Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University 40:3 (2025) 1967-1977

Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi
Journal of The Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University

Elektronik / Online ISSN : 1304 - 4915
Basılı / Printed ISSN : 1300 - 1884

Innovative materials based on aerogels for energy storage applications

Lütfullah Özdoğan*, Mehmet Oğuz Güler
Department of Metallurgical and Materials Engineering, Engineering of Faculty, Sakarya University, Sakarya, 54000, Türkiye

Highlights:

- Creation of hybrid composite structures
- Production of next-generation cathode materials
- Economical electrode production without compromising capacity

Keywords:

- Carbon aerogels
- Next-generation lithium-ion batteries
- Hybrid cathode materials

Article Info:

Research Article
Received: 02.05.2024
Accepted: 23.11.2024

DOI:

10.17341/gazimmfd.1453995

Correspondence:

Author: Lütfullah Özdoğan
e-mail: lutfullah.ozdogan1@ogr.sakarya.edu.tr
phone: +90 505 357 2258

Graphical/Tabular Abstract

This study investigates the creation of $LiMn_2O_4$/carbon aerogel hybrid composite structures to enhance the capacity and cycling performance of $LiMn_2O_4$ cathode material. Specific capacities of lithium manganese oxide (LMO) electrodes showed that the composite with carbon aerogel had a higher capacity. However, the LMO electrode experienced greater capacity loss, attributed to the influence of carbon aerogel on the movement of lithium ions. Figure A shows the workflow diagram from the synthesis process of the aerogel-based cathode active material synthesized for Lithium-ion batteries to the chemical and electrochemical analysis process.

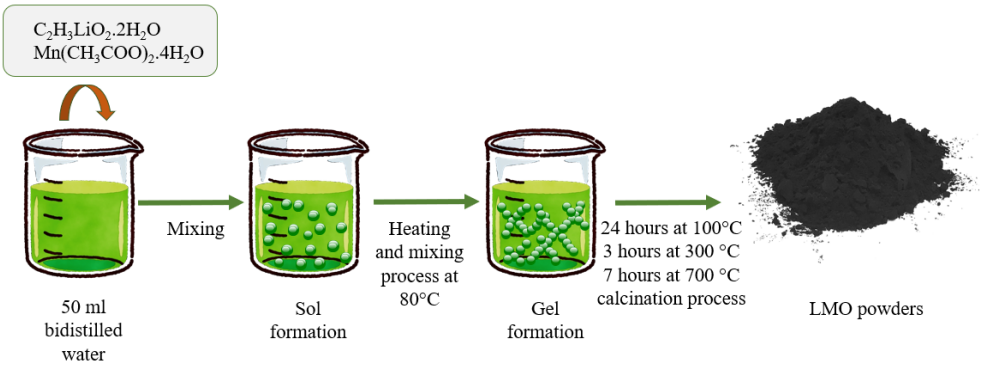


Figure A. Schematization of the production stages of LMO powder included in the study

Purpose:

This study aims to create an innovative and aerogel-based $LiMn_2O_4$/CA hybrid cathode material by integrating the $LiMn_2O_4$ compound, which is among the cathode materials frequently used in lithium-ion batteries, with the carbon aerogel structure, which has a very low cost, to improve the cycle performance and increase the capacity.

Theory and Methods:

$LiMn_2O_4$ and carbon aerogel powders were synthesized by the sol-gel method and the prepared electrodes were prepared by the traditional mud method. Characterization analyses of the produced powders were conducted by X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, field emission scanning electron microscopy, and thermal gravimetric analysis. Electrochemical analyses of carbon aerogel/lithium manganese oxide cathode electrodes were carried out by applying cyclic voltammetry (CV), galvanostatic charge/discharge and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) testing.

Results:

As a result of the study, it is seen that the capacity loss of the Lithium manganese oxide (LMO) cathode electrode is approximately 57% at the end of the 500th cycle, and the capacity loss of the Carbon aerogel / Lithium manganese oxide cathode electrode is approximately 19% after 500 cycles. It can be concluded that this rather high capacity loss difference is because it affects the movement of lithium ions in lithium manganese oxide grains within the 3D conductive network formed by carbon aerogel.

Conclusion:

Due to factors such as easy manufacturability, cost and high surface area provided by carbon, creating the LMO/CA structure by creating a hybrid with the $LiMn_2O_4$ structure has improved cycle performance.

Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University 40:3 (2025) 1967-1977

Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi
Journal of The Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University

Elektronik / Online ISSN : 1304 - 4915
Basılı / Printed ISSN : 1300 - 1884

Enerji depolama uygulamaları için aerojel bazlı yenilikçi malzemeler

Lütfullah Özdoğan*, Mehmet Oğuz Güler
Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 54000, Türkiye

Ö N E Ç I K A N L A R

- Hibrit kompozit yapıların oluşturulması
- Yeni nesil katot malzeme üretimi
- Kapasiteden ödün vermeden ekonomik elektrot üretimi

Makale Bilgileri
Araştırma Makalesi
Geliş: 02.05.2024
Kabul: 23.11.2024

DOI:
10.17341/gazimmfd.1453995

Anahtar Kelimeler:
Aerojeller,
yeni nesil lityum iyon bataryalar,
katot malzemeler

ÖZ

Bu çalışma, $LiMn_2O_4$ katot malzemesinin kapasitesini ve çevrim performansını artırmak için $LiMn_2O_4$/karbon aerojel hibrit kompozit yapılarının oluşturulmasını araştırmaktadır. $LiMn_2O_4$ ve karbon aerojel tozları sol-jel yöntemi ile sentezlenmiş ve hazırlanan elektrotlar geleneksel çamur yöntemi ile hazırlanmıştır. Üretilen tozların karakterizasyon analizleri X-ışını kırınımı (XRD), Raman spektroskopisi, alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu ve termal gravimetrik analiz ile gerçekleştirilmiştir. Karbon aerojel/lityum manganez oksit katot elektrotlarının elektrokimyasal analizleri döngüsel voltametri (CV), galvanostatik yük/deşarj ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) testi uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda, Lityum manganez oksit (LMO) katot elektrodunun kapasite kaybının 500. çevrimin sonunda yaklaşık %57, Karbon aerojel/Lityum manganez oksit katot elektrodunun kapasite kaybının ise 500 çevrimden sonra yaklaşık %19 olduğu görülmektedir. Bu oldukça yüksek kapasite kaybı farkının, karbon aerojel tarafından oluşturulan 3 boyutlu iletken ağ içindeki lityum manganez oksit taneciklerindeki lityum iyonlarının hareketini etkilemesinden kaynaklandığı sonucuna varılabilir.

Innovative materials based on aerogels for energy storage applications

H I G H L I G H T S

- Creation of hybrid composite structures
- Production of new generation cathode materials
- Economical electrode production without compromising capacity

Article Info
Research Article
Received: 02.05.2024
Accepted: 23.11.2024

DOI:
10.17341/gazimmfd.1453995

Keywords:
Aerogels,
next-generation lithium-ion batteries,
cathode materials

ABSTRACT

This study investigates the creation of $LiMn_2O_4$/carbon aerogel hybrid composite structures to enhance the capacity and cycling performance of $LiMn_2O_4$cathode material. $LiMn_2O_4$ and carbon aerogel powders were synthesized by the sol-gel method and the prepared electrodes were prepared by the traditional mud method. Characterization analyses of the produced powders were conducted by X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, field emission scanning electron microscopy, and thermal gravimetric analysis. Electrochemical analyses of carbon aerogel/lithium manganese oxide cathode electrodes were carried out by applying cyclic voltammetry (CV), galvanostatic charge/discharge and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) testing. As a result of the study, it is seen that the capacity loss of the Lithium manganese oxide (LMO) cathode electrode is approximately 57% at the end of the 500th cycle, and the capacity loss of the Carbon aerogel / Lithium manganese oxide cathode electrode is approximately 19% after 500 cycles. It can be concluded that this rather high capacity loss difference is because it affects the movement of lithium ions in lithium manganese oxide grains within the 3D conductive network formed by carbon aerogel.

*Sorumlu Yazar/Yazarlar / *Corresponding Author/Authors: *lutfullah.ozdogan1@ogr.sakarya.edu.tr, guler@sakarya.edu.tr / Tel: +90 505 357 2258

1. Giriş (Introduction)

Yalnızca 0,53 g/cm^3 yoğunluğuyla en elektropozitif ve en hafif metal olan lityum, yüksek enerji yoğunluğuna sahip enerji depolama sistemlerinin tasarımı için oldukça uygundur. Lityum-iyon pil ilk olarak 1970'lerde birincil Li hücrelerinin üretimi ile tanıtılmıştır. Yüksek kapasiteleri ve çok yönlü deşarj hızları nedeniyle, lityum iyon piller başlangıçta hesap makineleri, saatler ve vücuda yerleştirilebilir tıbbi cihazlar için güç kaynağı olarak kullanılmış ve hem temel araştırmalarda hem de pratik uygulamalarda büyük ilgi görmüştür [1-3]. Lityum iyon piller, nikel-metal hidrit, nikel-kadmiyum veya kurşun-asit pillere kıyasla nispeten daha fazla enerji depolar. Yüksek spesifik enerji yoğunluğu, daha uzun çevrim ömrü, düşük kendi kendine deşarj oranı, termal kararlılık ve hafıza etkisinin olmaması gibi çok yönlü özellikler, lityum iyon pilleri rakiplerinden üstün kılmaktadır. Son yıllarda lityum iyon piller, yüksek enerji yoğunluğu, iyi çevrim ömrü ve mükemmel güç performansından dolayı en çok tercih edilen şarj edilebilir pil teknolojisi olarak yaygın bir şekilde kabul edilmektedir [4-6].

Lityum-iyon piller ilk piyasaya sürüldüğünde, negatif elektrot malzemesi olarak doğrudan metalik lityum kullanılmıştır. Ancak anot olarak metalik lityumun kullanılması, dendrit oluşumu gibi güvenlik sorunlarına yol açarak kısa devrelere ve tehlikeli patlamalara yol açtığı için güvenlik endişelerini gidermek ve çevrim ömrünü iyileştirmek için metalik lityumun yerini lityum geçiş bileşikleri almıştır [7]. Mevcut lityum iyon pil teknolojisi, lityum metal oksit veya fosfat katodunun ($LiCoO_2$, $LiMn_2O_4$ ve $LiFePO_4$) ve bir anotun kombinasyonuna dayanmaktadır [8]. Lityum iyon hücrelerinde ağırlıklı olarak anot konakçı malzemesi olarak grafit kullanılırken, katmanlı $LiCoO_2$ katot malzemesi olarak görev yapar. Elektrolit olarak, etilen karbonat (EC) ve dietil karbonat (DEC) gibi aprotik bir çözücü karışımı içinde çözülmüş lityum içeren bir tuz çözeltisi kullanılır [9]. Bir lityum iyon pilin temel çalışma prensibi şu şekilde özetlenebilir. Deşarj ve şarj işlemleri sırasında, lityum iyonları elektrolit yoluyla anot ve katot arasına girer. Örneğin, bir $LiCoO_2$/grafit hücresinde şarj sırasında lityum iyonları katmanlı $LiCoO_2$ katottan üretilir, elektrolitten geçer ve ardından anottaki grafit katmanlarıyla karışır. Deşarj üzerine lityum iyonları elektrolit yoluyla grafit katmanlarını terk eder ve katmanlı katot yapısına yeniden girer [7]. İdeal bir şarj edilebilir lityum iyon pil, yüksek özgül enerjiye ve enerji yoğunluğuna sahip olmalı, yüksek özgül kapasiteye sahip elektrot malzemeleri ve katot ile anot arasında önemli bir potansiyel farkı gerektirmelidir. Yüzlerce şarj/deşarj döngüsü boyunca belirli bir şarj kapasitesinde yüksek derecede tersinirlik geçirebilme yeteneği de şarj edilebilir lityum iyon piller için çok önemli bir faktördür [10].

1.1. Aerojeller (Aerogels)

Aerojel terimi, organik, inorganik veya hibrit moleküler öncülerden türetilen ultra düşük yoğunluklu ve hafif malzemeleri tanımlamak için kullanılır. Aerojeller, hava cepleri olan jel benzeri bir katıya benzeyen gözenekli bir ağ oluşturan, yaklaşık %99,9 oranında hava içeren yapılardan oluşur [11, 12]. Bilimsel olarak aerojeller, çok sayıda hava gözenekleriyle dolu birbirine bağlı üç boyutlu (3D) ağlardan oluşan oldukça gözenekli, hafif ve benzersiz katı hal yapılarıdır [13]. Bu havayla doldurulmuş gözenekler, düşük yoğunluk, yüksek gözeneklilik gibi tipik özellikleri ve bileşenlerinin spesifik özelliklerini birleştirerek makro ölçekte fizikokimyasal ve yapısal özellikleri geliştirir [13, 14]. Bu olağanüstü ve çekici özellikler, biyosensörler, gaz sensörleri, basınç-gerinim sensörleri, süper kapasitörler, katalizörler, enerji depolama, piezoelektrikler, termal yalıtkanlar ve iyon pil sistemleri gibi çeşitli uygulamalarda aerojellerin önemini vurgulamaktadır [14, 15]. Aerojel terimi ilk olarak 1930'ların başında Kistler tarafından, katı jel yapısını bozmadan bir sıvının bir gazla değiştirildiği sentezlenmiş jelleri tanımlamak için kullanılmıştır. Her ne kadar ilk keşiflerinden sonra aerojeller üzerine sınırlı araştırma yapılmış olsa da, sol-jel sentez yöntemlerinin popülerliği ve aerojellerin roket itici yakıtlarının depolanmasında uygulanması nedeniyle terim 1970'lerde yeniden önem kazanmıştır. Daha sonra aerojellerin düşük maliyetli ve kolay sentezi için özellikle kurutmada sentez yöntemlerinin basitleştirilmesine yönelik çabalar sarf edilmiştir. Bu basitleştirme, açık yapılı ve hafif özelliklere sahip çeşitli aerojel türlerinin kapısını açmış ve küresel kalkınma ve yaşam tarzındaki sürekli iyileşme, fosil yakıtlar gibi doğal enerji kaynaklarına yük getirmektedir. Bu geleneksel kaynakların kıtlığı ve çevresel etkileri insanlık için zorluklar yaratmıştır

3 boyutlu bir ağın oluşumu, aerojellerin sentezinde çok önemli bir faktördür ve daha iyi dayanıklılık, stabilite ve daha yüksek gözenekliliğe katkıda bulunur. Geleneksel yöntemler olarak bilinen ıslak kimyasal yöntemler, inorganik, organik ve hibrit aerojeller dahil olmak üzere farklı türde aerojeller üretmek için kullanılır ve sol-jel sentezi öne çıkan bir ıslak kimyasal yöntem olarak öne çıkar [15]. Sol-jel yöntemi tipik olarak öncüllerin karıştırılmasını, ardından hidroliz, polikondensasyon, jelleştirme, yaşlandırma ve son olarak uygun yöntemler (ortam kurutma, süperkritik kurutma, dondurarak kurutma veya liyofilizasyon) kullanılarak kurutmayı içerir. Sol-jel sentezindeki her adım, aerojellerin nihai özelliklerini belirlemek için çözeltinin pH'ı, öncül konsantrasyonu, zaman, sıcaklık ve çözücü türü gibi ilgili değişkenler tarafından gerçekleştirilir. Hidroliz ve polikondensasyon reaksiyonları sırasında katalize edilecek malzemeye bağlı olarak asidik ve bazik katalizörler kullanılır ve reaksiyon katalize edilir. Jelin kurutulması, bahsedilen tüm adımlar arasında en önemli adımdır ve aerojellerin genel verimliliğini ve nihai özelliklerini belirler. Bugüne kadar aerojel hazırlamak için en yoğun ve yaygın olarak kullanılan kurutma yöntemleri, ortamda kurutma (buharlaştırma), dondurarak kurutma (liyofilizasyon) ve süperkritik kurutmadır [16, 17].

2. Deneysel Metot (Experimental Method)

Lityum manganez oksit (LMO) tozlarının sentez işlemi, $C_2H_3LiO_2.2H_2O$ ve $Mn(CH_3COO)_2.4H_2O$ karışımının stokiyometrik oranlarda 80°C'de sürekli karıştırılmasıyla başlar. Ph seviyesini istenilen değere ayarlamak için NH_4OH eklenir ve elde edilen jel 24 saat kurutulur. Daha sonra kalsinasyon işlemi için belirli bir sıcaklık profili takip edilir (bkz. Şekil 1.). Elde edilen lityum manganez oksit tozu, seramik bir havan kullanılarak öğütülür. Bu lityum manganez oksit tozları daha sonra nişasta içeren bir çözelti ile birleştirilir, belirli bir sıcaklıkta belirli bir süre karıştırılır ve soğuduktan sonra aseton ilave edilir ve ardından 40°C'de 7 gün kurutma işlemi yapılır. Bu sürenin ardından malzeme tüp fırında 850°C'de kalsinasyon işlemine tabi tutulur. Son olarak elde edilen tozlar, karakterizasyon analizlerine hazırlamak için öncelikle öğütülür daha sonra etüvde kurutma işlemine tabi tutulur.

Elektrotların sentezlenmesi için iki farklı çamur karışımı hazırlanmıştır. Katot çamuru %10 PVDF, %10 Süper-P ve %80 aktif maddeden oluşmaktadır, bileşenler sırayla bir vakumlu karıştırıcıya eklenerek ve 24 saat boyunca spesifik titreşim altında karıştırılmıştır. Daha sonra alüminyum folyo üzerine doktor blade yardımıyla 300 µm olacak şekilde sıvama işlemi yapılmıştır ve ardından 65°C'de vakumlu fırında kurutulmuştur. Anot çamuru %5 karboksimetil selüloz (CMC), %5 Stiren Bütadien Kauçuk (SBR), %10 Süper-P ve %80 aktif malzemeden oluşmaktadır. Bileşenler sırayla bir vakumlu karıştırıcıya eklenerek ve 24 saat boyunca spesifik titreşim altında karıştırılmıştır. 24 saat sonra 200 µm kalınlığa ulaşacak şekilde sıvama işlemi gerçekleştirilmiştir ve ardından 80°C'de vakumlu fırında kurutulmuştur. Elektrotlar pil kesme aparatında CR2032 tipi düğme pillere uygun şekilde kesilmiştir. Pil basma işlemi glove box adı verilen cihazda gerçekleştirilmiş olup elektrolit olarak 1 M $LiPF_6$ kullanılmıştır.

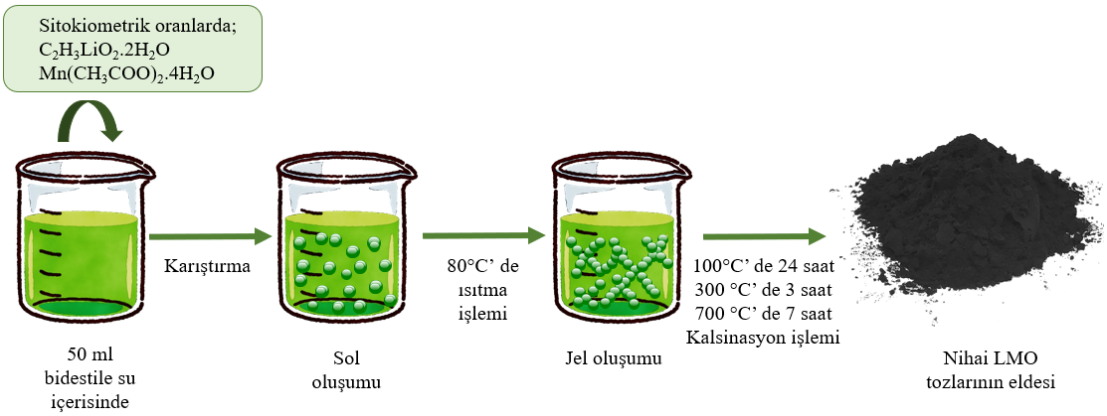
3. Karakterizasyon Analizleri (Characterization Analyzes)

Sol-jel yöntemiyle sentezlenen $LiMn_2O_4$, karbon aerojel ve $LiMn_2O_4$/karbon aerojel kompozit yapılarının X-ışını kırınım analizi (XRD) sonuçları Şekil 2. 'de sunulmaktadır. $LiMn_2O_4$ tozu için zirveler 2Θ = 18°, 36,0°, 37,7°, 43°, 48,1°, 58°, 63,8°, 67,1° ve 80,6°'de tespit edilmiştir; bu, eser miktarda Mn_2O_3 içeren yüzey merkezli kübik spinel yapıya işaret etmektedir. $LiMn_2O_4$'ün elektrokimyasal performansı, X-ışını bağıl yoğunluğuna, özellikle de Li ve Mn atomları arasındaki katyonik değişimi yansıtan $I_{(311)}/I_{(400)}$ yoğunluk oranına bağlıdır. Karbon aerojel kırınım desenleri, grafitin (002) ve (100) yansıma düzlemlerine karşılık gelen, 2θ = 24° ve 43°'de ortalanmış geniş tepe noktalarını ortaya çıkarmaktadır.

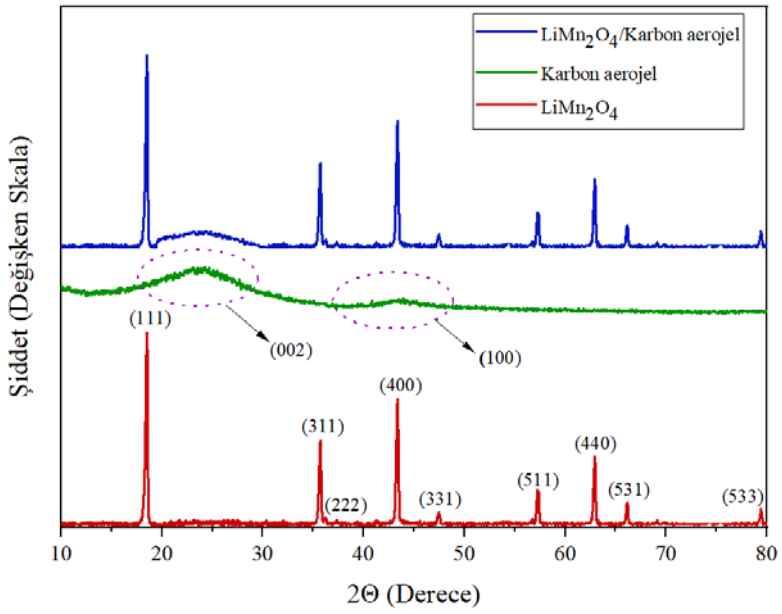
Karbon aerojelin kırınım desenlerine bakıldığında grafitin (002) ve (100) yansıma düzlemlerine karşılık gelen, 2θ = 24° ve 43° merkezli iki geniş tepe sergilemiştir. Karbon aerojel numunesinin hücre parametreleri de hesaplanmıştır ve a = 2.4258 ± 0.007 Å ve c = 6.7248 ± 0.007 Å olarak bulunmuştur. Karbon aerojelin ölçülen hücre parametrelerinin rapor edilen değerlere (a = 2:46 Å ve c = 6:78 Å) çok yakın olduğu görülmüştür.

Şekil 3, $LiMn_2O_4$/Karbon aerojel nanokompozitinin Raman spektrumlarını göstermektedir. Yaklaşık 612 cm^{-1} ve 491 cm^{-1}'de iki belirgin aktif bant gözlenmektedir. 612 cm^{-1}'deki bant, MnO_6 içindeki Mn-O gerilme titreşimiyle ilişkilidir. Oh7 spektroskopik simetrisine sahip A1g modlarıyla ilişkili, spinel fazın MnO_6 oktahedral yapısındaki oksijen atomlarının aktif titreşimlerine karşılık gelir. 491 cm^{-1} civarındaki bant, lityum stokiyometrisine yakın düşük yoğunluk gösteren MnIV-O titreşimlerine atfedilir. Karbon aerojel yapısı sırasıyla 1588 cm^{-1} ve 1321 cm^{-1}'de D ve G bantları sergilemektedir [17-20]. $LiMn_2O_4$/Karbon aerojel nanokompozitinde hem D hem de G bantları mevcuttur, bu da karbonun varlığını gösterir. I_D/I_G oranı olarak bilinen D bandının (ID) G bandına (IG) oranı bu çalışmada 0,98 olarak rapor edilmiştir. Yüksek bir I_D/I_G oranı, $LiMn_2O_4$'teki oksijen atomlarının sp^3 hibritleşmesi nedeniyle kompozitin sp^2 hibritlenmiş karbon atomlarında bunların etkisinden kaynaklanan daha büyük bir bozukluğun olduğunu gösterir [18].

$LiMn_2O_4$ ve $LiMn_2O_4$/karbon aerojel tozlarının farklı büyütmelerdeki FESEM görüntüleri Şekil 4'de verilmektedir. Görüntülerin incelenmesi, sol-jel yöntemiyle üretilen $LiMn_2O_4$ tozunda herhangi bir safsızlığın tespit edilmediğini ortaya koymaktadır, bu da üretim



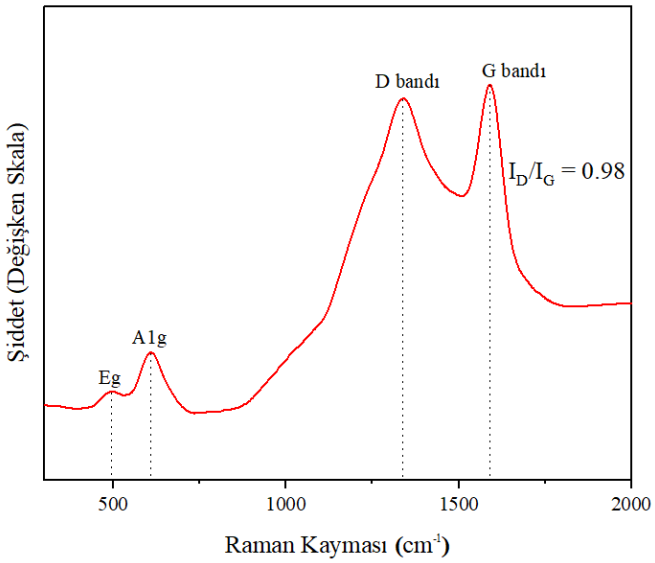
Şekil 1. Lityum manganez tozlarının sol – jel yöntemi kullanarak şematize edilmesi
(Chematization of lithium manganese powders using the sol-gel method)



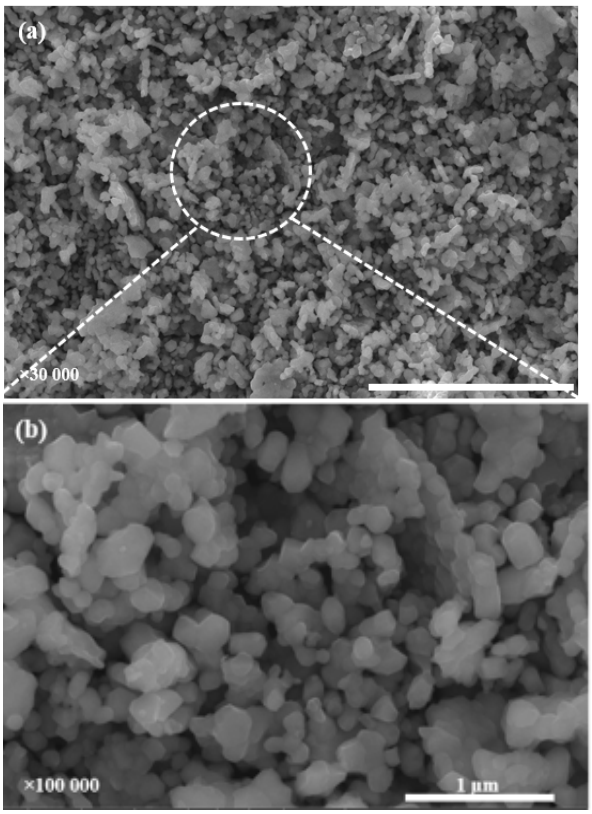
Şekil 2. Sol-jel yöntemiyle üretilen $LiMn_2O_4$, karbon aerojel ve LMO/CA kompozitinin XRD sonuçları
(XRD results of LiMn2O4, carbon aerogel and LMO/CA composite produced by sol-gel method)

sırasında kurutma işleminden sonra tozların başarılı bir şekilde sinterlendiğini göstermektedir. Bu, tozların birbirleriyle kısmi sinterlenmesine yol açarak Şekil 4'de gösterildiği gibi çokyüzlü bir yapı oluşturmaktadır.

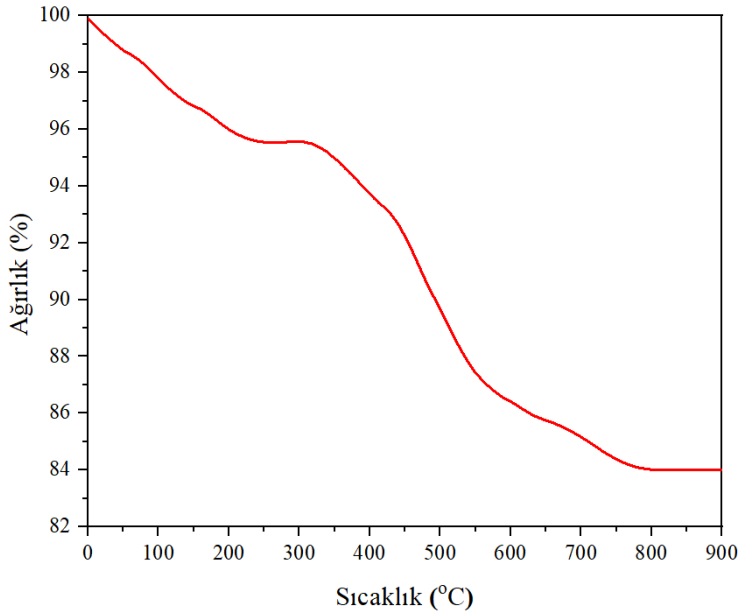
Şekil 5'de karbon aerojel/lityum manganez tozunun termal gravimetrik analiz sonuçları sunulmaktadır. Analiz, 900°C'ye kadar dakikada 10°C'lik bir ısıtma hızıyla gerçekleştirilmiştir. Elde edilen eğri üç bölgeyi ortaya koymaktadır. Birinci bölge, fiziksel olarak bağlı suyun buharlaşmasını içerir ve buharlaşma nedeniyle 125°C'de sona ererek ağırlık kaybının gözlenmesine neden olur. 125°C ile 565°C arasında oluşan ikinci bölge, kristal suyun yapıdan uzaklaştırılmasını içerir ve bu da %10'luk bir ağırlık kaybına neden olur. Üçüncü bölge ise 565°C ile 760°C arasında görülür. Bu bölge, toz üretiminde kullanılan asetatların yapıdan ayrılmasına atfedilmektedir. Yapıda toplam %17 oranında ağırlık kaybı gözlenmektedir.



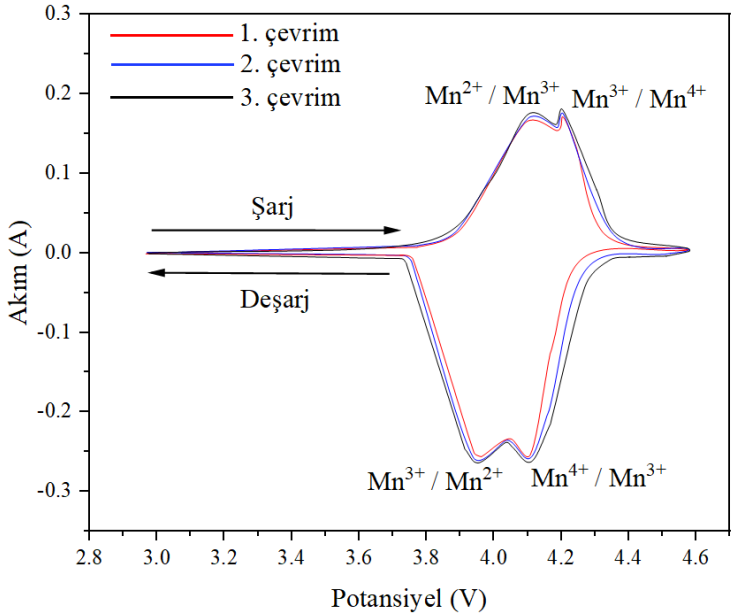
Şekil 3. $LiMn_2O_4$/Karbon aerojel nanokompozitinin Raman spektrumları (Raman spectra of $LiMn_2O_4$/Carbon aerogel nanocomposite)



Şekil 4. $LiMn_2O_4$ tozuna ait (a) × 30 000 büyütmedeki ve (b) × 100 000 büyütmedeki FESEM görüntüleri
(FESEM images of (a) $LiMn_2O_4$ powder at × 30,000 magnification and (b) at × 100,000 magnification)



Şekil 5. Karbon aerojel/lityum manganez oksit tozuna ait termal gravimetrik analiz (TGA) sonuçları
(Thermal Gravimetric Analysis (TGA) results of carbon aerogel/lithium manganese oxide powder)



Şekil 6. Karbon aerojel/lityum manganez oksit elektroduna ilişkin çevrimsel voltametri (CV) eğrisi
(Cyclic voltammetry (CV) curve for carbon aerogel/lithium manganese oxide electrode)

4. Elektrokimyasal Analizler (Electrochemical Analyzes)

Yapıdaki faz geçişlerini incelemek ve karbon aerojel/lityum manganez oksit katot elektrotlarının şarj ve deşarj işlemleri sırasında kinetik davranışlarını gözlemlemek amacıyla döngüsel voltametri (CV) testi yapıldı. CV testi, 0,1 mV/s tarama hızıyla 3,0 V ila 4,6 V voltaj aralığında gerçekleştirildi. Test edilen numunelerin 3 döngü boyunca CV eğrisi Şekil 6'da gösterilmektedir. Karbon aerojel/lityum manganez oksit katot elektrodu için CV eğrisi incelendiğinde, 2 oksidasyon ve 2 indirgeme zirvesi gözlemlenir. Oksidasyon zirveleri 4,08 V ve 4,19 V'deki Mn^{2+} / Mn^{3+} dönüşümüne atfedilirken indirgeme zirveleri sırasıyla 3,95 V ve 4,09 V'deki Mn^{3+} / Mn^{4+} dönüşümüne atfedilir. Nikelin yapıda pasif rol oynadığı ve iyon değişimine uğramadığı söylenebilir. Zirve çiftleri, lityum iyonlarının her adımda spinel $Li_xMn_2O_4$'ün ($x < 1$) iki farklı tetragonal 8a bölgesinden geldiği iki aşamalı, tersine çevrilebilir bir interkalasyon reaksiyonuna karşılık gelir [21-24]. Sonuçlar literatürde bildirilenlerle tutarlıdır. Ayrıca akım çiftlerinin pik yüksekliklerinin dar ve yüksek olduğu, redoks pik potansiyelleri arasındaki ayrımın ise küçük olduğu gözlenmiştir. Daha dar akım tepe noktaları ve daha küçük $\Delta\phi p$, daha yüksek elektrokimyasal aktiviteyi ve üretilen katot elektrotunun daha düşük aşırı potansiyelini gösterir. Bununla birlikte, büyük bir polarizasyon voltajı pil performansını azaltır çünkü aktif malzeme tabakası ne kadar kalınsa, polarizasyon voltajı da o kadar büyük olur.

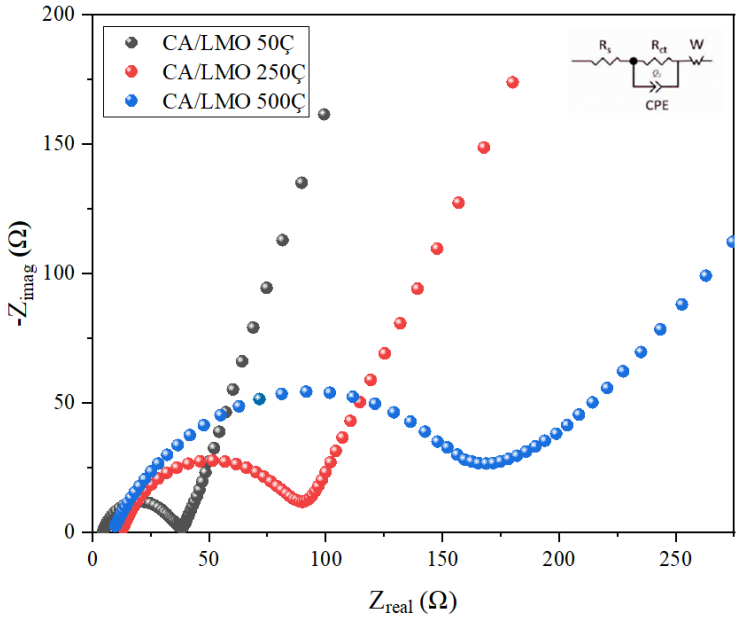
Karbon Aerojel/Lityum Manganez Oksit elektrotların elektrokimyasal kinetiğini anlamak için 0,01 Hz ila 100 kHz frekans aralığında Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) ölçümleri yapıldı. Bu ölçümlere dayanarak eşdeğer devre modeli grafikleri oluşturuldu. Nyquist grafikleri ve eşdeğer devre modeli Şekil 7'de gösterilmektedir. Lityum iyonlarının (Li^+) difüzyon katsayıları, Şekil 7''den elde edilen grafiklere ve Tablo 1'deki verilere göre Karbon Aerojel/Lityum Manganez Oksit elektrotların 50., 250. ve 500. döngüleri için belirlenmiştir. (Şekil 8.). Tablo 1'de en düşük Li^+ difüzyon katsayısının 500. döngüden sonra elde edilen CA/LMO numunesine ait olduğu, bunun da tane hareketi nedeniyle yüksek frekanslarda sınırlı difüzyona atfedildiği görülmüştür. Benzer şekilde difüzyon katsayısı en yüksek elektrot 50. döngüden sonra elde edilen CA/LMO numunesi oldu. Geleneksel çamur yöntemiyle hazırlanan katot elektrotları, yüksek yük yoğunluğu ve hızlı kapasite gerektirir. Elde edilen verilere dayanarak Li^+ iyonlarının difüzyonunun 500. döngüden sonra daha zorlayıcı hale geldiği sonucuna varılmıştır.

Eş. 1' göre elektrotların difüzyon katsayıları 50., 250. ve 500. döngülerde sırasıyla 1,55 × 10^-7, 8,78 × 10^-10 ve 5,87 × 10^-12 olarak hesaplanmıştır.

$$D_{Li} = \frac{R^2 \times T^2}{2A^2 x n^2 \times F_x^4 c_{Li\times}^2 \delta^2} \quad (1)$$

Bu çalışmada, lityum manganez oksit ve Karbon aerojel/Lityum manganez oksit elektrotlarının galvanostatik şarj/deşarj eğrileri incelenmiştir. Elektrotların analizi, 3.0 – 4.6 Volt aralığında Gamry Reference 3000 cihazıyla gerçekleştirilmiştir. Lityum manganez oksit (LMO) ve Karbon aerojel/Lityum manganez oksit (CA/LMO) elektrotları 1C hızında 500 çevrim boyunca test edilmiştir. Bu çevrimler sonucunda elde edilen verilerin Çevrimsel Voltametri (CV) eğrileriyle uyumlu olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 9 ve Şekil 10'a bakıldığında ilk çevrim sonucunda, lityum manganez oksit ve karbon aerojel/lityum manganez oksit elektrotlarının sırasıyla 120.2 mAh/g ve 151.8 mAh/g spesifik kapasitelere sahip olduğu belirlenmiştir. Ancak, 250. ve 500. çevrimlerde lityum manganez oksit elektrodunun spesifik kapasitesi sırasıyla 66.7 mAh/g ve 49.8 mAh/g olarak azalmıştır. Karbon aerojel/Lityum manganez oksit elektrodunun ise aynı çevrimlerde sırasıyla 139.7 mAh/g ve 121.5 mAh/g spesifik kapasitelerle daha stabil olduğu gözlemlenmiştir. Literatür araştırması, lityum manganez oksit elektrotlarında kapasite kaybının çoğunlukla CEI'nin oluşumuna bağlı olduğunu ve bu durumun Mn^{2+} çözünme hızını artırdığını ortaya koymuştur.

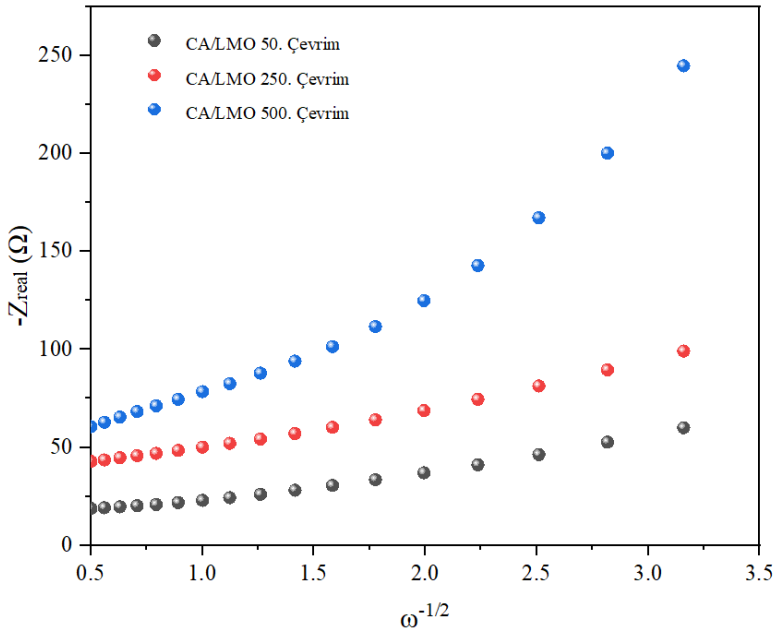
Ayrıca, lityum manganez oksit elektrotlarda Jahn-Teller distorsiyonu olarak adlandırılan Mn^{3+} iyonlarının yapısal değişikliklerinin temel sebebinin HF korozyonundan kaynaklandığı belirlenmiştir. Tablo 2'de, lityum manganez oksit (LMO) ve karbon aerojel/Lityum manganez oksit (CA/LMO) elektrotlarının çevrim sonrası ve 500. çevrim sonuçlarına dayanarak elde edilen kapasite değerleri bulunmaktadır. LMO katot elektrodunun 500. çevrim sonunda yaklaşık % 57 kapasite kaybına uğradığı, Karbon aerojel/Lityum manganez oksit katot elektrodunun ise aynı çevrimlerde % 19'luk bir kapasite kaybı yaşadığı gözlemlenmiştir. Bu yüksek kapasite kaybı farkının, karbon aerojel içindeki 3 boyutlu iletken ağın lityum manganez oksit tanelerindeki lityum iyonlarının hareketini etkilemesinden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.



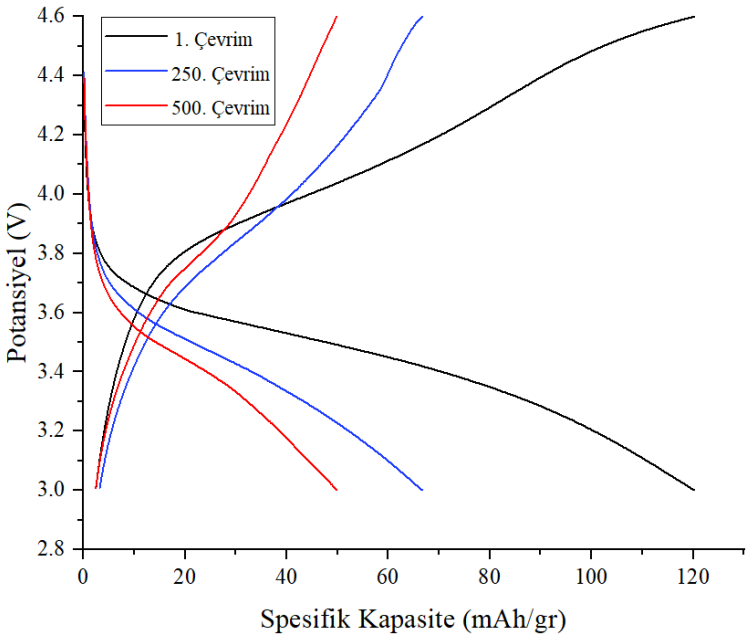
Şekil 7. CA/LMO elektrodunun 50. çevrim, 250. çevrim, 500. çevrim sonunda empedans spektrumu
(Impedance spectrum of CA/LMOelectrode at the 50th, 250th, and 500th cycles

Tablo 1. CA/LMO katot elektrotlarının R_s ve R_{ct} değerleri
(R_s and R_{ct} values of CA/LMO cathode electrodes)

Numune	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)	İletkenlik (σ)	Numune Kalınlığı (mm)
CA/LMO 50. Çevrim	4.456	38.78	$7.2.10^{-4}$	0.071
CA/LMO 250. Çevrim	9.689	89.66	$3.68.10^{-4}$	0.084
CA/LMO 500. Çevrim	12.95	168.23	$2.15.10^{-4}$	0.092



Şekil 8. Karbon aerojel/Lityum manganez oksit elektrodunun (CA/LMO) 50. çevrim, 250. çevrim, 500. çevrim sonunda elektrotlarının difüzyon katsayı grafiği
(Diffusion coefficient plot of Carbon Aerogel/Lithium Manganese Oxide (CA/LMO) electrodes at the 50th, 250th, and 500th cycles)



Şekil 9. Lityum manganez oksit (LMO) elektrotlarının 1. çevrim, 250. çevrim ve 500. çevrim sonucunda galvanostatik şarj ve deşarj eğrileri
(Galvanostatic charge and discharge curves of lithium manganese oxide (LMO) electrodes as a result of the 1st cycle, 250th cycle and 500th cycle)

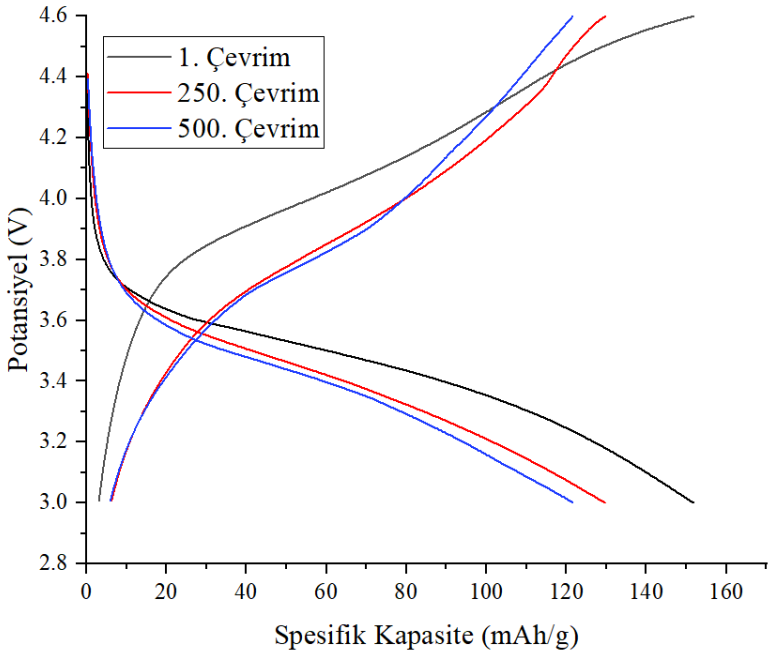
Bu çalışmada, lityum manganez oksit ve Karbon aerojel/Lityum manganez oksit elektrotlarının galvanostatik şarj/deşarj eğrileri incelenmiştir. Elektrotların analizi, 3.0 – 4.6 Volt aralığında Gamry Reference 3000 cihazıyla gerçekleştirilmiştir. Lityum manganez oksit (LMO) ve Karbon aerojel/Lityum manganez oksit (CA/LMO) elektrotları 1C hızında 500 çevrim boyunca test edilmiştir. Bu çevrimler sonucunda elde edilen verilerin Çevrimsel Voltametri (CV) eğrileriyle uyumlu olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 9 ve Şekil 10'a bakıldığında ilk çevrim sonucunda, lityum manganez oksit ve karbon aerojel/lityum manganez oksit elektrotlarının sırasıyla 120.2 mAh/g ve 151.8 mAh/g spesifik kapasitelere sahip olduğu belirlenmiştir. Ancak, 250. ve 500. çevrimlerde lityum manganez oksit elektrodunun spesifik kapasitesi sırasıyla 66.7 mAh/g ve 49.8 mAh/g olarak azalmıştır. Karbon aerojel/Lityum manganez oksit elektrodunun ise aynı çevrimlerde sırasıyla 139.7 mAh/g ve 121.5 mAh/g spesifik kapasitelerle daha stabil olduğu gözlemlenmiştir. Literatür

araştırması, lityum manganez oksit elektrotlarında kapasite kaybının çoğunlukla CEI'nin oluşumuna bağlı olduğunu ve bu durumun Mn^{2+} çözünme hızını artırdığını ortaya koymuştur.

Ayrıca, lityum manganez oksit elektrotlarda Jahn-Teller distorsiyonu olarak adlandırılan Mn^{3+} iyonlarının yapısal değişikliklerinin temel sebebinin HF korozyonundan kaynaklandığı belirlenmiştir. Tablo 2'de, lityum manganez oksit (LMO) ve karbon aerojel/Lityum manganez oksit (CA/LMO) elektrotlarının çevrim sonrası ve 500. çevrim sonuçlarına dayanarak elde edilen kapasite değerleri bulunmaktadır. LMO katot elektrodunun 500. çevrim sonunda yaklaşık %57 kapasite kaybına uğradığı, Karbon aerojel/Lityum manganez oksit katot elektrodunun ise aynı çevrimlerde %19'luk bir kapasite kaybı yaşadığı gözlemlenmiştir. Bu yüksek kapasite kaybı farkının, karbon aerojel içindeki 3 boyutlu iletken ağın lityum manganez oksit tanelerindeki lityum iyonlarının hareketini etkilemesinden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

Şekil 11'de, Lityum manganez oksit (LMO) ve Karbon aerojel/Lityum manganez oksit (CA/LMO) elektrotlarının çevrim sayılarına karşılık gelen spesifik deşarj grafikleri bulunmaktadır. 500 döngü boyunca test edilen LMO elektrodunun kapasitesinin 120.2 mAh/g'den 49.8 mAh/g'ye düştüğü gözlemlenmektedir. Bu, LMO elektrodunun 500 çevrim boyunca sadece %41,44'ünü koruduğunu göstermektedir. Lityum pillerde sıkça kullanılan katot malzemelerinden biri olan lityum manganez oksit bileşiğine karbon aerojel ilavesinin kapasite korunumunu artırdığı görülmektedir. Karbonun sağladığı iletkenlik ve geniş yüzey alanı sayesinde, 500 çevrim boyunca test edilen karbon aerojel/lityum manganez oksit (CA/LMO) elektrodunun %80.04'lük bir kapasite koruması sağladığı gözlemlenmektedir.

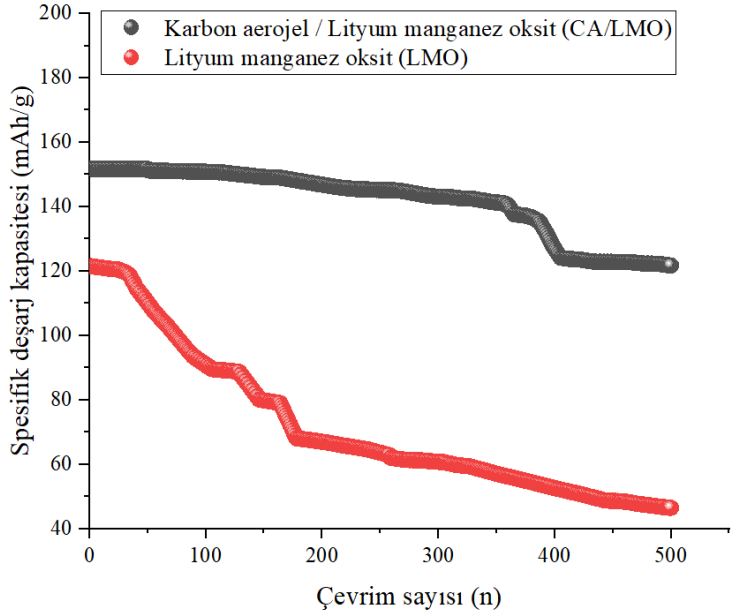
Şekil 12'de, farklı hızlarda test edilen lityum manganez oksit (LMO) ve karbon aerojel/lityum manganez oksit (CA/LMO) elektrotlarına ait şarj/deşarj kapasitelerinin grafiği bulunmaktadır. C/20, C/10 ve C/5 hızlarında test edilen numunelerin kapasite değerlerinin neredeyse sabit kaldığı gözlemlenmektedir. Ancak, 2C hızında test edilen numunelerde 4C hızına geçişte ani bir kapasite düşüşü görülmektedir. 4C hızında test edilen numunelerin C/10 hızına düşürülmesiyle kaybedilen kapasitenin geri kazanıldığı gözlenmektedir.



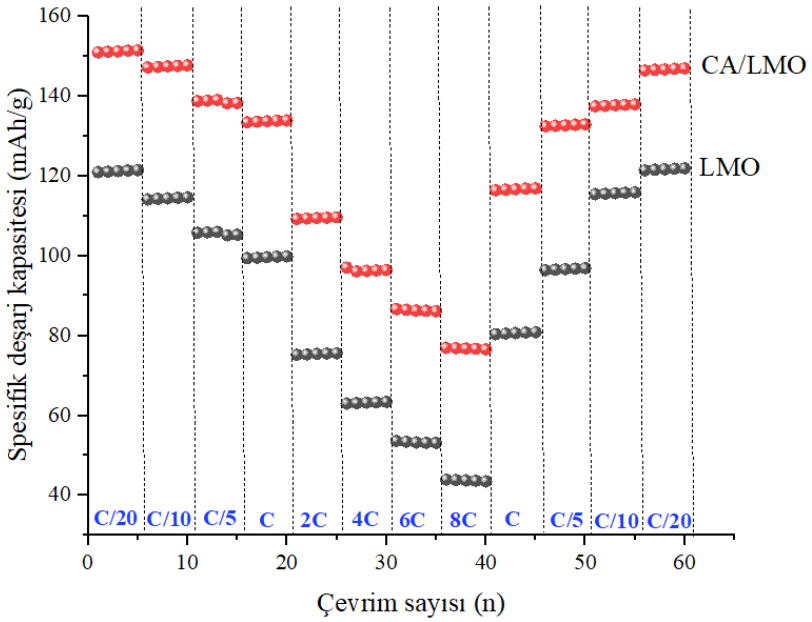
Şekil 10. Karbon aerojel / Lityum manganez oksit (CA/LMO) elektrotlarının 1. çevrim, 250. çevrim ve 500. çevrim sonucunda galvanostatik şarj ve deşarj eğrileri
(Galvanostatic charge and discharge curves of Carbon aerogel / Lithium manganese oxide (CA/LMO) electrodes as a result of the 1st cycle, 250th cycle and 500th cycle.)

Tablo 2. Lityum manganez oksit (LMO) ve Karbon aerojel / Lityum manganez oksit (CA/LMO) katot elektrotlarının 500 çevrim sonucunda elde edilen kapasite değerleri ve kapasite kaybı
(Capacity values and capacity loss of Lithium manganese oxide (LMO) and Carbon aerogel / Lithium manganese oxide (CA/LMO) cathode electrodes after 500 cycles)

Numune	1. Çevrim (mAh/g)	250. Çevrim (mAh/g)	500. Çevrim (mAh/g)	% Kayıp
Lityum manganez oksit (LMO)	120.2	66.7	49.8	58.56
Karbon aerojel / Lityum manganez oksit (CA/LMO)	151.8	139.7	121.5	19.96



Şekil 11. Karbon aerojel / Lityum manganez oksit (CA/LMO) elektrotlarının çevrim sayısına karşılık gelen spesifik deşarj kapasiteleri (Specific discharge capacities corresponding to the number of cycles of carbon aerogel / Lithium manganese oxide (CA/LMO) electrodes)



Şekil 12. Karbon aerojel / Lityum manganez oksit (CA/LMO) elektrotlarının farklı çevrim hızlarına karşılık gelen spesifik deşarj kapasiteleri (Specific discharge capacities of carbon aerogel / Lithium manganese oxide (CA/LMO) electrodes corresponding to different cycle rates)

5. Sonuçlar (Conclusion)

Bu çalışmada $LiMn_2O_4$ katot malzemesinin kapasitesini artırmak ve döngü performansını iyileştirmek amacıyla $LiMn_2O_4$/karbon aerojel hibrit kompozit yapıları oluşturulmuştur. $LiMn_2O_4$ tozları sol – jel yöntemi ile sentezlenmiştir. Elde edilen $LiMn_2O_4$ tozları daha sonra hibrit bir yapı oluşturmak adına üretilen karbon aerojel yapısına katılmıştır. Elektrotlar geleneksel çamur yöntemiyle hazırlanmıştır. Anot ve katot çamuru olmak üzere iki farklı çamur karışımı hazırlanmıştır. Üretilen tozların analizleri X-ışınları kırınım (XRD) analizi, raman spektroskopisi analizi, alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu analizi ve termal gravimetrik analiz ile karakterizasyon analizleri gercekleştirilmiştir. Elde edilen elektrotların elektrokimyasal analizleri çevrimsel voltametri (CV), galvanostatik şarj/deşarj, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ile gerçekleştirilmiştir. Yapılan kimyasal ve elektrokimyasal analizler sonucunda ticari olarak kullanılan $LiMn_2O_4$ katot malzemesinin karbon aerojel yapısı ile hibrit bir yapı oluşturmasının oldukça mantıklı bir yaklaşım olduğunu ve bu bileşiğin ticarileştirilmesi ile çevrimsel performansın artacağı, aynı zamanda karbonun yapıya katılması ile karbonun sağladığı, geniş yüzey alanının $LiMn_2O_4$ katot malzemesinin çevrim performansını iyileştirirek 500 çevrim boyunca test edilen elektrotlar sonucunda yalnızca %19 kapasite kaybı gözlendiği sonucuna varılmıştır.

Kaynaklar (References)

1. Pan L., Xia Y., Qiu B., Zhao H., Guo H., Jia K., Gu Q., Liu Z. 2016. Synthesis and electrochemical performance of micro-sized Li-rich layered cathode material for Lithium-ion batteries. Electrochimica Acta, 507-514, 2016.
2. Peng, Z. S., Wan, C. R., Jiang, C. Y., Synthesis by Sol-Gel Process and Characterization of $LiCoO_2$ Cathode Materials, J. Power Sources, 72 (2), 215-220, 1998.
3. Meyer C., Kosfelda M., Haselriedera W., Kwadea A., Process Modeling of The Electrode Calendering of Lithium-ion Batteries Regarding Variation of Cathode Active Materials and Mass Loadings, Journal of Energy Storage, 371-379, 2018.
4. Schreiner D., Oguntke M., Günther T., Reinhart G., Modelling of the Calendering Process of NMC-622 Cathodes in Battery Production Analyzing Machine/Material–Process–Structure Correlations, Energy Technology, 1-11, 2019.
5. Xu M., Wang X., Electrode Thickness Correlated Parameters Estimation for a Li-ion NMC Battery Electrochemical Model, ECS Transactions, 491-507, 2017.
6. Myung ST., Lee KS., Sun YK., Yashiro H., Development of high power lithium-ion batteries: layer Li[Ni0.4Mn0.4Co0.2]O2 and spinel Li[Li0.1Al0.05Mn1.85]O4. Journal Power Sources, 7039-7043, 2011.
7. Zhao G., Wang X., Negnevitsky M., Zhang H., A review of air-cooling battery thermal management systems for electric and hybrid electric vehicles, Journal of Power Sources, 501, 230001, 2021.
8. Xie Y., He X. J., Hu X. S., Li W., Zhang Y. J., Liu B., Sun Y. T., An improved resistance-based thermal model for a pouch lithium-ion battery considering heat generation of posts, Applied Thermal Engineering, 164, 114455, 2020.
9. Rosner H., Kitaigorodsky A., Pickett W.E., Prediction of High Tc Superconductivity in Hole-Doped LiBC, Phys. Rev. Lett., 88 (12), 127001, 2002.
10. Sato N., Thermal behavior analysis of lithium-ion batteries for electric and hybrid vehicles, J. Power Sorces, 99 (1-2), 70-77, 2001.
11. Balasundaram, M., M., Ramar, V., Yap, C., Li, L., Tay, A.A., Balaya, P., Heat loss distribution: Impedance and thermal loss analyses in LiFePO4/graphite 18650 electrochemical cell, J. Power Sources, 328, 413-421, 2016.
12. Morimoto, K., Nagashima, I., Matsui, M., Maki, H., Mizuhata, M., Improvement of electrochemical properties and oxidation/reduction behavior of cobalt in positive electrode of Ni-metal hydride battery, J. Power Sources, 388, 45-51, 2018.
13. Daud Z. H. C., Asus Z., Bakar S. A. A., Husain N. A., Mazali I. I., Chrenko D., Thermal characteristics of a lithium-ion battery used in a hybrid electric vehicle under various driving cycles, IET Electrical Systems in Transporation, 10 (3), 243-248, 2020.
14. Delattre, B., Amin, R., Sander, J., De Coninck, J., Tomsia, A. P., Chiang, Y. M., Impact of pore tortuosity on electrode kinetics in lithium battery electrodes: Study in directionally freeze-cast $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ (NCA), Journal of the Electrochemical Society, 165 (2), A388, 2018.
15. Xiong R., Li L., Tian J., Towards a smarter battery management system: A critical review on battery state of health monitoring methods, Journal of Power Sources, 405, 18-29, 2018.
16. Liu, S., Zhang, H., and Xu, X., A study on the transient heat generation rate of lithium-ion battery based on full matrix orthogonal experimental design with mixed levels, Journal of Energy Storage, 36, 102446, 2021.
17. Wu, W., Wang, S., Wu, W., Chen, K., Hong, S., and Lai, Y., A critical review of battery thermal performance and liquid-based battery thermal management, Energy Conversion and Management, 182, 262-281, 2019.
18. Dougal R.A., Liu S., White R.E., Power and Life Extension of Battery – Ultracapacitor Hybrids, IEEE Trans. Components Packag. Technol., 25 (1), 120-131., 2002.
19. Khaligh A., Li Z., Battery, Ultracapacitor, Fuel Cell, and Hybrid Energy Storage Systems for Electric, Hybrid Electric, Fuel Cell, and Plug-In Hybrid Electric Vehicles: State of the Art, IEEE Trans. Veh. Technol., 59 (6), 2806-2814, 2010.
20. Pekala, R. W., Organic Aerogels from the Polycondensation of Resorcinol with Formaldehyde, Journal of Materials Science, Cilt 24, 3221-3227, 1989.
21. Lind, C., ve Ritter, J. A., Effect of Synthesis pH on the Structure of Carbon Xerogels, Carbon, Cilt 35, 1271-1278, 1997.
22. Yue, X., Zhang, T., Yang, D., Qiu, F., Li, Z., Hybrid aerogels derived from banana peel and waste paper for efficient oil absorption and emulsion separation, J. Clean. Prod. 199, 411–419, 2018.
23. Sarawade P.B., Shao G.N., Quang D.V., Kim H.T., Effect of Various Structure Directing Agents on the Physicochemical Properties of the Silica Aerogels Prepared at an Ambient Pressure, Applied Surface Science, 287,84-90, 2013.
24. Wang B., Ma H, Song K., Preparation and characterization of silica aerogels from diatomite via ambient pressure drying, Russian Journal of Physical Chemistry A., 88, 1196–1201, 2014.