot aktif maddelerin kullanılması gerekmektedir. Yüksek voltajlı (> 4.5V) katot aktif maddelerin çoğu, genel formülü $LiMn_{2-x}M_xO_4$ (M= Cr^{3+}, Fe^{3+}, Co^{3+}, Ni^{2+} ve Cu^{2+}) olan spinel yapıya sahiptir [69,70]. Yüksek voltajlı $LiCoPO_4$ bileşiği ise olivin yapısına sahiptir. Bazı $LiMn_{2-x}M_xO_4$ spinel bileşiklerin voltaj ve bileşim değerleri Tablo 2.4'de verilmiştir. Bu bileşiklerin deşarj eğrilerinde lityuma karşı biri 4V ve diğeri 5V olmak üzere iki plato bulunmaktadır. 5V civarındaki deşarj voltaj değeri ve kapasite, katkılanan geçiş metal iyonunun (M^{n+}) miktarı ve türüne göre değişir. Mangan iyonlarının bir kısmının yerine M^{n+} (n = 2 ve 3) iyonlarının geçmesiyle elde edilen $LiMn_{2-x}M_xO_4$ bileşiğinde yük dengesinin korunması için manganın ortalama değerliği artar. Örneğin $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$ spinel bileşiğinde manganın tamamı Mn^{4+} şeklinde bulunur. Manganın tamamının Mn^{4+} şeklinde olduğu diğer $Li_2Mn_4O_9$ ve $Li_4Mn_5O_{12}$ bileşiklerinin aksine lityumun $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$ spinel bileşiğinden ayrılması ve aynı anda Ni^{2+} iyonlarının Ni^{3+} ve Ni^{4+} iyonlarına yükseltgenmesi 5V civarında gerçekleşir. Dahn ve arkadaşları, foto elektron spektroskopisi verilerine dayanarak $LiMn_{2-x}Cr_xO_4$ ve $LiMn_{2-x}Ni_xO_4$ bileşiklerinde yüksek voltaj değerinin $Ni^{2+/3+/4+}$ ve $Cr^{3+/4+}$ enerji düzeylerinin bağıl konumundan kaynaklandığını bildirmişlerdir [71]. Foto elektron spektroskopisi verisine göre Ni^{2+}:e_g ve Cr^{3+}:t_{2g} enerji düzeylerinin Mn^{3+}: e_g ve Mn^{4+}: t_{2g} enerji düzeyleri arasında olduğu bulunmuştur

Tablo 2.4. Yüksek voltajlı (> 4.5 V) spinel $LiMn_{2-y}MyO_4$ (M= Mn veya V) oksitlerin özeklikleri

		Voltaj	
Katyon dağılımı	y aralığı	> 4.5 V	< 4.5 V
$(Li)_{8a}[Mn_{2-y}Cr_y]_{16d}O_4$	0< y < 1.0	4.8 V	4.0 V
$(Li)_{8a}[Mn_{2-y}Fe_y]_{16d}O_4$	0 < y < 0.5	4.9 V	4.1 V
$(Li)_{8a}[Mn_{2-y}Co_y]_{16d}O_4$	0< y < 1.0	5.1 V	3.9 V
$(Li)_{8a}[Mn_{2-y}Ni_y]_{16d}O_4$	0< y < 0.5	4.7 V	4.0 V
$(Li)_{8a}[Mn_{2-y}Cu_y]_{16d}O_4$	0< y < 0.5	4.9 V	4.1 V
$(Li)_{8a}[Mn_{2-y}(Ni,Cu)_y]_{16d}O_4$	0< y < 0.5	4.6-4.9 V	4.1 V
$(V)_{8a}[LiV_{1-y}Ni_y]_{16d}O_4$	0< y < 1.0	4.8 V	4.0 V

2.4.7. Birim Hücre Boyutunun İletkenliğe Etkisi

Lityum iyon pillerde iletkenlik, lityum iyonlarının iyonik iletkenliği ve elektronik iletkenliğin toplamından oluşur. İyonik iletkenlik, lityum iyonlarının örgüdeki bir konumdan diğerine geçmesi ve elektronik iletkenlik ise elektronların farklı yükseltgenme basmağında bulunan mangan iyonları arasında atlama mekanizması ile sağlanır. Birim hücre sabiti büyüdüğünde, lityum ve oksijen atomları arasındaki kuvvet azalırken lityum iyonlarının örgü içindeki hareketine karşılık gelen aktivasyon enerjisi düşmesi sonucu iyonik iletkenlik artar. Buna karşılık elektronik iletkenlik azalır. Birim hücre boyutu arttıkça farklı değerliğe sahip komşu mangan atomlarının dalga fonksiyonları arasında örtüşmenin azalması sonucu elektronik iletkenlik düşer. Aşağıdaki eşitlikte elektronik iletkenlik için kritik olan katyonlar arası mesafe verilmiştir [72].

$$R_c = 3.20 - 0.05\ m - 0.03\ (Z - Z_{Ti}) - 0.04\ S\ (S + 1)$$

Burada m manganın ortalama değerliği (3.5), Z manganın atom numarası (25), Z_{Ti} referans olarak titanyumun atom numarası (22) ve S $Mn^{3+/Mn4+}$ için etkin spindir. $LiMn_2O_4$ spinel yapıda, sekizyüzlü 16d konumlarının yarısı Mn^{3+} ve yarısı da Mn^{4+}

iyonları tarafından doldurulduğu için etkin spin aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanabilir [72]:

$S = 0.5\ (0.5 * 4 + 0.5 * 3) = 1.75$

$LiMn_2O_4$ için hesaplanan R_c değeri 2.743 Å'dur. $LiMn_2O_4$ bu değerin altındaki değerlerde metalik özellik gösterirken üstündeki değerlerde ise yarı iletken veya yalıtkan özellik gösterir.
$LiMn_2O_4$ bileşiğinde ortalama Mn-Mn ve Mn-O mesafesi aşağıdaki eşitliklerle hesaplanabilir:

$R_{Mn\text{-}Mn} = (a*\sqrt{2}) / 4$
$R_{Mn\text{-}0} = a\ (3u^2 - 2u + 0.375)^{0.5}$

İyonik iletkenlik ile elektronik iletkenlik arsında bir denge vardır. Birim hücre boyutu büyüdükçe iyonik iletkenlik artmakta buna karşılık elektronik iletkenlik düşmektedir.

2.4.8. Katot Aktif $LiMn_2O_4$ Spinel Bileşiğinin Kapasite Kayıp Nedenleri

$LiMn_2O_4$ spinel bileşiği; ucuz, bol bulunan, termal olarak kararlı ve çevre dostu olması nedeniyle elektrikli araçlar ve melez elektrikli araçlar bakımından ilgi çekmektedir. Ancak $LiMn_2O_4$, özellikle yüksek sıcaklıkta kapasite kaybına uğramakta ve değeri 120 mAh/ g olan düşük kapasiteye sahiptir. Aşağıda kapasite kaybının nedenleri maddeler halinde verilmiştir.

1) Katot aktif maddenin çözünmesi [73,74].

Katot aktif maddenin çözünmesi kapasite kaybının en önemli nedenlerinden biri olup elektrolitin asidik etkisi ve Mn^{3+} iyonunun verdiği oto indirgenme-yükseltgenme tepkimesi olmak üzere iki şekilde gerçekleşmektedir [75] .

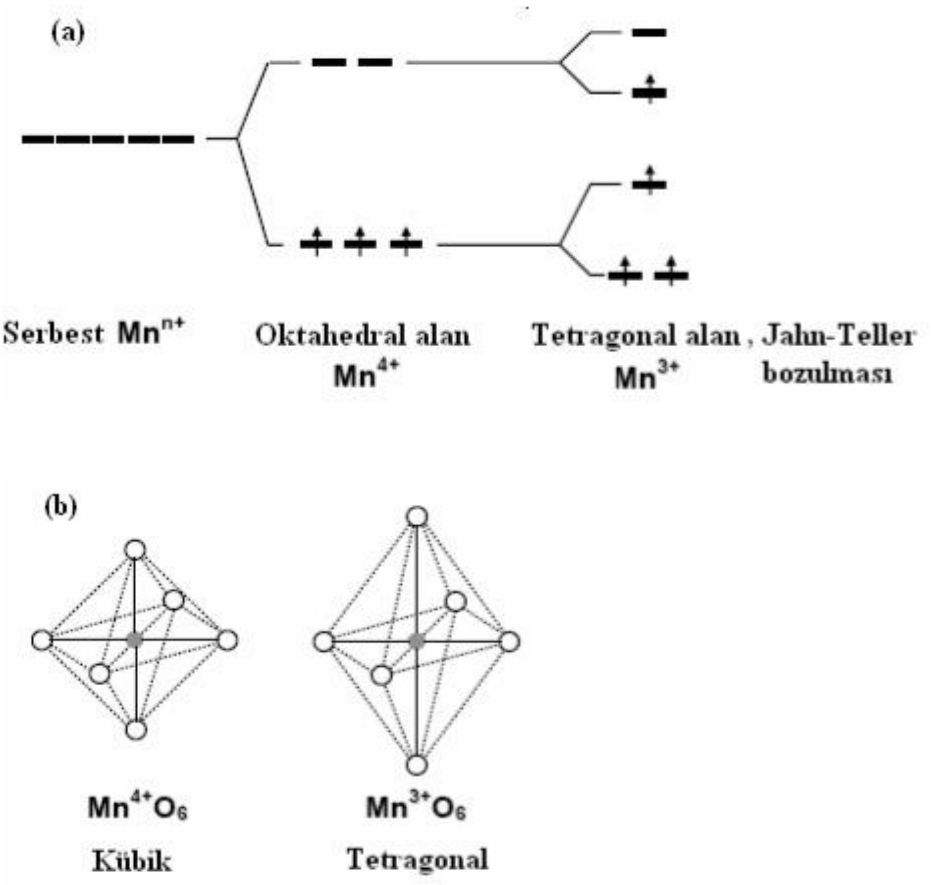
$2\ Mn^{3+}\ (LiMn_2O_4, \text{katı}) \rightarrow Mn^{2+}\ (MnO, \text{çözelti}) + Mn^{4+}\ (\lambda\text{-}MnO_2, \text{katı})$

Katot aktif madde kaybı, tepkimede oluşan MnO bileşiğinin elektrolitte çözünmesi sonucu meydana gelir. Oto indirgenme-yükseltgenme tepkimesi, eser miktarda HF asidi ile katalizlenir. HF asidi ise elektrolitte bulunan eser miktarda suyun $LiPF_6$ ile tepkimesi ile oluşur.

$LiPF_6 + H_2O \rightarrow LiF$ (çözelti) + 2HF(çözelti) + POF_3(katı)

Çözünmenin bir başka olumsuz etkisi, çözünmüş mangan iyonlarının anot bölgesine taşınarak grafit/elektrolit ara yüzeyinde indirgenmesi sonucu lityum iyon pillerde yük aktarım impedansının artmasına neden olmaktadır [76-77].

2) Jahn-Teller etkisi,



Şekil 2.16. Mangan oksitlerde Jahn-Teller etkisi

$LiMn_2O_4$' deki mangan iyonları, %50 Mn^{3+} ve %50 Mn^{4+}' dan oluşan iki yükseltgenme basamağında bulunur. Mn^{3+}'ın miktarı %50' den daha fazla olduğunda spinel $LiMn_2O_4$ de Jahn-Teller etkisi meydana gelir. Özellikle yüksek akım yoğunluğunda yapılan deşarj boyunca lityum iyonlarının elektrolit içindeki difüzyonu spinel $LiMn_2O_4$'in gövdesindekinden çok daha hızlıdır. Böylece lityum iyonları spinel $LiMn_2O_4$' in yüzeyinde birikir ve zengin bir Mn^{3+} bölgesi şekillenir. Şarj-deşarj sırasında Jahn-Teller bozulması, spinelin kübik fazdan tetragonal faza geçmesine sebep olur.[78]
Şekil 2.17'de görüldüğü gibi, yüksek spin Mn^{3+}:$3d^4$ iyonunun e_g düzeyinde bulunan tek elektrondan kaynaklanmaktadır. Bu etki ile Mn^{3+} iyonunun çevresinde bulunan kübik simetrili alan (MnO_6) daha düşük enerjili olan tetragonal simetrili alana dönüşmektedir. Jahn-Teller etkisi, genelde manganın ortalama yükseltgenme basamağı 3.5 değerinin altına düştüğünde meydana gelir. 4V bölgesinde manganın ortalama yükseltgenme basamağının 3.5 değerinin üstünde olması nedeniyle Jahn-Teller etkisinin olması beklenmez. [79].

3) Lityum miktarı oldukça az olan $Li_xMn_2O_4$ spinelinin termodinamik olarak kararsız olması,
Şarj işlemi ile lityum miktarı oldukça azalmış olan $Li_xMn_2O_4$ spineli, termodinamik olarak kararsız olup 4V bölgesinde oksijen açığa çıkarken eş zamanlı olarak Mn^{3+} iyonu Mn^{4+} iyonuna dönüşmektedir. Oksijen açığa çıkması ve Mn^{3+} iyonunun Mn^{4+} iyonuna dönüşmesi, spinelin çözünmesi ve elektrolitin katalitik olarak yükseltgenmesi ile ilişkilidir [80].

4) Şarj/deşarj döngüsü arttıkça aktif madde ve iletken (akım taşıyıcı) arasındaki elektronik temasın kaybolması [81].

5) Aşırı şarj nedeniyle elektrolitin bozunması [80,82]

6) Şarj/deşarj işlemi sırasında gerçekleşen faz dönüşümü [83-84]

7) Katot aktif madeninin şarj/deşarj döngüsü ile kristal özelliğini kaybetmesi [85,86]

8) Katot aktif maddenin şarj/deşarj işlemi sırasında hacminin değişmesi [87].

Şarj işlemi sırasında lityum iyonları katot aktif madde örgüsünden ayrılarak hacmin küçülmesine ve deşarj işlemi sırasında ise örgüye girerek hacmin büyümesine neden olmaktadır. Hacim değişimi her döngüde tekrarlanmaktadır ve tekrarlanan hacım değişimi, elektrotta bulunan tanecikler arası elektronik temasın kaybolmasına neden olmaktadır.

Kapasite kaybını ortadan kaldırmak için katyon ve anyon katkılama, düşük sıcaklıkta sentezleme ve spinel taneciklerinin yüzeyinin metal oksit veya benzeri maddelerle kaplanması yöntemleri kullanılmaktadır [88–89].

3. BÖLÜM

DENEL BÖLÜM

3.1. Metal Katkılı Spinel $LiM_{0.10}Mn_{1.90}O_4$ ve $LiM_{0.05}M'_{0.05}Mn_{1.90}O_4$ Bileşiklerinin Sentezlenmesi

Pillerde kullanılan elektro aktif maddelerin tek fazlı, tanecik boyutunun küçük, tanecik boyutu dağılımının homojen ve yüzey alanının büyük olması, kısa sürede ve düşük sıcaklıkta sentezlenmesi istenir. Spinel $LiMn_2O_4$ bileşiği genellikle lityum ve mangan tuzlarından katı hal tepkimesi ile sentezlenmektedir [90-91]. Katı hal tepkimesi ile yapılan sentezde; düzensiz yüzey morfolojisi, büyük tanecik boyutu, heterojen tanecik boyutu dağılımı, kontrol edilemeyen stokiyometri, uzun süreli öğütme ve ısıl işleme ihtiyaç duyulması gibi olumsuzluklar bulunmaktadır [92]. Bu olumsuzlukları gidermek için Pechini [93], sitrik asit [94], birlikte çöktürme [95], sol-jel [96,97], tartarik asit jel [98], ultrasonik sprey piroliz [99], emülsiyon metodu [100] ve glisin-nitrat yakma prosesi [101] gibi çeşitli sentez teknikleri geliştirilmiştir.

Geliştirilen bu metotlar arasında glisin-nitrat yakma yönteminin; ısıl işlem sıcaklığının düşük, sentez süresinin kısa, tanecik boyutunun küçük ve tanecik boyutu dağılımının homojen olması nedeniyle daha avantajlı olduğu bulunmuştur [102]. Bu çalışmada spinel $LiMn_2O_4$**,** $LiM_{0.10}Mn_{1.90}O_4$ ve $LiM_{0.05}M'_{0.05}Mn_{1.90}O_4$ (M:Al, Si, Ti ve Cr) bileşiklerinin sentezinde glisin nitrat metodu kullanıldı.

Stokiyometrik oranda analitik saflıkta $LiNO_3$ (Riedel de Haan), $Mn(CH_3COO)_2.4H_2O$ (Sigma), $C_8H_{20}O_4Si$(Merck), TiO_2 (Merck), $M(NO_3)_2$ (M: Cr) ve $M(NO_3)_3$ (M: Al) tuzlarının saf suda doygun çözeltisi hazırlandı. Oluşan çözeltiye mol sayıları asetat anyonları ile aynı olacak şekilde derişik nitrik asit ve asetat anyonlarının 1/4 kadar olan glisin eklendi. Burada glisin hem yakıt olarak görev yapmakta hem de metal

katyonlarını kompleks şeklinde bağlayarak çökmelerine engel olmaktadır. Nitrat ve asetat iyonları ise, glisinin yanması sırasında oksijen sağlamaktadır. Elde edilen çözelti, çözücünün fazlası uzaklaşana kadar manyetik karıştırıcılı ısıtıcı ile karıştırarak kontrollü bir şekilde ısıtıldı. Çözücünün fazlası uzaklaştığında oluşan viskoz kahverengi görünümdeki köpük, ısıtmaya devam edildiğinde kendiliğinden yanarak süngerimsi kül görünümde katı maddeye dönüştü. Katı madde aralıklarla öğütülüp bir kül fırınında 800 °C'da 12 saat süre ile ısıtıldı.[103]

3.2. Sentezlenen Bileşiklerin Karakterizasyonu

3.2.1. X-Işını Toz Kırınımı Çalışmaları (XRD)

Sentezlenen bileşiklerin saflığını kontrol etmek ve birim hücre parametrelerini bulmak için Bruker marka AXS D8 model X-ışınları toz difraktometresi cihazı ile X-ışınları toz kırınım (XRD) deseni ölçüldü. Ölçümlerde bakır X-ışınları tüpü, NaI tipi sintilasyon sayıcı dedektörü ve grafit monokromator kullanıldı. XRD toz deseni ölçümleri $0,02^{o}$ adım açısı kullanılarak $2\theta = 10\text{-}90^{o}$ açı aralığında, 40 kV ve 40 mA değerlerinde yapıldı. DiffracPlus ve Win-Metric programları ile bileşiklerin XRD toz deseni indislenip birim hücre parametreleri hesaplandı.

3.2.2. Taramalı Elektron Mikroskobu Ölçümleri

Bileşiklerin tanecik boyutu, tanecik boyutu dağılımı ve yüzey morfolojisini incelemek için 20 kV gerilim değerinde çalışan LEO marka 440 model taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanıldı. Numuneler, ölçüm yapmadan önce karbon bant üzerine serilip yüksek vakum altında Au-Pd alaşımı ile kaplandı.

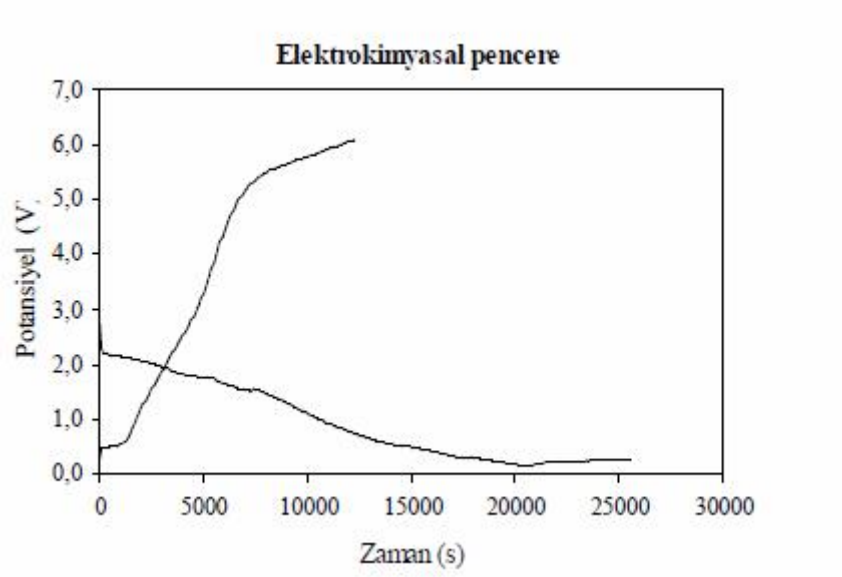
3.2.3. İletkenlik Ölçümü

Katkılamanın iletkenliğe olan etkisini incelemek için dört uçlu iletkenlik ölçüm cihazı kullanılarak bileşiklerin iletkenlikleri oda sıcaklığında ölçüldü. Toz halindeki bileşikler yaklaşık 9 ton basınç altında 13 mm çapında disk haline getirilerek iletkenlikleri ölçüldü. Ölçümler, sabit akım veya sabit potansiyelde yapıldı.

3.3. Elektrokimyasal Çalışmalar

3.3.1 Elektrolitin Hazırlanması

Hazırlanan elektrolitin elektrokimyasal kararlılık penceresini bulmak için elektrolit kullanarak hazırlanmış olan bir pil 0,1 mA/cm^2 akım yoğunluğunda doldurulup boşaltıldı.



Şekil 3.1. 1 M $LiPF_6$ elektrolitinin elektrokimyasal kararlılık penceresi

Pilde anot olarak metalik lityum, katot olarak elektro aktif madde dışında diğer bileşenleri içeren karışımdan (13 mm çapında çelik örgü + asetilen siyahı + polivinilidenflorür) hazırlanmış olan bir disk ve ayırıcı olarak da elektrolit emdirilmiş cam süzgeç kağıdı kullanıldı. Elde edilen elektrokimyasal pencere Şekil 3.1'de görülmektedir. Elektrolit çözeltisi olarak $LiPF_6$'ın etilen karbonat (EC) ve dietil karbonatın (DEC) hacimce 1:1 karışımdaki 1 M çözeltisi kullanıldı.

3.3.1.1. Etilen Karbonatın Saflaştırılması [104]

Etilen karbonat (EC) bir gece fosfor pentoksit (P_2O_5) üzerinde kurutulduktan sonra dinamik vakum altında fraksiyonlu destilasyona tabi tutulup hava ile temas ettirilmeden

argon kabinine alındı. Destilat, eser düzeyde bulunan su miktarını minimuma indirmek için daha önceden kurutulan Linda 5A tipi moleküler elek üzerinde bir gece bekletildi.

3.3.1.2. Dietil Karbonatın Saflaştırılması [105]

Dietil karbonatın (DEC) 100 mL'si sırası ile 20 mL %10'luk Na_2CO_3, 20 mL doygun $CaCl_2$ ve son olarak 30 mL su ile yıkandı. Daha sonra 5 g susuz $CaCl_2$ ile 2 saat karıştırılıp süzüldükten sonra tekrar aynı miktar susuz $CaCl_2$ ile 1 saat karıştırılıp süzüldü. Son olarak fraksiyonlu destilasyona tabi tutularak hava ile temas ettirilmeden argon kabinine alındı. Su içeriğinin minimuma inmesi için daha önce kurutulan Linda 5A tipi moleküler elek üzerinde bekletildi.

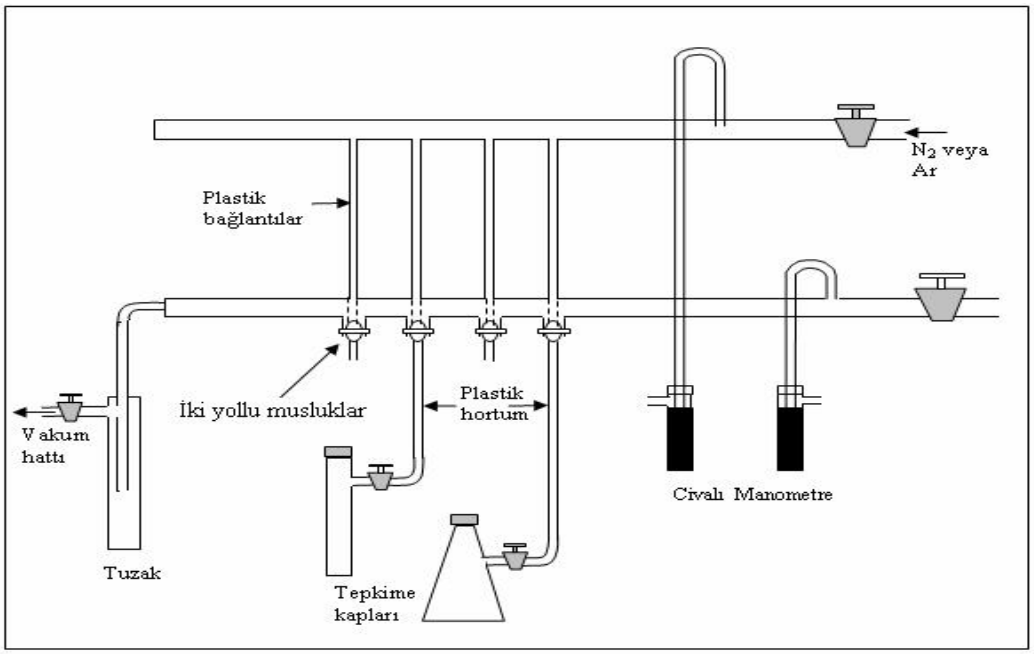
3.3.2. Anot ve Katodun Hazırlanması

3.3.2.1. Anotun Hazırlanması

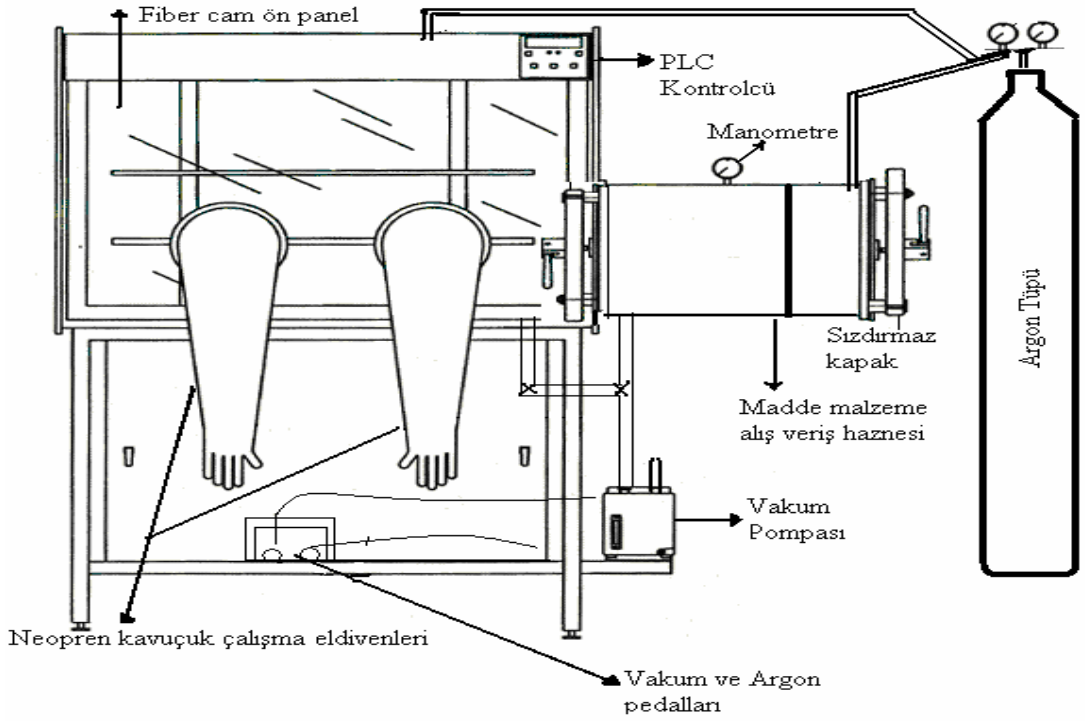
Anot olarak 10 mm çapındaki lityum çubuktan (Merck) kesilerek hazırlanmış olan 13 mm çapındaki lityum disk kullanıldı. Anot hazırlama işlemi argon kabininde gerçekleştirildi.

3.3.2.2. Katotun Hazırlanması

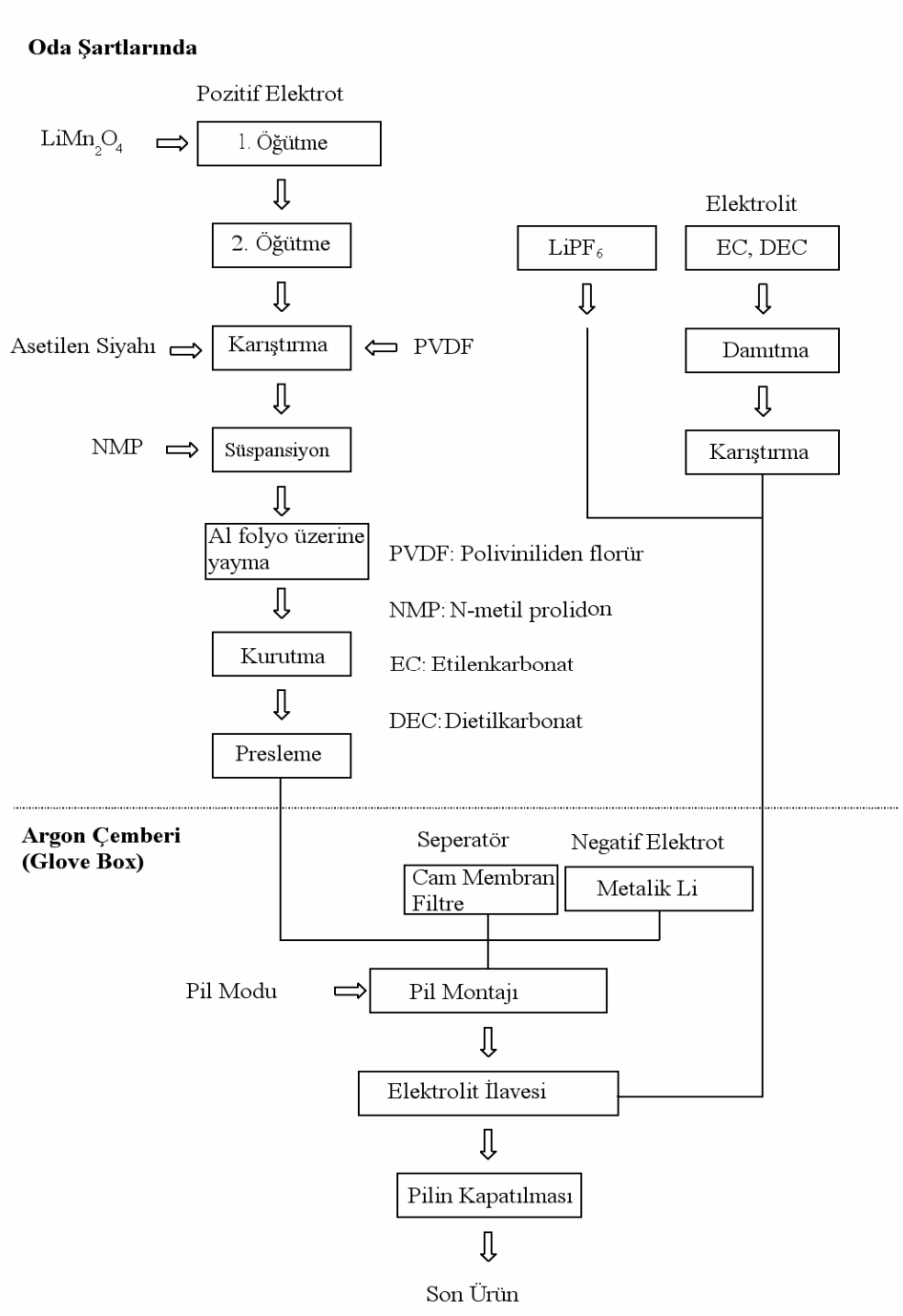
Ağırlıkca %86 elektroaktif madde ($LiMn_2O_4$ ve türev bileşikleri), %9 asetilen siyahı ve %5 polivinilidenflorür (PVDF) den oluşan 3-4 mg karışım agat havanda öğütüldükten sonra üzerine N-metil-2-pirrolidon (NMP) eklenerek süspansiyon haline getirildi. Burada asetilen siyahı elektronik iletken, PVDF bağlayıcı ve NMP ise çözücü olarak kullanıldı. Elde edilen süspansiyon 13 mm çapında alüminyum sarılı paslanmaz çelik ızgara üzerine sıvanarak çözücüyü (NMP) uzaklaştırmak için vakumlu etüvde bir gece 120^oC'de bekletildi ve 2 ton basınç altında preslendi. Hazırlanan disk, içinde bulunabilecek nem ve havayı uzaklaştırmak amacıyla Şekil 3,2'de görülen Schlenk hattı kullanılarak gliserin banyosunda dinamik vakum altında 120^oC'de 4 saat bekletildikten sonra hava ile temas ettirmeden Şekil 3,3'de görülen argon kabinine (glove box) alındı. Pil yapımının bütün basamakları Şekil 3,4'de görülmektedir.



Şekil 3.2. Gaz manifold hattı (Schlenk hattı)



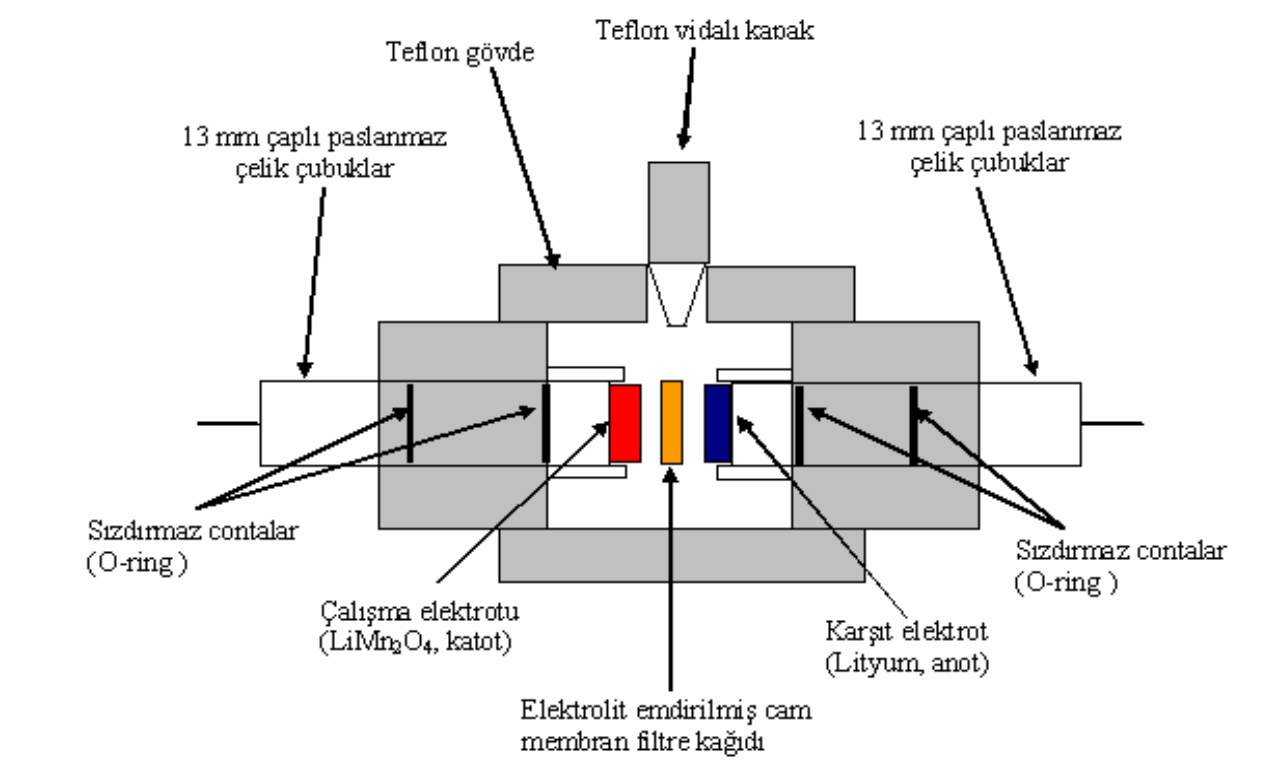
Şekil 3.3 Argon Gaz Kabini (Glove box)



Şekil 3.4. Pil yapım basamakları

3.3.3. Kronopotansiyometrik Ölçümler

Pilin yapımı ve ölçüm işlemleri argon kabininde gerçekleştirildi. Kronopotansiyometrik ölçümler için Şekil 3.5'de görülen ve içinde akım taşıyıcı olarak 13 mm çapında paslanmaz çelikten yapılmış vidalı çubuk bulunan teflon gövdeli iki elektrotlu pil düzeneği kullanıldı.



Şekil 3.5. Pil düzeneği

Anot ve katot arasına birbiriyle doğrudan temasını engellemek için elektrolit emdirilmiş 13 mm çapında gözenek çapı 125 μm olan Glasfaser Rnfilter No:6 marka cam süzgeç kağıdı yerleştirildi. Anot, katot ve elektrolitin yerleştirilmesinden sonra pilin dengeye ulaşması için 24 saat bekletildi. Dengeye gelmiş olan pil, AMETEK Princeton Applied Research marka VersaSTAT MC model çok kanallı galvanostat/potansiyostat cihazı ile Li^+/Li elektroda karsı 3.4 - 4.5V potansiyel aralığında, 1 C (= 148 mA g^{-1}) akım yoğunluğunda doldurulup-boşaltıldı. Pilin kapasitesinin dolma-boşalma çevrim sayısı ile değişimini bulmak için bu işlem 50 kez tekrarlandı. Elde edilen verilerden kapasite/voltaj grafiği ve şarj/deşarj döngü sayısına karşı kapasite grafikleri çizildi. Bu

grafiklerden yararlanarak elektrokimyasal tepkime mekanizması, faz değişimi, kapasite kaybı ve bu kaybın türü (tersinir veya tersinmez) incelendi.

4.BÖLÜM

BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Metal Katkılı Spinel $LiM_{0.10}Mn_{1.90}O_4$ ve $LiM_{0.05}M'_{0.05}Mn_{1.90}O_4$ Bileşikleri

Bu çalışmada sentezlenen $LiM_{0.10}Mn_{1.90}O_4$ ve $LiM_{0.05}M'_{0.05}Mn_{1.90}O_4$ (M ve M' = Al, Si, Ti ve Cr) bileşiklerin kimyasal bileşimi Tablo 4.1' de ve XRD toz desenleri Şekil 4.1 ve 4.2'de verilmiştir. XRD toz desenlerine göre ürünlerin safsızlık içermedikleri ve uzay grubu Fd3m olan kübik spinel yapıya sahip olduğu bulunmuştur. $LiMn_2O_4$ bileşiğinin kristal yapısında Li atomları dörtyüzlü 8a konumunda, Mn atomları 16d konumunda ve O atomları ise 32e konumunda bulunmaktadır [68]. $LiTi_{0.10}Mn_{1.90}O_4$ hariç $LiM_{0.10}Mn_{1.90}O_4$ ve $LiM_{0.05}M'_{0.05}Mn_{1.90}O_4$ bileşiklerinde safsızlığın bulunmaması, manganın Al, Si ve Cr ile yer değiştirdiğini ve başka bir fazın oluşmadığını göstermektedir. Mangan atomlarının yerine geçen metal atomlarının, $LiMn_2O_4$ bileşiğinin kristal yapısını değiştirmediği anlaşılmaktadır. $LiTi_{0.10}Mn_{1.90}O_4$ bileşiğinin XRD toz desenindeki piklerin yarılması maddenin kristal yapıları birbirine benzer birden fazla fazdan oluşan karışım şeklinde olduğunu göstermektedir.

Diffrac Plus ve Win-Metric programları kullanılarak XRD toz desenlerinden hesaplanan kübik birim hücre boyutu değerleri Tablo 4.1' de ve iyon yarıçapı, koordinasyon sayısı, metal oksitlerin oluşum serbest entalpisi değerleri ise Tablo 4.2. 'de verilmiştir.

Tablo 4.1. $LiMn_2O_4$, $LiM_{0.10}Mn_{1.90}O_4$ ve $LiM_{0.05}M'_{0.05}Mn_{1.90}O_4$ (M ve M' = Al, Si, Ti ve Cr) bileşiklerinin birim hücre boyutu değerleri

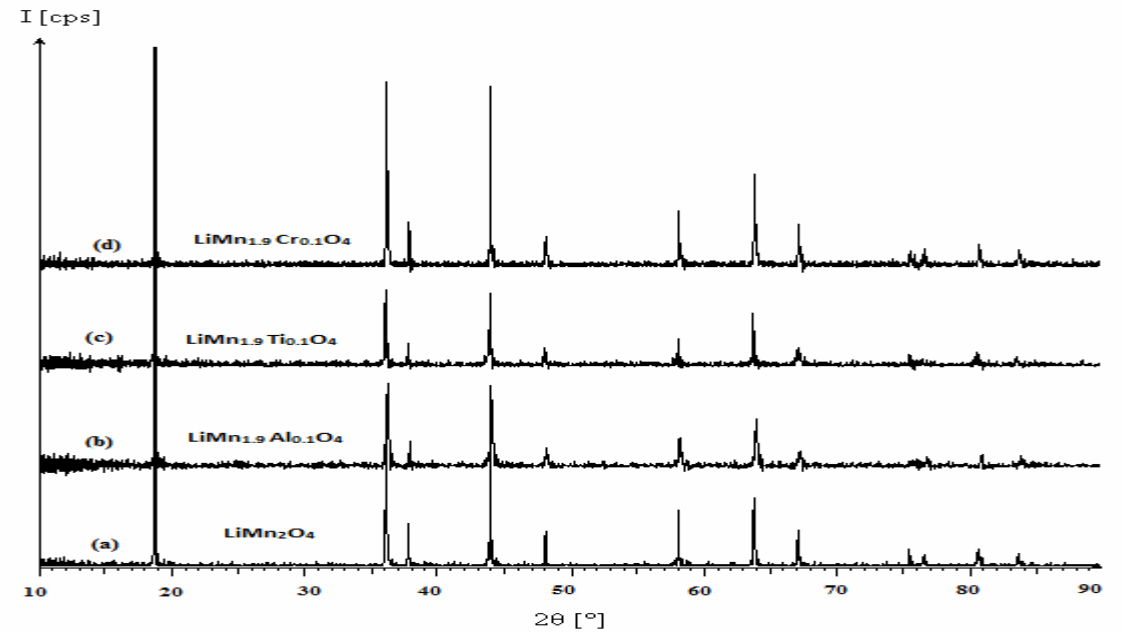
Bileşim	Birim hücre boyutu (Å)
$LiMn_2O_4$	8.241
$LiMn_{1.90}Al_{0.1}O_4$	8.224
$LiMn_{1.90}Ti_{0.1}O_4$	8.249
$LiMn_{1.90}Cr_{0.1}O_4$	8.235
$LiMn_{1.90}Al_{0.05}Si_{0.05}O_4$	8.222
$LiMn_{1.90}Al_{0.05}Cr_{0.05}O_4$	8.213
$LiMn_{1.90}Si_{0.05}Ti_{0.05}O_4$	8.236

Tablo 4.2. Bazı iyonların koordinasyon sayısı, iyon yarıçapı, bağ enerjisi ve oksitlerin serbest oluşum entalpisi değerleri ([a]Born-Haber döngüsünden hesaplanmıştır)

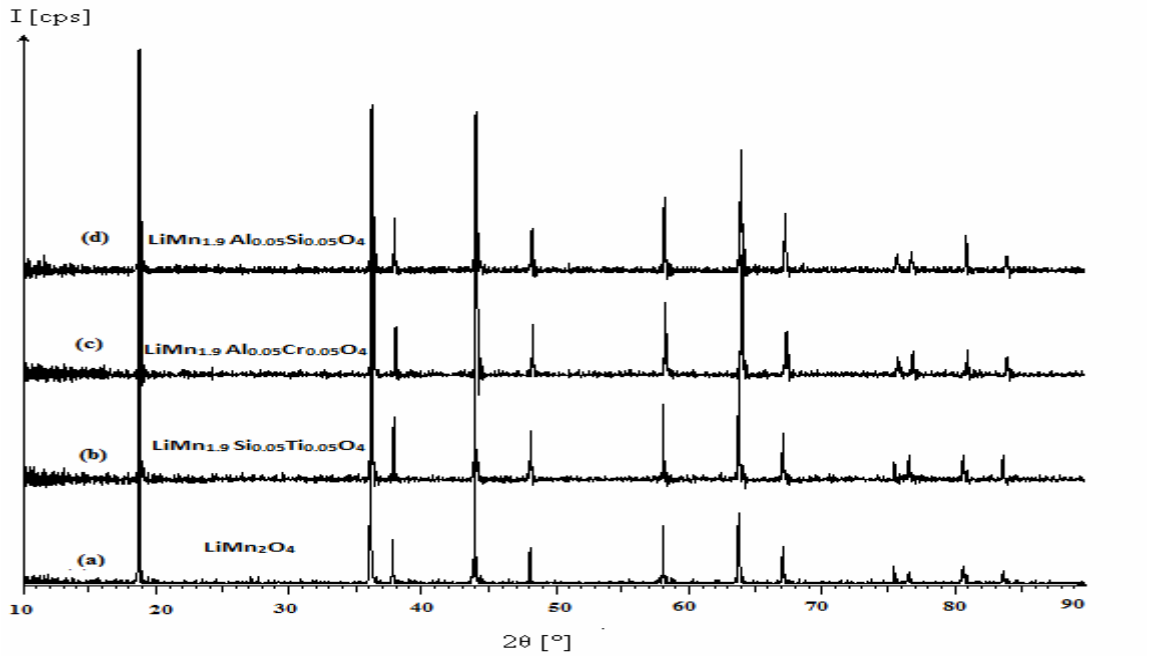
İyon	Kordinasyon sayısı	İyon yarıçapı(Å)	Metal atomu basına oluşum serbest entalpisi $-\Delta G(kJ.mol^{-1})$ [128]	[a]Metal-oksijen bağ enerjisi ($kJ.mol^{-1}$) [122]
Li^{+}	4	0.59	281.1	
Mn^{3+}	6	0.65	441.0	946
Mn^{4+}	6	0.53		
Al^{3+}	6	0.54	786.5	
Si^{4+}	4	0.26		
Ti^{4+}	6	0.61	944,7	
Cr^{3+}	6	0.61		1142

$LiMn_2O_4$ anaç bileşiğinin birim hücre parametresinin, literatür değeri ile uyumlu olduğu bulunmuştur[109]. Tek başına titanyum katkılanmış türev bileşik dışında $LiM_{0.10}Mn_{1.90}O_4$ ve $LiM_{0.05}M'_{0.05}Mn_{1.90}O_4$ (M ve M' = Al, Si, Ti ve Cr) türev bileşiklerin birim hücre boyutunun anaç (katkılanmamış) bileşiğin birim hücre boyutundan daha küçük olduğu görülmektedir. Bu durum Tablo 4.2' de verilen iyon yarıçapı ve M-O (M: metal) bağ enerjisi değerleri ile açıklanabilir. $LiMn_2O_4$ bileşiğindeki mangan atomları ile iyon yarıçapı daha küçük ve M-O bağ enerjisi daha

büyük olan atomlar yer değiştiğinde birim hücre boyutunun küçüldüğü bilinmektedir [82].



Şekil 4.1. $LiMn_2O_4$ ve $LiM_{0,10}Mn_{1,90}O_4$ (M = Al, Ti ve Cr) bileşiklerinin XRD toz desenleri



Şekil 4.2. $LiMn_2O_4$ ve $LiM_{0.05}M'_{0.05}Mn_{1.90}O_4$ (M ve M' = Al, Si, Ti ve Cr) bileşiklerinin XRD toz desenleri

Tablo 4.3. $LiMn_2O_4$, $LiM_{0.10}Mn_{1.90}O_4$ ve $LiM_{0.05}M'_{0.05}Mn_{1.90}O_4$ (M ve M' = Al, Si, Ti ve Cr) bileşiklerinin DC iletkenlik değerleri, kristal boyutu, tanecik boyutu, başlangıç deşarj kapasitesi ve kapasite kayıp oranları

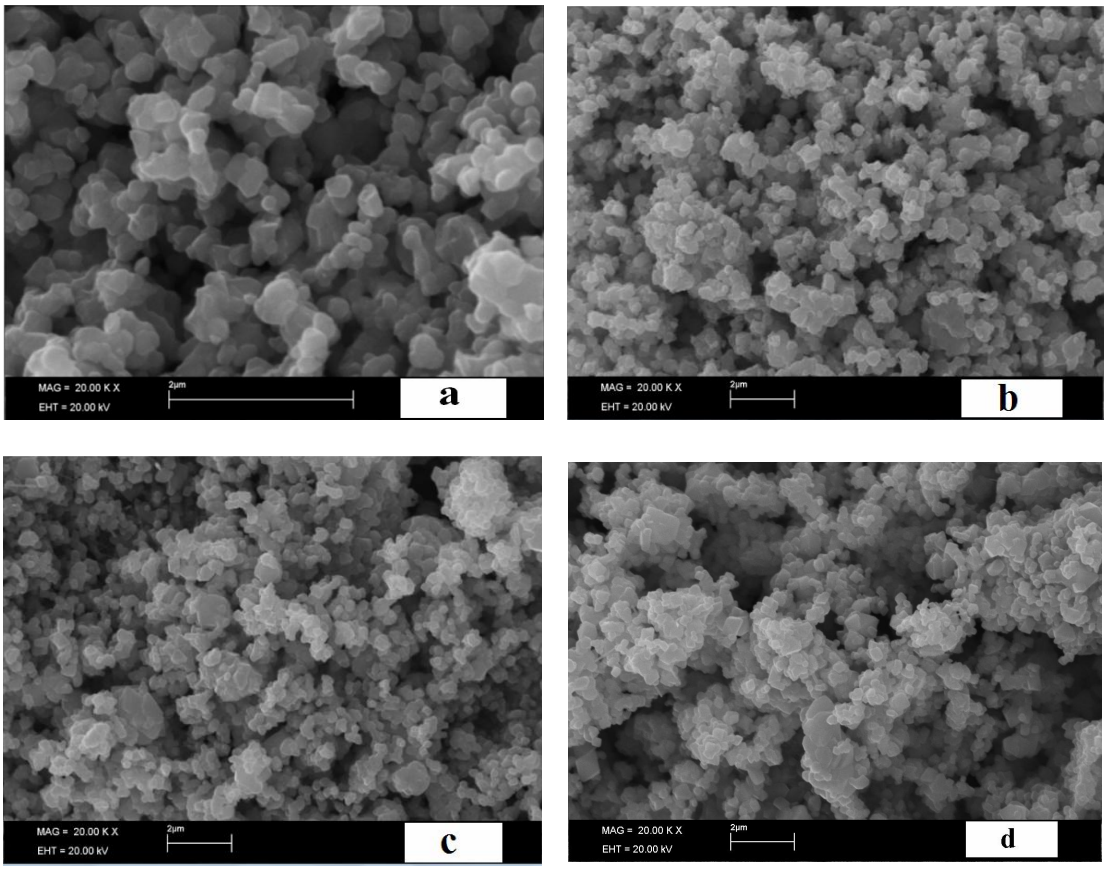
Bileşim	DC iletkenlik değerleri (S cm^{-1})	Kristal boyutu (nm)	Tanecik boyutu (nm)	Başlangıç deşarj kapasitesi (mAh $g^{-1)}$	50. döngüde deşarj kapasitesi (mAh g^{-1})	50. döngüde kapasite kaybı (%)
$LiMn_2O_4$	$1.73x10^{-6}$	96	204	115,6	89,7	22
$LiMn_{1.90}Al_{0.1}O_4$	$2.86x10^{-4}$	58	207	94,8	89,7	5
$LiMn_{1.90}Ti_{0.1}O_4$	$1.07x10^{-4}$	76	186	94,4	84,3	11
$LiMn_{1.90}Cr_{0.1}O_4$	$1.24x10^{-5}$	105	160	99.6	92.7	7
$LiMn_{1.90}Al_{0.05}Si_{0.05}O_4$	$2.16x10^{-4}$	113	190	96,1	94,6	2
$LiMn_{1.90}Al_{0.05}Cr_{0.05}O_4$	$1.22x10^{-5}$	120	196	98,6	91,6	7
$LiMn_{1.90}Si_{0.05}Ti_{0.05}O_4$	$4.98x10^{-5}$	121	198	103,6	90,6	13

$LiMn_2O_4$, $LiM_{0.10}Mn_{1.90}O_4$ ve $LiM_{0.05}M'_{0.05}Mn_{1.90}O_4$ (M ve M' = Al, Si, Ti ve Cr) bileşiklerinin kristal boyutu ve DC iletkenlik değerleri Tablo 4.3' da verilmiştir. Tablo 4,3'da kristal boyutu değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmektedir. Kristal boyutu değerlerinin birbirine yakın olması, katkılamanın kristal boyutunu değiştirmediğini göstermektedir. Kristal boyutu, Scherer formülü kullanılarak hesaplandı.

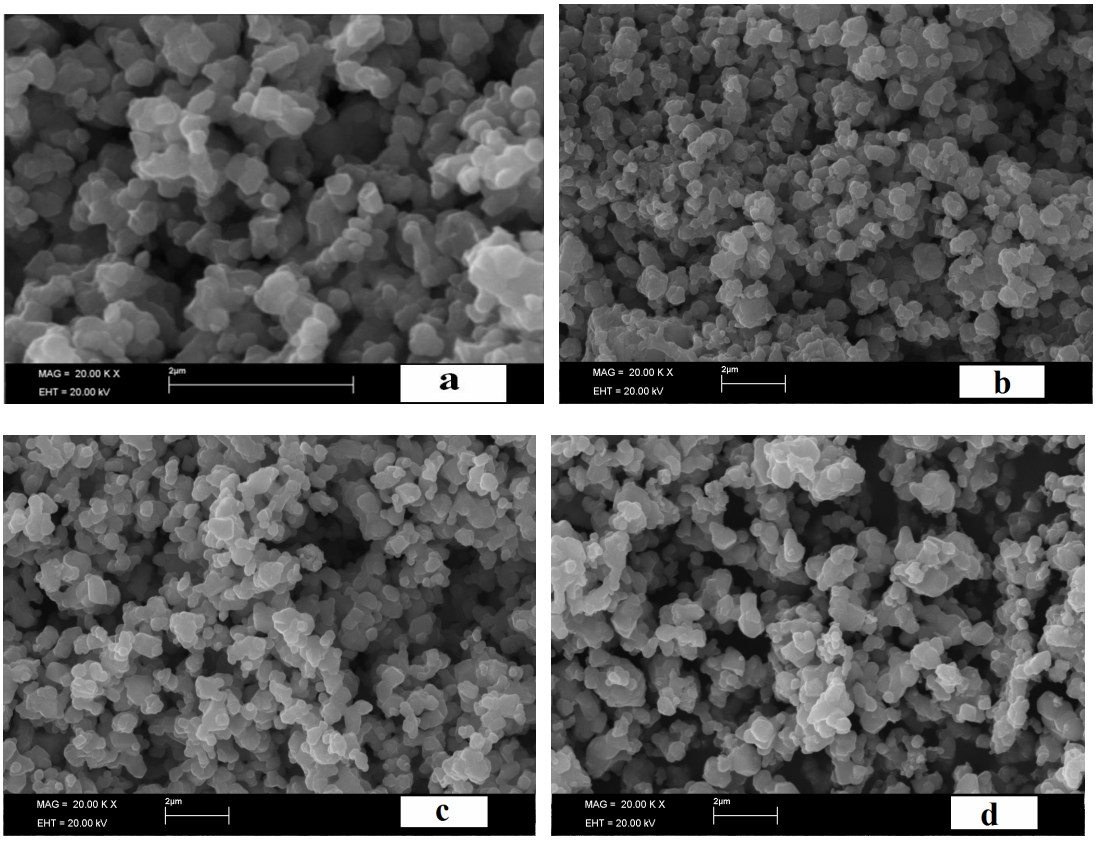
$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta.\cos\theta}$$

Burada λ x-ışınının dalga boyu (Å), β yarı pik şiddeti genişliği ve θ ise pikin oluştuğu kırınım açısıdır. Yarı pik şiddeti genişliği değeri, β, XRD deseninden Topas programı yardımı ile hesaplandı. Katkılı bileşiklerin, DC iletkenlik değerlerinin anaç bileşiğin, $LiMn_2O_4$, iletkenlik değerinden daha büyük olduğu Tablo 4,3'de görülmektedir. Katkılı bileşiklerin iletkenliğinin anaç bileşiğin iletkenliğinden daha büyük olmasının nedeni, katkılı bileşiğin birim hücre boyutunun daha küçük olmasıdır. Bilindiği gibi $LiMn_2O_4$ spinel bileşiğinin birim hücre boyutu küçüldüğünde elektronik iletkenliği artmaktadır [66].

$LiMn_2O_4$, $LiM_{0.10}Mn_{1.90}O_4$ ve $LiM_{0.05}M'_{0.05}Mn_{1.90}O_4$ (M ve M' = Al, Si, Ti ve Cr) bileşiklerinin SEM görüntüleri Şekil 4,3' de verilmiştir. Katkılı bileşiklerin SEM görüntüleri ile anaç bileşiğin SEM görüntüleri arasında önemli bir farkın olmadığı anlaşılmaktadır. SEM görüntüleri kullanılarak Image-Pro Plus 5.0 programı yardımı ile hesaplanan tanecik boyutu değerlerinin (Tablo 4.3) birbirine yakın olduğu görülmektedir. Tanecik boyutu değerlerinin birbirine yakın olması, katkılamanın tanecik boyutunu değiştirmediğini göstermektedir.



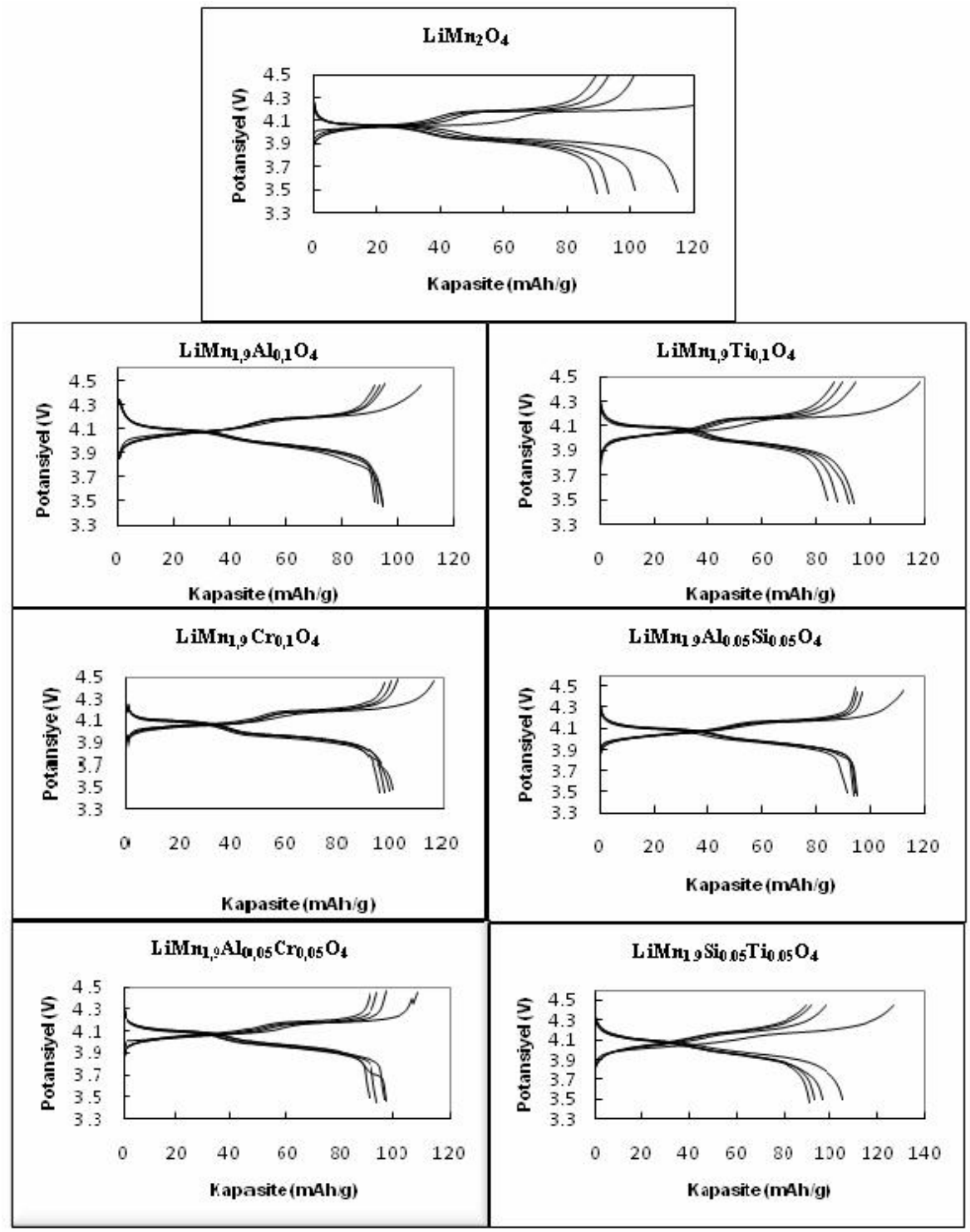
Şekil 4.3. a) $LiMn_2O_4$, b) $LiMn_{1.9}Al_{0.1}O_4$, c) $LiMn_{1.9}Ti_{0.1}O_4$ ve d) $LiMn_{1.9}Cr_{0.1}O_4$ bileşiklerinin SEM görüntüleri



Şekil 4.4 a) $LiMn_2O_4$, b) $LiMn_{1.9}Al_{0.05}Si_{0.05}O_4$, c) $LiMn_{1.9}Al_{0.05}Cr_{0.05}O_4$ ve d) $LiMn_{1.9}Si_{0.05}Ti_{0.05}O_4$ bileşiklerinin SEM görüntüleri

Li|1 M $LiPF_6$ (EC-DEC)| $LiMn_2O_4$ veya $LiM_{0.10}Mn_{1.90}O_4$ veya $LiM_{0.05}M'_{0.05}Mn_{1.90}O_4$ (M ve M' = Al, Si, Ti ve Cr) pilinin 148 mA g^{-1} (= 1 C) akım yoğunluğu ve 3.5 - 4.5 V potansiyel aralığında dolma ve boşalma eğrileri Şekil 4.4'de verilmiştir. Şekil 4.4'de $Mn^{3/4+}$ redoks çiftine ait yaklaşık 4.0 V ve 4.1 V değerlerinde iki voltaj platosu olduğu ve iki platolu yapının tüm bileşikler için 50 döngü boyunca korunduğu görülmektedir. İki voltaj platosu, lityum ile $LiMn_2O_4$ arasında gerçekleşen içerme tepkimesinin iki basamaklı olduğunu göstermektedir [105]. 4.0 V civarındaki ilk plato tek fazlı $LiMn_2O_4 \rightarrow Li_{0.5}Mn_2O_4 + 0.5$ Li tepkimesine ait, 4.1 V civarındaki ikinci plato ise iki fazlı $Li_{0.5}Mn_2O_4 \rightarrow Mn_2O_4 + 0.5$ Li tepkimesine aittir. Şekil 4.5 'de görüldüğü gibi metal katkılı bileşiklerin birinci şarj ve deşarj kapasitelerinin anaç bileşiğin şarj-deşarj kapasitesinden daha düşük olduğu bulunmuştur. Bu durum, Mn^{3+} derişimi ile açıklanabilir. Spinel yapıdan lityum iyonu ayrılırken yük dengesi, sadece $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{4+} + e^-$ dönüşümü ile sağlandığı için kapasite Mn^{3+} derişimine bağlıdır [103,104]. Katkılama sırasında metal iyonları ile Mn^{3+} iyonunun yer değiştirmesi nedeniyle Mn^{3+}

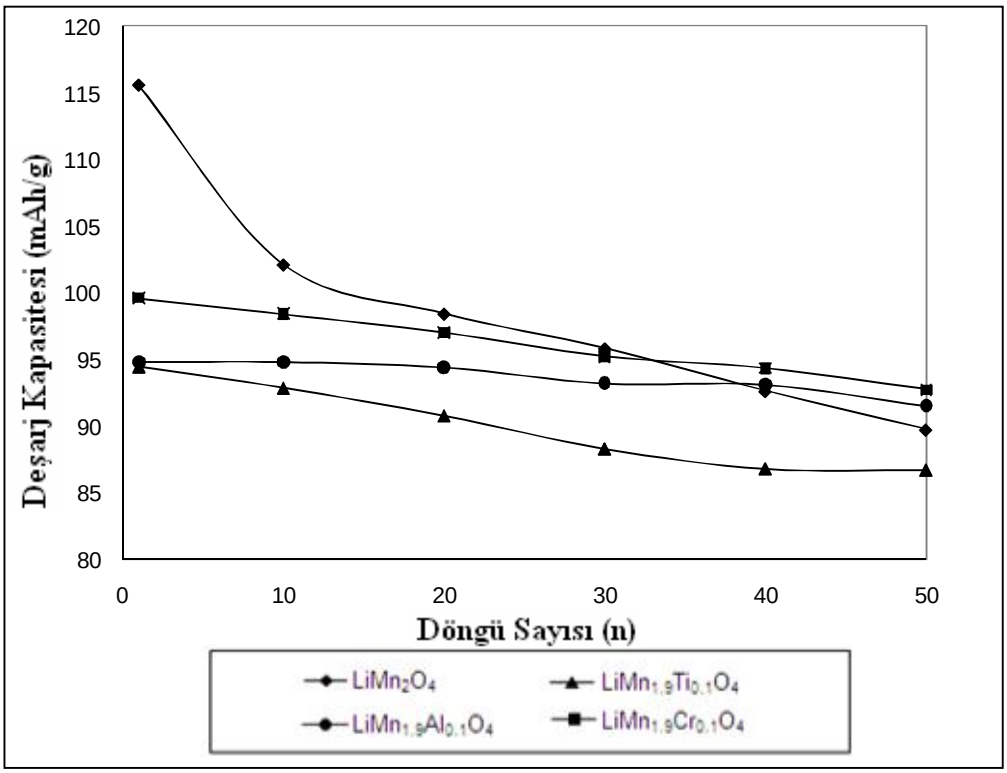
derişimi azalmaktadır. Bu yüzden metal katkılı $LiM_{0.10}Mn_{1.90}O_4$ ve $LiM_{0.05}M'_{0.05}Mn_{1.90}O_4$ (M ve M' = Al, Si, Ti ve Cr) bileşiklerinin başlangıç kapasitesi 16d konumundaki Mn^{3+} miktarı ile sınırlıdır [107-108].



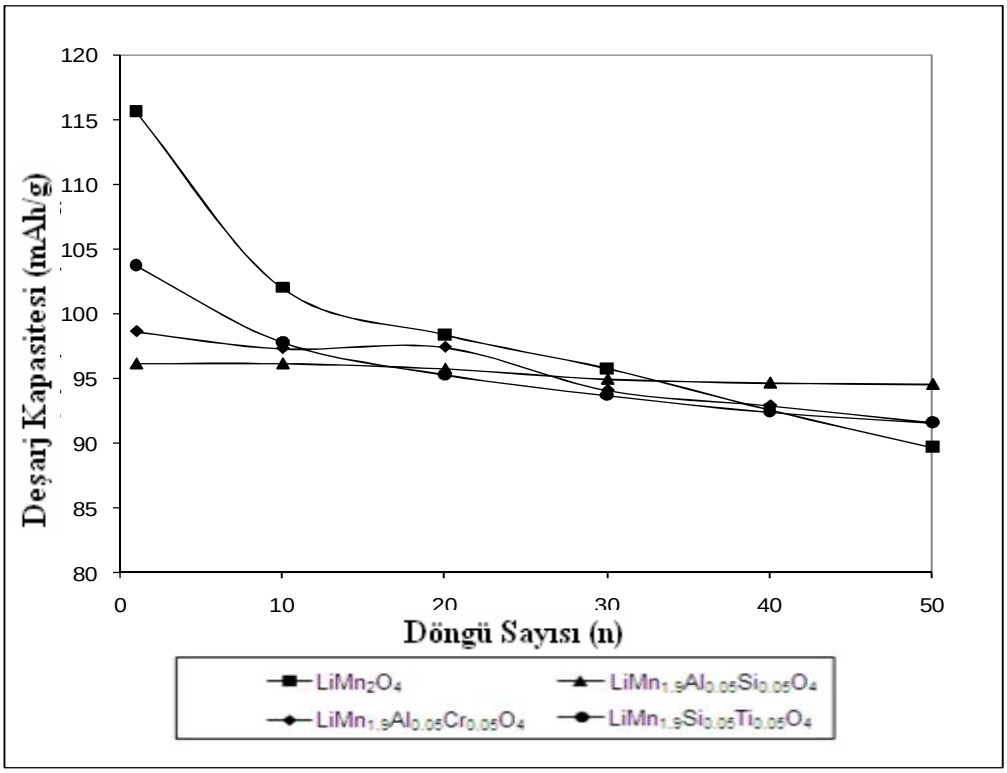
Şekil 4.5. Li|1MLiPF$_6$(EC-DEC)|$LiMn_2O_4$ veya $LiM_{0.10}Mn_{1.90}O_4$ veya $LiM_{0.05}M'_{0.05}Mn_{1.90}O_4$ (M ve M' = Al, Si, Ti ve Cr) pilinin 148 mA.g^{-1} (=1C) akım yoğunluğu ve 3.5-4.5 V potansiyel aralığında dolma ve boşalma eğrileri

$LiMn_2O_4$, $LiM_{0.10}Mn_{1.90}O_4$ ve $LiM_{0.05}M'_{0.05}Mn_{1.90}O_4$ (M ve M' = Al, Si, Ti ve Cr) bileşiklerin deşarj kapasitesinin döngü sayısı ile değişimi Şekil 4.6.(a) ve Şekil 4.6.(b)'de verilmiştir. Tablo 4.3'de ise başlangıç kapasitesi, 50 döngü sonundaki deşarj kapasitesi ve 50. döngüdeki kapasite kaybı değerleri verilmiştir. Şekil 4.6 ve Tablo 4.3'de görüldüğü gibi, $LiMn_2O_4$ anaç bileşiğin başlangıç kapasitesi 115.6 $mAh.g^{-1}$ iken 50 döngü sonunda %22 kayıpla 89.7 $mAh.g^{-1}$ değerine düşmüştür.

Diğer yandan metal katkılı $LiM_{0.10}Mn_{1.90}O_4$ ve $LiM_{0.05}M'_{0.05}Mn_{1.90}O_4$ (M ve M' = Al, Si, Ti ve Cr) bileşiklerin kapasite kaybının anaç bileşiğe kıyasla çok daha düşük olduğu görülmektedir. Bunlardan $LiMn_{1.90}Al_{0.05}Si_{0.05}O_4$ bileşiğinin kapasite kaybı en düşük düzeyde olup %2'dir. Katkılanmış bileşiklerde kapasite kaybının daha düşük olması, Jahn-Teller etkisinin azalması ve kristal yapının daha kararlı hale gelmesi ile açıklanabilir. d^4 elektron dizilişine sahip Mn^{3+} iyonları sekizyüzlü kristal alanda Jahn-Teller bozulmasına neden olmaktadır. Katkılama sonucu $M^{2,3+}$ iyonları Mn^{3+} iyonları yerine geçerek Jahn-Teller etkisine neden olan Mn^{3+} miktarı azalmaktadır. Diğer yandan Al-O, Si-O, Ti-O ve Cr-O' in sekizyüzlü konumdaki bağ enerjisi değerleri Mn-O bağ enerjisi değerinden daha büyüktür ve Al, Si, Ti ve Cr katkılama ile kristal yapı daha kararlı hale gelmiştir [106–107].



Şekil 4.6. a) $LiMn_2O_4$ ve $LiM_{0.10}Mn_{1.90}O_4$ (M ve M' = Al, Ti ve Cr) bileşiklerin deşarj kapasitesinin döngü sayısı ile değişimi



Şekil 4.6. b) $LiMn_2O_4$ ve $LiM_{0.05}M'_{0.05}Mn_{1.90}O_4$ (M ve M' = Al, Si, Ti ve Cr)) bileşiklerin deşarj kapasitesinin döngü sayısı ile değişimi

5.BÖLÜM

SONUÇLAR

5.1. Metal Katkılı Spinel $LiM_{0.10}Mn_{1.90}O_4$ ve $LiM_{0.05}M'_{0.05}Mn_{1.90}O_4$ Bileşikleri

Bu çalışmada anaç bileşik $LiMn_2O_4$ ve metal katkılı $LiM_{0.10}Mn_{1.90}O_4$ ve $LiM_{0.05}M'_{0.05}Mn_{1.90}O_4$ (M ve M' = Al, Si, Ti ve Cr) bileşikleri glisin nitrat yakma yöntemi ile başarılı bir şekilde sentezlendi.

Sentezlenen bileşiklerin deneysel bileşimlerinin teorik bileşime yakın oldukları bulundu. Bileşiklerin ($LiTi_{0.10}Mn_{1.90}O_4$ hariç) XRD toz desenlerine göre safsızlık içermedikleri ve uzay grubu Fd3m olan kübik spinel yapıya sahip olduğu bulundu. XRD toz desenlerinden hesaplanan kübik birim hücre boyutu değerlerine göre metal katkılı bileşiklerin birim hücre boyutlarının anaç bileşiğin birim hücre boyutuna göre daha küçük olduğu bulundu.

Dört uçlu iletkenlik ölçüm cihazı (dört nokta DC) ile oda sıcaklığında yapılan iletkenlik ölçümlerine göre katkılı bileşiklerin iletkenliklerinin anaç bileşiğe göre daha büyük olduğu bulundu. Metal katkılama ile elektronik iletkenlikteki artış, birim hücre boyutunun küçülmenin bir sonucudur.

Anaç ve metal katkılı bileşiklerin SEM görüntüleri incelendiğinde tanecik boyutlarında ve yüzey morfolojisinde önemli bir değişikliğin olmadığı görüldü.

Li|1 M $LiPF_6$ (EC-DEC)| $LiMn_2O_4$ veya $LiM_{0.10}Mn_{1.90}O_4$ veya $LiM_{0.05}M'_{0.05}Mn_{1.90}O_4$ (M ve M' = Al, Si, Ti ve Cr) pilinin 148 mA g^{-1} (= 1 C) akım yoğunluğu ve 3.5 - 4.5 V potansiyel aralığında dolma ve boşalma eğrileri incelendiğinde $Mn^{3+/4+}$ redoks çiftine ait yaklaşık 4.0 V ve 4.1 V değerlerinde iki voltaj platosu olduğu ve iki platolu yapının tüm bileşikler için 50 döngü boyunca korunduğu bulunmuştur.

Elektrokimyasal ölçümler sonucunda elde edilen verilerden anaç ve metal katkılı bileşiklerin başlangıç deşarj kapasitesi, döngü sonundaki deşarj kapasiteleri ve kapasite kayıp oranları Tablo 5.1'de verilmiştir. Katkılı bileşiklerin başlangıç deşarj kapasiteleri

anaç bileşiğinkine göre daha küçüktür. Buna rağmen katkılı bileşiklerin 50 döngü sonundaki kapasite kayıpları anaç bileşiğinkine kıyasla daha küçüktür.

Tablo 5.1. $LiMn_2O_4$, $LiM_{0.10}Mn_{1.90}O_4$ ve $LiM_{0.05}M'_{0.05}Mn_{1.90}O_4$ (M ve M' = Al, Si, Ti ve Cr) bileşiklerinin başlangıç deşarj kapasitesi, 50. döngüdeki deşarj kapasitesi ve kapasite kayıp oranları

Bileşim	Başlangıç deşarj kapasitesi (mAh g^{-1})	50. döngüde deşarj kapasitesi (mAh g^{-1})	50 döngüde kapasite kaybı (%)
$LiMn_2O_4$	115.6	89.7	22
$LiMn_{1.90}Al_{0.1}O_4$	94.8	89.7	5
$LiMn_{1.90}Ti_{0.1}O_4$	94.4	84.3	11
$LiMn_{1.90}Cr_{0.1}O_4$	99.6	92.7	7
$LiMn_{1.90}Al_{0.05}Si_{0.05}O_4$	96.1	94.6	2
$LiMn_{1.90}Al_{0.05}Cr_{0.05}O_4$	98.6	91.6	7
$LiMn_{1.90}Si_{0.05}Ti_{0.05}O_4$	103.6	90.6	13

Katkılanmış bileşiklerde kapasite kaybının daha düşük olması, Jahn-Teller etkisinin azalması ve kristal yapının daha kararlı hale gelmesi ile açıklanabilir. d^4 elektron 110 dizilişine sahip Mn^{3+} iyonları sekizyüzlü kristal alanda Jahn-Teller bozulmasına neden olmaktadır. Katkılama sonucu $M^{2,3+}$ iyonları Mn^{3+} iyonları yerine geçerek Jahn-Teller etkisine neden olan Mn^{3+} miktarı azalmaktadır. Diğer yandan Al-O, Si-O, Ti-O ve Cr-O bağlarının sekizyüzlü konumdaki bağ enerjisi değerleri Mn-O bağ enerjisi değerinden daha büyüktür ve Al, Si, Ti ve Cr katkılama ile kristal yapı daha kararlı hale gelmiştir.

KAYNAKLAR

1. Tang, W., et al., Nano-$LiCoO_2$ as cathode material of large capacity and high rate capability for aqueous rechargeable lithium batteries, Electrochemistry Communications,12, 1524-1526, 2010

2. He, Y., et al., Hydrothermal synthesis and electrochemical properties of orthorhombic $LiMnO_2$ nanoplates, Journal of Alloys and Compounds, 492, 601-604, 2010

3. Arumugam, D., Paruthimal Kalaignan, G., Synhesis and electrochemical characterization of nano-CeO_2-coated nanostructure $LiMn_2O_4$ cathode materials for rechargeable lithium batteries, Electrochemica Acta, 55, 8709-8716, 2010

4. Besenhard, J.O. Hanbook of Battery Materials, WİLEY-VCH: New York, 1999

5. Tarascon, J. M. and Armand, M., Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries, Nature, 414, 359-367, 2001.

6. Adam A. P., Amos C. K., 'Batteries', The McGraw-Hill Recycling Handbook' Herbert F. Lund, 1993

7. Vest H., 'Fundamentals of the Recycling of Lead-Acid Batteries', Infogate, 2002.

8. Rydh C. J., Karlström M., 'Life Cycle Inventory of Recycling Portable Nickel-Cadmium Batterie', Recources, Conservation and Recycling', 34, 289-309, 2002)

9. http://selimcetinkaya.tripod.com/guncel/yakit_pili.htm, 2000

10. Schalkwijk, W. A., Scrosati, B., Advances in Lithium-ion Batteries, Kluwer Academic Publishers, New York, 2002.

11. Besenhard, J.O. Hanbook of Battery Materials, WİLEY-VCH: New York, 1999.

12. Wakihara, M., Recent Developments in Lithium Battery, Mat. Sci. Eng. A., R33, 109-134, 2001.

13. Tarascon J. M. and Armand M., Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries, Nature, 414, 359-367, 2001

14. Wakihara, M., Recent Developments in Lithium Battery, Mat. Sci. Eng. A., R33, 109-134, 2001

15. Eriksson, T., $LiMn_2O_4$ as a Li-Ion Battery Cathode, Ph.D. Thesis, Uppsala Univesity, Uppsala, 2001

16. Whittingham, M. S., Jacobson, A. J., Intercalation Chemistry, Academic Press, p. 540, New York, 1982

17. Dahn J. R.,von Sacken U., Michal C. A., Structure and electrochemistry of $Li_{1\pm y}NiO_2$ and a new Li_2NiO_2 phase with the $Ni(OH)_2$ structure, Solid State Ionics, 44, 87-97, 1990.

18. Thackeray, M. M., Gummow R. J., Lithium-Cobalt-Nickel-Oxide Cathode Materials Prepared at 400°C for Rechargeable Lithium Batteries, Solid State Ionics, 53-56, 681-687, 1992.

19. Ohzuku, T., Makimura, Y., Layered Lithium Insertion Material of $LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ for Lithium-Ion Batteries, Chem. Lett., 7, 642-643, 2001.

20. Thackeray, M. M., et al, Lithium Insertion into Manganese Spinels, Mater. Res. Bull., 18, 461-472, 1983.

21. Jang, D. H., Shin, Y. J., Oh, S. M., Dissolution of Spinel Oxides and Capacity Losses in 4V $Li/Li_xMn_2O_4$ Cells, J. Electrochem. Soc., 143, 2204- 2211, 1996.

22. Padhi, A. K., Nanjundaswamy, K. S., Goodenough, J. B., Phospho-Olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries, J. Electrochem. Soc., 144, 1188-1194, 1997.

23. Yamada A., Chung, S. C., Hinokuma K., Optimized LiFePO4 for Lithium Battery Cathodes, J. Electrochem. Soc., 148, A224-229, 2001.

24. Mendiboure, A., Delmas, C., Hagenmuller, P., New Layered Structure Obtained by Electrochemical Deintercalation of the Metastable $LiCoO_2$ (O_2) Variety, Mater. Res. Bull., 19, 1383-1392, 1984

25. Wonyoung, Chang., et al., Effects of ZnO coating on electrochemical performance and thermal stability of $LiCoO_2$ as cathode material for lithium-ion batteries, Journal of Power Sources, 195, 320-326, 2010

26. Reimers, J. N. and Dahn, J. R., Electrochemical and In Situ X-Ray Diffraction Studies of Lithium Intercalation in Li_xCoO_2 J. Electrochem. Soc., 139, 2091-2097, 1992] [Morales, J., Perez-Vincente, C., Tirado, J. L., Cation Distribution and Chemical Deintercalation of $Li_{1-x}Ni_{1+x}O_2$, Mat. Res. Bull., 12, 741-744, 1990.

40. Zang, J., et al., Electrochemical Evaluation and Modification of Commercial Lithium Cobalt Oxide Powders, J. Power Sources, 132, 187-194, 2004.

41. Takahara, H., et al., All-Solid-State Lithium Secondary Battery Using Oxysulfide Glass, J. Electrochem. Soc., 151, A1539-A1544, 2004.

42. Morales, J., Perez-Vincente, C., Tirado, J. L., Cation Distribution and Chemical Deintercalation of $Li_{1-x}Ni_{1+x}O_2$, Mat. Res. Bull., 12, 741-744, 1990.

43. Ying, J., Wan, C., Jiang, C., Surface Treatment of $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ Cathode Material for Lithium Secondary Batteries, J. Power Sources, 102, 162-166, 2001.

44. Kweon, H. J., Kim, S. J., Park, D. G., Modification of $Li_xNi_{1-y}Co_yO_2$ by Applying a Surface Coating of MgO, J. Power Sources, 88, 255-261, 2000.

45. Cho. J., Kim, H., Park, B., Comparison of Overcharge Behavior of $AlPO_4$ Coated $LiCoO_2$ and $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ Cathode Materials in Li-Ion Cells, J. Electrochem. Soc., 151, A1707-A1711, 2004.

46. Omanda, H., et al., Improvement of the Thermal Stability of $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ Cathode by a SiO_x Protective Coating, J. Electrochem. Soc., 151, A922-929, 2004.

47. Zhang, Z. R., et al., Electrochemical Performance and Spectroscopic Characterization of TiO_2-Coated $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ Cathode Materials, J. Power Sources, 129, 101-106, 2004.

48. Cho, J., et al., High-Performance ZrO_2-Coated $LiNiO_2$ Cathode Material, Electrochem. Solid State Lett., 4, A159-161, 2001.

49. Patil, A., et al., Issue and Challenges Facing Rechargeable Thin Film Lithium Batteries, Mat. Res. Bull., 43, 1913-1942, 2008.

50. Cho, J., et al., Effect of Al_2O_3-Coated *o*-$LiMnO_2$ Cathodes Prepared at Various Temperatures on the 55°C Cycling Behavior, J. Electrochem. Soc., 149, A127-132, 2002.
51. Cho, J., et al., The Effect of a Metal-Oxide Coating on the Cycling Behavior at 55°C in Orthorhombic LiMnO2 Cathode Materials, J. Electrochem. Soc. 149 A288-292, 2002.
52. Shaohua,L., et al., Influence Of Lanthanum Doping On Performance Of $LiFePO_4$ Cathode Materials For Lithium-İon Batteries, Journal Of Rare Earths, 28, 439-442, 2010
53. Konarova, M., Taniguchi I., Synthesis of carbon-coated $LiFePO_4$ nanoparticles with high rate performance in lithium secondary batteries, Journal of Power Sources 195, 3661–3667, 2010
54. Yang, S. and Whittingham M. S., Hydrothermal Synthesis of Lithium Iron Phospate, Electrochem. Commun., 8, 855-858, 2006.
55. Fu, L.J., et al., Surface Modifications of Electrode Materials for Lithium Ion Batteries, Solid State Sci., 8, 113-128, 2006.
56. Prosini, P. P., et al., $Li_4Ti_5O_{12}$ as Anode in All-Solid-State Plastic Lithium- Ion Batteries for Low-Power Applications, Solid State Ionics, 144, 185-192, 2001.
57. Morimoto, H., et al., Mechanochemical Synthesis and Anode Properties of SnO-Based Amorphous Materials, J. Electrochem. Soc., 146, 3970-3973, 1999.
58. Zhang, J. J. and Xia, Y. Y., Co-Sn Alloys as Negative Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries, J. Electrochem. Soc, 153, A1466-1471, 2006.
59. http://www.physorg.com/news3061.html, Feb. 2005.
60. Wakihara, M. and Yamamoto O., Lithium Ion Batteries Fundamentals and Performance, p.158, Wiley-WCH, Tokyo, 1998.
61. Tarasacon, J. M. and Guyomard, D., New Electrolyte Compositions Stable Over the 0 to 5V Voltage Range and Compatible with the $Li_{1+X}Mn_2O_4$/Carbon Li-Ion Cells, Solid State Ionics, 69, 293-305, 1994.
62. Linden, D. and Reddy, T. B., Editors, Handbook of Batteries, 3rd Ed. McGraw-Hill, New York, 2001.
63. Dell, R. M. and Rand D. A. J., Understanding Batteries, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2001.

64. Amatucci, G. and Tarascon, J. M., Optimization of Insertion Compounds Such as LiMn2O4 for Li-Ion Batteries, J. Electrochem. Soc., 149, K31-46, 2002.

65. Choi, W. C., Understanding The Capacity Fade Mechanisms of Spinel Manganese Oxide Cathodes and Improving Their Performance in Lithium Ion Batteries, Ph.D. Thesis, The University of Texas, Austin, 2007.

66. Sengupta, S., An Investigation of Manganase Based Electrode Materials for Use in Lithium Ion Batteries, Ph.D. Thesis, Univesty of Toronto, Ottowa, 2005.

67. Huang, M. R., Structural Modifications and Capacity Fading of $LiMn_2O_4$ Cathode During Charge-Discharge of Secondary Lithium Ion Batteries, Ph.D. Thesis, National Sun Yan-Sen University, Taiwan, 2003.

68. Thackeray, M. M., Manganese Oxides for Lithium Batteries, Prog. Solid St. Chem., 25, 1-71, 1997.

69. Sigala, C., et al., Positive Electrode Materials With High Operating Voltage for Lithium Batteries: $LiCryMn_{2-y}O_4$ ($0 \leq y \leq 1$), Solid State Ionics, 81, 167- 170, 1995.

70. Panero, S., et al., Synthesis and Characterization of $LiCo_yNi_{(1-Y)}VO_4$ Lithium Insertion Materials, Solid State Ionics, 128, 43-52, 2000.

71. Gao Y., Dahn, J. R., Valence Band of $LiNi_xMn_{2-x}O_4$ and Its Effects on The Voltage Profiles of $LiNi_xMn_{2-x}O_4$/Li Electrochemical Cells, Phsy. Rev. B, 54,16670-16675,1996.

72. Pistoia, G., Zane, D., Zhang, Y., Some Aspects of $LiMn_2O_4$ Electrochemsitry in the 4 Volt Range, J. Electrochem. Soc., 142, 2551-2557, 1995.

73. Jang, D. H. and Oh S. M., Effects of Carbon Additives on Spinel Dissolution and Capacity Losses in 4V $Li/Li_xMn_2O_4$ Rechargeable Cells Electrochim. Acta, 43, 1023-1029, 1998.

74. Aoshima, T., et al., Mechanisms of Manganese Spinels Dissolution and Capacity Fade at High Temperature, J. Power Sources, 97–98, 377-380, 2001.

75. Xia, Y., Zhou, Y., Yoshio, M., Capacity Fading on Cycling of 4 V $Li/LiMn_2O_4$ Cells, J. Electrochem. Soc., 144, 2593-2600, 1997.

76. Gummow, R. J., De Kock, A., Thackeray, M. M., Improved Capacity Retention in Rechargeable 4 V Lithium/Lithium-Manganese Oxide (Spinel) Cells, Solid State Ionics, 69, 59-67, 1994.

77. Jang, D. H. and Oh. S. M., Electrolyte Effects on Spinel Dissolution and Cathodic Capacity Losses in 4 V $Li/Li_xMn_2O_4$ Rechargeable Cells, J. Electrochem. Soc., 144, 3342-3348, 1997.

78. Li, X., Xu, Y., Wang, C., Supperssion of Jahn-Teller Distortion of Spinel $LiMn_2O_4$ Cathode, J. Alloys Compd. 479, 310-313, 2009.

79. Chung, K. Y. and Kim, K. B., Investigations into Capacity Fading as a Result of a Jahn-Teller Distortion in 4V $LiMn_2O_4$ Thin Film Electrodes, Electrochem. Acta, 49, 3327-3337, 2004.

80. Vetter, J., et al., Ageing Mechanism in Lithium-Ion Batteries, J. Power Sources, 147, 269-281, 2005.

81. Gao, Y. and Dahn, J. R., Correlation Between The Growth of The 3.3 V Discharge Plateau and Capacity Fading in Li1+xMn2−xO4 Materials, Solid State Ionics, 84, 33-40, 1996.

82. Schalkwijk, W. A. and Scrosati B., Advances in Lithium-Ion Batteries, Kluwer Academic Publishers, New York, 2002.

83. Shin, Y. and Manthiram, A., Microstrain and Capacity Fade in Spinel Manganese Oxides, Electrochem. Solid State Lett., 5, A55-58, 2002.

84. Shin, Y. and Manthiram, A., Factors Influencing the Capacity Fade of Spinel Lithium Manganese Oxides, J. Electrochem. Soc., 151, A204-208, 2004.

85. Huang, H., Vincent, C. A., Bruce, P. G., Correlating Capacity Loss of Stoichiometric and Nonstoichiometric Lithium Manganese Oxide Spinel Electrodes with Their Structural Integrity, J. Electrochem. Soc, 146, 3649- 3654, 1999.

86. Aurbach, D., et al., Capacity Fading of $Li_xMn_2O_4$ Spinel Electrodes Studied by XRD and Electroanalytical Techniques, J. Power Sources, 81, 472-479, 1999.

87. MacNeil, D. D. and Dahn, J. R., The Reaction of Charged Cathodes with Nonaqueous Solvents and Electrolytes: II. $LiMn_2O_4$ Charged to 4.2 V, J. Electrochem. Soc, 148, A1211-1215, 2001.

88. Chan, H. W., Duh, J. G., Shen, S. R., Electrochemical Performance of LBO coated Spinel Lithium Manganese Oxide as Cathode Material for Li-Ion Battery, Surface and Coating, Technology, 188-189, 116-119, 2004.

89. Sun, Y. K., et al., Electrochemical Performance of Nano-Sized ZnO-Coated $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ Spinel as 5V Materials at Elevated Temperatures, Electrochem. Commun., 4, 344-348, 2002.

90. Park, Y. J., et al., Electrochemical Properties of $LiMn_2O_4$ Thin Films: Suggestion of Factors for Excellent Rechargeability, J. Power Sources, 87, 69-77, 2000.

91. Sun, Y. K., Oh, B., Lee, H. J., Synthesis and Electrochemical Characterization of Oxysulfide Spinel $LiAl_{0,15}Mn_{1,85}O_{3,97}S_{0,03}$ Cathode Materials for Rechargeable Batteries, Electrochim. Acta, 46, 541-546, 2000.

92. Fey G. T. K., et al., $LiNi_{0,8}Co_{0,2}O_2$ Cathode Materials Synthesized by the Maleik Acid Assisted Sol-Gel Method for Lithium Batteries, J. Power Sources, 103, 265-272, 2002.

93. Liu, W., et al., Synthesis and Electrochemical Studies of Spinel Phase $LiMn_2O_4$ Cathode Materials Prepared by Pechini Process, J. Electrochem. Soc., 143, 879-884, 1996.

94. Yang, W., A Citric Acid Method to Prepare $LiMn_2O_4$ for Lithium Ion Batteries, Solid State Ionics, 121, 79-84, 1999.

95. Chan, H. W., Duh J. G., Sheen, S. R., LiMn2O4 Cathode Doped With Excess Lithium and Synthesized By Co-Precipitation for Li-ion Batteries, , J. Power Sources, 115,110-118, 2003.

96. Arumugam, D., Kalaignan, G. P., Synthesis and electrochemical characterization of nano-CeO_2-coated nanostructure $LiMn_2O_4$ cathode materials for rechargeable lithium batteries, , Electrochimica Acta, 55, 8709–8716, 2010

97. Wang, X., et al., Citric Acid-Assisted Sol-Gel Synthesis of Nanocrystalline $LiMn_2O_4$ Spinel as Cathode Material, J. Cryst. Growth, 256, 123-127, 2003.

98. Hon, Y. M., Synthesis and Characterization of-Nano $LiMn_2O_4$ Powder by Tartaric Acid Gel Process, J. Eur. Ceram. Soc, 22, 653-660, 2002.

99. Matsuda, K. and Taniguchi, H., Relationship Between the Electrochemical and Particle Properties of $LiMn_2O_4$ Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis, J. Power Sources, 132, 156-160, 2004.

100. Myung, S. T., et al., Nano-Cryctalline $LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$ Synthesized By Emusion Drying Method, Electrochim. Acta, 47, 2543-2549, 2002.

101. Stojković, I.,et al., Rapid synthesis of $LiCr_{0.15}Mn_{1.85}O_4$ by glycine–nitrate method, Solid State Ionics ,177, 847–850, 2006

102. Chick , L. A., Glycine-Nitrate Combustion Synthesis of Oxide Ceramic Powders, Mater. Lett., 10, 6-12, 1990.

103. Şahan, H., Lityum İyon Pillerde Katot Aktif Madde Olarak Kullanılan LiMn2O4 Bileşiğinin Elektrokimyasal Performansının Artırılması, Doktora Tezi, Kayseri, 2009

104. Armarego, W. L. F. and Perin, D. D., Purification of Laboratory Chemicals, Fourth Ed., Butterworth Heinemann, Oxford, 2002.

105. Xia, Y. and Yoshio M., An Investigation of Lithium Ion Insertion into Spinel Structure Li-Mn-O Compounds, J. Electrochem. Soc. 143, 825-833, 1996.

106. Chan, H. W., Duh J. G., Sheen, S. R., Microstructure and Electrochemical Properties of LBO-Coated Li-Excess $Li_{1+x}Mn_2O_4$ Cathode Material at Elevated Temperature for Li-Ion Battery, Electrochim. Acta, 51, 3645-3651, 2006.

107. Guohua, L., Ikuda, H., Uchida, T., The Spinel Phases $LiM_yMn_{2-y}O_4$ (M = Co, Cr, Ni) as the Cathode for Rechargeable Lithium Batteries, J. Electrochem. Soc., 143, 178-182, 1996.

108. Goktepe, H., et al., Enhanced Cyclability of Triple-Metal-Doped $LiMn_2O_4$ Spinel as The Cathode Material for Rechargeable Lithium Batteries, Ionics, 15, 233-239, 2009.

109. Zhang, Y., et al., Nanostructured $LiMn_2O_4$ Prepared by a Glycine-Nitrate Process for Lithium-Ion Batteries, Solid State Ionics, 171, 25-31, 2004.

ÖZGEÇMİŞ

1984’de Karasu’da doğdu. İlkokul öğrenimini Çorum, orta ve lise öğrenimini ise Malatya’da tamamladı. 2003 yılında Gazi Osman Paşa Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı. 2007 yılında mezun oldu. 2008 yılında Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya bölümünde yüksek lisansa başladı ve halen Erciyes Üniversitesinde yüksek lisansına devam etmektedir.