

T.C
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ŞARJ EDİLEBİLİR PİLLER İÇİN $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$
(M=Al, Si, Ti)
ÜRETİMİ VE MANYETİK ÖZELLİKLERİ İLE PİL
PERFORMANSI ARASINDAKİ KORELASYONUN
ARAŞTIRILMASI

EDANUR GÖÇER

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

MALATYA
MAYIS 2019

Tezin Başlığı: Şarj edilebilir piller için $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Al}, \text{Si}, \text{Ti}$, $x=1.03, 1.06, 1.09$) retimi ve manyetik özellikleri ile pil performansı arasındaki korelasyonun araştırılması

Tezi Hazırlayan: Edanur GÖÇER

Sınav Tarihi : 2019

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek Fizik Ana Bilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jüri yeleri:

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ali BAYRI

İnönü Üniversitesi

Prof. Dr. Ertan EVİN

Fırat Üniversitesi

Prof. Dr. Serdar ALTIN

İnönü Üniversitesi

Prof. Dr. H.İbrahim ADIGÜZEL

Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Şarj edilebilir piller için $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ (M=Al, Si, Ti) üretimi ve manyetik özellikleri ile pil performansı arasındaki korelasyonun araştırılması” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Edanur GÖÇER

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ŞARJ EDİLEBİLİR PİLLER İÇİN $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$
(M=Al, Si, Ti)
ÜRETİMİ VE MANYETİK ÖZELLİKLERİ İLE PİL PERFORMANSI
ARASINDAKİ KORELASYONUN ARAŞTIRILMASI

Edanur GÖÇER

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

77 + x sayfa

2019

Danışman: Prof. Dr. Ali BAYRI

Bu tez çalışmasında katı hal reaksiyon yöntemiyle ve 750°C 24 saatlik ısı işleme tabi tutulmuş $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ (M=Al, Si, Ti, $x=1.03, 1.06, 1.09$) örneklerinin analizleri yapılmıştır.

$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ ($x=1.03, 1.06, 1.09$) örneklerinin XRD verilerine göre $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ haricinde diğer örneklerde safsızlık, $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ (M=Si, Ti, $x=1.03, 1.06, 1.09$) örneklerinde homojenleşme görülmüştür. Döngüsel voltametri (CV)'de en iyi sonuç $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ fazına aittir. En iyi şarj edilebilirlik performansı $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ katodudur ve $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ (M=Al, Si, Ti, $x=1.03, 1.06, 1.09$)'den en iyi kapasite değeri ise % 98.7 kapasite tutma oranıyla $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ örneğine aittir.

ANAHTAR KELİMELER: Li-iyon pil, $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ (M=Al, Si, Ti, $x=1.03, 1.06, 1.09$).

ABSTRACT

Master Thesis

INVESTIGATION OF THE CORRELATION BETWEEN PRODUCTION AND MAGNETIC PROPERTIES AND BATTERY PERFORMANCE FOR RECHARGEABLE BATTERIES $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ (M = Al, Si, Ti)

Edanur GÖÇER

Inonu University
Natural Science Institute
Physics Department

77+ x pages

2019

Supervisor: Assoc. Prof. Ali BAYRI

In this thesis, the samples of $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ (M = Al, Si, Ti) subjected to 750-degree 24-hour heat treatment were analyzed.

$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ (x = 1.03, 1.06, 1.09) According to the XRD data of the samples $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ other than the impurity, $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ (M = Si, Ti, x = 1.03, 1.06, 1.09) showed homogenization. In cyclic voltammetry (CV), the best result belongs to $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ phase. The best rechargeable performance is the $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ cathode and the best capacity value from $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ (M = Al, Si, Ti, x = 1.03, 1.06, 1.09) is 98.7% retention rate of $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$.

KEY WORDS: Li-ion Battery, $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ (M=Al, Si, Ti, x=1.03, 1.06, 1.09).

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışması İnönü Üniversitesi bilimsel araştırma projeleri Koordinasyon Birimi **FYL-2018-1424** nolu proje kapsamında gerçekleştirilmiştir.

Bu tez çalışmasına başlamamda yardım, öneri ve desteğini esirgmeden beni yönlendiren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ali BAYRI'ye;

Tezin yazımında, deneysel aşamasında, çalışmalarım boyunca yardım, öneri, bilgi ve desteğini göstererek yardımcı olan hocam Sayın Prof Dr. Serdar ALTIN'a;

Tez çalışmamın deneysel aşamasında ve yazımında başından beri yardımcı olan arkadaşım Sebahat ALTUNDAĞ'a;

Şimdiye kadar ki eğitim hayatımda olduğu gibi yüksek lisans eğitimimde de desteklerini esirgemeyen değerli AİLEM'e maddi ve manevi destek gösteren babam Gaffar GÖÇER'e

teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
TABLolar DİZİNİ	x
SİMGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. Lityum Bazlı Pillerin Tarihsel Gelişimi	3
1.2. Lityum İyon Pillerin Çalışma Prensipleri	5
1.3. Pil Hücresi Dizaynı ve Konfigürasyonu	7
1.4. Pil Özellikleri	8
1.4.2. Döngü Ömrü	9
1.4.3. Pillerde Güvenlik	10
1.4.4. Maliyet	10
1.5. Şarj Edilebilir Piller İle İlgili Güncel Çalışmalar	11
1.6. Şarj edilebilir Pillerin Temel Bileşenleri	15
1.6.1. Katot Materyalleri	15
1.6.1.1. Lityum Kobalt Oksit, LiCoO ₂	17
1.6.1.2. Lityum Nikel Oksit, LiNiO ₂	23
1.6.1.3. Lityum Mangan Dioksit, LiMnO ₂	24
1.6.1.4. Karışık Nikel-Manganez-Kobalt Dioksit, Li (Ni _{1-y-z} Mn _y Co _z) O ₂	24
1.6.1.5. Spinel yapıli bileşikler	25
1.6.1.6. Lityum Demir Fosfat, LiFePO ₄	27
1.6.1.7. Lityum Sülfid (Li ₂ S)	28
1.7. Anot Malzemeleri	29
1.7.1. Karbon Anot Malzemeler	31
1.7.2. Alaşımli anot malzemeleri	33
2. MATERYAL VE YÖNTEM	37
2.1. Li _x Ni _{0.80} Co _{0.15} M _{0.05} O ₂ (M= Al, Si, Ti, x= 1.03, 1.06, 1.09) Örneklerinin Hazırlanması	37
2.2. Li _x Ni _{0.80} Co _{0.15} M _{0.05} O ₂ (M=Al,Si,Ti) (x= 1.03, 1.06, 1.09) Örneklerinin Analizleri	39
2.2.1. X-Işını Kırınımı (XRD) Analizleri	39
2.2.2. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Analizi	40
2.2.3. Manyetik Ölçümler (M-T)	41
2.2.4. FTIR Spektroskopisi Ölçümleri	41
2.2.5. Döngüsel Voltmetri (CV) Analizi	42
2.2.6. Çevrim Performansı Analizi	42
2.2.7. XAS Analizi	42
2.3. Jeton Pillerin Hazırlanması	43
2.3.1. Li _x Ni _{0.80} Co _{0.15} M _{0.05} O ₂ (M=Al,Si,Ti) (x=1.03, 1.06, 1.09) Örneklerinin Katot Haline Getirilmesi	43
2.3.2. Pil Bileşenlerinin Bir Araya Getirilmesi	45
3. ARAŞTIRMA BULGULARI	47
3.1. X-Işınları (XRD) Analizi Sonuçları	47
3.2. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Analizi Sonuçları	52
3.3. FTIR Spektroskopisi Analizi Sonuçları	56

3.4.	Manyetik Ölçüm (M-T) Analiz Sonuçları	59
3.5.	Döngüsel Voltmetri (CV) Analiz Sonuçları	63
3.6.	Çevrim Performansı Analiz Sonuçları	67
3.7.	X-Işını Absorpsiyon Spektroskopisi (XAS) Sonuçları	74
4.	SONUÇ VE YORUM	75
5.	KAYNAKLAR	79
6.	ÖZGEÇMİŞ	84



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Tipik bir lityum-iyon şarj edilebilir pil	2
Şekil 1.2.	Lityum anodda dendrit oluşumu	4
Şekil 1.3.	Lityum ile interkalasyonlu grafit yapısı	5
Şekil 1.4.	Şarj ve boşaltma sırasında lityum iyon hücrenin diyagramı	6
Şekil 1.5.	Farklı Lityum iyon hücre konfigürasyonları: (a) silindirik, (b) madeni para, (c) prizmatik, (d) kese	8
Şekil 1.6.	Periyodik tablodaki (a) pillerde kullanılabilirlik ve (b) Lityumu elektrot olarak barındırabilecek elemanların kapasiteleri	12
Şekil 1.7.	En yaygın (a) interkalasyon tipi katotların (deneysel), (b) dönüşüm tipi katotların (teorik), (c) dönüşüm tipi anotların (deneysel) ve (d) ortalama deşarj potansiyelleri ve spesifik kapasitelerinin yaklaşık aralığı	13
Şekil 1.8.	Performans geliştirme için genel stratejiler ve gerekçeleri: (a) aktif malzemelerin boyutlarının azaltılması, (b) kompozitlerin oluşumu, (c) doping ve fonksiyonelleştirme, (d) parçacık morfolojisi ayarlama, (e) aktif malzemelerin etrafında kaplama veya kabukların oluşumu, (f) elektrolitin modifikasyonu	14
Şekil 1.9.	Farklı katot ve anot materyalleri için voltaj karşı kapasiteler	16
Şekil 1.10.	LiCoO ₂ 'nin farklı katmanlı kristal yapıları: soldan sağa doğru O2-, O3-, O4- ve O6-LiCoO ₂ kristal yapılarını göstermektedir	17
Şekil 1.11.	x = 0.5'lik bir lityum konsantrasyonunda düzlem içi boşluk oluşumu	19
Şekil 1.12.	Oda sıcaklıklarında lityum içeriğine bağlı olarak kafes parametreleri	20
Şekil 1.13.	298 K'deki LiCoO ₂ 'nin faz diyagramı, farklı termodinamik değerlendirmelerde derlenmiştir	21
Şekil 1.14.	O3 Li _x CoO ₂ 'nin metalden yalıtkan 2 fazlı bölgedeki platoyla lityuma karşı gerilim profili: şarj işlemi 4,5 V'luk bir voltaja ulaşınca kadar x = 1'den başlar, daha sonra deşarj eğrisi x'e kadar gösterilir. = 0.88	22
Şekil 1.15.	O-2p ve Co-3d orbitallerinin üst üste binmesi, oksijenin oksidasyonuna yol açar. Bu, Li _x CoO ₂ 'nin geri dönüşümlü kapasitesine bir sınır getirmektedir	23
Şekil 1.16.	Tam tersine çevrilebilir lityum interkalasyonu için spinel Li _x Mn ₂ O ₄ 'ün Li + / Li profili (0 ≤ x ≤ 2)	26
Şekil 1.17.	Saha işgalini gösteren kübik spinel birim hücre yapısı; işgal edilen siteler (8a ve 16d), boş alanlar (16c)	27
Şekil 1.18.	Karbon tabakasının hekzagonal yapısı	32
Şekil 1.19.	Karbon yapıları. a) yumuşak karbon, b) sert karbon, c) grafit	32
Şekil 1.20.	Hekzagonal (2H) ve bohedral (3R) grafit yapıları	33
Şekil 1.21.	Grafit – lityum oluşum kademelerinin şematik gösterimi	34
Şekil 1.22.	Kalay esaslı nano kompozit anot malzemelerin çevrim performansı	35
Şekil 1.23.	a) FeSn ₂ intermetalik anot malzemenin SEM resmi, b) Sn-esaslı anot malzemelerin C/20 hızlarında elde edilen çevrim performansları	37
Şekil 2.1.	50-60 atm basınç altında pelet yapmak için sıkıştırılma işlemi yapılan düzenek	38
Şekil 2.2.	Peletlerin, yüksek sıcaklık fırınında, 750 °C sıcaklıkta 24 saatlik ısıl işleme tabi tutulduğu düzenek	39
Şekil 2.3.	a) Tartım yapılan hassas terazi b) Homojen karışım elde etmek için	43

	kullanılan agat havan	
Şekil 2.4.	Karıştırma işlevi yapılan düzenek	44
Şekil 2.5.	a) Alüminyum folyonun cam üzerine yerleştirilmesi, b) katot çamurlarının cam üzerine döküldükten sonraki hali	44
Şekil 2.6.	a) Alüminyum üzerine katot çamurlarının yayılmış son hali şekil b) Isıl işlemin gerçekleştirildiği etüv	45
Şekil 2.7.	15 mm çapında kesilen kurutulmuş olan katot malzemesi.	45
Şekil 2.8.	Pil çalışması sırasında kullanılan glove-box sistemi.	46
Şekil 2.9.	CV ölçümleri için hazırlanmış piller	46
Şekil 3.1.	Üretilen $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ malzemelerinin XRD kırınımı deseni	48
Şekil 3.2.	Üretilen $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ malzemelerinin XRD kırınımı deseni	49
Şekil 3.3.	Üretilen $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ malzemelerinin XRD kırınımı deseni	50
Şekil 3.4.	a) $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ malzemesinin 5 000 kx büyütmede SEM görüntüsü, b) $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ malzemesinin 20 000 kx büyütmede SEM görüntüsü	52
Şekil 3.5.	a) $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ malzemesinin 5 000 kx büyütmede SEM görüntüsü, b) $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ malzemesinin 20 000 kx büyütmede SEM görüntüsü	53
Şekil 3.6.	a) $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ malzemesinin 5 000 kx büyütmede SEM görüntüsü, b) $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ malzemesinin 20 000 kx büyütmede SEM görüntüsü	53
Şekil 3.7.	a) $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ malzemesinin 5 000 kx büyütmede SEM görüntüsü, b) $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ malzemesinin 20 000 kx büyütmede SEM görüntüsü	54
Şekil 3.8.	a) $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ malzemesinin 5 000 kx büyütmede SEM görüntüsü, b) $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ malzemesinin 20 000 kx büyütmede SEM görüntüsü	54
Şekil 3.9.	a) $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}$ malzemesinin 5 000 kx büyütmede SEM görüntüsü, b) $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ malzemesinin 20 000 kx büyütmede SEM görüntüsü	54
Şekil 3.10.	a) $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ malzemesinin 5 000 kx büyütmede SEM görüntüsü, b) $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ malzemesinin 20 000 kx büyütmede SEM görüntüsü	55
Şekil 3.11.	a) $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ malzemesinin 5 000 kx büyütmede SEM görüntüsü, b) $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ malzemesinin 20 000 kx büyütmede SEM görüntüsü	55
Şekil 3.12.	a) $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ malzemesinin 5 000 kx büyütmede SEM görüntüsü, b) $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ malzemesinin 20 000 kx büyütmede SEM görüntüsü	56
Şekil 3.13.	$\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ örneklerinin FTIR ölçümleri	57

Şekil 3.14.	$\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ örneklerinin alınganlık (χ -T) grafiği	$\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, örneklerinin sıcaklığa karşı manyetik	60
Şekil 3.15.	$\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ örneklerinin alınganlık (χ -T) grafiği	$\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$, örneklerinin sıcaklığa karşı manyetik	61
Şekil 3.16.	$\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ örneklerinin alınganlık (χ -T) grafiği	$\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$, örneklerinin sıcaklığa karşı manyetik	62
Şekil 3.17.	$\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ pillerin CV analiz grafiği	$\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$,	64
Şekil 3.18.	$\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ pillerin CV analiz grafiği	$\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$,	65
Şekil 3.19.	$\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ pillerin CV analiz grafiği	$\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$,	66
Şekil 3.20.	a) $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, örneğinin kapasite değeri, b) $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ örneğinin kapasite değeri, c) $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ örneğinin kapasite değeri.		68
Şekil 3.21.	$\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ örneklerinin 100 döngü sonucunda kapasitelerindeki değişim.	$\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$,	69
Şekil 3.22.	$\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ örneklerinin kapasite değerleri.	$\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$,	70
Şekil 3.23.	$\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ örneklerinin 100 döngü sonucunda kapasitelerindeki değişim.	$\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$,	71
Şekil 3.24.	a) $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$, örneğinin kapasite değeri, b) $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ örneğinin kapasite değeri, c) $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ örneğinin kapasite değeri.		72
Şekil 3.25.	$\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ örneklerinin 100 döngü sonucunda kapasitelerindeki değişim.	$\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$,	73
Şekil 3.26.	$\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ örnekleri için Ni K-kenarı soğurma spektrumları.	$\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$,	75

TABLolar DİZİNİ

Tablo 1.1.	Lityum iyon piller için anot malzemeleri	31
Tablo 3.1.	Jade programı ile hesaplanmış örneklerin örgü parametreleri ve hacim değerleri	50
Tablo 3.2.	$\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ örneklerinin I(003) ve I(104) pik değerlerini karşılaştırılması	51
Tablo 3.3.	$\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ örneklerin FTIR ölçümünün ayrıntılı sonuçları	58
Tablo 3.4.	$\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ örneklerin FTIR ölçümünün ayrıntılı sonuçları	63
Tablo 3.5.	$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ (M= Al, Ti, Si) (x= 1.03, 1.06, 1.09) örneklerinin CV ölçümlerindeki ayrıntılı anodik ve katodik pik değerleri	67
Tablo 3.6.	Örneklerin 100 döngülük kapasite değerlerinin ayrıntılı gösterimi.	73

SİMGELER DİZİNİ

k_B	Boltzman Sabiti.
T	Sıcaklık (K).
χ	Manyetik Alınganlık.
χ^0	Kalıcı Manyetik Alınganlık.
$\mu_{eff.}$	Efektif Manyetik Moment
x	Mol Miktarı.



1. GİRİŞ

Son yıllarda petrol, gaz ve kömür gibi fosil yakıtlardan kaynaklı iklim değişikliği konusundaki kaygıların artması ile birlikte güneş ve rüzgâr enerjisi gibi yenilenebilir enerji kaynaklarına geçiş yapmak için enerji sektörüne yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Karbondioksit salınımını azaltmak, rüzgâr, güneş, biokütle, deniz dalgası, jeotermal gibi yenilenebilir enerjileri kullanabilmek gerekmektedir. Geleneksel enerji kaynaklarının aksine, yenilenebilir enerjinin üretimi gün, iklim ve hava durumuna bağlı olarak değişir. Üretilen enerjinin fazlasının ilerleyen zamanlarda kullanılabilmesi için depolanabilmesi gerekmektedir [1].

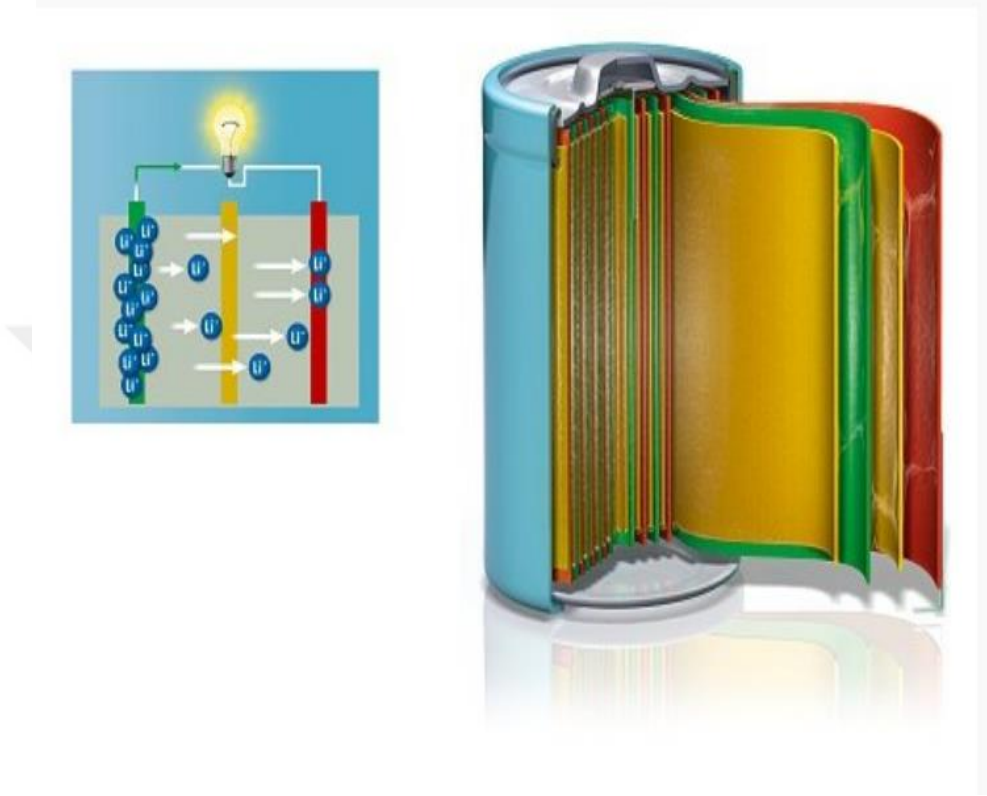
Fosil yakıtlardan dolayı dünyamızda oluşan çevre kirliliğine engel olmak ve güvenilir ve çevre dostu enerji depolama sistemlerinin geliştirilmesi bu alanda önemli bir konudur. Şarj edilebilir pillerin keşfinden günümüze kadar geçen 30 yıldan fazla süredir çalışılarak farklı elektrot malzemeleri ile lityum iyon piller geliştirilmiş ve artık birçok taşınabilir elektronik cihaz ve elektrikli araç için güç kaynağı olarak vazgeçilmez olmuşlardır.

İlk pil çalışmaları karbonlu materyallerin icadı ve 1980'lerin ortasında bu malzemelerin katot materyallerinin olarak kullanılması ile büyük bir adım atılmıştır. Daha sonra, lityum-iyon pilin ticari üretimi, 1991 yılında SONY tarafından başlatılmış, ardından elektronik cihazların minyatürleştirilmesi eğilimleri, daha önce benzeri görülmemiş lityum-iyon pillerin büyümesini sağlamıştır [2].

On yıl önce nikel kadmiyum ve nikel-metal hidrit şarj edilebilir piller telefonlarda ve dizüstü bilgisayarlarda oldukça yaygınken, sonrasında daha hafif, daha küçük mobil ünitelerde daha fazla enerji için lityum iyon piller yerini alarak kullanılmaya başlanmıştır. Lityum, pazar hâkimiyetini ise hafif olmaya borçludur [2]. Lityum, herhangi bir elementin en düşük indirgenme potansiyeline sahiptir ve lityum bazlı pillerin mümkün olan en yüksek hücre potansiyeline sahip olmasını sağlar. Ayrıca, lityum üçüncü en hafif elementtir ve herhangi bir tek yüklü iyonun en küçük iyonik yarıçaplarından birine sahiptir. Bu faktörler, lityum bazlı pillerin yüksek gravimetrik ve volumetrik kapasiteye ve güç yoğunluğuna sahip olmasını sağlar [3].

Şarj edilebilir piller, tek kullanımlık pillerle aynı şekilde, pozitif ve negatif elektrotlardaki kimyasal reaksiyonlarla güç tüketir. Bu reaksiyonlar, pozitif yüklü iyonların, bir elektrottan bataryanın içindeki bir diğerine geçmesini ve bir akım

üreten devre içindeki teller boyunca hareket etmesi için negatif elektronların hareket etmesini sağlar. Ancak şarj edilebilir pillerle, şarj cihazınızı harici bir güç kaynağına takmak, bu kimyasal reaksiyonları tersine çevirmeye zorlar. Pozitif iyonlar (lityum iyon pillerdeki Li^+), negatif elektrotun yüzeyindeki elektronlarla yeniden birleştirilir, batarya bir devreye bağlandığında tekrar başlamaya hazırdır [2].



Şekil 1.1 Tipik bir lityum-iyon şarj edilebilir pil. Pil, pozitif bir elektrot (yeşil) ve onları ayıran bir tabaka (sarı) ile bir negatif elektrottan (kırmızı) oluşur. Kullanımda, lityum iyonları (Li^+ , mavi) negatif elektroddan (anot) pozitif (katot) hareket eder. Şarj işlemi sırasında süreç tersine döner ve lityum iyonları anoda geri transfer edilir [4].

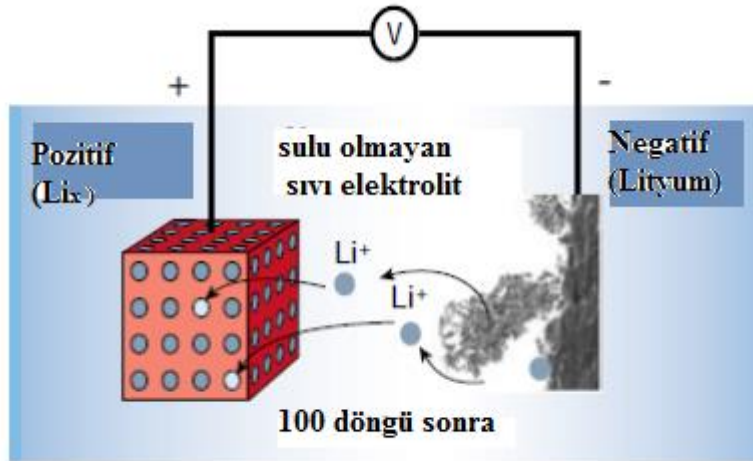
Son yıllarda elektrikli araç teknolojisinin gelişmesi ile birlikte bu araçlarda kullanılan pillerde büyük ilgi odağı olmuştur.

Dolayısı ile pillerin her bir bileşenin daha da geliştirilmesi büyük önem arz etmektedir. Elektrikli araç teknolojisine hakim olan firmalardan birisi olan TESLA firması maliyet ve performans analizi yapıldığında Ni içeren komposit bir yapı olan Li-Ni-Co-Al-O bazlı katot malzemelerini kullanmaktadır. Burada düşük oranlı olarak kullanılan Al iyonlarının pillerin yüksek döngülerde yapısal kararlılığını sağladığı düşünülmektedir.

Bu bağlamda tez kapsamında ilk olarak standart $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (burada $x=1.03, 1.06$ ve 1.09) kullanılarak üretilmiş ve daha sonra $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Al}, \text{Si}, \text{Ti}, x=1.03, 1.06$ ve 1.09) örnekleri üretilerek katot malzemelerinin yapısal, manyetik ve elektrokimyasal özellikleri incelenerek arasındaki korelasyon incelenmiştir.

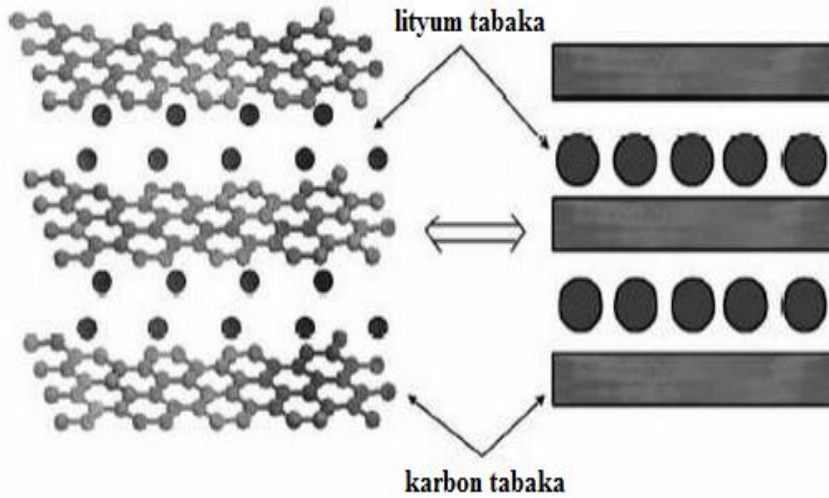
1.1. Lityum Bazlı Pillerin Tarihsel Gelişimi

Lityum, metaller içinden en hafif ve en büyük elektrokimyasal potansiyele sahip olan aynı zamanda en büyük enerji içeriğini sağlayan metaldir. Lityum iyonun gerçek potansiyelini ortaya çıkarmanın ilk adımı, 1912 yılında California Berkeley Üniversitesi'nde kimya bölümü dekanı olan G.N Lewis tarafından başlatılmıştır. 1970'lerin başlarına kadar, Li-bazlı piller ile ilgili bir çalışma yapılmamış fakat daha sonra ilk olarak Exxon'da M.S. Whittingham tarafından ilk Li-bazlı pil fikri ortaya atılmıştır. Bu piller, katot olarak TiS_2 ve anot olarak lityum metal ile yapılmış; pozitif katodu iyi çalışmış, lityum metal anodun ise pilin çalışması sırasında oluşan dendrit büyümesinden dolayı beklenen performansı göstermemiştir (Şekil 1.2)



Şekil 1.2 Lityum anodda dendrit oluşumu [5].

1980'lerde şarj edilebilir lityum içeren pillerin geliştirilmesi üzerine çalışılmış ve lityum metal anot kullanılan şarj edilebilir pillerin yüksek voltaj ile mükemmel bir kapasite sağlayabildiği bulunmuştur. Bu özellikler olağanüstü yüksek bir enerji yoğunluğuna yol açmış, ancak sıcaklık değişimlerinden dolayı meydana gelen şiddetli kimyasal reaksiyonlar ve güvenlik kaygıları nedeniyle başarısız olmuştur. Bu nedenle, araştırma lityum metalden nispeten daha güvenli olan lityum iyonları kullanarak, metalik olmayan lityum bataryalara yöneltilmiştir. Lityum pillerin geliştirilmesindeki önemli gelişmelerden bir tanesi lityumun şarj edilebilir piller için ara malzeme olarak kullanıldığı interkalasyon materyallerinin keşfidir. 1986'da grafit içindeki lityum interkalasyonunun elektrokimyasal özellikleri hakkında Rachid Yazami ve ark. çalışmalar yapmıştır. Bu çalışmada Şekil 1.3'deki düzenek hazırlanmıştır.



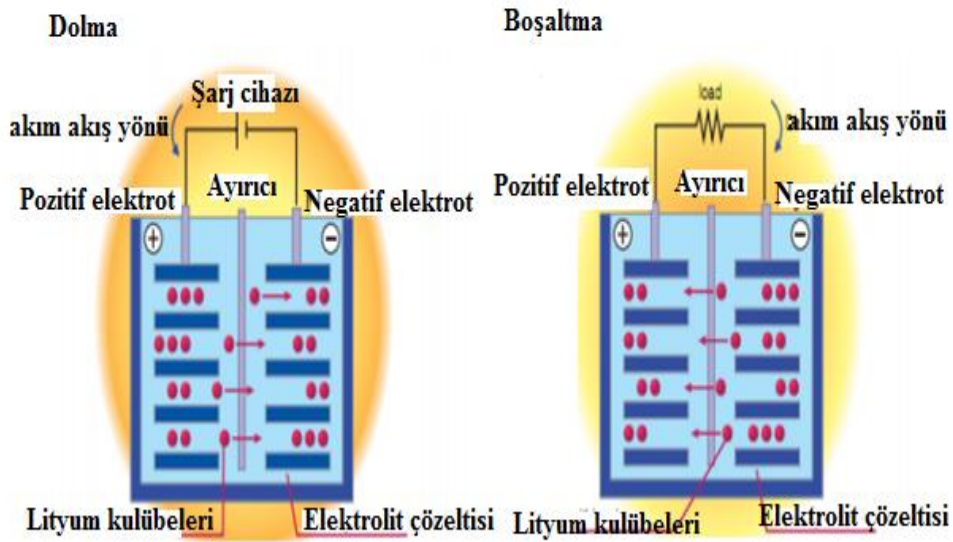
Şekil 1.3 Lityum ile interkalasyonlu grafit yapısı.

Burada interkalasyon, metal iyonların, ana malzemeye önemli bir yapısal değişiklik olmaksızın, tersine çevrilebilir şekilde çıkarıldığı veya yerleştirildiği bir süreçtir. Yazami ve arkadaşları, lityumun bir lityum / polimer elektrolit / grafit yarı-hücresinde tersinir grafitine dönüştürüldüğünü göstermiştir [6]. Birkaç yıl sonra, Dr.J. Goodenough, bir katot malzemesi olarak Li_xMO_2 ($M = Co, Mn$ veya Ni) ailesi altındaki materyalleri önermiş ve aynı zamanda lityum metal anotları için bir farklılık

bulmak için araştırmalar yapılmıştır. Sonunda, John Goodenough'un ekibinin araştırmasına dayanarak, ilk ticari lityum iyon batarya, 1991 yılında Sony tarafından piyasaya sürülmüştür [6].

1.2. Lityum İyon Pillerin Çalışma Prensibi

Bir pil depolanmış kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren bir elektrokimyasal hücredir. Birincil ve ikincil olmak üzere iki ana pil türü vardır. Birincil piller, yeniden şarj edilemeyen pillerdir. Bir lityum iyon pil genellikle, enerjinin pozitif (katot) ve negatif (anot) elektrotlar arasında lityum interkalasyonu kullanan redoks reaksiyonları yoluyla kimyasal olarak depolandığı ikincil bir pile karşılık gelir. Temel olarak, Şekil 1.4.'de görüldüğü gibi, lityum iyon pilin çeşitli materyallerin kullanılabilceğı anot, katot, ayırıcı ve elektrolit olarak dört ana bileşeni vardır: Katot, pozitif bir elektrot görevi görürken, anot negatif elektrot görevi görür. Elektrotlar birbirine değmez, ancak elektrolit tarafından elektriksel olarak bağlanırken, ayırıcı aralarında karıştırmayı önler ve iyonların akmasına izin verir.

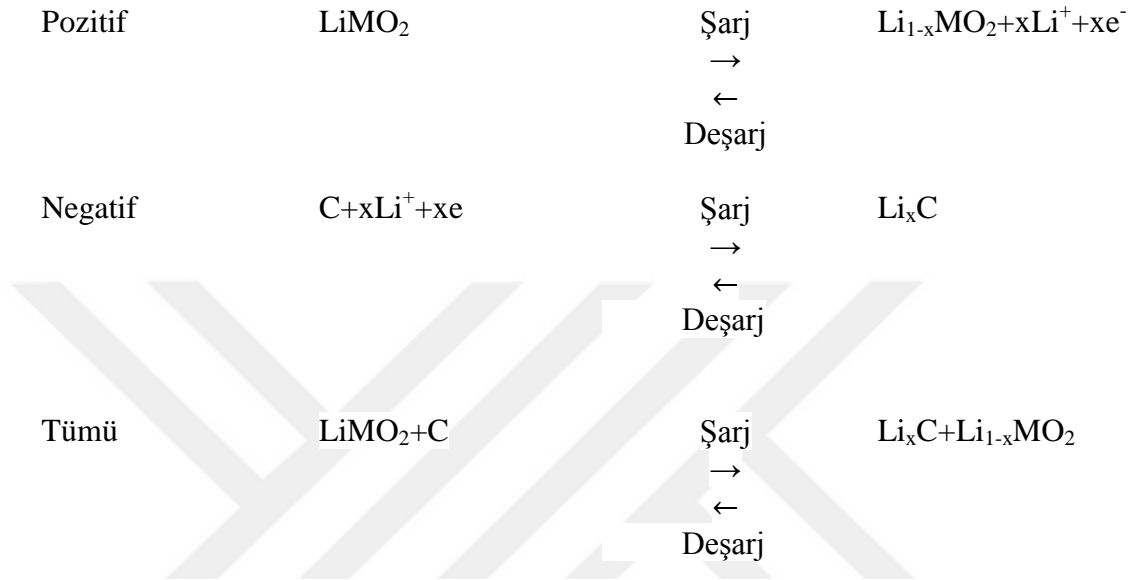


Şekil 1.4.

Şarj ve boşaltma sırasında lityum iyon hücresinin diyagramı.

Bu süreci anlamak için, bir LiCoO_2 pil örneğini inceleyebiliriz. Şarj sırasında lityum iyonları katottan anoda doğru hareket eder ve elektronlar katottan

dışarıya doğru bir alanla çıkarıldıktan sonra anoda aktarılır. Deşarj sırasında, anot iyonları elektrolit ve elektronları iyonlar ile katoda sokar ve elektronları yük dengelemesi için harici devrelerden geçirir. Bu redox reaksiyon aşağıda gösterilmiştir [6].



Burada Li iyonları LiMO_2 içerisinden ayrılır ve anottaki karbon iyonlarına zayıf bağlanır ve daha sonra bu işlem tersinir olarak tekrarlanır.

1.3. Pil Hücresi Dizaynı ve Konfigürasyonu

Lityum iyon pil tasarımları boyut ve uygulamaya göre değişir ve genel olarak dört temel biçimde mevcuttur. Bunlar: Silindirik, bozuk para, prizmatik ve keseler biçimlerindedir. Ancak kullanılan genel bileşenler aynıdır. Şekil 1.5 dört farklı tip lityum iyon tasarımını göstermektedir. her bir pilin üretilmesi için gerekli altyapı farklıdır ve kullanılacak yere göre uygun geometrideki yapı seçilir. Örnek olarak elektrikli araçlarda silindir ve kese tipli piller seri ve paralel bağlanarak istenilen akım ve voltaj değerleri sağlanır. Buna ek olarak, Tesla firması Roadster hariç, 6831 silindirik hücre (18650 tipi) içeren bir batarya paketi ile taşıt uygulamaları için batarya paketleri tipik olarak seri veya paralel bağlı bir dizi prizmatik veya torba hücreden oluşur [7].

Ayrıca katot materyallerinin elektriksel olarak iletken, iyonik olarak yayıcı ve nihayetinde ucuz olması gerekir. Anot seçiminde de istenen özellikler bir katot materyali seçimi için istenen şartlar ile aynıdır. Kullanılan elektrolit genellikle bir organik çözücü ile içinde çözülmüş bir lityum tuzunun bir karışımıdır. Elektrolitin elektriksel olarak iletken olmaktan ziyade iyonik olarak iletken olması gerekir. Bunun haricinde anot ve katot arasında iyon aktarımını da desteklemesi gerekmektedir. Ek olarak, farklı voltaj aralıklarında azaltılmamalı veya oksitlenmemelidir. Bir elektrolitin en önemli özelliği, anot veya katot ve hatta bir hücrenin diğer bileşenleriyle reaksiyona girmemesidir [6]. Bir pilin performans özelliklerini anlamak için belirli kapasite ve hız kapasitesi, döngüsellik, güvenlik ve maliyet gibi anlaşılması gereken birkaç parametre vardır.

1.4.2. Döngü Ömrü

Lityum iyon pillerin en iyi bilinen avantajları uzun çevrim ömrü ve sürekli değişen sıcaklıklarda yüksek performans göstermeleri olduğu söylenebilir. Lityum iyon piller çevrim ömrü olarak bakıldığında 500 devirden sonra bile kararlı bulunmuşlardır. Kapasite, yaşam döngüsü veya bir pilin ömrünün uzamasında geçirebileceği şarj döngüsü sayısı olarak tanımlanabilir. Sadece kapasite değil, aynı zamanda çevrilebilirlik de dikkate alınması gereken çok önemli bir terimdir.

Döngüsellik, kapasite ve C-oranı birbiriyle ilişkilidir çünkü C-oranı bir pilin döngüselligi üzerinde doğrudan bir etkiye sahiptir. C-oranı bir pilin zamana bağlı şarj / deşarj oranıdır, 1C'lik bir deşarj, nominal kapasiteye eşit bir akım çeker. Örneğin, 1000 mAh değerinde bir batarya 1C hızında deşarj edilirse bir saatte 1000 mA akım sağlar [9]. Eğer akım daha yüksek bir C-oranında deşarj olursa, akünün döngüselligi, daha düşük bir C-oranındaki deşarjlara kıyasla önemli ölçüde azalır. Benzer şekilde, bir pilin deşarj kapasitesi, döngü sayısındaki artışla sürekli olarak azalır. Bu, şarj döngüsü sırasında katot malzemesindeki yapısal değişikliklerden, bataryanın anodik tarafına doğru hareket eden tüm lityumun, deşarj döngüsü sırasında katot tarafına geri dönmemesidir.

Bunun dışında, döngü sayısı arttıkça, empedansı da artırır, bu da voltajı düşürür ve daha düşük bir enerji ile sonuçlanır [6].

1.4.3. Pillerde Güvenlik

Güvenlik konusu, enerji depolama elemanının aşırı ısınmasına ve alev almasına ya da patlayarak yanıcı gazların açığa çıkmasına neden olan lityum iyon pillerle ilgili önemli bir endişe kaynağıdır. Bu termal geçişler için iki neden olduğu söylenebilir; bunlardan biri pil içerisinde istenmeyen yapısal bozuklukların olması (kirleticisi) ve diğeri ise aşırı şarjdır. Kirleticisi maddelerin rolü; özellikle küçük metal parçacıkların üretim sırasında hücreye girebilmesi ve anot ile katot arasında kısa bir devreye neden olup bunun da yangına yol açması şeklindedir. Bir diğeri sorun ise hücreleri aşırı şarj etmek veya çok hızlı şarj etmenin pilin bozulmasına ve servis ömrünün sınırlanmasına neden olabilecek aşırı ısınmaya yol açmasıdır [10].

Yüksek sıcaklık durumunda, özellikle elektrolitte meydana gelen yapısal bozukluklar şarj sırasında istenmeyen gazların oluşmasına ve dolayısı ile pil içerisinde basıncın fazla miktarda birikmesine neden olur. Bu durumda, piller şarj olamaz ve enerjiyi depolamak için kullanılan batarya oranını da azaltır ve ayrıca, cihaz kapalıyken bile bataryayı yavaşça tahliye eder [11].

1.4.4. Maliyet

Şarj edilebilir pillerin üretim maliyeti, sentez ve imalat sırasında kullanılan malzemelerin maliyeti ile belirlenir. Pillerin her bir bileşeninin maliyeti bu ürünlerin ticarileşmesi için üreticiyi teşvik eden ucuz malzemelerden seçilmiş olmalıdır [12]. Örnek olarak geleneksel LiCoO_2 katot pillerinde bulunan kobalt elementi çok nadir bulunur ve pahalıdır. Bu nedenle kapasite ve voltaj değerleri yüksek olmasına rağmen, içerisinde Co elementinden dolayı vanadyum, krom, manganez, demir ve nikel gibi +3 oksidasyon durumlarına sahip olan kobalt miktarını azaltan diğeri elementlerle değiştirmek için önemli araştırmalar yapılmaktadır [6].

Bu bağlamda bu katot malzemesi Co yerine Ni eklenerek düşük maliyetli $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ katot malzemesi geliştirilmiş ve ticari olarak TESLA firması tarafından kullanılmaktadır.

1.5. Şarj Edilebilir Piller İle İlgili Güncel Çalışmalar

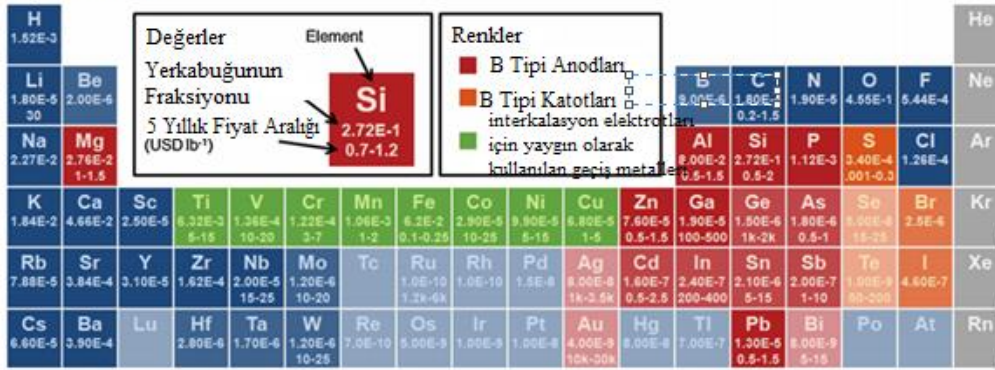
Lityum iyon piller, taşınabilir elektronik, elektrikli el aletleri ve hibrit / tam elektrikli araçlar için tercih edilen, bu pilleri teknoloji haline getiren, yüksek enerji ve güç yoğunluğu bakımından eşsiz bir kombinasyona sahiptir. Son yıllarda elektrikli araçların yaygınlaşması ile birlikte benzinli araçların azalması, sera gazı emisyonunu azaltacak ve lityum iyon piller teknolojide daha önemli yer alacaktır. Lityum iyon akülerinin yüksek enerji verimliliği, rüzgar, güneş, jeotermal ve diğer yenilenebilir kaynaklardan elde edilen enerjinin kalitesinin iyileştirilmesi de dahil olmak üzere, bunlar gibi çeşitli elektrik şebekesi uygulamalarında bu pillerin kullanılması daha da yaygınlaşacaktır. Bu nedenle lityum iyon piller hem endüstri hem de devlet finansman kurumlarından yoğun ilgi görmektedir. Lityum iyon pillerin diğer kimyalara göre bazı temel avantajları vardır. İlk olarak söyleyebiliriz ki lityum, herhangi bir elementin en düşük indirgenme potansiyeline sahiptir. Bu durum lityum bazlı pillerin mümkün olan en yüksek hücre potansiyeline sahip olmasını sağlar. Ayrıca, lityum üçüncü en hafif elementtir ve herhangi bir tek yüklü iyonun en küçük iyonik yarıçaplarından birine sahiptir. Bu faktörler, lityum bazlı pillerin yüksek gravimetrik ve volumetrik kapasite ile yüksek güç yoğunluğuna sahip olmasını sağlar. Katı elektrotlardaki iyonik difüzyonun genellikle pil gücü performansı için hız sınırlayıcı bir faktör olduğu göz önünde bulundurulduğunda, bu tür alternatif kimyasalların geliştirilmesi için büyük bir engel olarak görülmektedir.

Bununla birlikte yakın gelecekte lityum iyon pillerin dünyanın taşınabilir enerji depolama ihtiyaçlarını karşılayabileceğinden şüphe duyulmaktadır çünkü lityum iyon pillerde kullanılan lityum rezervinin azalacağı öngörülmektedir.

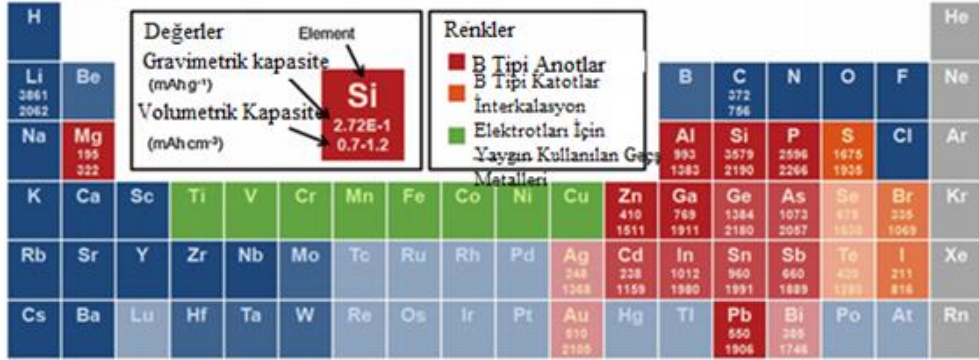
Burada belirtmek gerekir ki dünya petrol rezervlerinin hızla azalması ve dolayısı ile yükselen fiyatlar farklı enerji teknolojilerinin geliştirilmesini gerektirmektedir. Dolayısı ile farklı enerji üretim teknikleri ile birlikte bu enerjinin depolanması gelecek için çok önemlidir. Dünyada bulunan lityum miktarı diğer metallere göre az da olsa yakın gelecek için yeterlidir. Ancak bu durum lityum bileşiklerinin fiyatlarını etkilemekte ve dolayısı ile lityum iyon piller için sorun teşkil etme durumu söz konusudur. Bu duruma rağmen, günümüzde lityum elementinin üretim maliyetleri lityum iyon pillerin için önemli bir faktör olarak görülmemektedir. Günümüzde toplam üretilen Lityumun toplam miktarının sadece küçük bir kısmı oluşturan katot ve elektrolitte kullanılır. Bu bileşenler içerisinde katotlarda işleme maliyeti ve

kobalt maliyeti en önemli katkı faktörleridir. Temel avantajları göz önüne alındığında, lityum iyon piller, uzun yıllar boyunca taşınabilir elektrokimyasal enerji depolamasına hakim olmaya devam edecektir.

(a) Kullanılabilirlik

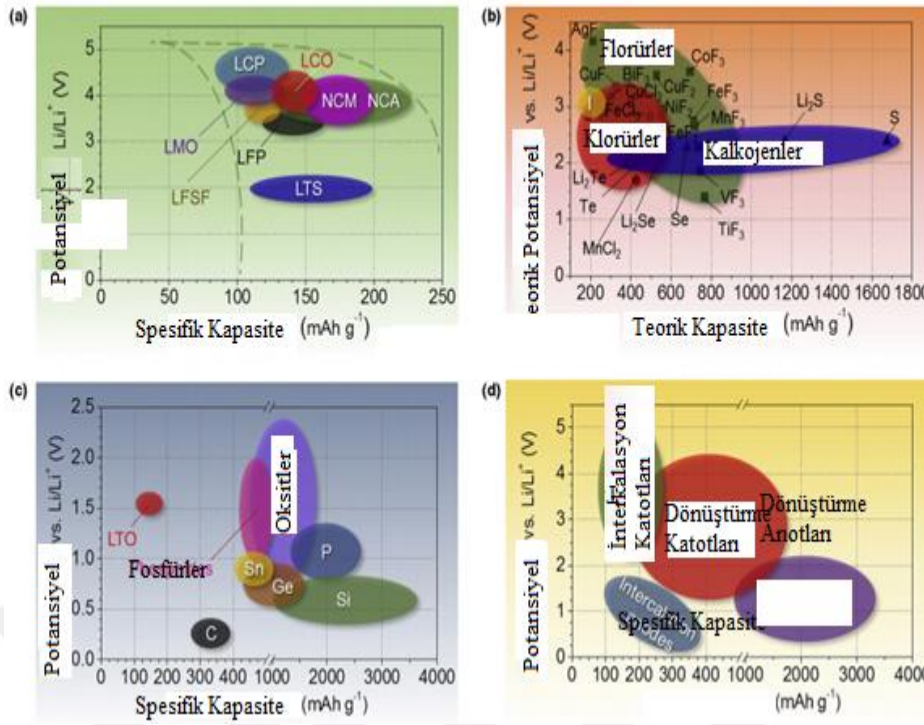


(b) Şarj Kapasitesi



Şekil 1.6. Periyodik tablodaki (a) pillerde kullanılabilirlik ve (b) Lityumu elektrot olarak barındırabilecek elemanların kapasiteleri.

Lityum iyon piller, portatif elektrokimyasal enerji depolamanın ilk seçim kaynağı olduğundan, maliyetlerini ve performanslarını iyileştirebilir, uygulamalarını büyük ölçüde genişletebilir ve enerji depolamasına bağlı yeni teknolojileri mümkün kılabilir. Lityum iyon pillerde daha yüksek hız kapasitesine sahip elektrotlar, daha yüksek şarj kapasitesi ve (katotlar için) yeterince yüksek voltaj, lityum pillerin enerji ve güç yoğunluklarını artırabilir ve daha küçük, daha ucuz hale getirebilir. Bu konuda çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir.



Şekil 1.7. En yaygın (a) interkalasyon tipi katotların (deneysel), (b) dönüşüm tipi katotların (teorik), (c) dönüşüm tipi anotların (deneysel) ve (d) ortalama deşarj potansiyelleri ve spesifik kapasitelerinin yaklaşık aralığı) Her tip elektrot için ortalama deşarj potansiyelleri ve spesifik kapasitelere genel bir bakış [13].

Şekil 1.6. a), çeşitli metallerin toptan satış fiyatını ve elementlerin bolluğunu göstermektedir. Elektrotlar saf metal külçelerden üretilmese de fiyatlar nispi farklılıklar göstermektedir. Mangan kobalttan çok daha ucuzdur, bu iki metalden yapılan katot materyallerindeki maliyet farkı açıktır. Pil bileşenlerinin bolluğu ticari olarak kullanılabilirliği konusunda bir sınırlamaya neden olur. Gerçek mevcudiyet arz ve talebe bağlı olsa da, üretim maliyetleri firmalar açısından daha çok ön plana çıkmaktadır. Örneğin, fosfor ve kükürt sırasıyla Grup V ve VI'daki daha iletken elemanlardan çok daha fazladır ve pil maliyetlerini ciddi olarak azaltmaktadır. Lityum ile dönüşüm reaksiyonlarına giren elemanların teorik spesifik ve hacimsel kapasiteleri Şekil 1b'de gösterilmiştir. Ne yazık ki, çoğu katot malzemesi bileşiktir ve periyodik tablodaki elementel yaklaşım gerçek sonuçları çok yansıtmamaktadır.



Şekil 1.8. Performans geliştirme için genel stratejiler ve gerekçeleri: (a) aktif malzemelerin boyutlarının azaltılması, (b) kompozitlerin oluşumu, (c) doping ve fonksiyonelleştirme, (d) parçacık morfolojisi ayarlama, (e) aktif malzemelerin etrafında kaplama veya kabukların oluşumu, (f) elektrolitin modifikasyonu.

Şekil 1.7, deneysel olarak erişilebilir (anotlar ve interkalasyon katotları için) veya teorik (dönüştürme katotları için) kapasiteye karşı ortalama elektrot potansiyelini gösteren veriler sunulmaktadır ve çeşitli anot ve katot kombinasyonlarını ve bunların teorik hücre voltajını, kapasitesini ve enerji yoğunluğunu değerlendirmesini sağlar. Grafik ayrıca, seçilen elektrot malzemeleri için uygun elektrolitleri, katkı maddelerini ve akım kolektörlerini tanımlamak için de kullanılabilir. İnterkalasyon materyalleri için kısaltmalar (Şekil 1.7 a): " lityum kobalt oksit " için LCO, " lityum mangan oksit " için LMO, " nikel kobalt mangan oksit " için NCM, " nikel kobalt için NCA alüminyum oksit ", " lityum kobalt fosfat " için LCP, " lityum demir fosfat " için LFP, " lityum demir florosülfat " için LFSF ve " lityum titanyum sülfür " için LTS şeklinde sunulmuştur. Yeni tip elektrot materyallerinin geliştirilmesini sağlamak için çeşitli stratejiler kullanılmıştır. Bu stratejiler Şekil 1.8. de özetlenmiştir ve genellikle malzeme türü, kristal yapısı veya işletim mekanizmasına bakılmaksızın genel yaklaşım çok benzerdir [13].

İlerleyen bölümde hali hazırda kullanılan gelecek vaat eden katot ve anot materyali tartışılacaktır. Temel özellikler, fırsatlar, zorluklar, anot ve katot malzeme araştırmalarında son gelişmeler ortaya konulacaktır.

1.6. Şarj edilebilir Pillerin Temel Bileşenleri

Şarj edilebilir piller temel olarak katot materyali, anot materyali ve elektrolit sıvısı olarak üç grupta incelenebilir.

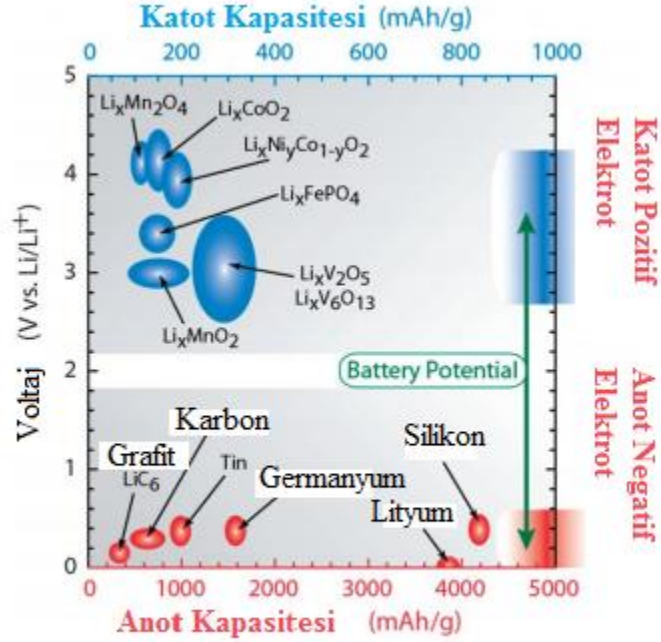
1.6.1. Katot Materyalleri

Katod, elektronları harici devreden kabul eden ve elektrokimyasal deşarj reaksiyonu sırasında azalan pozitif bir elektrottur. Metalik oksitler gibi malzemeler, katotlar olarak yaygın olarak kullanılır çünkü bunlar kolayca indirgenip yükseltgenebilirler. Bir katot malzemesinde olması istenen önemli özellikler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

1. Katot etkili bir oksitleyici ajan olmalı, elektrolitle temas halinde stabil olmalı ve faydalı bir çalışma voltajına sahip olmalıdır.
2. Yüksek enerji yoğunluğu (yüksek kapasite ve yüksek voltaj) sağlamak için yüksek serbest enerjiye sahip olmalıdır. (ΔG)
3. Lityum iyonları, yüksek hız kapasitesi ve dolayısıyla yüksek güç yoğunluğu sağlamak için malzemelerin matris yapısına girip çıktıklarında yüksek difüzyon katsayısına sahip olmalıdır.
4. Son katot ürünlerini elde etmek için kullanılan hammaddeler, düşük maliyet sağlamak için bol olmalıdır.
5. Malzemeler uzun çevrim ömrü ve iyi güvenlik elde etmek için elektrolit ile reaksiyona girmemelidir.
6. Yüksek çevrim ömrü sağlamak için art arda şarj ve deşarj süreçleri sırasında yapısal ve kimyasal kararlılık Li-iyon pilleri için katot elektrot malzemeleri, lityum-iyon akülerin çalışmasında ana rol oynadıkları için kapsamlı bir çalışmanın amacı olmuştur.

Literatürde yapılan çalışmalar incelediğinde var olan katot ve anot malzemelerinin kapasite ve voltaj değişimleri şekil 1.8 de görülmektedir. Buradaki katot malzemelerinin her biri kendi başına özgünlüğe sahiptir ve ilerleyen bölümlerde detaylı olarak incelenecektir. Katmanlı oksitler içeren lityum iyon piller için en çok çalışılan malzemeler kobalt ve nikeldir. Yüksek voltaj aralığında yüksek

stabilite gösterirler fakat kobaltın doğada bulunabilirliği sınırlıdır ve toksiktir, ki bu kitlesel üretim için bir dezavantaj olarak görülmektedir [15].



Şekil 1.9. Farklı katot ve anot materyalleri için voltaj karşı kapasiteler [14].

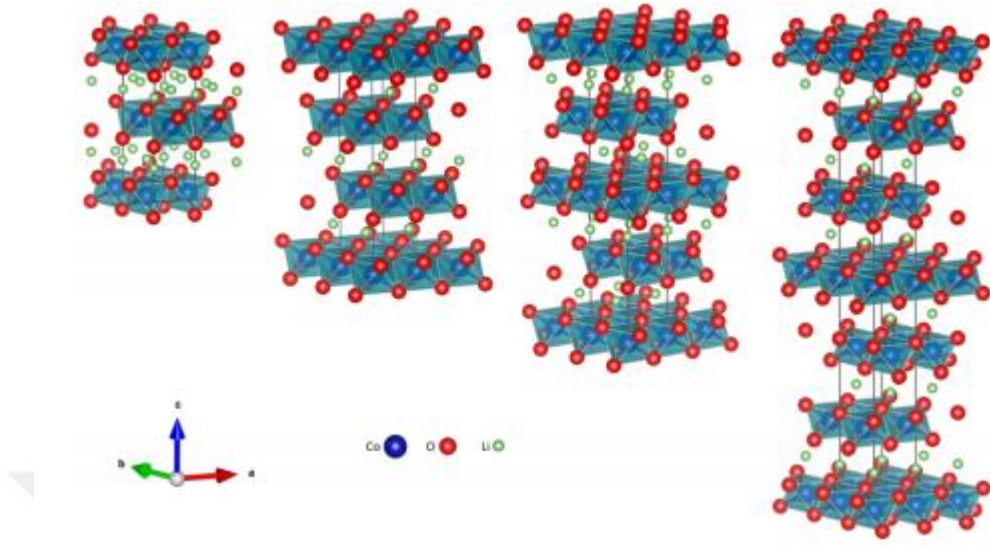
1.6.1.1. Lityum Kobalt Oksit, LiCoO₂

Kavramsal olarak katmanlı yapılar, grafitin yapısına benzer olarak lityum iyonlarının hareketi için iki boyutlu yollar sağlarlar. Lityum iyonlarının yeterli düzeyde hareketliliğinin sağlanabilmesi için en temel şart olarak söylenebilir. Katmanlı geçiş metali-oksitlerinin arasında ilk olarak şarj edilebilir pillerde ticari pazarda LiCoO₂ katot malzemesi kullanılmıştır.

Genel olarak kristal yapı incelendiğine lityum, oksijen ve geçiş metali iyonlarının değişen düzlemlerinden oluşmaktadır. LiCoO₂'nin kristal yapısı altıgen yapıdadır, ancak diğer bir simetri olan rhombohedral merkezli kristal yapıda da oluştuğu durumlar mevcuttur. Lityum iyonları çok küçük olduğu için, sıkı paketli bir kristal yapısı oluşumu beklenmez. Oksijen ve kobalt iyonları, tabakalar oluşturmak için birbirine bağlı bağlı oktahedraller oluştururlar.

Katmanlı oksitler farklı isimlerde tanımlanırlar. O₃-LiCoO₂ olarak adlandırılan ticari lityum iyon bataryalarda yaygın olarak bulunan yapıdır. Diğer

simetriler ise O2-, O4- ve O6- LiCoO₂'dir ve bunların kristal yapıları şekil 1.10 da gösterilmektedir.

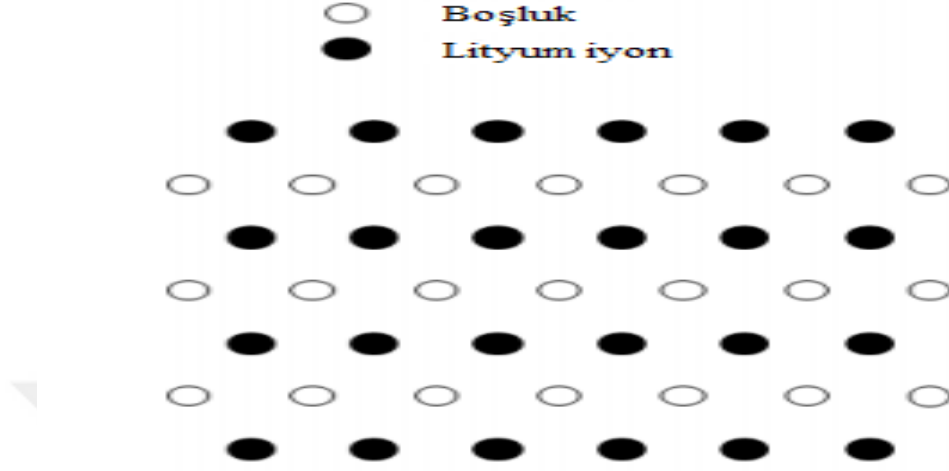


Şekil 1.10. LiCoO₂'nin farklı katmanlı kristal yapıları: soldan sağa doğru O2-, O3-, O4- ve O6-LiCoO₂ kristal yapılarını göstermektedir [16].

Bu kristal yapılar arasında ilk olarak Mendiboure ve arkadaşları yarı kararlı olan O2-LiCoO₂ üretilmiş ve daha sonra Berthelot ve arkadaşları P4-Na_{0.70}CoO₂ kullanarak O4-LiCoO₂ yapısını Na + / Li + değişimi ile elde etmişlerdir. O3-LiCoO₂'ye 350 ve 400°C arasındaki sıcaklıklarda meydana gelmektedir. Burada O simgesi kullanılması lityum iyonlarının bulunduğu sekiz köşeli alanların kısaltması ile ortaya atılmıştır. O harfinin yanındaki sayılar ise çeviri simetrisinin tekrar elde edildiği tabaka sayısını tanımlar. Böylece O2-LiCoO₂'de iki, O3-LiCoO₂'de üç ve O6-LiCoO₂ birim hücrenin rhombohedral merkezli yapısında lityum, oksijen ve kobalt iyonlarının altı tabakası vardır.

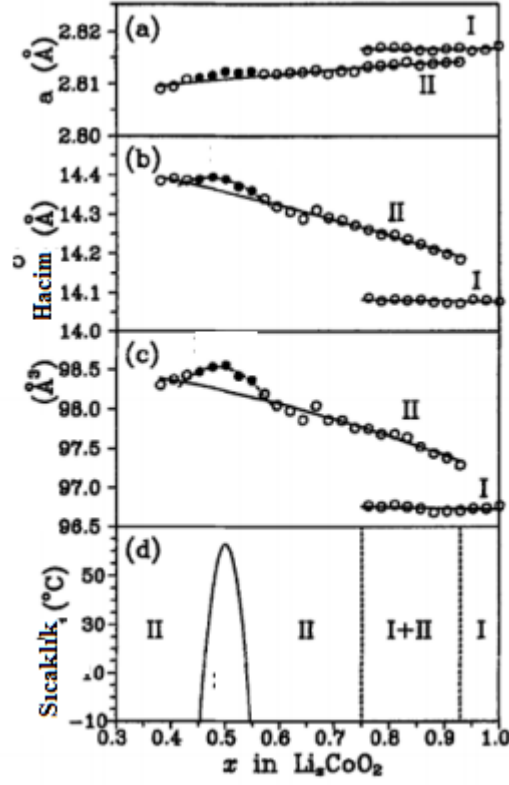
Son 20 yılda, katmanlı O3-LiCoO₂ üzerinde yapılan elektrokimyasal testler, taramalı elektron mikroskobu, x-ışını difraksiyonu, geçirimli elektron mikroskobu ile olan yapısal analizler, faz stabiliteilerinin elektronik ve manyetik özelliklerinin incelenmesi, sentez ve morfolojik incelemeler de dahil olmak üzere kapsamlı çalışmalar yapılmıştır. Lityum interkalasyonu ve çıkarılması üzerine yapılan çalışmalar faz stabilitesi ve faz dönüşümleri açısından karmaşık bir davranışa sahip olduğunu göstermiştir. Faz dönüşümleri hem elektronik hem de kristalografik niteliktedir. Kristalografik faz dönüşümleri ile ilgili olarak, O3-LiCoO₂ katı çözeltisi lityum difüzyonu sırasında CV ölçümlerde piklerin oluşmasına neden olmaktadır.

Reimers ve diğ.leri $x = 0.5$ lityum düzlem boşluğundaki sıralamayı ilk gösterenlerdir. Bu Şekil 1.10. da gösterilmiştir.



Şekil 1.11. $x = 0.5$ 'lik bir lityum konsantrasyonunda düzlem içi boşluk oluşumu [16].

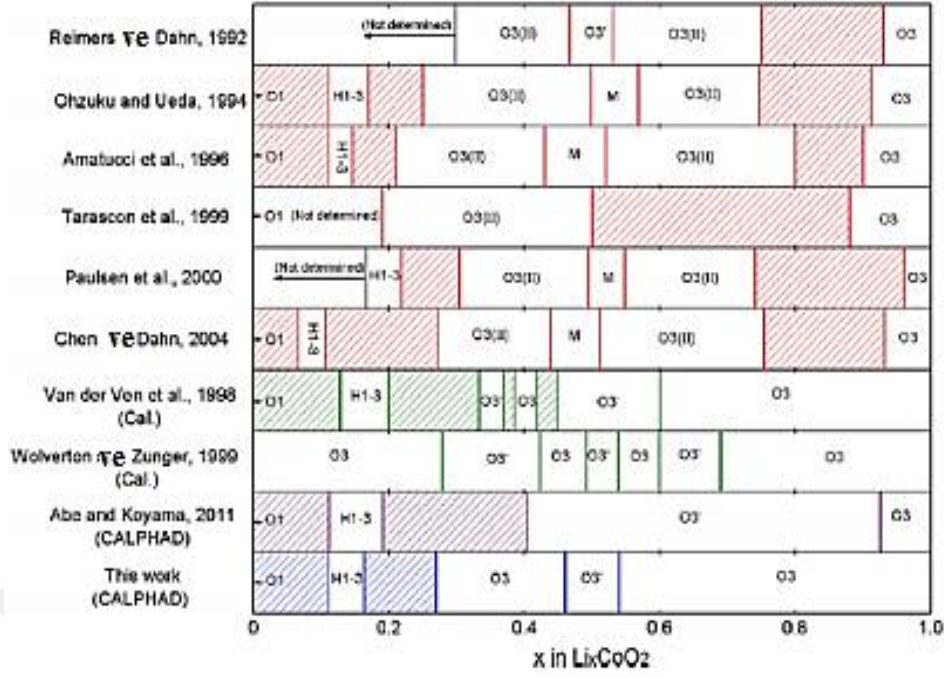
Daha fazla lityum çıkarılması üzerine düzlemler birbirine göre kayarak termodinamik olarak dengeye gelir ve sonuçta $H1-3-LiCoO_2$ olarak adlandırılan "AABCAABC" tipi bir istif oluşturur. Bu istif düzenlemesinin ilk olarak Van der Ven ve diğ. tarafından yapılan deneysel kanıtlardan önce, ilk prensip hesaplamalarının sonuçlarından ortaya çıkmıştır. Tanımlama, $O1$ ve $O3-LiCoO_2$ arasında bir melez olarak değişimi şeklindeki bir istiflemeyi açıklar. Lityum iyonlarının tamamen çıkarılması $O1 CoO_2$ ile sonuçlanır.



Şekil 1.12. Oda sıcaklıklarında lityum içeriğine bağlı olarak kafes parametreleri[16].

Daha fazla lityum çıkarılması ile birlikte kristal yapıda başka bir düzenleme oluşması gerekir ve düzlemlerin birbirine göre kaymasıyla termodinamik olarak tekrar dengeye gelir. Bu durumda H1-3-LiCoO₂ olarak adlandırılan "AABCAABC" tipi bir sıra oluşturur. Tanımlama, O1 ve O3-LiCoO₂ arasında bir melez olarak değişen bir istiflemeyi açıklar. Lityum iyonlarının tamamen çıkarılması O1-CoO₂ ile sonuçlanır.

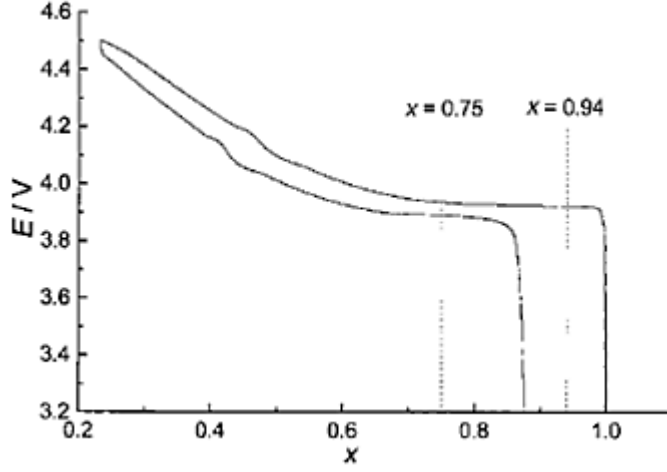
Bu faz ilişkileri Chang ve ark. tarafından yapılmıştır ve sonuçlar Şekil 1.13'de görülebilir. O3-LiCoO₂'nin lityum çıkarıldığında spinel-tipi LiCo₂O₄'e kıyasla daha az kararlı olduğunu gösteren hem deneysel hem de teorik kanıtlar vardır.



Şekil 1.13. 298 K'deki LiCoO_2 'nin faz diyagramı, farklı termodinamik değerlendirmelerde derlenmiştir.

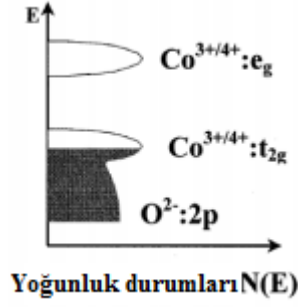
LiCoO_2 üzerinde yapılan deneysel çalışmalar, büyük ölçüde yoğunlaşmış O3-LiCoO_2 'de H1-3-LiCoO_2 ve spinel tip $\text{Li}_{1+y}\text{Co}_2\text{O}_4$ oluşumunu doğrulamıştır. Kapasite kaybı, lityumun interkalasyon kapasitesinin düşük olması nedeniyle geri dönüşü olmayan bu dönüşüm ürünlerine atfedilen diğer nedenlerin arasındadır. LiCoO_2 'nin kapasitelerinin azalmasına bir başka neden de, malzemenin yapısal şekline zarar verebilecek lityum çıkarma ve yeniden yerleştirilmesi üzerine kesişme mesafesinin daralması ve genişlemesi ile mümkündür. Sonuç olarak, yapısal değişimlerin derecesini azaltmak için bazı araştırmalar yapılmıştır. Mg-iyonları ile yapılan katkılama ile Mg-iyonlarının, bir sütunlama etkisi sağlayan ve bu nedenle de düzlemler arası mesafesinin büzülmesini önleyen, kesitler arası tabakalara bağlı olarak kapasite tutmayı arttırdığı bulunmuştur

$X \in [0.75; 0.94]$ için elektronik faz dönüşümü ilk olarak Reimer ve diğerleri tarafından gösterilmiştir. O zaman yazarlar bu dönüşümün elektronik doğasının farkında değildir.



Şekil 1.14. O₃ Li_xCoO₂'nin metalden yalıtkan 2 fazlı bölgedeki platoyla lityuma karşı gerilim profili: şarj işlemi 4,5 V'luk bir voltaja ulaşınca kadar x = 1'den başlar, daha sonra deşarj eğrisi x'e kadar gösterilir. = 0.88

XRD sadece iki fazlı bir bölgenin, R-3m (166) aynı uzay grubu içinde iki farklı kafes parametresi seti ile mevcut olduğunu ortaya çıkarmıştır. Ménétrier ve diğerleri bu konuyu lityum NMR ve XRD aracılığıyla yeniden araştırmış ve Van der Ven ve arkadaşlarının teorik hesaplamaları ile önerildiği üzere faz dönüşümünü bir metal-yalıtkan geçişine (MIT) bağlayabilmiştir. Bu iki fazlı bölge, LiCoO₂'ye karşı lityumun tipik gerilim profilinin, Şekil 1.13'de görülebileceği gibi, bu lityum konsantrasyon aralığında bir plato sergilediğinden kaynaklanır. O₃-Li_xCoO₂'nin yapısal stabilitesini etkileyen başka bir süreç, x = 0.5'e yakın lityum ekstraksiyonunda gerçekleşir, bu noktada meydana gelen oksijen kaybı pratik kapasiteyi sınırlar. Bu oksijen kaybı, orbital örtüşmeye yol açan kobalt 3d orbitalleri ile oksijen 2p orbitallerinin hibridizasyonundan kaynaklanır. Montoro ve arkadaşlarının spektroskopik gözlemlerindeki bulgular Van der Ven ve ark.'nın teorik hesaplamaları ile desteklenmiştir. Lityum ekstraksiyon sürecinde, önce 3 boyutlu elektronların uzaklaştırılmasıyla Co³⁺ okside olur. Bu oksidasyon sürecinin daha sonraki aşamalarında oksijen oksijene ulaşmaya başlar ve oksijen p orbitallerinin enerji seviyelerine ulaşır, sonuçta moleküler oksijenin oluşmasına ve salınmasına yol açar.



Şekil 1.15. O-2p ve Co-3d orbitallerinin üst üste binmesi, oksijenin oksidasyonuna yol açar. Bu, Li_xCoO_2 'nin geri dönüşümlü kapasitesine bir sınır getirmektedir [16].

1.6.1.2 Lityum Nikel Oksit, LiNiO_2

Lityum nikel oksit stokiyometrisinin, bir kaya tuzu kristal yapısına (a- NaFeO_2 yapısı) sahip olduğu bilinmektedir. Ayrıca lityum kobalt oksit LiCoO_2 ile izo-yapısaldır. Bu malzeme esas olarak nikel iyonlarının lityum katmanlarını (genellikle katmanlı bileşiklerde lityum tabakasında geçiş metali varlığı olarak tarif edilir) ve Ni^{3+} iyonlarının kararsızlığını içerdiği nikel bozukluğuna bağlı olarak $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ şeklinde ifade edilir. Stokiyometrik olmayan her Nikel, bir lityum eksikliğine neden olur. Bu yapıda bir elektro nötrlük dengesizliği ortaya çıkarır. Bu nedenle, elektronun nötrlüğünü korumak için nikelin bir kısmı Ni^{2+} 'ya indirilmelidir. Yani yapıda Ni^{2+} daima bulunur. Bu anormalliklerin bir sonucu olarak, çoğu raporlara göre stokiyometrik LiNiO_2 sentezi mümkün değildir. Yüksek sıcaklıkta ısıl işlem sırasında lityumun yapıdan ayrılması, stokiyometrik LiNiO_2 'nin sentezini daha da zorlaştırır. Sonuç olarak, nikel daha ucuz ve kobaltdan daha zengin olmasına rağmen, saf formunda bir lityum interkalasyon malzemesi olarak incelenmemiştir. Nikel bozukluğu lityum iyonlarının hareketliliğini yani kapasitesini ve hız kabiliyetini azaltır. LiNiO_2 'nin stabilitesinin, düşük lityum içeriğinden kaynaklanan yüksek dengedeki kısmi oksijen basıncı nedeniyle düşük olduğu da bildirilmiştir. Bunlara ek olarak elektrolit çözücülerini ile temas ettiğinde patlama ve yangın riski nedeniyle ticari bir hücrede kullanılması çok tehlikelidir [17].

1.6.1.3 Lityum Mangan Dioksit, LiMnO₂

Lityum mangan dioksit (LiMnO₂), lityum iyon pil katoloğu için düşük maliyetli, geniş kullanılabilirlik ve çevre dostu olma gibi umut verici özellikleri nedeniyle ilginç bir malzeme olmuştur. LiMnO₂, yüksek sıcaklıklarda termodinamik olarak kararsızdır. Örneğin NaMnO₂ için sentezleme için kullanılan genel tekniklerle sentezlenemez. Chen ve arkadaşları, LiMnO₂'yi sentezlemek için hidrotermal destekli lityum permanganat ayrışmasını kullanmışlardır. Bu durumda sonuç, Li_xMnO₂.nH₂O bileşiğinin hidratlanmış bir şekli yapısal olarak Li_xTiS₂.nH₂O'ya benzer. Bu yapıdaki su ısıtılarak çıkarılır ve kuru Li_xMnO₂ ile sonuçlanır. Chen ve ark.'na göre aşırı ısıtma, spinel LiMn₂O₄ ile sonuçlanacaktır.

Lityum iyon pil katot malzemesi olarak tam potansiyelini kullanmak için katmanlı LiMnO₂'yi stabilize etmek için yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Esas olarak LiCoO₂'ninkine benzer yapısal ve elektronik özellikler yapılarak yapılır. Mn'nin daha elektronca zengin Ni ve Co ile katkılanarak yapısal kararlılığı artırılmaya çalışılmıştır. Ni katkılanması ile ilgili ilk çalışmalar, 0 < y ≤ 0.5 için Li_xNi_{1-y}Mn_yO₂ şeklinde yapılmış ve elde edilen sonuçlar ümit verici olarak görülebilir. Bunlara örnek olarak, Spahr ve arkadaşları yüksek özgül kapasite ve iyi döngü performansı sağlayan 1: 1 Ni: Mn bileşim oranına sahip materyaller incelemiş ve sonuçların saf malzemeye göre daha iyi olduğunu göstermişlerdir [17].

1.6.1.4. Karışık Nikel-Manganez-Kobalt Dioksit, Li (Ni_{1-y-z}Mn_yCo_z) O₂

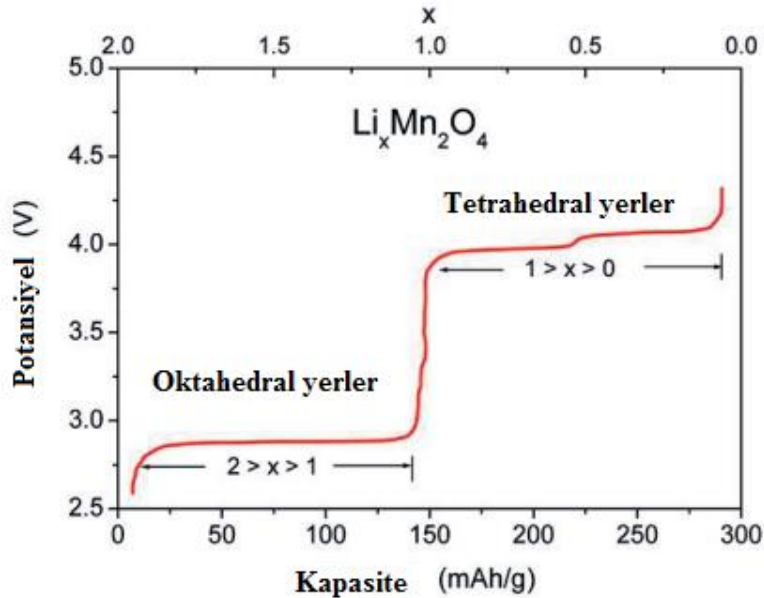
Yapılan çalışmalarla, katman yapılandırılmış LiNi_{1-y-z}Mn_yCo_zO₂ bileşikleri (NMC bileşikleri) kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. LiCoO₂'nin yerini alabilmek için onları aday olarak nitelendiren özelliklere sahip oldukları görülmüştür. Liu ve arkadaşları ve Yoshio ve arkadaşları, kobalt oksit (NMC) bileşiklerini başarılı bir şekilde üretilerek pil performansları incelenmiştir. Ayrıca, önceki bölümde açıklanan nikel bozukluğunun, LiNi_{0.5}Ni_{0.8}O₂'de LiNi_{0.5}Mn_{0.2}Co_{0.3}O₂ oluşturmak üzere kobalt katyonu yapıldığı zaman % 7.2'den % 2.4'e düştüğünü de bulmuşlardır. Bu ayrıca kapasite ve geri dönüşümlü iyileştirmelere de yol açtığını tespit etmişlerdir. Simetrik bileşik Li (Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}) O₂, LiCoO₂ için 1/2'a karşılık 2 / 3'e kadar tersinir lityum ekstraksiyonuna izin verir. Bu nedenle, birincisi, ikincisine kıyasla daha yüksek bir termal stabiliteye ek olarak daha yüksek bir kapasite ve geri dönebilirlik

göstermektedir. Bununla birlikte, tersinir lityum interkalasyonu üzerine elektrokimyasal reaksiyona katılan redoks çifti, $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ 'de $\text{Ni}^{2+/4+}$ 'dir. 2,5 - 4.2 V gerilim penceresi için $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ için 150 mAh g^{-1} kapasitesi rapor edilmiş ve üst voltajın 5 V'a yükseltilmesiyle kapasite 220 mAh g^{-1} 'ye çıkmıştır. -1. Kapasite artışı, $\text{Co}^{3+/2+}$ çiftinin de lityum de / interkalasyonda yer aldığını gösterir. Ancak, aynı zamanda hızlı bir kapasite solma gözlemlenmiştir. Yüksek derecede tersinirlik derecesine sahip 3.0 - 4.5 V gerilim penceresi için 50 döngüde 180 mAh g^{-1} kapasite bildirilmiştir.

Bu NMC bileşiklerinin, özellikle de simetrik bileşik lityumun $(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$, Co içeriğinin daha da azaltılmasıyla çok dikkat çekmiştir [17].

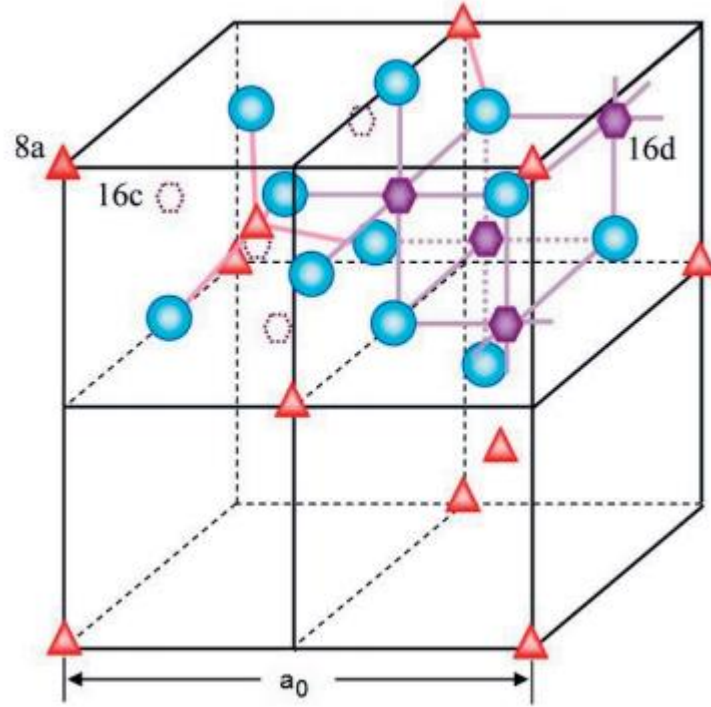
1.6.1.5. Spinel yapıli bileşikler

“1980'lerin başında Li + interkalasyonu için Goodenough rehberliğinde bir spinel malzeme üzerinde LiMn_2O_4 ile gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte, 1980'lerde araştırmacılar, yüklü halde bulunan lityum iyon pil katot malzemelerine odaklanmışlardır. Bu konsept, SONY, deşarj edilen durumda katot ile bir lityum iyon bataryası piyasaya sürüldüğünde kesin olarak değiştirilmiştir. LiMn_2O_4 , boşaltılan durumda monte edilen katot olarak araştırılan ilk malzemelerden biriydi.



Şekil 1.16. Tam tersine çevrilebilir lityum interkalasyonu için spinel $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 'ün Li + / Li profili ($0 \leq x \leq 2$) [17].

Goodenough ve Kim, Li⁺'nin LiMn₂O₄ spinel yapısındaki 16c oktahedral bölgelere yerleştirileceğini açıklamıştır. Bu pozisyonda, iki yüzü yüz yüze görüşerek, tetrahedral 8a bölgelerindeki katyonlarla paylaşır.



Şekil 1.17. Saha işgalini gösteren kübik spinel birim hücre yapısı; işgal edilen siteler (8a ve 16d), boş alanlar (16c).

Bununla birlikte, LiMn₂O₄ katodu, 4 V plato aralığında geri döndürülemez bir kapasite kaybı yaşamıştır. Araştırmacılar manganezi; magnezyum, demir, bakır ve krom gibi diğer katyonlarla birlikte bulundurarak bunun üstesinden gelmeye çalışmışlardır. Buna örnek olarak LiMn₂O₄ parçacıklarını ZnO, Al₂O₃ ile kaplamayı verilebilir. Çalışılan ikame edilmiş LiMn₂O₄ materyalleri arasında, LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ kısa süre sonra gelecek vaad eden bir katot malzemesi sınıfı olarak çok dikkat çekmiştir.

1.6.1.6. Lityum Demir Fosfat, LiFePO₄

Son bin yılın sonuna doğru, LiMPO₄ bileşimi (M = Fe, Mn, Co, Ni) ile bir başka lityum iyon pil katot malzemeleri sınıfı, Goodenough kılavuzluğunda tanıtılmıştır. Bu materyaller nedeniyle buna fosfo-olivinler denir.

Mineral olivin, (Mg, Fe) 2SiO₄ ile yapısal benzerlik gösterir. Anderson ve arkadaşları ve Yang ve arkadaşları kısa bir süre sonra LiFePO₄'ün bu malzemeler arasında bir lityum iyon pil katodu için en umut verici aday olduğunu söylemişlerdir. LiFePO₄, LiCoO₂'ye kıyasla çevresel olarak iyi, ucuz ve termal olarak kararlıdır. Materyal, çalışması kolay ve yüksek teorik kapasitesi 170 mAh g⁻¹ olan 3,45 V'ye karşılık Li / Li + 'ya sahip çekici bir voltaja sahiptir. Ayrıca, bir malzemenin LiCoO₂ ile rekabet edebilmesi için bu özellikler gereklidir. Ancak, uzun bir süre LiFePO₄'ün ticari tanıtımı önemli denilebilecek bir sorun tarafından engellenmişti. Buna yol açan sorun zayıf elektronik iletkenliğidir. Bu problemin üstesinden gelmek için çeşitli yollar araştırılmıştır. Ravet ve arkadaşları, Huang ve arkadaşları ve Dominko ve arkadaşları, LiFePO₄ parçacıklarını iletken bir karbon tabakası ile kaplamayı denemişlerdir. Yamada ve arkadaşları, Yang ve arkadaşları ve Prosini ve arkadaşları, gerçek boyutlarını azaltmaya çalışmışlardır.

LiFePO₄ partikülleri ve pilleri LiFePO₄ katotlarıyla oda sıcaklığından daha yüksek bir sıcaklıkta dönüştürür. Ancak, tüm bu girişimler düşük elektronik iletkenlik problemini kısmen çözer. LiFePO₄'ü doping ederek elektronik iletkenliği artırmaya yönelik girişimler de yapılmıştır. Bütün bu yöntemler bir araya getirildiğinde, LiFePO₄ katotlarının pratik kapasitesi teorik değerine (170 mAh g⁻¹) yaklaşır. Nytén ve arkadaşları, Li₂FeSiO₄'ün geri dönüşlü Li + ekstraksiyonunun mümkün olduğunu göstermiştir.

Bu reaksiyon aşağıdaki gibidir.



Bu LiFePO₄'ünkine çok yakın olan 166 mAh g⁻¹'in teorik bir kapasitesini verir. LiFePO₄'ün olumlu özelliklerinin birçoğu da Li₂FeSiO₄ için de geçerlidir. Bununla birlikte, LiFePO₄'e benzer şekilde, Li₂FeSiO₄ için düşük bir elektronik iletkenlik problemi de vardır.

1.6.1.7. Lityum Sülfür (Li₂S)

Lityum sülfür (Li-S) bataryalar, yüksek enerji yoğunluğu ve düşük maliyetli yeni nesil şarj edilebilir batarya sistemi olarak giderek artan ilgiyi çekmektedir. Son zamanlarda, kükürt katotlarının lityum sülfür (Li₂S) ile değiştirilmesinin, pil döngü işlemi boyunca sadece hacim genişmesi sorunundan kaçınmakla kalmayıp, aynı zamanda geleneksel lityum kükürt pilleri için ciddi güvenlik kaygılarını ortadan kaldırmak üzere, lityum metali dışındaki anot malzemeleriyle de çalışabileceği keşfedilmiştir. . Bununla birlikte, pratik lityum-lityum serbest akü sistemlerinin geliştirilmesi için birçok zorluk vardır. Çünkü Li₂S bazlı katot malzemeleri neme karşı hassastır ve pratik olmayan uygulamalar için genellikle lityum olmayan metal anot malzemelerinin önceden doldurulması gerekir [18].

1.7.Anot Malzemeler

Şarj edilebilir pillerin en önemli bileşenlerinden birisi anot elektrotudur. İlk zamanlarda ticari olarak li-iyon pillerde tercih edilen metalik lityum anotlar, ilerleyen zamanda birtakım güvenlik gerekçeleri ile yerini, karbon bazlı elektrot malzemelerine bırakmıştır. Söz konusu güvenlik sorunlarından en önemlisi, lityum metalindeki yapının çevrim sırasında deformasyona uğraması gelmektedir. Böylelikle lityum metalinin yerini alan karbon sayesinde pil ömrü de uzatılabilmektedir [19].

Lityum metali kullanılarak üretilen ilk pillerde -3.05 V değerinde potansiyel fark ve 3860 mAh/g değerinde özgül kapasite elde edilmiştir [20]. Bununla birlikte enerji yoğunluğu yüksek olan lityum metali su ile ani oksidatif reaksiyon vermesi ve bunun sonucu olarak ekzotermik ısınma oluşumu nedeniyle güvenilir olmayan bir metal olarak kullanım değerini yitirmiştir [21]. Pilin kullanımı sırasında lityum metalinin, elektrolitle reaksiyonu sonucunda dendritik bir yapı oluşturması ve yapısal değişimi, özellikle de yüksek akım yoğunluğunda metal kaplamasında meydana gelen kısa devre ile sonuçlanmıştır. Bu nedenle serbest lityum iyonlarında ve tersinmez kapasite kayıplarında düşüşler meydana gelmiştir. Ayrıca, metal kaplamada oluşan

deformasyonlar sebebiyle kısa devrenin olduğu elektrotlar ciddi güvenlik problemlerini de beraberinde getirmiştir. Bütün bu nedenlerle birlikte yapılan çalışmalar, göz önüne alınması gereken parametrelerle beraber, lityum iyon bataryalar, bunlardan farklı anot aktif maddeler içinde sayılabilen; lityum alaşımları, karbon, polimer çeşitleri ve geçiş metal oksitleri üzerine çalışılmıştır [20]. Lityum iyon pilinin negatif elektrotları için aranan özellikler aşağıdaki gibi sıralanabilir [21].

- ❖ Farklı tekniklerle üretilebilirliği
- ❖ Ekonomik üretim maliyetleri
- ❖ Pilin ömür çizelgesinde malzemenin güvenilirliği
- ❖ Pilin çevresel etkileri (atık olarak geri dönüşümünün uygunluğu, biyo-bozunurluğu, toksik etki olup olmadığı.. gibi)
- ❖ Kullanılan malzemenin ulaşılabilirliği

Yapılan çalışmalarda lityumun farklı metaller ile (Cd, Ag, Sb, Si, Ge, Zn, Pb, As, Al, Bi, Pt, Ca, Au, Sn, Mg, vd) alaşımlar yaptığı gözlemlenmiş ve bu malzemeler pillerde anot malzemesi olarak kullanılmıştır [21]. Anot olarak kullanılabilen malzemelerin kapasiteleri incelendiğinde karbon esaslı anotların 372 mAh/g kapasite değerine ulaştığını; Sn, Si, Pb, As, Sb, Al gibi metallerin ise daha yüksek kapasite değerlerine sahip oldukları görülmüştür [21]. Lityumun, saf elementel bileşiklerle veya alüminyum ince film (800 mAh/g) ve yarı iletkenlerle (Si, Ge, Sn) çekici alaşım özellikleri gösterdiğinin gözlenmesi ile birlikte, lityum iyon kapasiteleri incelendiğinde, tablo 1.1 görülen kapasite değerleri ortaya çıkmıştır [22].

Lityum iyonunun, şarj – deşarj prosesi esnasında anot ve katot tabakaları arasında kolayca girip çıkabilmesi gerekmektedir. Aksi takdirde, bu süreç esnasında olabilecek genleşme ya da büzüşmeler, malzeme yapılarında çatlakların oluşmasıyla sonuçlanabilir. Bu çatlaklar, elektriksel iletkenliği engelleyerek, pil veriminin hızla düşmesine yol açar. Lityum metal alaşımı kullanılan pillerde, lityum iyonlarının giriş çıkışı esnasında gözlemlenen en büyük problem, yapının % 400 oranında genleşmesi ve bunun sonucunda oluşan çatlaklarla verimin büyük bir oranda düşmesidir. Bu durum da, lityum metal alaşımlarının anot malzemesi olarak kullanımını önemli ölçüde kısıtlamıştır [23].

Tablo 1.1 Lityum iyon piller için anot malzemeleri [22].

Malzeme	Grafi	Sn	Si	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Al	SnO ₂
Teorik Kapasite (mAhg-1)	372	990	4200	175	800	1458
Avantajları	Düşük maliyet	Yüksek kapasite	Yüksek kapasite	Yüksek güç yoğunluğu güvenlik	Yüksek kapasite	Yüksek kapasite
Dezavantajları	Düşük kapasite, güvenlik	Çevrim ömrü	Çevrim ömrü	Düşük kapasite	Çevrim ömrü	Çevrim ömrü
Anot Reaksiyonu Sonrası Bileşik	LiC ₆	Li _{4,4} Sn	Si _{4,4} Li	Li ₇ Ti ₅ O ₁₂	LiAl	Li _{4,4} Sn/Li ₂ O

1.7.1. Karbon Anot Malzemeler

Karbonlu yapıların anot aktif malzeme olarak kullanılmasının temel nedeni, lityumla işlem görmüş karbonun potansiyelinin, lityum metaline çok yakın olmasıdır (0.0 V – 0.5 V). Bir diğer önemli nedeni ise, lityum iyonlarının karbonlu yapılara, hacimsel, mekanik ve elektriksel özelliklerinde değişiklik olmadan kolayca girip çıkabilmesidir [24]. Karbonun yapısı, anotun lityumun tabakalar arasına girip çıkması prosesi ve potansiyeli dahil, elektrokimyasal özelliklerini büyük ölçüde etkiler. Karbon materyallerinin en temel yapısı, Şekil 1.18’de gösterildiği gibi bir hegzagonal yüzeyde düzlemsel olarak dizilmiş karbon atomları şeklindedir [19].



Şekil:1.18. Karbon tabakasının hegzagonal yapısı [19].

Atomları arasında sp^2 bağı yapan karbon şekil 1.19'de görüldüğü gibi grafit, yumuşak karbon ve sert karbon olarak üç grupta sınıflandırılabilir. Yumuşak karbon, grafitten daha az kristal yapısında olup oldukça düzgün bir karbon yapısına sahiptir. Sert karbon ise, oldukça dağınık ve düzensiz karbon malzemeleri tanımlamak için kullanılır. Çoğunlukla organik polimerler ve reçinelerden elde edilen sert karbonlara örnek olarak camsı karbon, bazı karbon elyaflar örnek verilebilir. Lityum iyon pillerde ilk kullanılan malzeme sert karbon yapısında olmasına rağmen, son zamanlarda grafit ve yumuşak karbonun kullanımı büyük oranda artmıştır. Sert karbon, grafit ve yumuşak karbona oranla daha yüksek spesifik kapasiteye sahiptir ancak, lityumca zengin fazın çok reaktif olması ve çevrim sırasında yüksek tersinmez spesifik kapasite göstermesi, pil performansını olumsuz yönde etkiler. Grafit ve yumuşak karbon ise, aksine, daha düzgün bir yapıya sahip olmalarından dolayı çok daha gelişmiş çevrim verimine sahiptir [24].



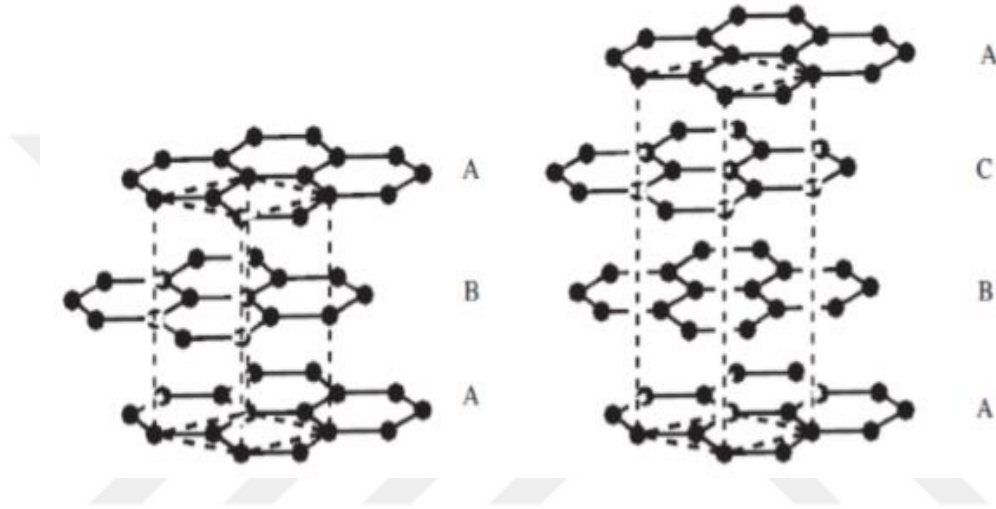
Şekil 1.19. Karbon yapıları. a)yumuşak karbon, b)sert karbon, c)grafit [25].

Yumuşak karbonlar, 2000–3000 °C sıcaklıklarda ısı ile grafitte dönüştürülebilir. Bu işlem esnasında, karbon yapısındaki düzensizlik giderilir ve malzemedeki gerilme ortadan kalkar. Sert karbonlar, 3000 °C'de bile grafitize edilemez [19].

1.7.2. Alaşımli anot malzemeleri

Günümüzde yapılan birçok araştırmada, grafitin anot malzemesi olarak tercih edilmesi birçok nedene dayandırılmaktadır. Grafitin yapısı, lityumun tabakalar arasına kolaylıkla girmesine ve buradan kolaylıkla ayrılmasına imkân sağlayan bir

esnekliktedir. Grafitin kristal yapısı, 1924 yılında Bernal tarafından çözümlenmiştir. Tabakaları şekil 1.20 da görüldüğü gibi ABAB... molekül düzeninde olan grafit hekzagonal yapıdadır ve 2H grafit yapısı olarak ifade edilir. Grafitin ikinci bir polimorf yapısına da bohedral grafit adı verilir ve 3R grafit olarak tanımlanan bu yapı ABCABC şeklinde molekül düzenine sahiptir. Bu iki ayrı yapı arasında enerji geçişleri çok düşüktür, bu nedenle birçok grafit malzeme, her iki yapıdan da içerir [26].



Şekil 1.20. Hekzagonal (2H) ve bohedral (3R) grafit yapıları [19].

Lityum – grafit reaksiyonu, ilk kez 1950’lerde Herold tarafından incelendi. Grafit, oda sıcaklığında ve ortam basıncında lityum ile tepkimeye girerek LiC_6 bileşiğini oluşturur. Bu reaksiyon sonucunda 372 mAh/g’lık bir spesifik kapasite elde edilir. Enterkalasyon, öncelikle Şekil 1.21’de gösterilen düzlemin köşelerinde meydana gelir. Temel tabakada meydana gelen enterkalasyon, yapıda oluşan bozukluklar şeklinde kendini gösterir [26].

Lityum iyonlarının grafitik tabakalar arasında girmesiyle meydana gelen enterkalasyon prosesinde, ABAB hekzagonal grafit yapısı, AAAA yapısına dönüşür ve bu aşama keskin voltaj eğrileri şeklinde görülür. Enterkalasyon sırasında, düşük lityum içeriğine sahip birçok Li_xC_6 fazı oluşur. Bu durum, genellikle tabakalar gösterilir ve grafen tabakalar arasındaki her bir lityum tabakasını gösteren 1-3 rakamlarıyla ifade edilir. 1. kademe, LiC_6 fazını belirtir. Lityum enterkalasyonu,

grafit ara tabakaları arasındaki boşluklar üzerinde etki gösterir. LiC_6 fazı oluştuğunda, grafen tabakaları arasındaki mesafe yaklaşık %10 oranında artar [26].

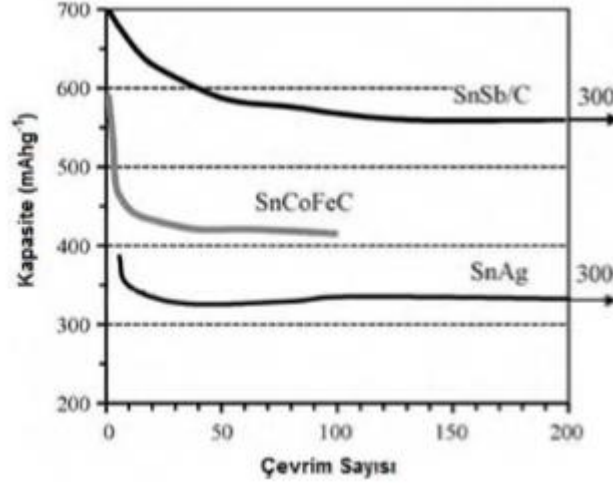


Şekil 1.21. Grafit – lityum oluşum kademelerinin şematik gösterimi [19].

Karbon bazlı anot malzemeleri, günümüzde ticari lityum iyon pillerde en çok kullanılan anot malzemeleridir. Ancak, yapısal sorunlardan kaynaklanan çeşitli güvenlik problemleri dolayısıyla, güvenli batarya üretimi ve kullanımı üzerine birçok çalışma yapılmakta ve fazla miktarda para harcanmaktadır. Lityumla tamamen birleşmiş grafit malzeme, metalik lityuma yakın voltaj değerlerine ulaşır. LiC_6 yapısındaki lityumun, termodinamik açıdan, metalik lityum kadar reaktif olduğu söylenebilir. Güvenlik risklerinin yanı sıra, lityum metalinin karbon yüzeyine yerleşmesi konusunda da birtakım riskler bulunmaktadır. Grafit–lityum elektrotlar üzerine, özellikle termal stabilite konusunda, birçok araştırma yapılmaya devam etmektedir [26].

Şekil 1.22’de kalay esaslı üç anot malzemenin çevrim performansı sonuçları verilmiştir. Mekanik alaşımlama yöntemi ile üretilmiş inaktif matris karbon kompoziti olan $\text{Sn}(\text{CoFe})\text{C}$ (sırasıyla %30, %30, %40) anot malzemeleri üretilmiştir. Bu anot malzemeler 100 çevrim sonunda 430 mAhg^{-1} dönüşümlü kapasiteli bir performans göstermiştir. İkinci olarak SnAg aktif-matris anot malzemesi mekanik alaşımlama yöntemi ile hazırlanmıştır. Bu anot malzemesinde ise 300 çevrim ömrü ve 330 mAhg^{-1} kapasite elde edilmiştir. Aktif karbon matris kompozit malzemesi olan SnSbC nano kompozit anot malzemeleri ise yüksek enerjili bilyalı değirmen ile üretilmiş yaklaşık 10 nm nano boyutunda SnSb alaşımından oluşan yapı amorf

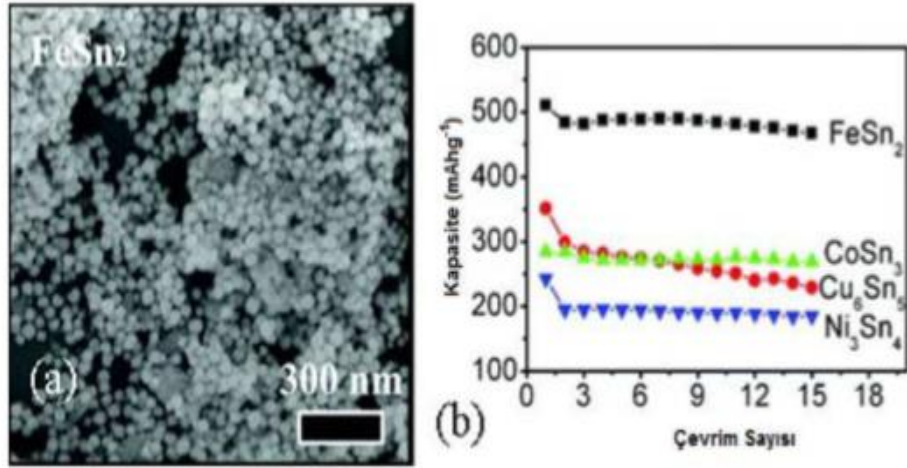
karbon matris içersine homojen bir şekilde dağıtılmıştır. Bu nano kompozit anot malzemeler 300 çevrim ömrü ve 560 mAh/g kapasite ile mükemmel pil performansı ortaya koymuştur [27].



Şekil 1.22. Kalay esaslı nano kompozit anot malzemelerin çevrim performansı [27].

Yapılan diğer bir çalışmada ise mekanik alaşımlama yöntemi ile üretilen Sn/C kompozit anotlar 30 çevrimde 480 mAh/g kapasitede korunum sağlanmıştır. Whittingham grubu farklı öğütme ortamlarında Ti, Al ve Mg kullanarak mekanik alaşımlama ile hazırlanan Sn/Fe/C kompozitini üretmişler ve Sn/Fe/C kompozit malzemesi 600 mAh/g spesifik kapasite ile 200 çevrim gibi teorik kapasiteye yakın olan iyi bir kapasite korunumu sergilemiştir [28]. Buna ek olarak nano boyutlu Sn/SnO_x core shell malzemesi 30, 45 ve 79 nm ve mikron altı boyutlu Sn/SnO_x anot malzemeleri elde edilmiştir. Çevrim sonrası mikron boyutlu partiküllerde kabalaşma, pulverizasyon ve adhezyon gibi iletken karbon matrisinin kaybına yol açan bazı problemlerle karşılaşmıştır. Sn/SnO_x core-shell nanoküreciklerinde ise kristal çatlama rastlanmamıştır. 45 nm Sn/SnO_x core shell nanokürecikleri 550 mAh/g gibi iyi bir spesifik kapasite performansı sergilemiştir. 10 çevrim sonrasında hacimsel ve kütleli kapasiteleri sırasıyla 3443 mAh/cm³ ve 480 mAh/g olmaktadır. Ancak kapasite kaybı 10 çevrimden sonra hızla artmış ve kapasite oldukça düşük seviyelerde kalmıştır. Bu sonuçlar SnO₂'nin kritik boyutunun pulverizasyon ve toplanmayı önlemek için 10 nm'den düşük olması gerektiğini ortaya koymuştur. Şekil 1.23'de gösterildiği gibi, yaklaşık 40 nm üniform boyuta sahip tek kristal Sn esaslı intermetalik bileşik (M=Fe, Cu, Co, Ni) nanoküreleri piroliz prosesi ile

sentezlenmiştir. FeSn_2 , Cu_6Sn_5 , CoSn_3 ve Ni_3Sn_4 intermetalik kompozit anot malzemeleri, elektrokimyasal olarak iyi bir çevrim performansı göstermişlerdir. Şekil 1.23'de gösterildiği gibi, FeSn_2 nanoküreleri en yüksek kapasite değerine sahip olup 500 mAh/g kapasite değeri göstermiştir ve en az 15 çevrim bu kapasitesini korumuştur. Kalay esaslı bu tür intermetalik bileşiklerin deşarja uğramış ürünü olarak $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ olduğu varsayıldığında, $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ 'nin hacmi FeSn_2 ile oranlandığında %340, Cu_6Sn_5 ile oranlandığında %238, Ni_3Sn_4 ile oranlandığında %308, CoSn_3 ile oranlandığında %349 hacim farkı gözlenmektedir. Ancak, bu intermetalik nanokürecik bileşiklerin kapasiteleri göz önüne alındığında şu şekilde sıralanabilir: $\text{FeSn}_2 > \text{Cu}_6\text{Sn}_5 \approx \text{CoSn}_3 > \text{Ni}_3\text{Sn}_4$ [29].



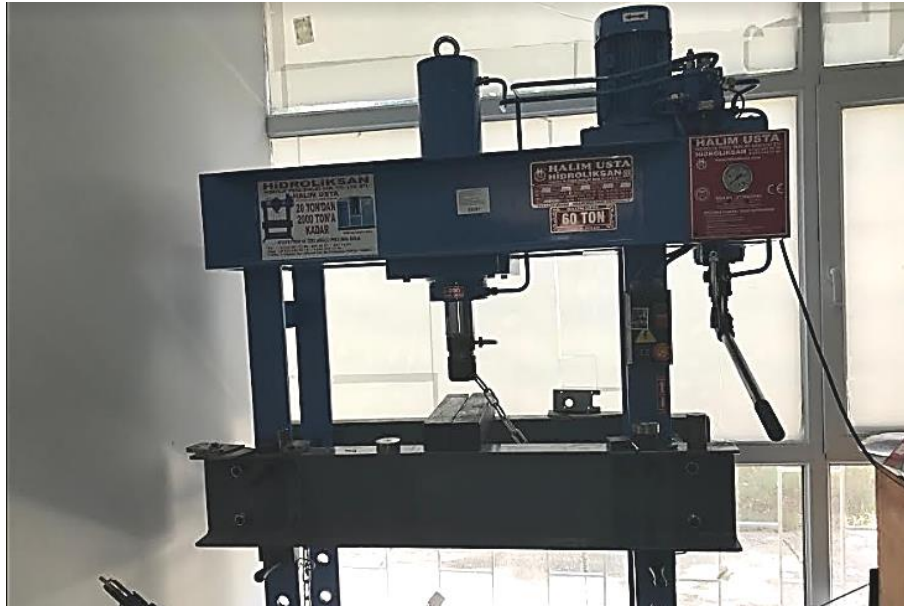
Şekil 1.23. a) FeSn_2 intermetalik anot malzemenin SEM resmi b) Sn-esaslı anot malzemelerin C/20 hızlarında elde edilen çevrim performansları [29].

2. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu tez çalışmasında $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ sisteminde LiCoO_2 katot malzemesinde kobalt elementi yerine alüminyum, silisyum, titanyum elementleri katkılanmış ve farklı oranlarda lityum ile hazırlanan pillerin pil performanslarına etkisi araştırılmıştır. İlk aşamada üretilen kimyasalların yapısal homojenizasyonu ve uygun ısıl işlem şartlarının belirlenmesi için üretilen tozların taramalı elektron mikroskopu analizi (SEM), X-ışını kırınımı analizi (XRD), manyetik ölçüm ve fourier dönüşümlü kızılötesi analizi (FTIR) yapılmıştır.

2.1. $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ (M= Al, Si, Ti, x= 1.03, 1.06, 1.09) Örneklerinin Hazırlanması

$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ (M=Al, Si, Ti, x= 1.03, 1.06, 1.09) örneklerini hazırlamak için, %99,99 saflıktaki Li_2O , Co_3O_4 , NiO , Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 kimyasal bileşikleri uygun oranlarda tartıldıktan sonra bir agat havanda, 1 saat süre ile homojen bir karışım elde edilinceye kadar katı hal reaksiyon yöntemi ile hazırlanmıştır. Bunun sonucunda elde edilen toz karışım, 1 cm çapında pelet elde edebilmek için 50-60 atm basınç altında sıkıştırılmıştır (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. 50-60 atm basınç altında pelet yapmak için sıkıştırılma işlemi yapılan düzenek.

Elde edilen pelet yüksek sıcaklık fırınında oksijen (O₂) ortamında 750⁰ C sıcaklıkta 24 saatlik ısıl işleme tabi tutulmuştur (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Peletlerin 750⁰C sıcaklıkta 24 saatlik ısıl işleme tabi tutulduğu yüksek sıcaklık fırını

Isıl işlem sonrasında peletlerden bir tanesi 4 parçaya ayrılarak taramalı elektron mikroskopu analizi (SEM), manyetik ölçüm, X-ışını kırınımı analizi (XRD) ve fourier dönüştürümlü kızılötesi analizi (FTIR) analizleri yapılmak üzere kullanılmıştır.

2.2. Li_xNi_{0.80}Co_{0.15}M_{0.05}O₂ (M=Al,Si,Ti) (x= 1.03, 1.06, 1.09) Örneklerinin Analizleri

2.2.1. X-ışını Kırınımı (XRD) Analizleri

Numunelerin kristal yapıları ve oluşan fazlar X ışını kırınım yapılarak incelenmiştir. Bir monokromatik X-ışınının bir gelen ışını bir hedef malzeme ile etkileştiğinde ortaya çıkan baskın etki, bu X-ışınlarının hedef materyal içindeki

atomlardan saçılmasıdır. Düzenli yapıya sahip materyallerde (örn. Kristalli), dağınık X-ışınları yapıcı ve yıkıcı girişimlere maruz kalır. Bu kırılma sürecidir.

X-ışınlarının kristallerle kırınımı Bragg Yasası

$$n\lambda=2d.\sin\theta$$

tarafından açıklanmaktadır. Olası kırınımın yönleri, malzemenin birim hücrenin boyutuna bağlıdır

X-ışını analizleri, İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Merkezi'nde (İBTAM) bulunan Rigaku RadB-DMAX II bilgisayar kontrollü x-ışını difraktometresi ile $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5405 \text{ \AA}$) radyasyonu kullanılarak yapılmıştır. Ölçümler $2\theta=3-80^\circ$ aralığında $3^\circ/\text{dk}$ sabit tarama hızıyla yapılmıştır. Örneklerin kristal parametreleri MDI Jade 6.0 Crystal Refinement programı ve referans PDF kartları (pattern diffraction file) ile karşılaştırılarak belirlenmiştir.

2.2.2. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Analizi

Taramalı elektron mikroskopu (SEM) yüzey analitik tekniklerinin en çok bilinen ve en yaygın kullanılanıdır. Yüzey topoğrafyasının yüksek çözünürlüklü görüntüleri, mükemmel alan derinliği ile, yüksek odaklı bir tarama (birincil) elektron ışını kullanılarak üretilir. Birincil elektronlar 0.5 - 30 kV'luk bir enerjiye sahip bir yüzeye girerler ve birçok düşük enerjili ikincil elektron üretirler. Bu ikincil elektronların yoğunluğu büyük ölçüde numunenin yüzey topoğrafyasına tabidir. Numune yüzeyinin bir görüntüsü, taramalı birincil elektron ışınının pozisyonunun bir fonksiyonu olarak ikincil elektron yoğunluğu ölçülerek oluşturulabilir.

Üretilen örnekler İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi'nde (İBTAM) bulunan LEO marka, EVO 40 XVP model, 30 kV hızlandırma voltajında SE (Secondary Electron) ve XVP modunda 4.5 nm ayırma gücü, 0.2-30 kV hızlandırma voltaj aralığı ve 7 ila 1.000.000 defa büyütme kapasitesine sahip elektron mikroskopuyla gerçekleştirilmiştir.

2.2.3. Manyetik Ölçümler (M-T)

Manyetik ölçüm yöntemiyle örneklerin sıcaklığa bağlı manyetik davranışları incelenmiştir.

Numunelerin manyetizasyon-sıcaklık (M-T) ölçümleri, İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi'nde (İBTAM) bulunan QUANTUM DESIGN PPMS cihazının VSM ataçmanı ile gerçekleştirilmiştir. Her iki ölçüm için üretilen materyallerin ağırlıkları hassas terazide belirlenmiş ve materyallerin en, boy ve kalınlık değerleri ölçülmüş, χ -T ölçümleri emu/molOe-K cinsinden çizilmiştir.

M-T ölçümleri ise 5-300 K sıcaklık aralığında 5000 Oe manyetik alan altında alınmıştır.

2.2.4. FTIR Spektroskopisi Ölçümleri

Bu yöntem, kızıl ötesi (IR) radyasyonun absorpsiyonu ile kimyasal bağların titreşiminin ölçülmesi prensibine dayanmaktadır. Kızıl ötesi radyasyonu kimyasal bağların gerilme, büzülme ve bükülme gibi farklı titreşim hareketleri ile absorbe edilir. Kızıl ötesi bölgesinde kimyasal bağların titreşimindeki değişim ve absorpsiyon özellikleri spektral piklerin oluşmasını sağlar. Her fonksiyonel grup kendine özgü titreşim sıklığına sahiptir ve her kızıl ötesi ışık dizisi (spectrum) özgüdür. Bu sebeple çalışılan malzemelerdeki kızıl ötesi ışık dizisi parmak izi olarak kabul edilir.

Üretilen örneklerin FTIR ölçümleri alınırken, toz halindeki örnekler potasyum bromür (KBr) ile karıştırılmış, karışımda örnek miktarının %3'ü geçmemesine dikkat edilmiş ve karışım iyice öğütüldükten sonra 1 cm çapında peletler hazırlanarak ölçümler alınmıştır. Ölçümler İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi Kimya Laboratuvarı bölümünde, Perkin Elmer marka Spectrum One model FTIR cihazı ile 200-2000 cm^{-1} ölçüm aralığında yapılmıştır.

2.2.5. Döngüsel Voltmetri (CV) Analizi

Döngüsel voltammetri (CV) bir tür elektrokimyasal ölçümdür. Döngüsel bir voltammetri deneyinde, çalışma elektrot potansiyeli zamana karşı doğrusal olarak artırılır. Doğrusal tarama voltammetrisinden farklı olarak, bir CV deneyinde ayarlanan potansiyele ulaşıldıktan sonra, çalışma elektrodunun potansiyeli, başlangıç

potansiyeline geri dönmek için ters yönde artırılır. Potansiyel olarak bu geri dönüşüm döngüleri ihtiyaç duyulduğu kadar tekrar edilebilir. Çalışma elektrotundaki akım, çalışma elektrodunun potansiyeline karşı çizilir.

Voltametri ölçümleri İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde var olan Zive marka SP1 model cihaz ile 2-4,2 V potansiyel aralığının da 0.01 mV/s tarama hızında yapılmıştır.

2.2.6. Çevrim Performansı Analizi

Hazırlanan pillerin belirli bir sabit akım altında ve belirli bir voltaj değerine kadar olan şarj/deşarj ölçümleridir.

Pillerin şarj-deşarj döngüleri, İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi'nde ki Uygulama ve Araştırma Laboratuvarı bünyesinde, Ivium Octostat30 marka pil analiz cihazı ile test edilmiştir. Test sırasında 4.3 -2.8 V voltaj aralığında şarj vedeşarj işlemleri 100 kez tekrarlanmıştır.

2.2.7. XAS Analizi

X ışını absorpsiyon spektroskopisinin (XAS) en önemli özelliği, durumundan veya ortamından bağımsız olarak belirli bir ögenin etrafındaki elektronik ve geometrik bilgileri inceleme yeteneğidir. Bu güçlü teknik, katıları, sıvıları ve hatta gazları incelemek için uygundur.

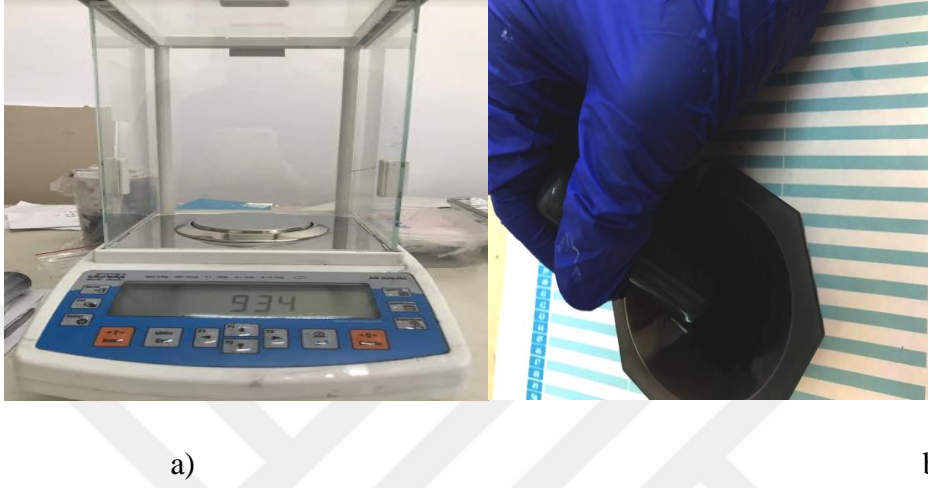
Örneklerin x ışını absorpsiyon spektroskopisi (XAS) analizleri SESAME/URDUN de yapılmıştır.

2.3. Jeton Pillerin Hazırlanması

2.3.1. $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ (M=Al, Si, Ti) (x=1.03, 1.06, 1.09) Örneklerinin Katot Haline Getirilmesi

$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ 'li bileşiklerden (750 °C'de fırınlanmış) her biri için katot malzemesi hazırlanmıştır. Hazırlanan bileşimimiz %80 oranında, Süper P

Carbon (Carbon Black) %10 ve PVDF (polyvinylidene difluoride) %10 oranında birleştirilip agat havanda homojen karışım elde edilene kadar yaklaşık 40 dakika karıştırılmıştır (Şekil 2.3). Ardından hazırlanan karışıma çözücü işlevi gören NMP (1-Methyl-2pyrrolidinone) ortalama 3 ml ilave edilerek 12 saat homojen bir şekilde karışması sağlanmıştır.



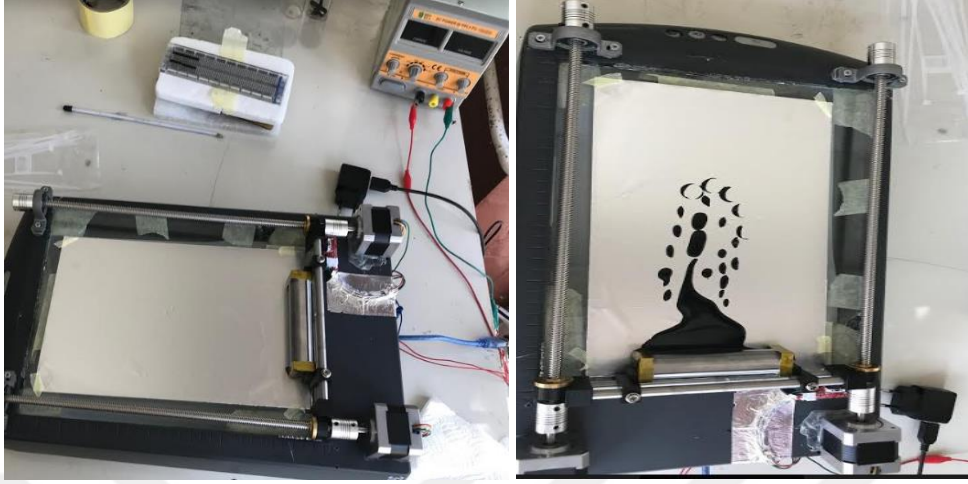
Şekil 2.3. a) Tartım yapılan hassas terazi b) Homojen karışım elde etmek için kullanılan agat havan.

Çözücü olan NMP (1-Methyl-2pyrrolidinone) $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ bileşiğinin Süper P Karbon ve PVDF ile homojen bir karışım oluşturmasını sağlamak amacıyla kullanılmıştır.



Şekil 2.4. Karıştırma işlevi yapılan düzenek.

Homojen olarak karıştırılan örnekler, alüminyum folyo üzerine kalınlığı 100 µm olacak şekilde homojen serilmiştir (Şekil 2.5).



a)

b)

Şekil 2.5. a) Alüminyum folyonun cam üzerine yerleştirilmesi **şekil b)** katot çamurlarının cam üzerine döküldükten sonraki hali.

Alüminyum üzerine yaydığımız katot çamurları alınarak folyo ile birlikte etüv içerisine konulmuştur. Şekil Etüvde 110 °C de kuruyana kadar ısıl işlem gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.6).



a)

b)

Şekil 2.6. a) Alüminyum üzerine katot çamurlarının yayılmış son hali **şekil b)** Isıl işlemin gerçekleştirildiği etüv.

Kurutulmuş olan katot malzemesi yapılacak olan jeton pil boyutlarına uygun (15 mm çapında) olarak kesilmiştir.



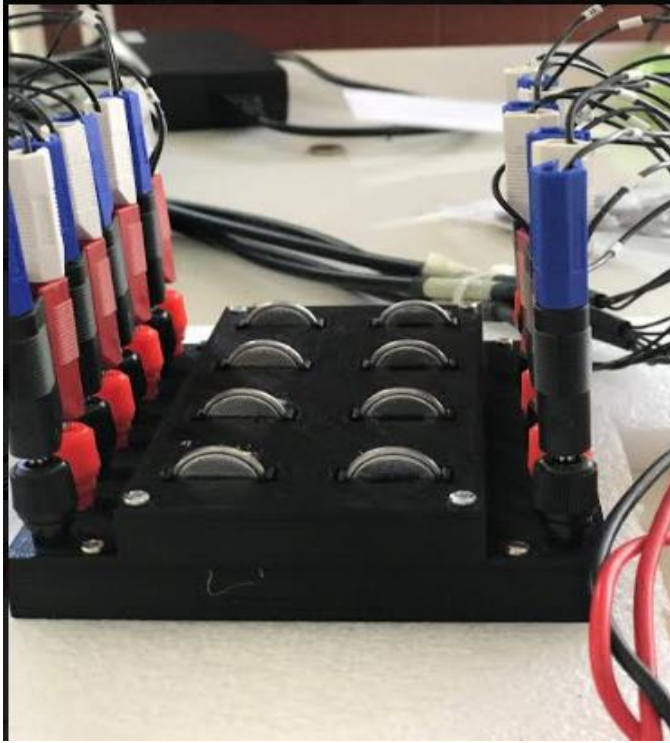
Şekil 2.7. 15 mm çapında kesilen kurutulmuş olan katot malzemesi.

2.3.2. Pil Bileşenlerinin Bir Araya Getirilmesi

Glove-box sistemi içinde olan pil bileşenleri pil elde etmek için bir araya getirilmek üzere eksiksiz olarak hazırlanmıştır. Bu pil bileşenleri, metal iletken, yay, lityum anot, ayırıcı, anot kapağı, katot kapağı ve üretilen katodumuzdur. Saydığımız pil bileşenlerinin bu sistem içerisinde bir araya getirilme sebebi ise sistemin iç atmosferi ve kapalı alandaki çalışma koşullarını ayarlayabilmemiz ile oksijensiz, nemden uzak bir ortam sağlayabilmektir. Bu bileşenler bir araya getirilirken anot ve katot arasında elektron geçişini sağlayabilmek için 1M LiPF₆ EC/DEC/DMC elektrolit kullanılmıştır.



Şekil 2.8. Pil çalışması sırasında kullanılan glove-box sistemi.



Şekil 2.9. CV ölçümleri için hazırlanmış piller.

Pil bileşenleri bir araya getirilirken jeton pil olarak CR2032 jeton pili kullanılmıştır. Jeton pil metal anot ile anot kapağı arasında elektron iletimini sağlamaktadır. Yayın görevi bileşenlerin sıkıştırılmasını sağlamaktır. Ayırıcı olarak ise polietilen membran kullanılmıştır.

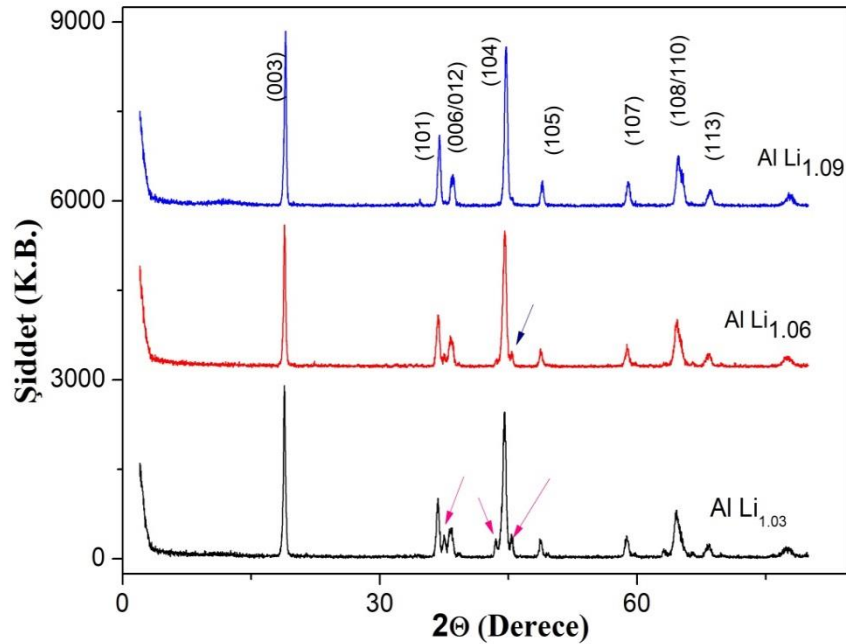
Pil bileşenlerinin bir araya getirilme işlemi sona erdikten sonra tam olarak kapatılıp pil haline getirebilmek için hidrolik pres sistemi kullanılmış ve kullanılan bu hidrolik pres sisteminde basınç miktarı 800~1000 psi olarak yapılmıştır.

Pil yapım aşaması bittikten sonra CV ölçümleri ve kapasite ölçümleri alınmıştır (Şekil 2.8).

3. ARAŞTIRMA BULGULARI

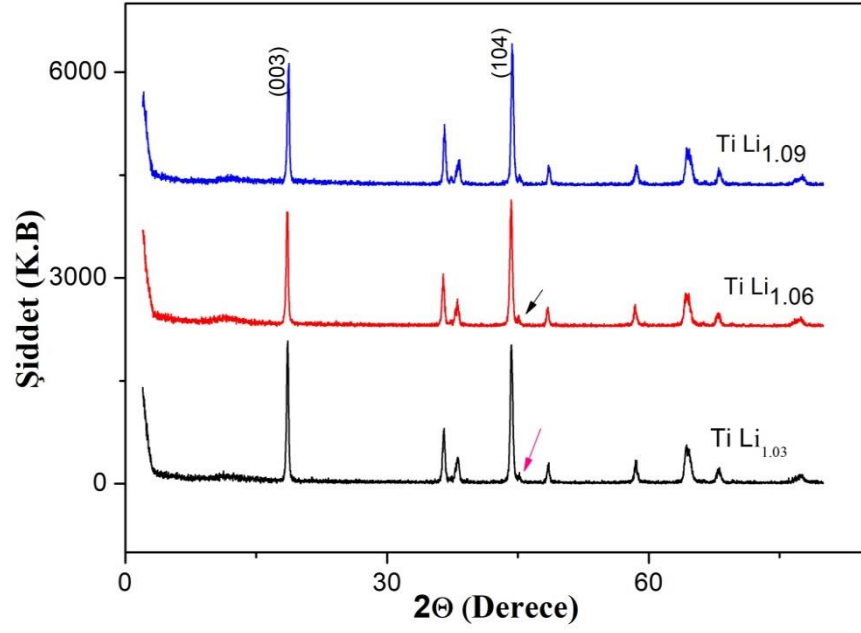
3.1. X-Işınları (XRD) Analizi Sonuçları

Katı hal reaksiyon yöntemiyle ve 750° C 24 saatlik ısıtılma tabii tutulmuş $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ($x=1.03, 1.06, 1.09$), $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ ($x=1.03, 1.06, 1.09$), $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ ($x=1.03, 1.06, 1.09$) örneklerinin XRD sonuçları Şekil 3.1, Şekil 3.2 ve Şekil 3.3'te gösterilmiştir. Örneklerin XRD verileri incelendiğinde literatürle uyumlu olduğu görülmektedir [30]. Tüm örnekler, R3m uzay grubuna sahip altıgen bir $\alpha\text{-NaFeO}_2$ yapısına sahiptir [31].



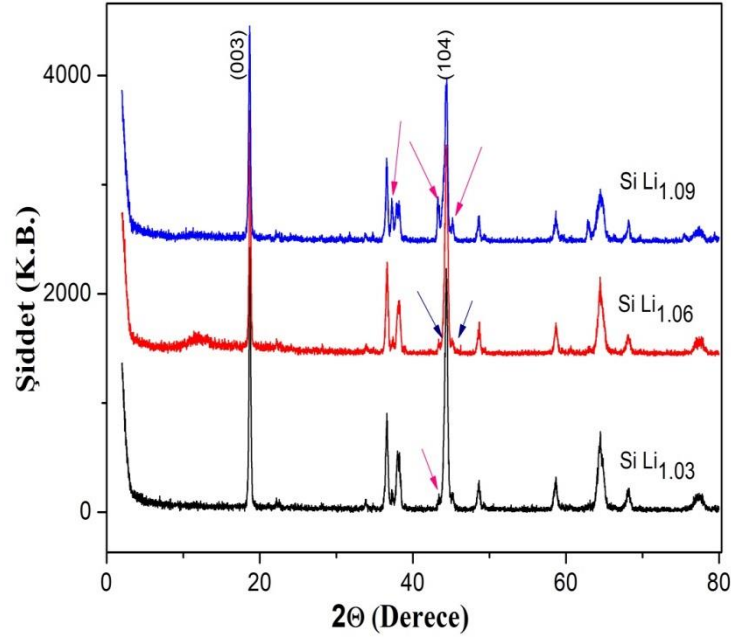
Şekil 3.1. Üretilen $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ($x=1.03, 1.06, 1.09$) XRD kırınımı deseni.

$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ($x=1.03, 1.06, 1.09$) örneklerinin X- ışını kırınım desenleri şekil 3.1'de verilmektedir. Bu verilere göre $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ örneğinde I(101) ve I(006/012) piklerinin ortasında ve I(104) pikinin her iki tarafında safsızlık fazları ortaya çıkmıştır. Li oranı arttıkça bu safsızlıkların azaldığı hatta $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ örneğinde herhangi bir safsızlık fazının oluşmadığı görülmektedir.



Şekil 3.2. Üretilen $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ ($x=1.03, 1.06, 1.09$) malzemelerinin XRD kırınımı deseni.

$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ ($x=1.03, 1.06, 1.09$) X- ışını kırınım desenleri şekil 3.2'de verilmektedir. Bu verilere göre $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ ve $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ örneklerinde I(104) pikinin yanında az da olsa safsızlık fazı görülmektedir. $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ örneğinde ise herhangi bir safsızlık fazı görülmemektedir.



Şekil 3.3. Üretilen $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ ($x=1.03, 1.06, 1.09$) malzemelerinin XRD kırınımı deseni.

$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ ($x=1.03, 1.06, 1.09$) örneklerinin X-ışını kırınım desenleri Şekil 3.3'te verilmektedir. Bu verilere göre $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ örneğinde I(101) ve I(006/012) piklerinin ortasında ve I(104) pikinin her iki tarafında safsızlık fazlarının olduğu açıkça görülmektedir. Li oranının azalmasıyla safsızlık fazlarının azaldığı da görülmektedir.

Ayrıca (003), (101), (104) ve (006) düzlemlerine ait pikler LiNiCoO_2 'den kaynaklanmaktadır.

Tablo 3.1 Jade programı ile örneklerin örgü parametreleri ve hacim değerleri hesaplanmıştır

Numune	a=b (Å)	c (Å)	V (Å ⁻³)
Li_{1.03}Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂	2.86563	14.18147	100.87
Li_{1.06}Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂	2.86465	14.15262	100.58
Li_{1.09}Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂	2.85221	14.1523	99.71
Li_{1.03}Ni_{0.8}Co_{0.15}Ti_{0.05}O₂	2.87819	14.2283	102.36
Li_{1.06}Ni_{0.8}Co_{0.15}Ti_{0.05}O₂	2.87911	14.22248	102.71
Li_{1.09}Ni_{0.8}Co_{0.15}Ti_{0.05}O₂	2.8759	14.1897	101.77
Li_{1.03}Ni_{0.8}Co_{0.15}Si_{0.05}O₂	2.87114	14.20847	101.65
Li_{1.06}Ni_{0.8}Co_{0.15}Si_{0.05}O₂	2.87006	14.20595	101.34
Li_{1.09}Ni_{0.8}Co_{0.15}Si_{0.05}O₂	2.87483	14.18839	101.55

Örneklerin örgü parametreleri ve hacim değerleri Tablo 3.1 de verilmiştir. Bu verilere göre alüminyum katkılı örneklerin lityum oranı arttıkça a(=b) değerlerinin azaldığı c oranının arttığı ve hacim değerinin azaldığı görülmektedir. Titanyum katkılı örneklerin lityum oranı 1.03 e göre 1.06 lityum katkılı örneğin a,b değeri artarken c değeri azalmış ve hacim değeri artmışken 1.09 lityum katkılı örneğin a,b değeri azalmış c değeri artmış hacim değeri azalmıştır. Silisyum katkılı örneklerin lityum oranı arttıkça 1.03 e göre 1.06 lityum katkılı örneğin a,b değeri artarken c değeri azalmış ve hacim değeri artmışken 1.09 lityum katkılı örneğin a,b değeri azalmış c değeri artmış hacim değeri azalmıştır.

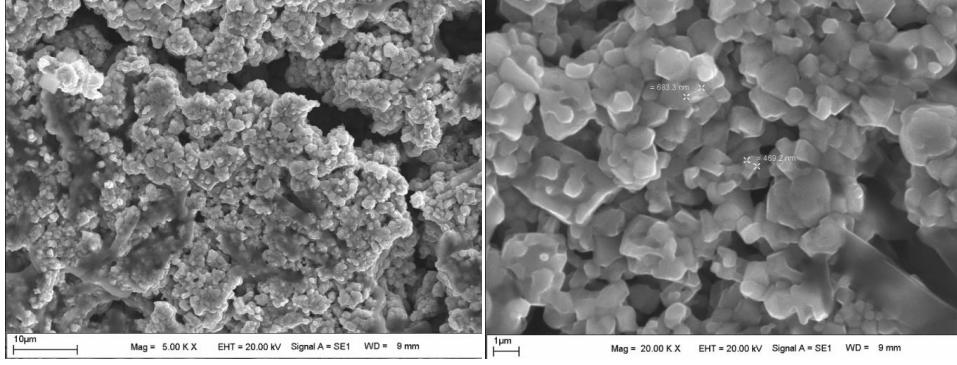
Tablo 3.2. $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ($x=1.03, 1.06, 1.09$), $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ ($x=1.03, 1.06, 1.09$), $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ ($x=1.03, 1.06, 1.09$) örneklerinin I(003) ve I(104) pik değerlerini karşılaştırılması.

Numune	I(003)	I(104)	I(003)/I(104)
$\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	2819.4743	2403.865	1.173
$\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	2275.588	2147.312	1.06
$\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	2916.95	2693.761	1.083
$\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$	2026.5468	1972.356	1.027
$\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$	1647.39	1755.712	0.938
$\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$	1728.632	1945.275	0.89
$\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$	2392.693	2171.436	1.102
$\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$	2137.3972	1881.801	1.136
$\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	1917.57	1442.427	1.33

(003), (104) pik değerleri ve I(003)/ I(104) yoğunluk oranları tablo 3.2’de verilmiştir. Bütün örnekleri karşılaştırdığımızda I(003)/ I(104) yoğunluk oranları $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ hariç diğer örneklerin 1.2’den küçük olduğu görülüyor. Bu da bize numunelerin düşük elektrokimyasal performansa sahip olduğu hakkında bilgi vermektedir. $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ örneğinin ise I(003)/ I(104) yoğunluk oranı 1,33 olduğundan diğerlerine oranla daha iyi bir performans göstereceğini söyleyebiliriz [32]. Yani örneklerin genelinde I(003)/ I(104) oranının 1.2’den küçük olduğundan Ni iyonlarının Li iyonunun yerini aldığını söyleyebiliriz.

3.2. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Analizi Sonuçları

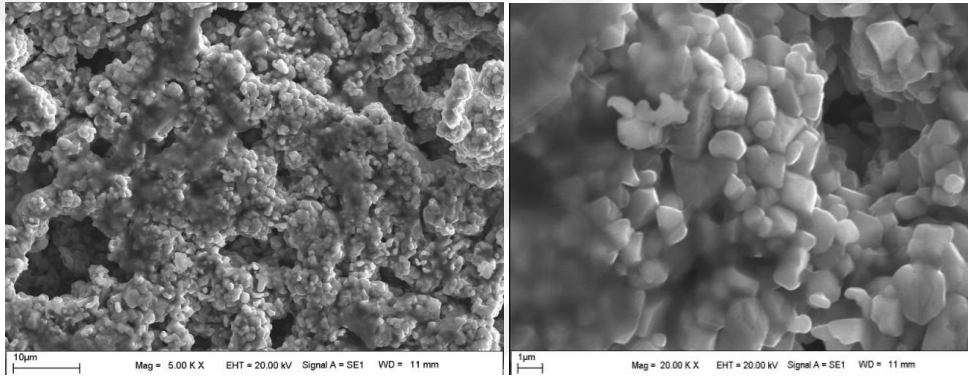
Katıhal reaksiyon yöntemiyle üretilen $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ($x=1.03, 1.06, 1.09$), $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ ($x=1.03, 1.06, 1.09$), $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ ($x=1.03, 1.06, 1.09$) örneklerinin SEM görüntüleri incelenmiştir.



(a)

(b)

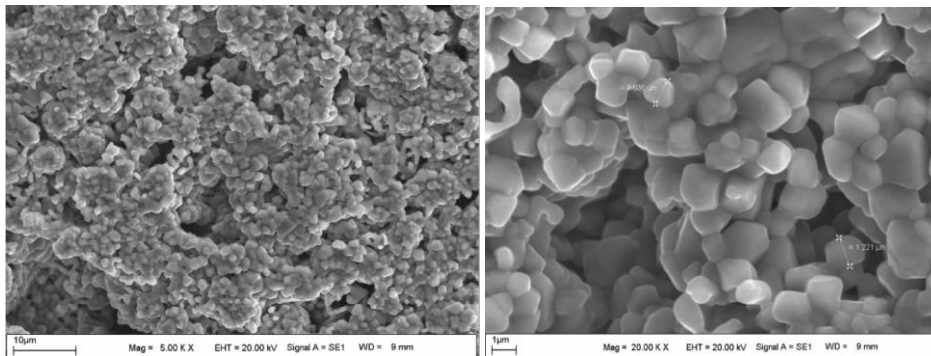
Şekil 3.4. a) $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ malzemesinin 5 000 kx büyütmede SEM görüntüsü, b) $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ malzemesinin 20 000 kx büyütmede SEM görüntüsü.



(a)

(b)

Şekil 3.5. a) $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ malzemesinin 5 000 kx büyütmede SEM görüntüsü, b) $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ malzemesinin 20 000 kx büyütmede SEM görüntüsü.

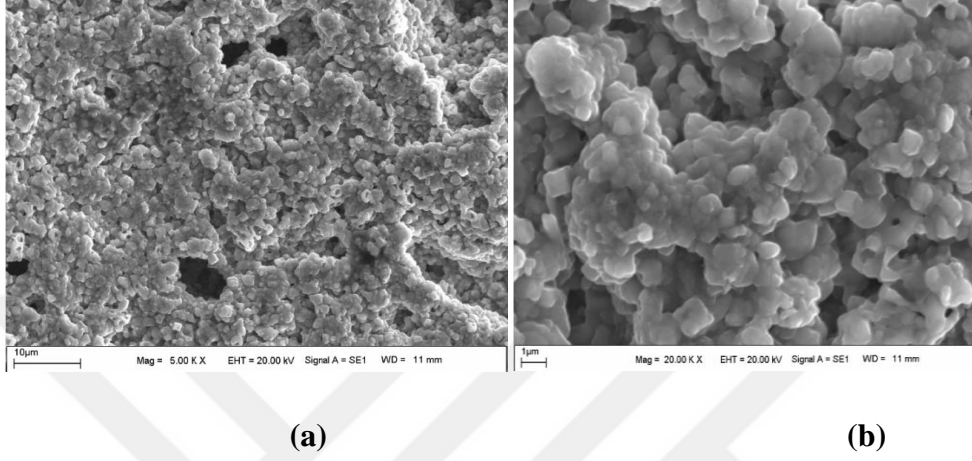


(a)

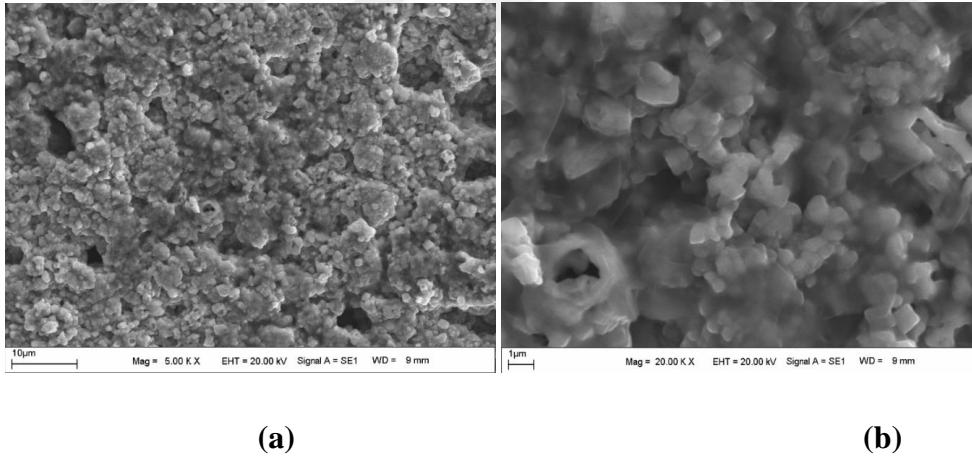
(b)

Şekil 3.6. a) $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ malzemesinin 5 000 kx büyütmede SEM görüntüsü, b) $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ malzemesinin 20 000 kx büyütmede SEM görüntüsü.

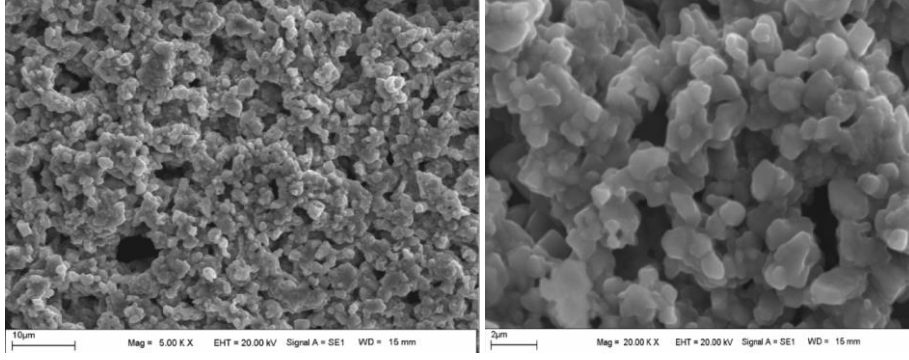
5kx ve 20 000 kx büyütmelerdeki $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ örneklerin SEM görüntüleri incelendiğinde tanecik boyutları literatürle uyumludur [33]. Örneklerdeki Li oranı arttıkça tanecik boyutları da artmıştır.



Şekil 3.7. a) $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ malzemesinin 5 000 kx büyütmede SEM görüntüsü, b) $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ malzemesinin 20 000 kx büyütmede SEM görüntüsü.



Şekil 3.8. a) $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ malzemesinin 5 000 kx büyütmede SEM görüntüsü, b) $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ malzemesinin 20 000 kx büyütmede SEM görüntüsü.

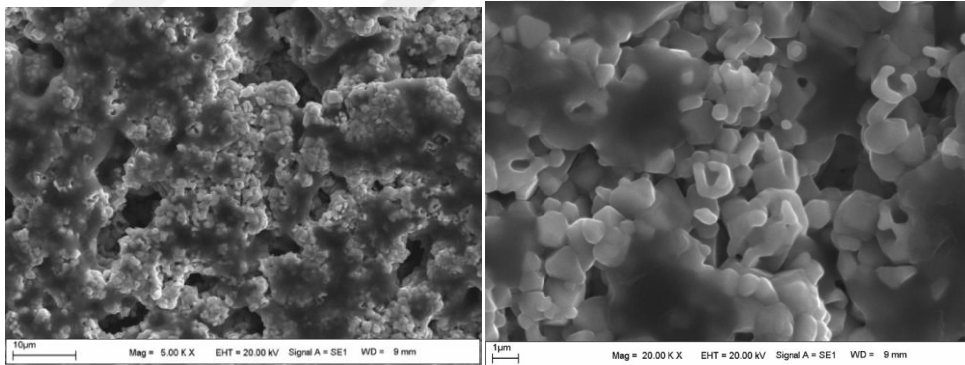


(a)

(b)

Şekil 3.9. a) $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}$ malzemesinin 5 000 kx büyütmede SEM görüntüsü, b) $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ malzemesinin 20 000 kx büyütmede SEM görüntüsü.

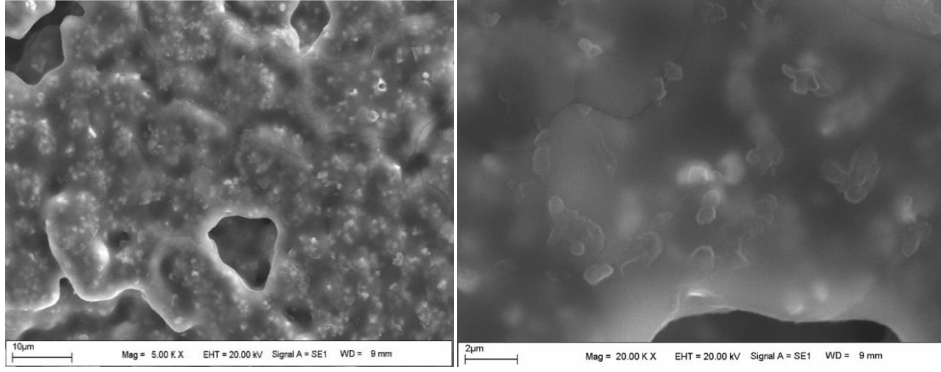
5 000 kx ve 20 000 kx büyütmelerdeki $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ örneklerinin SEM görüntülerine bakıldığında örneklerdeki Li oranı azaldıkça örnek homojenleşerek eriyik hale gelmiştir. $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ örneğinin tanecik boyutları literatürle uyumludur [34].



(a)

(b)

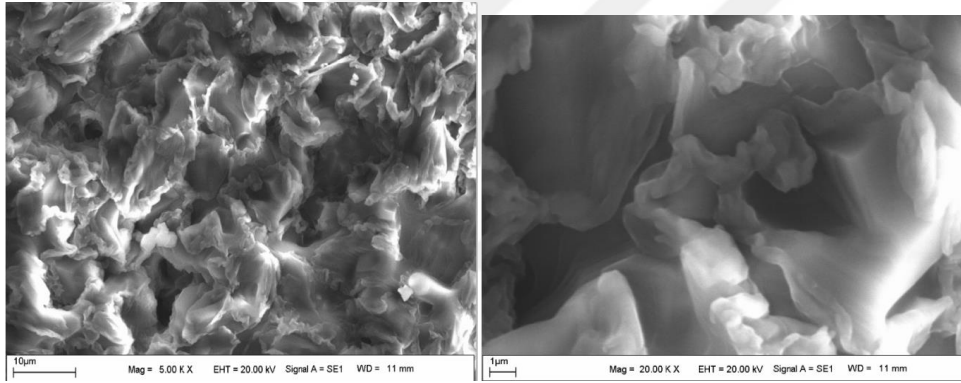
Şekil 3.10. a) $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ malzemesinin 5 000 kx büyütmede SEM görüntüsü, b) $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ malzemesinin 20 000 kx büyütmede SEM görüntüsü.



(a)

(b)

Şekil 3.11. a) $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ malzemesinin 5 000 kx büyütmede SEM görüntüsü, b) $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ malzemesinin 20 000 kx büyütmede SEM görüntüsü.



(a)

(b)

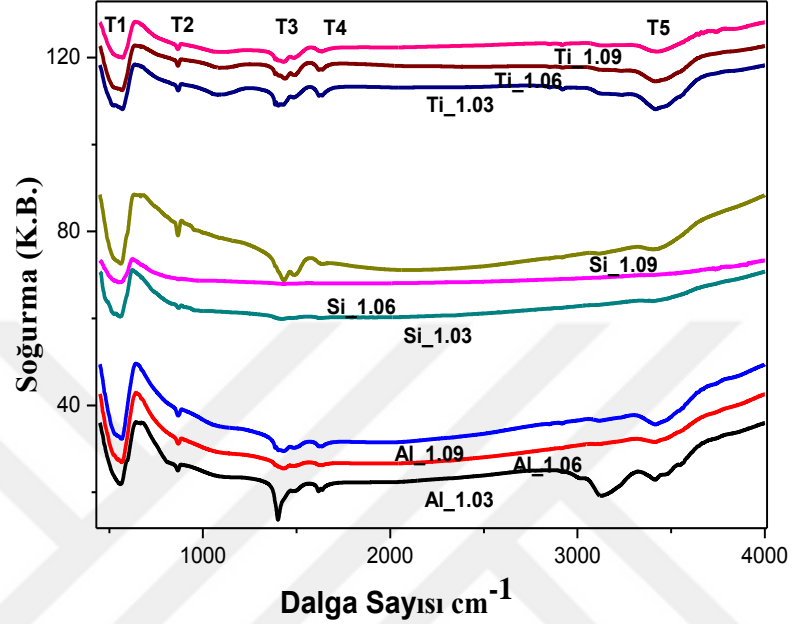
Şekil 3.12. a) $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ malzemesinin 5 000 kx büyütmede SEM görüntüsü, b) $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ malzemesinin 20 000 kx büyütmede SEM görüntüsü.

5kx ve 20 000 kx büyütmelerdeki $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ örneklerinin SEM görüntüleri incelendiğinde bütün örneklerin homojenleşerek eriyik hale geldiği görülmektedir. $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ örneğinde ise diğerlerine oranla homojenleşme daha azdır.

3.3. FTIR Spektroskopisi Analizi Sonuçları

Katı hal reaksiyon yöntemiyle üretilen $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ($x=1.03$, 1.06, 1.09), $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ ($x=1.03$, 1.06, 1.09),

$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ ($x=1.03, 1.06, 1.09$) örneklerinin FTIR spektroskopisi ölçüm sonuçları şekil 3.13 de gösterilmektedir.



Şekil 3.13. $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ($x=1.03, 1.06, 1.09$), $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ ($x=1.03, 1.06, 1.09$), $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ ($x=1.03, 1.06, 1.09$) örneklerinin FTIR ölçümleri.

Şekil 3.13 te de görüldüğü gibi $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (Al_1.03) örneği literatürle uyumludur [35]. $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ örneklerinde ise literatürle uyum göstermesine rağmen 3122 cm^{-1} piki gözlenmemektedir.

$\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ örneğinde T2, T3, T4 pikleri görülmektedir. $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ örneklerinde T2, T3, T4 pikleri gözlemlenmemektedir. Yani bu piklerin görülmemesi yapının değiştiğini gösterir.

Tablo 3.3. $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ($x=1.03, 1.06, 1.09$), $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ ($x=1.03, 1.06, 1.09$), $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ ($x=1.03, 1.06, 1.09$) örneklerin FTIR ölçümünün ayrıntılı sonuçları.

Mod	Al_1.03	Al_1.06	Al_1.09	Si_1.03	Si_1.06	Si_1.09	Ti_1.03	Ti_1.06	Ti_1.09
T1	553	562	571	553	562	553	544	562	553
T2	863	872	872	-	-	872	872	881	863
T3	1404	1430	1430	1448	-	-	1421	1439	1439
T4	1634	-	1634	-	-	-	1643	1634	1625
T5	3424	-	3424	-	-	3424	3432	3441	3424

562 cm^{-1} ve 1640 cm^{-1} deki piklerin, nikel oksit bandına ait olduğu bilinmektedir [35] T1 pikine baktığımızda $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, örneğinde sola kayma olurken $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, örneğinde ise sağa kayma olmuştur. T1 piki $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ örneklerinde sola kaymıştır. T4 piki yani 1640 cm^{-1} piki $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ örneklerinde görülmekteyken $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ örneklerinde gözlenmemektedir.

Li_2CO_3 'ün karakteristik pikleri yaklaşık 1438 ve 865 cm^{-1} deki piklerle tespit edilebilir.[36] Örneğimize baktığımızda T2 ve T3 için sırasıyla 865 cm^{-1} ve 1438 cm^{-1} piki için $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, örneklerinde Li katkılanması arttıkça sağa kayma olmuştur ve $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ örneklerinde T2 piki görülmezken $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ örneğinde görülmektedir. Fakat T3 piki ise $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ örneğinde görünürken $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ örneklerinde görünmemektedir. $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$, 862 cm^{-1} de iken $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ örneklerinde sağa kayma olmuştur ve T3 pikinde ise $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$, örneğinde sola kayma olurken $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ örneklerinde 1439 da pik görülmektedir.

3650–3200 cm^{-1} deki bant, LiOH bağına aittir. T5 piki $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$

$\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$
görülmekteyken $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$,
 $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ örneklerinde gözlenmemektedir [36].

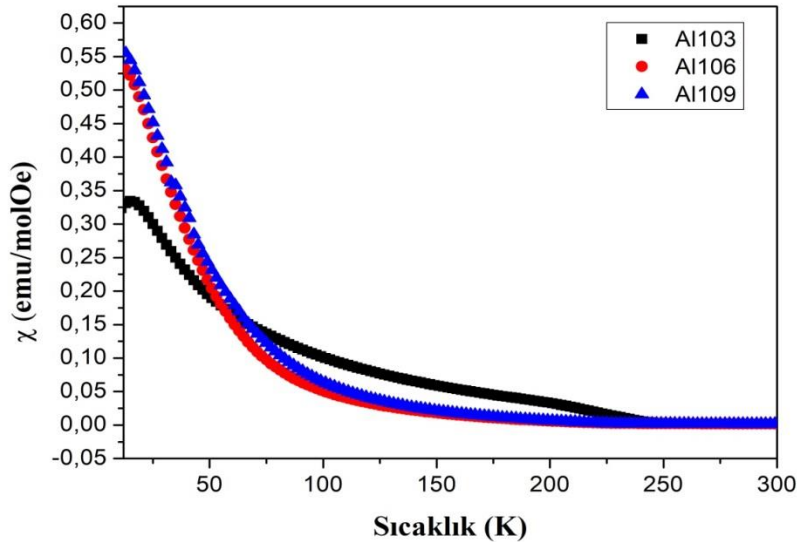
3.4. Manyetik Ölçüm (M-T) Analiz Sonuçları

750°C'de ısıtılma tabii tutulmuş $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (x=1.03, 1.06, 1.09), $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ (x=1.03, 1.06, 1.09), $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ (x=1.03, 1.06, 1.09) örneklerinin manyetik özellikleri 1 kOe sabit manyetik alan altında 10-300 K sıcaklık aralığında alınmıştır. $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ (M= Al, Ti, Si) (x= 1.03, 1.06, 10.9) bileşikleri için yapılan literatürde ki çalışmalara benzer olarak paramagnetik (Curie-Weiss) özelliği göstermiştir [37].

Paramagnetik durumlar için Curie-Weiss yasası:

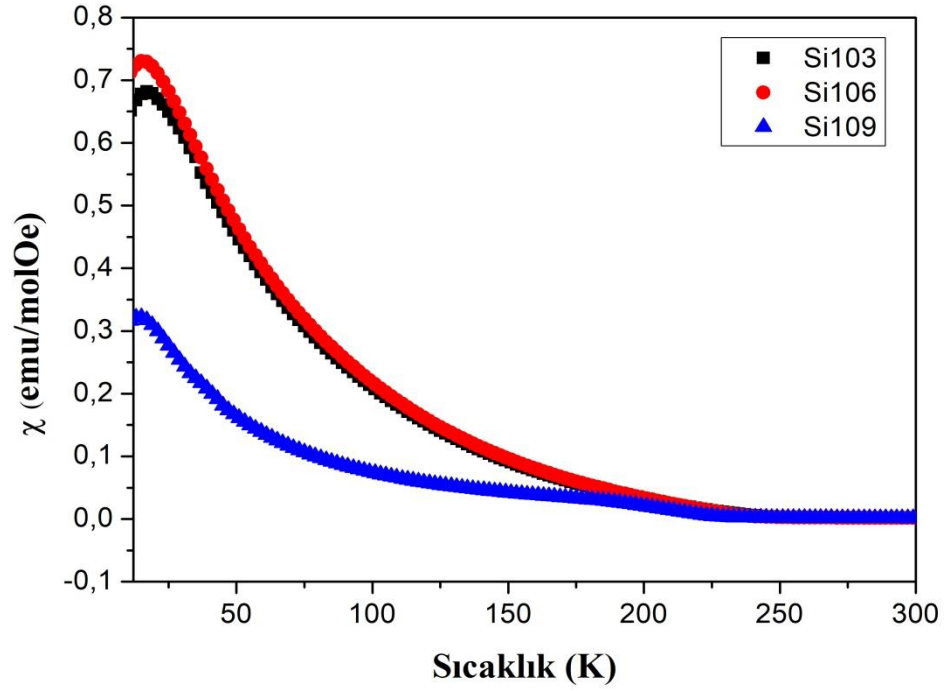
$$\chi = \frac{N\mu_{eff}^2}{3k_B(T-\theta_p)} + \chi_0$$

şeklinde. Burada N gram başına Ni ve Co iyon sayısı, μ_{eff} Ni ve Co iyonlarının etkin magnetik momenti, k_B Boltzman sabiti, T mutlak sıcaklığı, χ_0 ise sıcaklıktan bağımsız manyetik duyarlılığı göstermektedir [38].



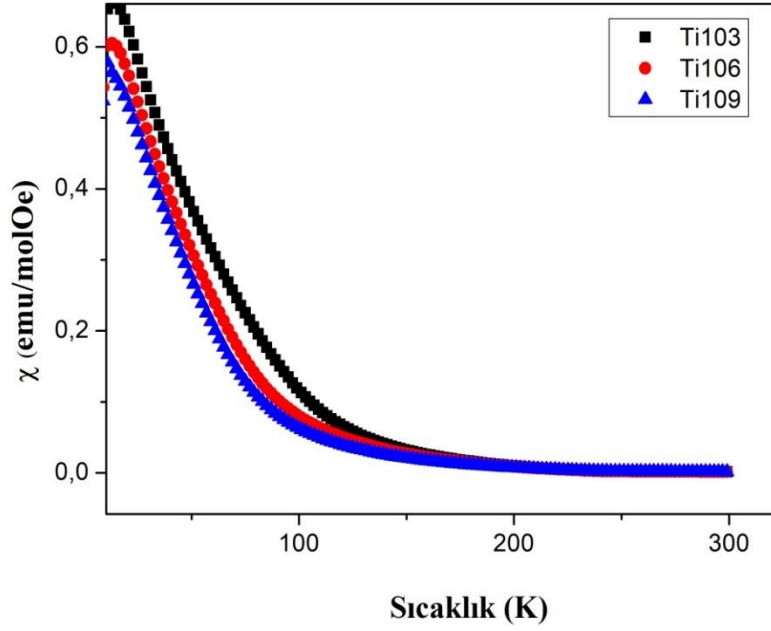
Şekil 3.14. $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (x=1.03,1.06, 1.09) örneklerinin sıcaklığa karşı manyetik alınganlık (χ -T) grafiği.

Şekil 3.14'e baktığımızda $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ örneğinin sıcaklığa bağlı manyetik alınganlığı da $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ örneklerinden daha düşük olduğu gözlemlenmektedir.



Şekil 3.15. $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ ($x=1.03, 1.06, 1.09$) karşı manyetik alınganlık (χ -T) grafiği.

Şekil 3.15'e bakıldığında sıcaklığa bağlı manyetik alınganlığı $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ örneğinin $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ daha küçük olduğu görülmektedir.



Şekil 3.16. $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ ($x=1.03, 1.06, 1.09$) örneklerinin sıcaklığa karşı manyetik alınganlık (χ -T) grafiği.

Şekil 3.16'ya bakıldığında sıcaklığa bağlı manyetik alınganlığı $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ örneği $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ örneklerine göre biraz daha yüksektir.

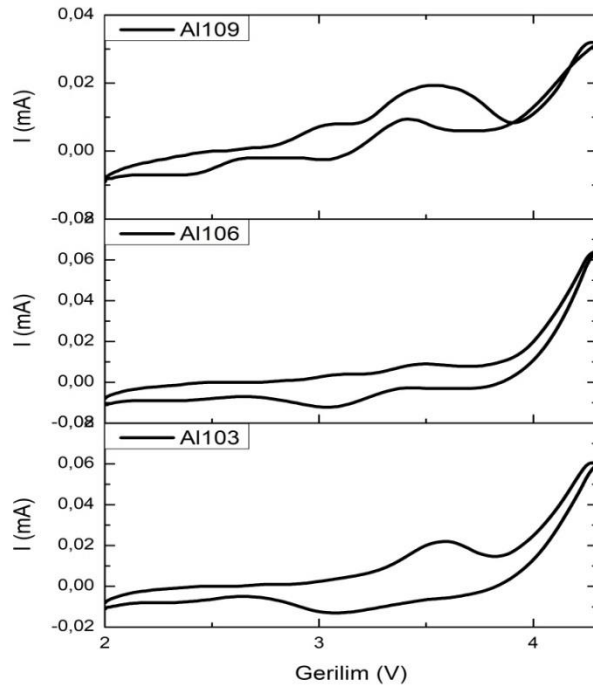
Tablo 3.4'e bakıldığında $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ örneklerinde Li oranı az olan örneklerin diğer örneklere oranla μ_{eff} değeri daha azdır. En yüksek μ_{eff} değeri $1.71134 \mu_B$ ile $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ örneği iken en düşük μ_{eff} değeri ise $1.0482 \mu_B$ ile $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ örneğidir. Bütün örneklerin μ_{eff} değerlerinin birbirine yakın çıkması Li oranının ve M'in (Al, Ti, Si) değişmesiyle μ_{eff} değerlerinde çok bir değişme olmadığını göstermektedir. Bu da moleküller arasında manyetik alınganlığı değiştirecek bir etkileşimin olmadığını gösterir. Bütün örneklerde düşük sıcaklıklarda paramanyetik gösterirken belli bir sıcaklıktan sonra sıcaklığa bağlı manyetik alınganlık sabit kalmıştır. Yüksek sıcaklıklarda manyetik özellik az iken düşük sıcaklıklarda manyetik özellik daha belirgindir.

Tablo 3.4. $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ (M= Al, Ti, Si) (x= 1.03, 1.06, 10.9) örneklerinin yüksek sıcaklık ve düşük sıcaklık bölgesinde μ_{eff} ve Weiss sıcaklık değerleri.

Numune	Yüksek Sıcaklık Bölgesi			Düşük Sıcaklık Bölgesi		
	μ_{eff}	Weiss Sıcaklığı	Theta	μ_{eff}	Weiss Sıcaklığı	Theta
$\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	1.37	280-300K	-158.76	8.57147	200K	-8.87963
$\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	1.69608	250-300K	-85.0303	7.10777	190K	-2.6032
$\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	1.6344	250-300K	-93.66	5.41072	190K	-23.7968
$\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$	1.0482	220-300K	-173.44	7.29747	190K	-38.587
$\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$	1.36234	240-300K	-170	8.93666	190K	-25.1351
$\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$	1.4106	240-300K	-132	6.90566	200K	-4.56055
$\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$	1.5711	240-300K	-121	8.5189	140K	-9.47078
$\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$	1.71134	240-300K	-101.12	7.08721	130K	-13.8924
$\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$	1.68971	240-300K	-94	5.15912	160K	-26.8175

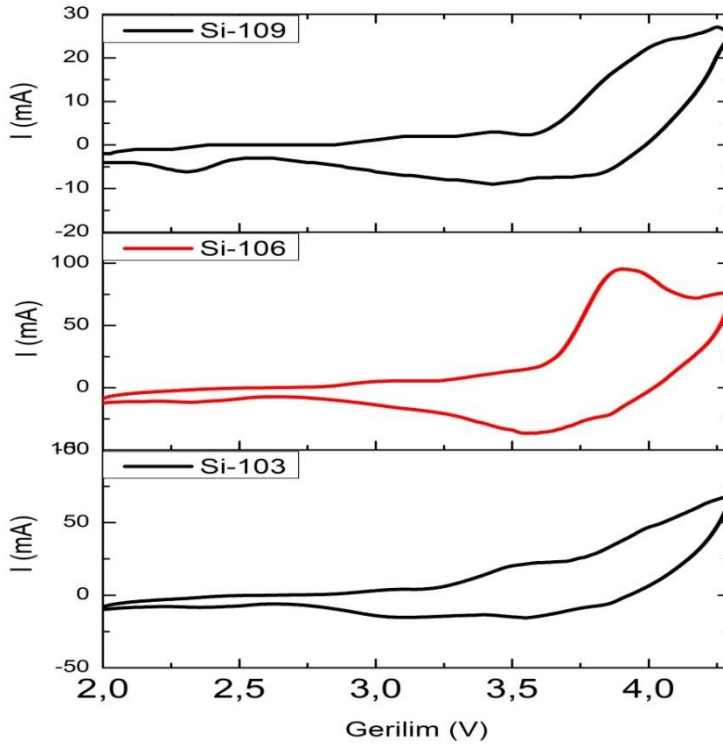
3.5. Döngüsel Voltmetri (CV) Analiz Sonuçları

Üretilen $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (x=1.03, 1.06, 1.09), $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ (x=1.03, 1.06, 1.09), $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ (x=1.03, 1.06, 1.09) örneklerinin dönüşümlü voltmetri (CV) eğrileri Şekil 3.17-3.18-3.19'daki grafiklerde verilmiştir. Bütün örneklerin CV ölçümleri 2V-4.3V aralığında alınmıştır.



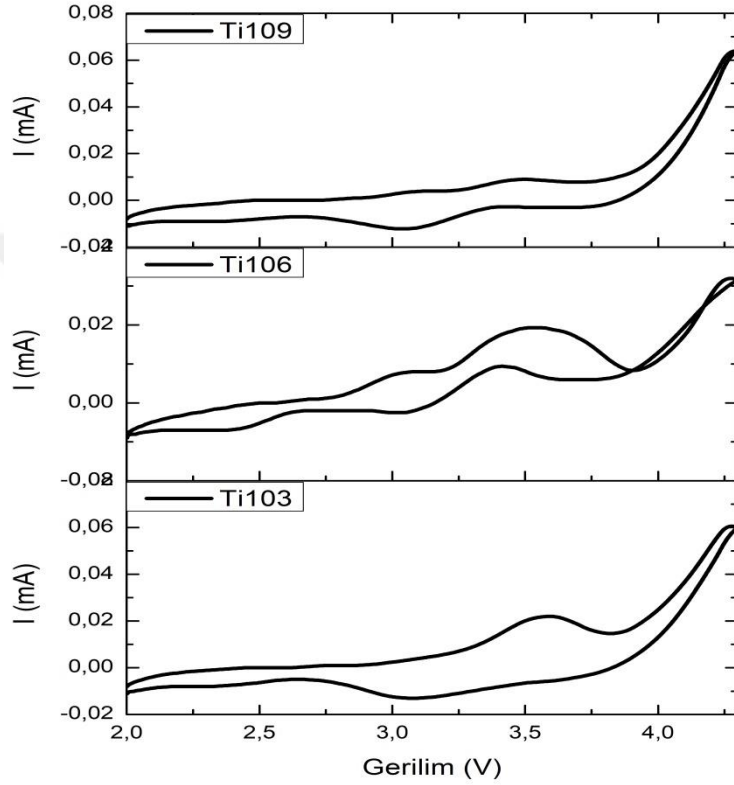
Şekil 3.17. $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (x=1.03, 1.06, 1.09) pillerin CV analiz grafiği.

$\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ örneğinin anodunda 1 pik katodunda 2 pik, $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ örneğinde anodunda 1 pik ve katodunda 2 pik, $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ örneğinin anodunda ve katodunda 3 pik görülmektedir. Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde CV grafiklerinde $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ fazına ait benzer bir yapı elde edilememiştir. Bu durum yapılan çalışmalar incelendiğinde $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ fazının taneleri etrafında oluşan ve 10 nm den daha ince olduğu düşünülen NiO gibi yalıtkan fazların varlığından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu durum devir ömrü grafiklerinde de gözlenmektedir. Bu grafiklerden en iyi sonuç $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ fazına aittir. Dolayısı ile Si katkılanması katihal reaksiyon yöntemi ile istenilen fazın oluşumunu sağlamaktadır. Burada Li miktarı 1.06 olduğunda kritik bir değere ulaşıldığı ve yüzeyde oluşan safsızlık fazının oluşumunu engellediği görülmektedir.



Şekil 3.18. $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ ($x=1.03, 1.06, 1.09$) pillerin CV analiz grafiği.

$\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ örneğinde anodunda 2 pik ve katodunda 1 pik, $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ örneğinin anodunda 2 pik ve katodunda 1 pik, $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ örneğinin anodunda 1 pik, katodunda 3 pik görülmektedir ve simetriklik en fazla $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ örneğindedir.



Şekil 3.19. $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ ($x=1.03,1.06,1.09$) pillerin CV analiz grafiği.

$\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ örneğinde anodunda 1 katodunda 2 pik, $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ örneğinde anot ve katodunda 3'er pik, $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ örneğinde anodunda 1 pik, katodunda 3 pik görülmektedir ve simetriklik en fazla $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ örneğindedir.

Genel olarak bütün örnekleri karşılaştırdığımızda en iyi tersinirlik özelliğini gösteren $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ örneğidir. Yani bu da gösteriyor ki en iyi şarj edilebilirlik performansını $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ katodu gösterir.

Tablo 3.5 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ (M= Al, Ti, Si) (x= 1.03, 1.06, 1.09) örneklerinin CV ölçümlerindeki ayrıntılı anodik ve katodik pik değerleri.

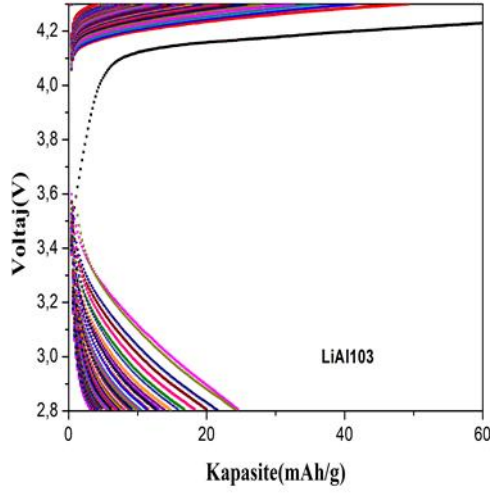
Numune	Anodik Pik (eV)			Katodik Pik (eV)		
$\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	3.56	-	-	2.6	3	-
$\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	-	-	3.5	-	3	3.4
$\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	2.3	3	3.5	2.6	3	3.4
$\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$	-	3.2	3.5	2.6	-	-
$\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$	-	3.6	3.9	-	3.5	-
$\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$	-	-	3.6	2.3	2.5	3.6
$\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$	-	-	3.5	2.6	3	-
$\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$	2.6	3.2	3.5	2.6	3	3.4
$\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$	-	-	3.5	2.6	3	3.3

Literatüre göre $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ örneklerin CV grafiklerinde 3.9 V'da anodik bir pik vardır [39]. Yukarıdaki örneklere bakıldığında ise sadece $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ örneğinde görülmektedir. Diğer örneklerde görünmemektedir. Ayrıca literatürde 3,62'de bir anodik pik ve 3.53'te bir katodik pik görülmektedir [39]. Yukarıdaki örneklerde ise 3.6 V'taki anodik pik sadece $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ örneğinde görünmekteyken diğer örneklerde $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ örneğinde bu pik görünmezken diğer örneklerde 3.5 V'ta görülmektedir. 3.53 V'taki katodik pik ise $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ örneğinde görünürken diğer örneklerde azda olsa kaymalar olmuştur.

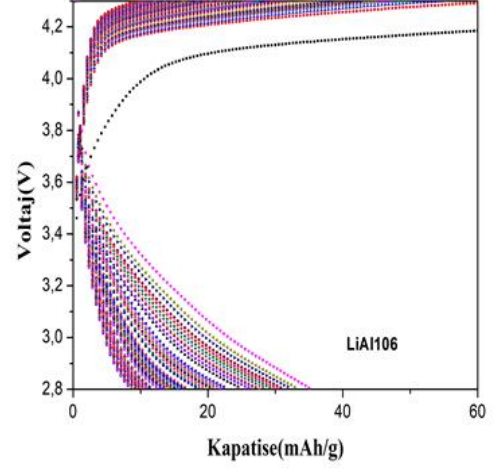
3.6. Çevrim Performansı Analiz Sonuçları

Katı hal reaksiyon yöntemiyle hazırlanmış $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (x=1.03, 1.06, 1.09), $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ (x=1.03, 1.06, 1.09), $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ (x=1.03, 1.06, 1.09) örneklerinin 100 döngülük kapasiteleri hesaplanmıştır.

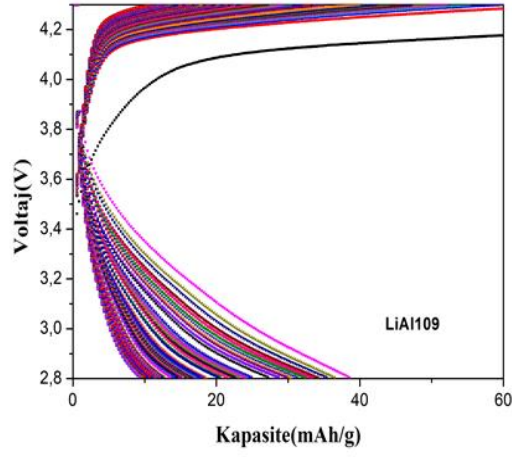
a)



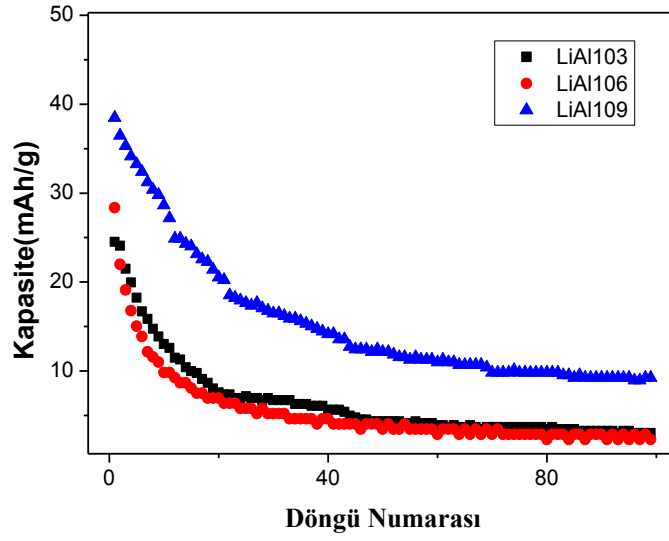
b)



c)



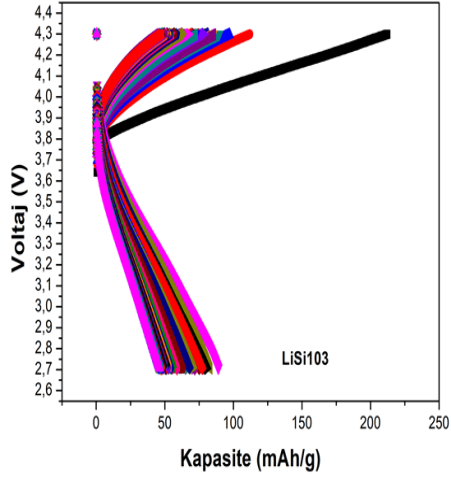
Şekil 3.20 a) $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ örneğinin kapasite değeri, b) $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ örneğinin kapasite değeri, c) $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ örneğinin kapasite değeri.



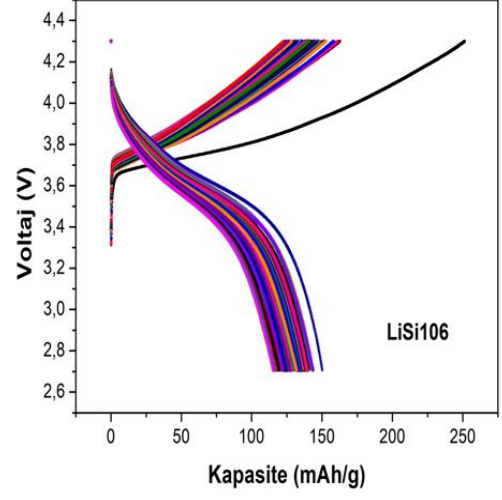
Şekil 3.21 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ($x=1.03, 1.06, 1.09$) örneklerinin 100 döngü sonucunda kapasitelerindeki değişim.

Literatür incelendiğinde $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ örneğinde 1 C deki ilk deşarj kapasitesi 173 mAh/g olarak ölçülmüş ve 110 döngüden sonra % 89 kapasite tutma oranı kaydedilmiştir [33]. Bu örneklerde ise Li oranları değiştirilerek kapasiteleri ölçülmüştür. $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ örneğinin ilk kapasitesi 25 mAh/g iken son kapasitesi 3 mAh/g'dır. $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ örneğinin ilk kapasitesi 28 mAh/g iken son kapasitesi 2 mAh/g'dır. $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ örneğinin ilk kapasitesi 39 mAh/g iken son kapasitesi 9 mAh/g'dır.

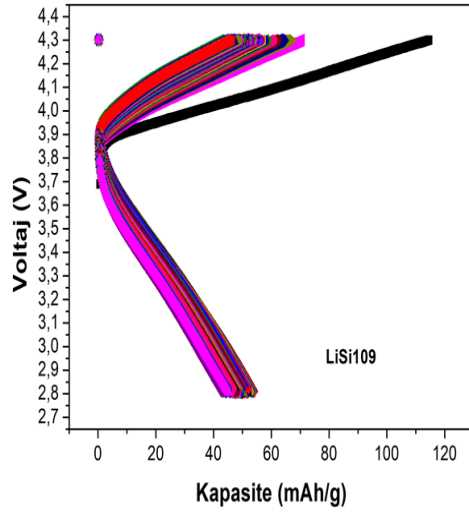
a)



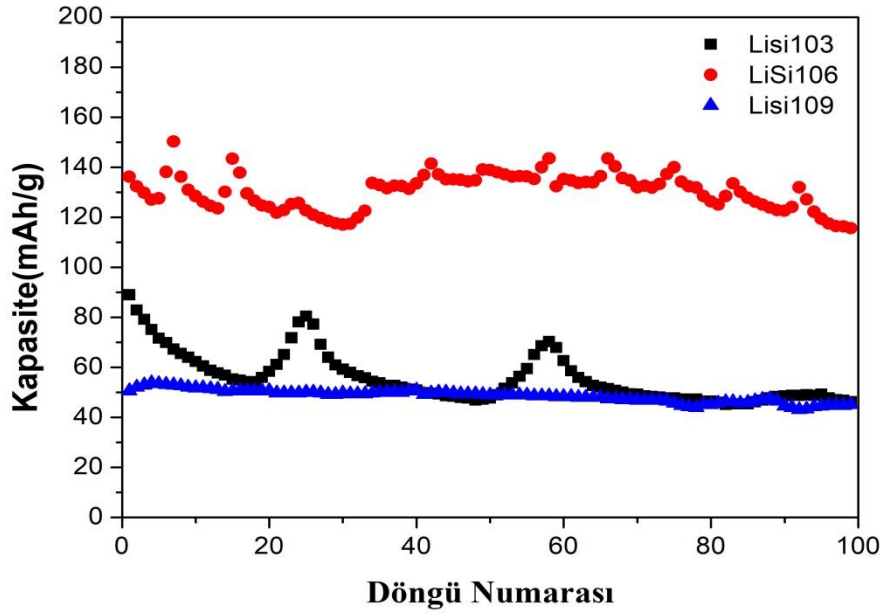
b)



c)



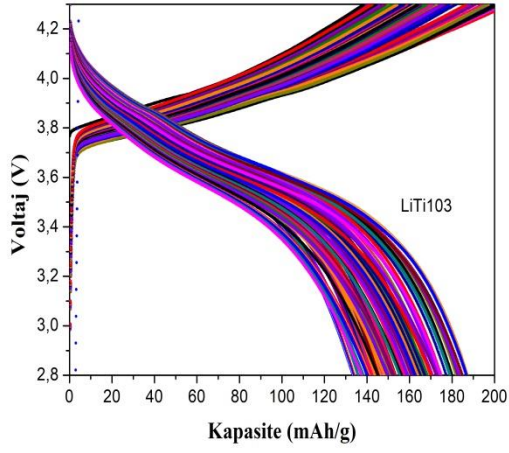
Şekil 3.22. $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ ($x=1.03, 1.06, 1.09$) örneklerinin kapasite değerleri.



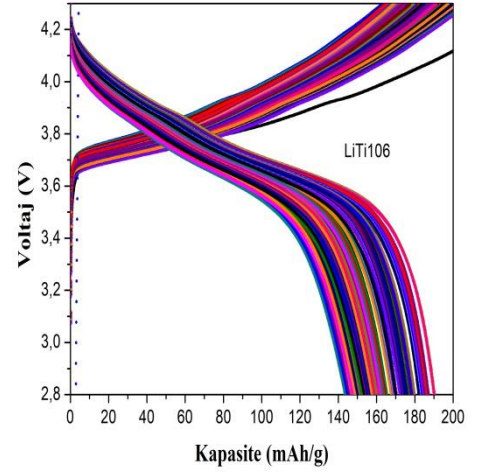
Şekil 3.23. $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ ($x=1.03, 1.06, 1.09$) örneklerinin 100 döngü sonucunda kapasitelerindeki değişim.

$\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ örneğinin ilk kapasitesi 90 mAh/g iken son kapasitesi 50 mAh/g olarak ölçülmüştür. $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ örneğinde ilk kapasite 138 mAh/g iken son kapasite 115 mAh/g çıkmıştır. $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ örneğinde de ilk kapasite 50 mAh/g iken son kapasite 45 mAh/g'dır. $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ ve $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ örneklerindeki 100 döngülük kapasitesinde bir dalgalanma görülmektedir. Bu dalgalanma bu katot malzemelerinin ortamın sıcaklığına bağlı olarak kararsız olduğu görülmektedir.

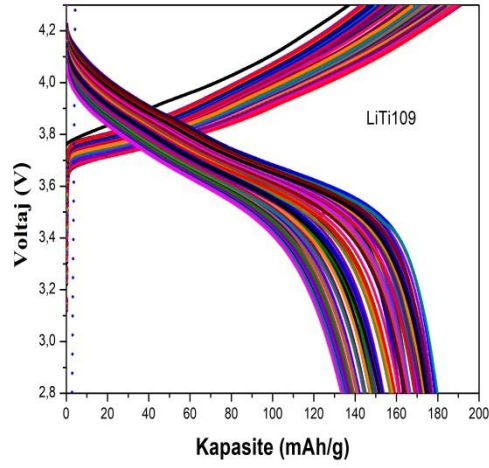
a)



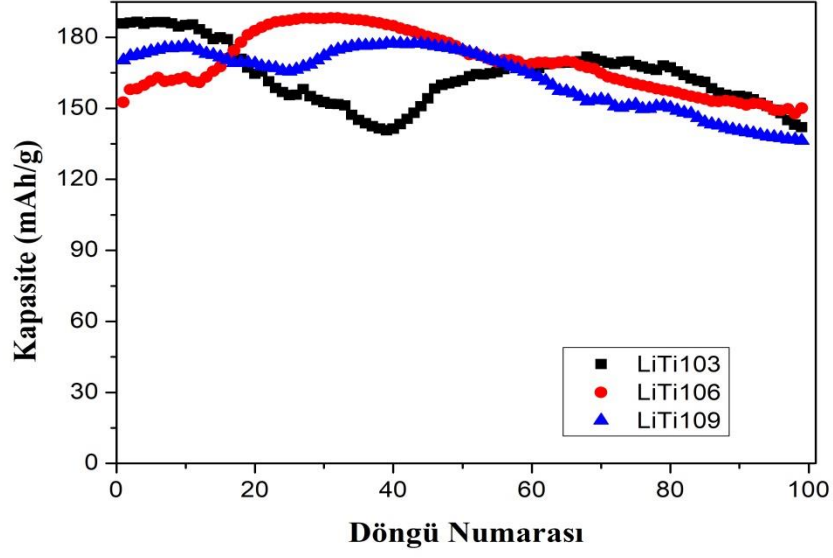
b)



c)



Şekil 3.24 a) $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ örneğinin kapasite değeri, b) $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ örneğinin kapasite değeri, c) $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ örneğinin kapasite değeri.



Şekil 3.25 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ ($x=1.03, 1.06, 1.09$) örneklerinin 100 döngü sonucunda kapasitelerindeki değişim.

$\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ örneğinin ilk kapasitesi 186 mAh/g iken son kapasitesi 142 mAh/g olarak ölçülmüştür. $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ örneğinde ilk kapasite 152 mAh/g iken son kapasite 150 mAh/g çıkmıştır. $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ örneğinde de ilk kapasite 170 mAh/g iken son kapasite 135 mAh/g'dır.

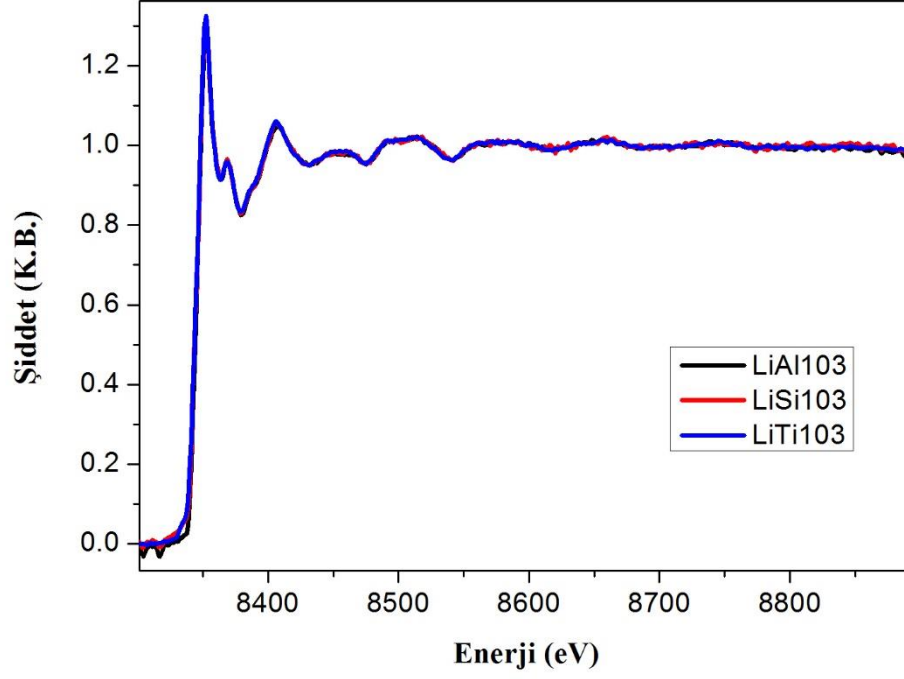
Tablo 3.6. Örneklerin 100 döngülük kapasite değerlerinin ayrıntılı gösterimi.

Numuneler	1. Döngü (mAh/g)	2. Döngü (mAh/g)
$\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	25	3
$\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	28	2
$\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	39	9
$\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$	90	50
$\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$	138	115
$\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$	50	45
$\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$	186	142
$\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$	152	150
$\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$	170	135

Genel olarak kapasiteler karşılaştırılırsa $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ örnekleri arasında en iyi kapasite $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ de, $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ örneklerinden $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ de görülür. $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ örneklerinin ise her üçünün de kapasitesinin diğer tüm örneklere kıyasla daha iyi olduğu görülmekle beraber en iyi başlangıç kapasitesi %76 kapasite tutma oranıyla $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ örneğindedir. En iyi kapasite ise %98.7 kapasite tutma oranıyla $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ örneğine aittir.

3.7. X-Işını Absorpsiyon Spektroskopisi (XAS) Sonuçları

Katı hal reaksiyon yöntemiyle hazırlanmış $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ($x=1.03$, 1.06, 1.09), örneklerinin XAS ölçüm sonuçları Şekil 3.26'daki gibidir.



Şekil 3.26 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ($x=1.03, 1.06, 1.09$) örnekleri için Ni K-kenarı soğurma spektrumları.

8350, 8370 ve 8400 eV de üç ana pik gözlenmiştir ve bu sonuçların literatürle uyumlu olduğu görülmüştür [40]. 8350 eV'deki ana pikin Ni K-kenar XAS spektrumuna ait olduğu gözlenmiştir.

$\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ ($M=\text{Al}, \text{Ti}, \text{Si}$) örneklerinde M'nin değişmesiyle 8350, 8370, 8400 eV deki Ni K-kenar yapısı enerji spektrum değerlerinde herhangi bir değişiklik olmamıştır.

3. SONUÇ VE YORUM

$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ($x=1.03, 1.06, 1.09$), $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ ($x=1.03, 1.06, 1.09$), $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ ($x=1.03, 1.06, 1.09$) örnekleri katı hal reaksiyon yöntemiyle ve 750°C 24 saatlik ısıtma işlemine tabi tutularak ve gerekli aşamalar doğru bir şekilde planlanıp uygulanarak hazırlanmıştır.

Hazırlanan bu örneklerin analiz ölçümleri alınarak, literatürler araştırıldıktan sonra aradaki uyum karşılaştırılmıştır. Numunelerin kristal yapı analizi x-ışını kırınımı (XRD) ile yapılmıştır. Örneklerin XRD verileri incelendiğinde literatürle uyumlu oldukları görülmüştür. Tüm örneklerin R3m uzay grubuna sahip altıgen bir $\alpha\text{-NaFeO}_2$ yapısına sahip olduğu söylenebilir.

$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ($x=1.03, 1.06, 1.09$) örneklerinin XRD sonuçları gözden geçirildiğinde Li oranı arttıkça safsızlığın azalmasıyla yok olduğu görülmektedir.

$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ ($x=1.03, 1.06, 1.09$) örneklerinin XRD verilerine göre $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ ve $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ örneklerinde safsızlık olduğu $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ örneğinde safsızlık yoktur. $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ ($x=1.03, 1.06, 1.09$) örneklerinin XRD verilerine göre $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ örneğinde safsızlık olduğu ve Li oranının azalmasıyla bu safsızlığın doğru orantılı olarak azaldığı söylenebilir.

Örneklerin örgü parametreleri ve hacim değerleri incelendiğinde ise alüminyum katkılı örneklerin lityum oranı arttıkça a(=b) değerlerinin azaldığı c oranının arttığı, hacim değerinin azaldığı görülmektedir.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile örneklerin yüzey topoğrafyasının yüksek çözünürlüklü görüntüleri alınmıştır. 5kx ve 20 000 kx büyütmelelerdeki $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ örneklerinde Li oranı arttıkça tanecik boyutlarının da arttığı görülmüştür.

5000 kx ve 20000 kx büyütmelelerdeki $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ örneklerinde Li oranı azaldıkça örnek homojenleşerek eriyik hale gelmiştir. $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ örneğinde tanecik boyutları literatürle uyumlu sonuçlar görüldüğünden çalışmanın doğru sonuç verdiği söylenebilir.

5kx ve 20 000 kx büyütmelelerdeki $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ örneklerinde homojenleşerek eriyik hale geldiği görülmektedir. $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ örneği ise diğerleriyle karşılaştırıldığında onlara oranla homojenleşmenin daha az olduğu sonucuna varılır.

Örneklerin kızıl ötesi (IR) radyasyonun absorpsiyonu ise FTIR analizi yapılarak belirlenmiştir. Grafiklere bakıldığında $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (Al_1.03) örneğinin literatürdeki örneklerle uyumlu olması yapılan deney aşamalarının doğru şekilde yapıldığını gösterir. $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ örneklerinde ise literatürle yine uyum göstermesi işlemlerin doğruluğunu fakat bir pikin çıkmamasıyla da farklılık olduğu sonucuna varılır.

$\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ örneğinde T2, T3, T4 diye isimlendirilen piklerin görülüp $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ örneklerinde bu piklerin görülmemesi yapının değiştiği sonucunu çıkarmayı sağlar.

Literatürde 562 cm^{-1} ve 1640 cm^{-1} deki piklerinin nikel oksit bandına ait olduğundan yola çıkılarak yapılan tez çalışmasında bu civardaki piklerde sola ve sağa kaymalar olduğu görülerek, uyumsuzluk olmadığı yine de yaklaşık değerler ortaya çıktığı sonucu çıkarılır.

Li_2CO_3 'ün 1438 ve 865 cm^{-1} 'deki piklerle tespit edilebilir olduğu literatürde görülmüştür. Yapılan tez çalışmasındaki verilere göre ise yine sola ve sağa kaymalar olduğu görülse de bu kaymaların az bir farkla olduğu ve bu piklerin tam değerlerinin de görülüyor olması uyumluluğun göstergesidir.

$3650\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ 'deki bantın, LiOH bağına ait olduğu literatürde bulunmuştur. Tez çalışmamızda bu bantın görülmediği pik değerleri olmasına rağmen bazı diğer pik değerlerinde görülüyor olması çıkan grafikte doğruluk payı olduğunu gösterir.

Numunelerin manyetizasyon-sıcaklık (M-T) ölçümleri manyetik ölçüm analizi ile belirlenmiştir.

$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ (M= Al, Ti, Si) (x= 1.03, 1.06, 10.9) bileşikleri için yapılan literatürde ki çalışmalara benzer olarak paramagnetik (Curie-Weiss) özelliği göstermiş olması yine literatürle uyumlu olduğunu yapılan aşamaların doğru bir şekilde uygulandığını gösterir.

$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ örneklerinde Li oranı az olduğunda diğer örneklere oranla μ_{eff} değerinin de az olduğu görülmüştür. En yüksek μ_{eff} değerinin $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ örneğinde, en düşük μ_{eff} değerinin ise $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ örneğinde görüldüğü gözlenir. Örneklerde düşük sıcaklıklarda paramanyetik görülürken belli bir sıcaklıktan sonra sıcaklığa bağlı manyetik alınganlığın sabit kaldığı gözlemlenmiştir. Sıcaklıklar karşılaştırıldığında yüksek sıcaklıklarda manyetik özelliğin az düşük sıcaklıklarda manyetik özelliğin daha belirgin olduğu sonucuna varılır.

Bir tür elektrokimyasal ölçüm olan döngüsel voltammetri (CV) analizinde ortaya çıkan verilere bakıldığında ve literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde görülmüştür ki CV grafiklerinde $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ fazına ait benzer bir yapı elde edilemediği, en iyi sonucun $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ fazına ait olması böylelikle Si katkılanmasıyla katı hal reaksiyon yöntemi ile istenilen fazın oluşumunu sağlaması istenilen sonuca Si katkılanmasıyla ulaşıldığını gösterir.

Simetriklik karşılaştırıldığında ise en fazla $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ örneklerinde olduğu sonucu çıkarılır.

Genel olarak CV analizleri sonucunda en iyi tersinirlik özelliğini gösteren $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ örneği olması en iyi şarj edilebilirlik performansını $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ katodu göstermesi sonucuna varılır.

Örneklerin şarj/deşarj ölçümleri çevrim performansı analizi yapılarak belirlenmiştir. $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ örneklerinin 100 döngü sonucunda kapasitelerindeki değişime bakılırsa içlerinden en iyi performansın $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 'ye, $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ örnekleri arasında $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ 'ye, $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ örneklerine ise bakılırsa her üçünün de performansının iyi olmasıyla birlikte en iyi performansın %98.7 kapasite tutma oranıyla $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ örneğine ait olduğu görülmektedir.

5. KAYNAKLAR

- [1] Joakim Andersson. *Lifetime estimation of lithium-ion batteries for stationary energy storage systems*, Vattenfall R&D, KTH Royal Institute of Technology, 2017.
- [2] S Myung, K.Amine, Y,KookSun, *Nanostructured cathode materials for rechargeable lithium batteries*, **J. Power Sources**, 293, 20 (2015) 219-236.
- [3] N.Nitta, F. Wu, J.TaeLee, G.Yushin, *Li-ion battery materials: present and future*, **Mater. Today**, 18, 5 (2015) 252-264.
- [4] B.Hobbs. (2016). <https://www.abc.net.au/news/science/2016-02-15/rechargeable-batteries-how-they-work-why-they-blow-up/7081286> (on-line access on 15 Feb, 2016).
- [5] J. M. Taracson, M. Armand, *Issues and challenges facing lithium ion batteries*. **Nature**, 414 (2001) 359-367.
- [6] Rushendra Paravasthu. *Synthesis and Characterization of Lithium-Ion Cathode Materials In The System $(1-x-y)\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2 \cdot x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot y\text{LiCoO}_2$* Yüksek lisans tezi, Colorado State University, Colorado, 2012.
- [7] D. Ottaviano, *Technical Assessment and Modeling of Lithium-Ion Batteries for Electric Vehicles* Master Thesis, Universität Kassel, Germany, 2012.
- [8] G. M. Ehrlich, C. Duranda, X. Chen, T. A. Hugener, F. Spiess and S. L. Suib, *Metallic Negative Electrode Materials for Rechargeable Nonaqueous Batteries*, **J. Electrochem. Soc.** 147(3) (2000) 886-891.
- [9] Jorge Varela Barreras. (2015). https://www.researchgate.net/post/What_is_the_C-rate2 (on-line access on Jul, 2015).
- [10] National Research Council, *Transitions to Alternative Transportation Technologies—Plug-in Hybrid Electric Vehicles*, 2010, 17-58.
- [11] Yukti Arora. *Lithium-Ion Battery Systems: A Process Flow And Systems Framework Designed For Use In The Development Of A Lifecycle Energy Model* Master Thesis, School of Civil and Environmental Engineering, Georgia, 2015.
- [12] Rajammal Karupiah. *Synthesis and Structural Characterization of Modified LiMnPO_4 Cathode Materials For Lithium ion Batteries* PhD Thesis, Faculty Of Science University Of Malaya, Malaysia, 2016.
- [13] N. Nitta, F. Wu, J. TaeLee and Gleb Yushin, *Li-ion battery materials: present and future*, **Mater. Today**, 18, 5 (2015) 252- 264.
- [14] Khadije Bazzı , *Effect of surfactants on the electrochemical behavior of LiFePO_4 cathode material for lithium ion batteries*, **J. Power Sources**, 265 (2014) 67-74.

- [15] J. Li, C. Daniel, D. Wooda, *Materials and Processing for Lithium-ion Batteries*, **J. Power Sources**, 196 (2011) 2452–2460
- [16] S. O. Dang. *Modelling Thermodynamic Properties of Intercalation Compounds for Lithium Ion Batteries*” Aachen University, Germany, 2015.
- [17] Pushpaka Bandara Samarasingha. *Synthesis and characterization of novel cathode materials for Li batteries and their applications in Li batteries*” Master Thesis, Colorado State University, Colorado, 2012.
- [18] D. Su, D. Zhou, C. Wang, G. Wang, “*Toward High Performance Lithium–Sulfur Batteries Based on Li₂S Cathodes and Beyond: Status, Challenges, and Perspectives*”, Wiley, New York, 2018.
- [19] D. Linden, T. B. Reddy, *Handbook of Batteries, Third Edition. Mc-Graw Hill Companies, Inc., United States of America*,(2002).
- [20] N. Yesibolati. *Modification of SnO₂ Anodes by Atomic Layer Deposition for High Performance Lithium Ion Batteries*” Master Thesis, King Abdullah University of Science and Technology Thuwal, Kingdom of Saudi Arabia, 2013.
- [21] B. D. Polat, Ö. Keleş, Lityum iyon pil teknolojisi. Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği, Metalurji Mühendisleri Odası, (2012), 42-48.
- [22] I. A. Courtney,. *The Physics and Chemistry of Metal Oxide Composites as Anode Materials for Lithium Ion Batteries*” PhD Thesis, Dalhousie University, Canada, 1992.
- [23] L. Y. Beaulieua, K. W. Ebermanb, R. L. Turnerb, L. J. Krauseb and J. R. Dahna, *Colossal Reversible Volume Changes in Lithium Alloys*, **Electrochem, Solid State Lett**, (2001) 137-140.
- [24] M. Zhao. *Electrochemical Studies of Lithium-Ion Battery Anode Materials in Lithium-Ion Battery Electrolytes*” PhD Thesis, College of Arts and Sciences of Ohio University, America, 2001.
- [25] Y.Nishi, *Lithium Ion Secondary Batteries; Past 10 Years and The Future*, **J. Power Sources**, 100 (2001) 101-106.
- [26] L. Fransson, *Design and Characterisation of new Anode Materials for Lithium-Ion Batteries*, PhD Thesis, Uppsala University, Uppsala, 2002.
- [27] P.P.Ferguson, P. Liao, R.A.Dunlap, J.R.Dahn, *Study of SnCo-C and Sn-Fe-C alloys Prepared by Mechanical Milling*, **J.Electrochem. Soc.** (2019) 730-732.
- [28] R.Zhang, M.S.Whittingham, *Electrochemical behavior of the amorphous tin–cobalt anode*, **Electrochem, Solid State Lett.**, (2010) 184–187.

- [29] X.-L. Wang, W.-Q. Han, J. Chen, J. Graetz, *Single-crystal intermetallic M–Sn (M = Fe, Cu, Co, Ni) nanospheres as negative electrodes for lithium-ion batteries*, **Appl. Mater. Interfaces**, 2 (2010) 1548–1551,
- [30] N. M. Trease, I. D. Seymour, M. Radin, H. Liu, H. Liu, S. Hy, N. Chernova, P. Parikh, A. Devaraj, K. M. Wiaderek, P. J. Chupas, K. W. Chapman, M. S. Whittingham, Y. S. Meng, A. V. Ven, and C. P. Grey, *Identifying the distribution of Al³⁺ in LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂* **Chem. Mater.** (2016) 8170–8180.
- [31] Y. Chen, X. Wang, J. Zhang, B. Chen, J. Xu, S. Zhang, L. Zhang, *Al₂O₃-coated Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O₂ nanotubes as cathode materials for high-performance lithium-ion batteries*, **J. Mater. Chem. A**, Issue 4, (2019) 2172–2179.
- [32] Y. Wu, C. Cao, Y. Zhu, J. Li and L. Wang, *Cube-shaped hierarchical LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ with enhanced growth of nanocrystal planes as high-performance cathode materials for lithium-ion batteries*, **J. Mater. Chem. A**, (2015) 30-339.
- [33] C. Song, W. Wang, H. Peng, Y. Wang, C. Zhao, H. Zhang, Q. Tang, J. Lv, X. Du and Y. Dou, *Improving the Electrochemical Performance of LiNi_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ in Lithium Ion Batteries by LiAlO₂ Surface Modification*, **Appl. Sci.** (2018) 8-378
- [34] T. J. Park, J.B. Lim, J.-T. Son, *Effect of Calcination Temperature of Size Controlled Microstructure of LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ Cathode for Rechargeable Lithium Battery*, **Bull. Korean Chem. Soc.**, 35:2 (2014) 357-364.
- [35] L. J. CHEN B.Rong, Z. H. Ming, *Effects of Washing and Heat-treatment on Structure and Electrochemical Charge/Discharge Property of LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ Powder*, **Journal of Inorganic Materials**, 31(7):773, (2016).
- [36] T. Chen, F. Wang, X. Li, X. Yan, H. Wang, B. Deng, Z. Xie, M. Qu, *Dual functional MgHPO₄ surface modifier used to repair deteriorated Ni-Rich LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ cathode material*, **Applied Surface Science** 465 (2019), 863-870.
- [37] K. Mukai, J. Sugiyama, Y. Aoki, *Structural, magnetic, and electrochemical studies on lithium insertion materials LiNi_{1-x}Co_xO₂ with 0<x<0.25*, **Journal of Solid State Chemistry** 183 (2010) 1726–1732.
- [38] K. Mukai, J. Sugiyama, Y. Ikedo, J. H. Brewer, E. J. Ansaldo, G. D. Morris, K. Ariyoshi, T. Ohzuku, *Microscopic magnetism in lithium insertion materials of LiNi_{1-x}Co_xO₂ (x = 0, 1/4, 1/2, 3/4, and 1)*, **J. Power Sources** 174 (2007) 843–846.
- [39] R. Robert, C. Bünzli, Erik J. B. Novák, P. Novák, *Activation Mechanism of LiNi_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂: Surface and Bulk Operando Electrochemical, Differential Electrochemical Mass Spectrometry, and X-ray Diffraction Analyses*, **ACS Materials Letters** 27 (2014) 526–536

[40] R. A. Scott, *Comparative X-ray Absorption Spectroscopic Structural Characterization of Nickel Metalloenzyme Active Sites*, **Physica B** 158, (1989) 84-86.

6.ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Edanur GÖÇER

Doğum Yeri ve Tarihi: Yeşilyurt/MALATYA, 16-06-1993

Adres: İnönü Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi

E-Posta: edanur1844@gmail.com

Lisans: Mersin Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Fen Bilimleri Öğretmenliği Bölümü