

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

LİTYUM İYON BATARYALAR İÇİN KOBALT İÇERMEYEN
DÜŞÜK MALİYETLİ KATOT ELEKTROTLARIN SENTEZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sümeyye KILIÇ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

ARALIK 2023

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

LİTYUM İYON BATARYALAR İÇİN KOBALT İÇERMEYEN
DÜŞÜK MALİYETLİ KATOT ELEKTROTLARIN SENTEZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sümeyye KILIÇ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mehmet Oğuz GÜLER

ARALIK 2023

Sümeyye KILIÇ tarafından hazırlanan “Lityum İyon Bataryalar İçin Kobalt İçermeyen Düşük Maliyetli Katot Elektrotlarının Sentezi” adlı tez çalışması 15.12.2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri Başkanı : **Doç. Dr. Mehmet Oğuz GÜLER** (Danışman)
Sakarya Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Prof. Dr. Hatem AKBULUT**
Sakarya Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Prof. Dr. Mustafa CAN**
Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi



ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğine ve Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesine uygun olarak hazırlamış olduğum “Lityum İyon Bataryalar İçin Kobalt İçermeyen Düşük Maliyetli Katot Elektrotların Sentezi” başlıklı tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın tüm aşamalarında yukarıda belirtilen yönetmelik ve yönergeye uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, bu tezi başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve 20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince Sakarya Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Enstitü tarafından belirlenmiş ölçütlere uygun rapor alındığını, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim.

(15/12/2023).

Sümeyye KILIÇ





Most of the important things in the world have been accomplished by people who have kept on trying when there seemed to be no hope at all.



TEŞEKKÜR

Almış olduğum lisans ve yüksek lisans eğitimim süresince bilgilerini ve desteğini almaktan çekinmediğim kendisinin değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, yüksek lisans tez çalışmamın tüm aşamalarında yardımlarını benden esirgemeyen ve çalışmamın araştırılmasından yazılma sürecine kadar beni teşvik eden ve beni yönlendiren değerli kıymetli danışman hocam Doç. Dr. Mehmet Oğuz GÜLER'e ve Prof. Dr. Hatem AKBULUT'a teşekkürlerimi sunarım.

Aynı zamanda çalışmamın her aşamasında kendilerinin deneyimlerinden yararlandığım ve bu süreçte bana gerek eleştirileri ile gerek beni teşvik etmeleri ile bana yol gösteren, hayata bakış açıları ve duruşları ile her zaman kendilerini örnek olarak gördüğüm kendilerini bu çalışmada bana ikinci danışmanım olarak hissettiren Öğr. Gör. Mahmut Mustafa SİNGİL'e ve Hatice GÜNGÖR'e de tüm kalbim ve içtenliğimle teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımda yardımlarını esirgemeyen başta Aslıhan GÜLER ve Deniz KURUAHMET olmak üzere Sıdıka YILDIRIM GÜLTEKİN'e, Engin ALKAN'a, Lütfullah ÖZDOĞAN'a ve değerli arkadaşım Esma UZUN'a, çalışmalarım boyunca uzun mesai harcadığım ve beni her zaman hoşgörü ile karşılayan Öğr. Gör. Erdem KILIÇASLAN, Öğr. Gör. Fuat KAYIŞ ve Murat KAZANCI'ya aynı zamanda bazen pes ettiğimde beni yeniden ayağa kaldırıp sen yaparsın diyen tüm SARGEM ekibine teşekkür ederim.

Her koşulda beni destekleyen tez yazım sürecinde gerek psikolojik gerek ise fiziksel yardımlarını eksik etmeyen ve bu zorlu sürecimde en büyük emeği harcayan canım babam, annem ve kardeşlerime, çok değerli meslektaşlarım Özlem TOKLU, Aleyna AKAR ve Burak TURAN'a, çok değerli arkadaşlarım Fatih TÜR, Ömer Faruk ATİK, Aslı ALTINTAŞ, Dijen Zeynep ÇAĞLI, Furkan YETKİN ve eşi Yasemin Ecem YETKİN'e ve aynı zamanda tezimin yazım sürecinde bana mırıltıları ile eşlik eden oğlum Sherlock ve Reyis'e motivasyonlarından ötürü teşekkür ederim.

Sümeyye KILIÇ



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	v
TEŞEKKÜR	ix
İÇİNDEKİLER	xi
KISALTMALAR	xiii
SİMGELER	xv
TABLO LİSTESİ	xvii
ŞEKİL LİSTESİ	xix
ÖZET	xxi
SUMMARY	xxv
1. GİRİŞ	1
1.1. Lityum İyon Piller	3
1.2. Lityum İyon Pillerin Çalışma Prensibi	4
1.3. Lityum İyon Bataryalarda Kullanılan Katot Malzemeleri	5
1.3.1. Katmanlı yapıya sahip katot malzemeleri	5
1.3.2. Spinel yapıya sahip katot malzemeleri	10
1.3.3. Olivin yapıya sahip katot malzemeleri	12
1.4. Lityum İyon Bataryalarda Kullanılan Anot Malzemeleri	13
1.4.1. Karbon bazlı malzemeler	15
1.4.2. Geçiş metal oksitleri	18
1.4.3. Kalay bazlı malzemeler	19
1.4.4. Titanyum bazlı malzemeler	20
1.5. Lityum İyon Bataryalarda Kullanılan Elektrolitler	21
1.6. Lityum İyon Bataryalarda Kullanılan Seperatörler	24
2. LİTYUM İYON PİLLERDE KULLANILAN NMC KATOT MALZEMELERİ	25
2.1. NMC Katot Materyalinin Üretim Yöntemleri	28
2.1.1. Sol-jel yöntemi	28
2.1.2. Sprey piroliz yöntemi	29
2.1.3. Katı hal sentezi	30
2.1.4. Mikrodalga yöntemi	30
2.1.5. Hidrotermal yöntem	31
3. MATERYAL VE YÖNTEM	33
3.1. NMF Tozlarının Sentezi	33
3.2. NMF Katot Elektrotlarının Sentezlenmesi ve Pil Üretimi	33
3.3. Karakterizasyon Analizleri	34
3.3.1. X-ışınları kırınım (XRD) analizi	34
3.3.2. Raman spektroskopisi analizi	36
3.3.3. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM) analizi	37
3.4. Elektrokimyasal Analizler	45
3.4.1. Çevrimsel Voltametri (CV)	45
3.4.2. Galvanostatik şarj/deşarj testleri	47
3.4.3. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)	49

4. SONUÇLAR	53
5. ÖNERİLER.....	55
KAYNAKLAR.....	57
ÖZGEÇMİŞ.....	67



KISALTMALAR

CMC	: Karboksimetil Selüloz
CV	: Çevrimsel Voltametri
DC	: Doğru Akım
DMC	: Dimetil Karbonat
EC	: Etilen Karbonat
EDS	: Elementel Dağılım Spektroskopisi
EIS	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
FESEM	: Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu
Hz	: Hertz
LIB	: Li – İyon Batarya
Ni - Cd	: Nikel Kadmiyum
Ni - MH	: Nikel Metal Hidrit
NCA	: LiNiCoAlO ₂
NMC	: LiNiMnCoO ₂
NMF	: LiNiMnFeO ₂
NMP	: 1-metil-2-prolidin
PP	: Polipropilen
PVDF	: Poliviniliden Florür
Rpm	: Dakikadaki Devir Sayısı
SBR	: Stiren Butadien Kauçuk
SDS	: Sodyum Dodesil Sülfat
XRD	: X-ışınları difraksiyonu



SİMGELER

A	: Amper
C	: Galvanostatik döngü hızı
R_{ct}	: Yük Transfer Direnci
R_p	: Polarizasyon Direnci
R_s	: Şarj Transfer Direnci
V	: Voltaj
Ω	: Direnç
°C	: Santigrat Derece



TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1. Anot malzemelerinin avantajları ve dezavantajları [75,77].	14
Tablo 1.2. Lityum tuzlarının özellikleri [119,120,121].	22
Tablo 1.3. Organik karbonatların özellikleri [119,122].	23
Tablo 3.1. NMF tozlarının latis parametreleri.	36
Tablo 3.2. 4 farklı stokiometriye sahip NMF tozlarının Eg ve A1g titreşim bantlarının dalga boyları.	37
Tablo 3.3. NMF katot elektrotlarında (4 farklı sitokiyometrik orana sahip) 5 çevrim boyunca redoks potansiyelleri ve polarizasyon değerleri.	47
Tablo 3.4. NMF katot elektrotlarında (4 farklı sitokiyometrik orana sahip) meydana gelen kapasite kayıpları ve galvanostatik şarj/deşarj sonuçları.	49
Tablo 3.5. NMF katot elektrotlarının R_s ve R_{ct} değerleri.	50
Tablo 3.6. NMF katot elektrotlarının σ ve D_{Li^+} değerleri.	51



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1. Whittingham (a) ve Goodenough (b) pilinin gösterimi [21].	2
Şekil 1.2. Dünyada lityum iyon pil üretimi [22].	2
Şekil 1.3. Lityum iyon pillerin uygulama alanları [23].	3
Şekil 1.4. Lityum iyon pil hücresinin şarj/deşarj mekanizması [35].	5
Şekil 1.5. (a) LiCoO ₂ katot malzemesinin kristal yapısı, (b) lityum iyonlarının difüzyon yollarının gösterimi. [40].	6
Şekil 1.6. LiNiO ₂ kristal yapısı [42].	7
Şekil 1.7. (a) Pmmm uzay grubu (b) C2/m uzay grubuna ait LiMnO ₂ kristal yapısı (kırmızı : oksijen, yeşil: lityum, mor : mangan) [45].	7
Şekil 1.8. NCA katot malzemesinin kristal yapısı [52].	9
Şekil 1.9. NMC katot malzemesinin kristal yapısı [53].	9
Şekil 1.10. LiMn ₂ O ₄ kristal yapısı [62].	11
Şekil 1.11. Li – Mn – O üçlü faz diyagramı [63].	11
Şekil 1.12. LiFeO ₄ kristal yapısı [67].	13
Şekil 1.13. (a) LIB, (b) Li metal pillerin şematik diyagramı, (c) dendritler ve düşük coulomb verimliliği ile ilgili ana problemler [70].	13
Şekil 1.14. Yüksek enerji yoğunluklu LIB'ler için farklı anot malzemeleri [80].	15
Şekil 1.15. Grafitleşen karbon (A) ve grafitleşmeyen karbonun (B) yapısının şematik gösterimi [82].	16
Şekil 1.16. Grafitte lityum ara katmanının şeması. (A) Lityum her 2. karbon altıgenine ve (B) grafit katmanlarının arasına yerleştirilir [84].	16
Şekil 1.17. Li-Sn ikili faz diyagramı.	20
Şekil 1.18. Li-Sn sistemindeki farklı fazların yapıları [108].	20
Şekil 1.19. (a) Spinel ve (b) Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ yapıları. Sarı tetrahedra Li ⁺ 'yı, yeşil oktahedra ise düzensiz Li ⁺ ve Ti ⁴⁺ 'yı temsil eder [113].	21
Şekil 2.1. NMC'nin şematik kristal yapısı [125].	25
Şekil 2.2. (a) Deşarj ve (b) şarj esnasındaki şematik Ni ²⁺ katyon karmaşası [126].	26
Şekil 2.3. Ni-Mn-Co'nun özelliklerine göre üçlü faz diyagramı.	27
Şekil 2.4. Sol – jel yönteminin şematik gösterimi [132].	29
Şekil 2.5. Sprey piroliz yönteminin adımları [139].	30
Şekil 2.6. Mikrodalga senteziyle metal oksit tozu üretimi [145].	31
Şekil 2.7. Hidrotermal yöntemin şematik gösterimi.	31
Şekil 3.1. NMF tozlarının üretim kademeleri.	33
Şekil 3.2. Katot elektrotlarının sentezlenmesi ve pil üretim aşamaları.	34
Şekil 3.3. 4 farklı stokiometrik orana sahip NMF tozlarının XRD sonuçları.	35
Şekil 3.4. NMF tozlarına ait raman spektrumları.	37
Şekil 3.5. NMF811 tozuna ait × 50 000 büyütmedeki FESEM görüntüsü.	38
Şekil 3.6. NMF811 tozuna ait noktasal haritalama analizi ve EDS paterni.	39
Şekil 3.7. NMF622 tozuna ait × 50 000 büyütmedeki FESEM görüntüsü.	39
Şekil 3.8. NMF622 tozuna ait noktasal haritalama analizi ve EDS paterni.	40
Şekil 3.9. NMF532 tozuna ait × 50 000 büyütmedeki FESEM görüntüsü.	40

Şekil 3.10. NMF532 tozuna ait noktasal haritalama analizi ve EDS paterni.	41
Şekil 3.11. NMF111 tozuna ait $\times 50\,000$ büyütmedeki FESEM görüntüsü.	41
Şekil 3.12. NMF111 tozuna ait noktasal haritalama analizi ve EDS paterni.	42
Şekil 3.13. NMF811 katot elektrotlarının (a) ve (b) kesit (c) ve (d) yüzey FESEM görüntüsü.	43
Şekil 3.14. NMF622 katot elektrotlarının (a) ve (b) kesit (c) ve (d) yüzey FESEM görüntüsü.	43
Şekil 3.15. NMF532 katot elektrotlarının (a) ve (b) kesit (c) ve (d) yüzey FESEM görüntüsü.	44
Şekil 3.16. NMF111 katot elektrotlarının (a) ve (b) kesit (c) ve (d) yüzey FESEM görüntüsü.	44
Şekil 3.17. NMF katot elektrotlarının çevrimsel voltametri (CV) eğrileri.	45
Şekil 3.18. NMF katot elektrotlarının galvanostatik şarj/deşarj eğrileri.	48
Şekil 3.19. NMF katot elektrotlarının empedans spektrumları.	50
Şekil 3.20. NMF katot elektrotlarının difüzyon katsayı grafiği.	51



LİTYUM İYON BATARYALAR İÇİN KOBALT İÇERMİYEN DÜŞÜK MALİYETLİ KATOT ELEKTROTLARININ SENTEZLENMESİ

ÖZET

Lityum iyon bataryalarda kullanılan ilk katot bileşiği 1991 yılında Goodenough tarafından sentezlenen ve SONY firması tarafından ticarileştirilen LiCoO_2 bileşiğidir. Bu bileşik 274 mAh/g teorik kapasiteye ve 1363 mAh/cm^3 teorik hacim kapasitesine sahiptir. Bu katot malzemesinin bir başka çekici yönü de yüksek deşarj voltajı ve iyi çevrim performansına sahip olmasıdır. Katmanlı yapıya sahip olan LiCoO_2 bileşiğinin kristal yapısına bakıldığında lityum elementinin yapıdan uzaklaştırılması ile ardarda sıralanan bir yüzey merkezli kübik düzenlemesi görülmektedir ve oksijen atomlarının yer aldığı $\alpha\text{-NaFeO}_2$ yapısına rastlanmaktadır. Kristal yapıda yer alan oksijen katmanları kobalt elementi ile altıgen formu oluşturmaktadır. Bu katot malzemesinin önemli dezavantajları bulunmaktadır. Ticari olarak temin edilebilen katmanlı yapıya sahip katot malzemeleri arasında, LiCoO_2 en düşük termal stabiliteye sahip bileşiktir ve belirli bir sıcaklığın üzerindeki çalışma koşullarında oksijenin salınımına yol açarak beklenmeyen hücre reaksiyonlarına neden olur. Bunun yanı sıra bu katot malzemesinin kobalt elementini barındırması ile hücre maliyetinin ve toksisitesinin yüksek oluşu aynı zamanda hızlı deşarj sırasında kapasite kaybına uğraması dezavantajları arasında yer almaktadır. Benzer kristal yapısı göz önüne alındığında, LiNiO_2 , LiCoO_2 'e oranla hem toksisitesi hem de maliyetinin daha düşük olması ile araştırma konusu olmuştur. Bu katot bileşiğinin kristal yapısına bakıldığında R-3m uzay grubuna ait ve ideal kristal yapısı rombohedral yapıda olan, latis parametreleri hegzagonal sıkı paket yapıya göre tanımlandığı görülmektedir. Aynı zamanda LiCoO_2 bileşiğine göre daha yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir. Bununla birlikte, bu katot malzemesi ticari olarak yaygın olarak kullanılmamaktadır. Bunun nedeni, Ni^{+} iyonlarının saf LiNiO_2 'deki interkalasyon işlemi sırasında lityum difüzyon yollarını bloke etmesi ve bunun sonucunda yüksek sıcaklıklarda termal kararsızlığa ve ayrışmaya neden olmasıdır. Lityum-iyon pillerde kullanılan diğer bir katot bileşiği, LiCoO_2 'ye kıyasla 265 mAh/g yüksek tersinir özgül kapasiteye sahip olan $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 'dir (NCA). Bu katot bileşiğinin en önemli üreticileri Panasonic ve Tesla'dır. $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ formülasyonundaki NCA x değeri 0,8'den büyük veya buna eşit olduğunda, nikel açısından zengin kabul edilir. Bileşikteki kobalt miktarının azaltılması maliyet açısından avantaj sağlamakta, nikel içeriğinin artmasıyla birlikte pilde depolanan enerji miktarı da artmaktadır. Bununla birlikte, nikel içeriğindeki bir artışın termal bozunmayı da kolaylaştırdığına dikkat edilmelidir. $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ bileşiğinde geçiş metalleri 6 oksijen atomuyla çevrelenip 3a bölgelerini işgal etmektedir. Aynı zamanda lityum iyonları ise 3b bölgelerinde yer almaktadır. Bu katot malzemesinde yer alan Al^{+3} iyonları yapının bağlanma enerjisini artırmakta ve yapıyı daha stabil hale getirmektedir. Bu katot bileşiğinde alüminyum miktarı ise %5 ile sınırlandırılmıştır.

Bunun sebebi yapının daha fazla alüminyum içermesiyle spesifik enerjide meydana gelen düşüşten kaynaklanmaktadır. Kobalt ve nikel elementlerine oranla daha uygun

maliyetli ve daha az toksik olan LiMnO_2 katot bileşikleri yaygın olarak kullanılmaktadır. LiMnO_2 iki kristal yapıda bulunmaktadır. Bunlardan ilki Pmmm uzay grubuna ait ortorombik kristal yapıda diğeri ise $C2/m$ uzay grubuna ait monoklinik kristal yapıdır. Bununla birlikte, bu bileşik, deinterkalasyon işlemi sırasında spinel yapıya geri dönme eğilimi ve elektrokimyasal döngülerin bir sonucu olarak katmanlı yapıdan manganez iyonlarının ayrışması gibi çeşitli sorunları vardır. Araştırmacılar, nikel iyonlarını LiMnO_2 yapısına katarak bu sorunları çözmek için $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_2$ katot bileşiğini sentezlemişlerdir. Bu, hem lityum hem de nikel iyonlarının hareketliliğini artırmaktadır ve ayrıca LiCoO_2 ile benzer bir enerji yoğunluğuna sahiptir. Ayrıca araştırmacılar bu bileşiğe kobalt katılarak stabilitenin daha da arttığını ve bunun sonucunda günümüzde halen ticari kullanımda olan $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (NMC) bileşiğinin oluştuğunu da gözlemlemişlerdir. NMC olarak bilinen katot bileşiğinde lityum iyonları 3a bölgesinde yer alırken oksijen atomları 3b ve 6c bölgelerinde bulunan nikel, manganez ve kobalt iyonları karışık değerlik halindedir. Li^+ (0.76 Å) ve Ni^{2+} 'nın (0.69 Å) katyon karışımı, 3a bölgelerinde lityum tarafından işgal edilen nikel işgal bölgeleri ile iyonik yarıçaplarının yakınlığı nedeniyle oluşur. Dahn ve Ohzuku tarafından $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ katot elektrotlarının sentezi ve elektrokimyasal özellikleri üzerine çalışmalar yapılmıştır. Daha sonra araştırmalar, geçiş metallerinin oranlarını değiştirerek daha yüksek kapasiteli katot malzemelerinin senteziyle sonuçlanan, farklı stokiometrik oranlarda NMC türlerini içeren yeni sentez yöntemlerine ve yüzey kaplamalarına odaklanmıştır. Bu tür katot malzemesi, belirli döngüler sırasında katmanlı bir yapıdan bir spinel yapıya dönüştüğünde meydana gelen polimorfik dönüşümler sergiler. Bu dönüşüm, manganez atomlarının interkalasyon sırasında lityum katmanlarındaki tetrahedral konumlardan göç etmesi ve lityum atomlarının mangan atomlarını boş konumlarda bırakarak oktahedral konumlara göç etmesinden kaynaklanır. Bu atom göçleri yapının elektrokimyasal özelliklerini olumsuz etkiler ve performansını düşürür. Bu sorunu çözmek için araştırmacılar, oktahedral boşlukları doldurmak ve tetrahedral boşluklara iyon göçünü önlemek için sodyum, potasyum ve magnezyum gibi alkali metaller kullandılar. Bu katot bileşiklerinde meydana gelen bir başka sorun da, ilk şarj sırasında voltaj 4,4 V'u aştığında Li_2MnO_3 fazı etkinleştirildiğinde meydana gelen lityumun geri dönüşü olmayan kaybı ve elektrolitin oksidasyonudur. Bu aktif faz, elektrolit içine Li_2O salar, lityum iyonlarının katoda geri dönmesini engeller ve oksijenin elektrolitle reaksiyona girerek bir oksit tabakası oluşturmaya neden olur. Bu sorunlar, sonraki döngülerde kapasite kayıplarına ve performans düşüşlerine yol açar.

Bu çalışmada NMC kimyası kullanılarak katot elektrotlarında kobalt elementi yerine demir kullanılmasını ile yenilikçi bir yaklaşım ortaya konarak NMF katot elektrotları sentezlenmiştir. NMF partiküllerinin üretimi, metal tuzlarının yapı oluşumu için anahtar bileşenler olarak dahil edildiği sol-jel yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. NMF partiküllerinin ve elektrotlarının yapısı X-ışını kırınımı (XRD) ve alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FESEM) yoluyla incelenmiş ve NMF partiküllerinde herhangi bir empritüye rastlanmamıştır. Yapılan FESEM analizi sonucunda üretilen NMF partiküllerinin çapının 200 ila 950 nm arasında olduğu belirlenmiştir. NMF katotlarının performansını değerlendirmek için 2,0 ila 4,6 volt potansiyel aralığında 1C oranında galvanostatik şarj ve deşarj testleri gerçekleştirilmiştir.

Hazırlanan katot elektrotları 1C hızında 500 döngü boyunca test edilmiş ve sonuçlar başlangıç kapasitesinin yaklaşık %85'inin korunduğunu göstermiştir. Yapılan elektrokimyasal empedans testleri, tüm direnç değerlerinin döngü sayısı ile birlikte arttığını göstermiştir. Bu olağanüstü döngü performansı ve NMF katot elektrotlarının

kararlılığı lityum iyon bataryalar için gelecek vaad etmektedir. Literatürde NMF katot malzemesine gösterilen sınırlı ilginin aksine, bu çalışma NMF katot elektrotlarına değerli görüşlerle literatüre katkıda bulunmaktadır. Yalnızca NMF malzemesinin gelecekteki araştırmaları etkileme potansiyelini desteklemekle kalmamaktadır. Aynı zamanda NMC kimyasına meydan okuyabilecek rekabetçi bir katot malzemesinin gelişimini de vurgulamaktadır. Kobalt elementi yerine demir ikame edilmesi, lityum iyon pillerde yaygın olarak bulunan bir ağır metal olan kobaltla ilişkili toksisite sorununu ele almakla kalmamış, aynı zamanda önemli maliyet avantajları da sağlamıştır. Kobalt elementi lityum iyon pillerde hücre üretim maliyetlerinin önemli bir bölümünü oluşturur ve demir elementinin kullanımı ile daha uygun maliyetli bir alternatif haline gelmektedir. Bu çalışmanın öncelikli hedefi, yalnızca üstün döngüsel performans sergilemekle kalmayıp aynı zamanda stabiliteyi de arttıran katot elektrotları geliştirmek ve lityum iyon pil teknolojisinin geleceği için umut vaat eden bu yenilikçi yaklaşımın ticari uygulanabilirliğini artırmaktır. Aynı zamanda NMF katot malzemelerine çeşitli karbon bazlı takviyelerin yapılması ile döngü performansının ve kapasitenin artırılması beklenmektedir.





SYNTHESIS OF COBALT – FREE LOW COST CATHODE ELECTRODES FOR LITHIUM ION BATTERIES

SUMMARY

The layered LiCoO_2 compound, which has a high theoretical capacity (274 mAh/g) and theoretical volume capacity (1363 mAh/cm^3), was the first cathode material in Li-ion batteries to be commercially used. Another appealing aspect of this material is its high discharge voltage and good cycle performance. However, this cathode material has major drawbacks. Among the commercially available cathode materials, LiCoO_2 has the lowest thermal stability, leading to the release of oxygen under operating conditions over a particular temperature, causing unexpected cell reactions. However, the toxicity of cobalt and its high cost have prompted a quest for alternative elements that can replace cobalt. Given its similar crystal structure, LiNiO_2 may be an adequate alternative to LiCoO_2 . This cathode compound is inexpensive and has a large capacity. However, this cathode material is not commonly used commercially. This occurs because Ni^+ ions block lithium diffusion pathways during the intercalation process in pure LiNiO_2 , resulting in thermal instability and decomposition at high temperatures. Another cathode compound used in LIBs is $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA), which has a high reversible specific capacity of 265 mAh/g compared with LiCoO_2 . The most important manufacturers of this cathode compound are Panasonic and Tesla. When the NCA x value in the $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ formulation is greater than or equal to 0.8, it is considered nickel-rich. Reducing the amount of cobalt in the compound provides an advantage in terms of cost, and the amount of energy stored in the battery is also increased with an increase in nickel content. However, it should be noted that an increase in nickel content also facilitates thermal degradation. LiMnO_2 cathode compounds, which are more cost-effective and less toxic than cobalt and nickel elements synthesized in the past, are widely used. However, these compounds still have several issues, such as the tendency to revert to the spinel structure during the intercalation process and the leaching of manganese ions from the layered structure as a result of electrochemical cycles. Researchers have developed a $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_2$ cathode compound to address these issues by doping nickel ions into the LiMnO_2 structure. This improves the mobility of both lithium and nickel ions and has an energy density to LiCoO_2 . In addition, researchers have observed that stability is further increased by adding cobalt to this compound, resulting in the formation of $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (NMC) which is still in commercial use today. In the cathode compound known as NMC, lithium ions are located in the 3a region, whereas nickel, manganese, and cobalt ions, which have oxygen atoms in the 3b and 6c regions, are in a mixed valency state. The cation mixture of Li^+ (0.76 Å) and Ni^{2+} (0.69 Å) occurs because of the close proximity of their ionic radii, with nickel occupying regions typically occupied by lithium in the 3a regions.

There have been studies on the synthesis and electrochemical properties of $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ cathode electrodes, such as those conducted by Dahn and Ohzuku. Subsequently, research has focused on new synthesis methods and surface

coatings that incorporate NMC species in different stoichiometric ratios, resulting in the synthesis of higher-capacity cathode materials by varying the ratios of transition metals. This type of cathode material exhibits polymorphic transformations that occur when it changes from a layered structure to a spinel structure during certain cycles. This transformation is caused by the migration of manganese atoms from tetrahedral positions in the lithium layers during intercalation and the migration of lithium atoms to octahedral positions, leaving the manganese atoms in empty positions. These atom migrations negatively affect the electrochemical properties of the structure and decrease its performance. To solve this problem, researchers have used alkali metals such as sodium, potassium, and magnesium to fill the octahedral cavities and prevent ion migration to the tetrahedral cavities. Another issue that occurs in these cathode compounds is the irreversible loss of lithium and oxidation of the electrolyte, which occurs when the Li_2MnO_3 phase is activated when the voltage exceeds 4.4 V during the first charge. This activated phase releases Li_2O into the electrolyte, preventing lithium ions from returning to the cathode and causing oxygen to react with the electrolyte, forming an oxide layer. These issues lead to capacity losses and performance drops in subsequent cycles.

In this study, we introduced an innovative approach, which involved the replacement of cobalt with iron in cathode electrodes. Specifically, we utilized NMC chemistry to synthesize NMF cathode electrodes. The production of NMF particles was achieved using the sol-gel method, incorporating metal salts as key components for structure formation. We meticulously examined the structure of NMF particles and electrodes through X-ray diffraction (XRD) and field emission scanning electron microscopy (FESEM), revealing the absence of impurities in the NMF powders. Our FESEM analysis further determined particle sizes ranging from 200 to 950 nm. To evaluate the performance of NMF cathodes, we conducted galvanostatic charge and discharge tests at a rate of 1C within the potential range of 2.0 to 4.6 volts. The prepared cathode electrodes underwent 500 cycles at a 1C rate, and the results indicated that approximately 85% of the initial capacity was retained at the end of this extensive testing. Electrochemical impedance tests indicated that all resistance values increased with the number of cycles. This exceptional cycle performance and stability were achieved, providing a promising outlook for NMF cathode material. In contrast to the limited attention NMF cathode material has received in prior literature, this study contributes valuable insights. It not only supports the potential of NMF material in influencing future research but also highlights the development of a competitive cathode material capable of challenging NMC chemistry. This strategic substitution not only addressed the issue of toxicity associated with cobalt, a heavy metal commonly found in lithium-ion batteries but also delivered significant cost advantages. Cobalt typically constitutes a substantial portion of cell manufacturing costs, making the use of iron a more cost-effective alternative. Our primary objective was to develop cathode electrodes that not only showcased superior cyclic performance but also enhanced stability.

In the light of the data obtained as a result of the study, we proved that NMF cathode materials, in which cobalt is replaced by iron in the structure but the NMC crystal structure is still preserved, can be commercialized instead of NMC cathode material. The socio-economic reasons brought by cobalt and the prevention of the use of such a harmful metal have heralded significant developments in the lithium-ion battery industry.

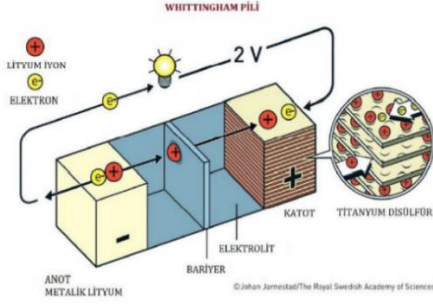
Ultimately, our aim was to increase the commercial viability of this innovative approach, which holds promise for the future of lithium-ion battery technology. Moreover, there is promising potential for enhancing cell capacity further by incorporating various elements or carbon-based materials into the NMF cathode material.



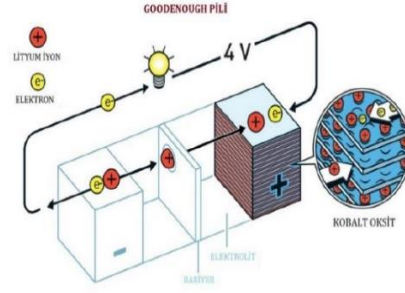
1. GİRİŞ

Petrol kaynaklarının sınırlı olması ve artan karbon emisyonları, elektrikli araçların üretimini ve günlük hayatta kullanımının artmasına neden olmaktadır. Ayrıca elektrikli ev aletleri, taşınabilir elektronik ve tıbbi cihazlarda kullanılan taşınabilir enerji depolama cihazlarının daha uzun servis ömrüne ihtiyaç duyması, şarj edilebilir pillerin performansını artırmaya odaklanan araştırmaları teşvik etmiştir [1-4]. Bu noktada lityum iyon pil (LIB), yüksek enerji verimliliği, hızlı şarj edilebilirliği, geniş çalışma sıcaklık aralığı, düşük hafıza etkisi ve uzun raf ömrü ile ön plana çıkmaktadır [5-11]. Lityum iyon pil teknolojisinin geçmişi, 1800 yılında Alessandro Volta tarafından geliştirilen voltaik hücreye kadar uzanmaktadır [12]. Bu hücre tasarımı ilham alan Gaston Planté, 1859'da ilk kurşun asit pillerini ardından, Georges Leclanché ve Waldmar Jungner sırasıyla 1868 ve 1899'da çinko-karbon ve nikel-kadmiyum pillerini icat etmiştir. İlk lityum iyon pil çalışmalarını gerçekleştiren Stanley Whittingham bu pilde anot malzemesi olarak metalik lityum katot malzemesi olarak TiS_2 (Titanyum disülfür) kullanarak bir hücre oluşturmuştur. Bu hücre Şekil 1.1. (a)'da gösterilmektedir. Fakat patlama gibi sonuçların yer aldığı deneysel çalışma başarısızlıkla sonuçlanmıştır. Daha sonra 1980 yılının başında John Bannister Goodenough elde ettiği pilde Şekil 1.1 (b) potansiyeli iki katına çıkartarak bir hücre elde etmiştir. Whittingham'ın aksine katot malzemesi olarak TiS_2 yerine CoO kullanmıştır. Daha sonra yapılan çalışmalarda da bu katot malzemesi kullanılmıştır. 1983 yılında Akira Yoshino anot malzemesi olarak poliasetilen ve katot malzemesi olarak $LiCoO_2$ kullanarak şarj edilebilen prototip bir pil üretmiştir. Şarj esnasında katot malzemeden anot malzemeye lityum iyonlarının interkalasyonu gerçekleştiği için lityum iyon pilin habercisi olmuştur. Anot malzemesi olarak poliasetilenin kullanılması instabilite problemlerini ve düşük güç yoğunluğunu beraberinde getirmiş Akira Yoshino anot malzemesi olarak karbon bazlı malzeme kullanarak ilk prototipini gerçekleştirerek patentini almıştır.

Bu değişiklik daha sonra 1991 yılında Sony firması 1992 yılında ise A & T Battery firması tarafından ticarileştirilmiştir. Piller o yıldan itibaren birçok farklı şekilde ve tipte farklı firmalar tarafından üretilmiştir [13-21].



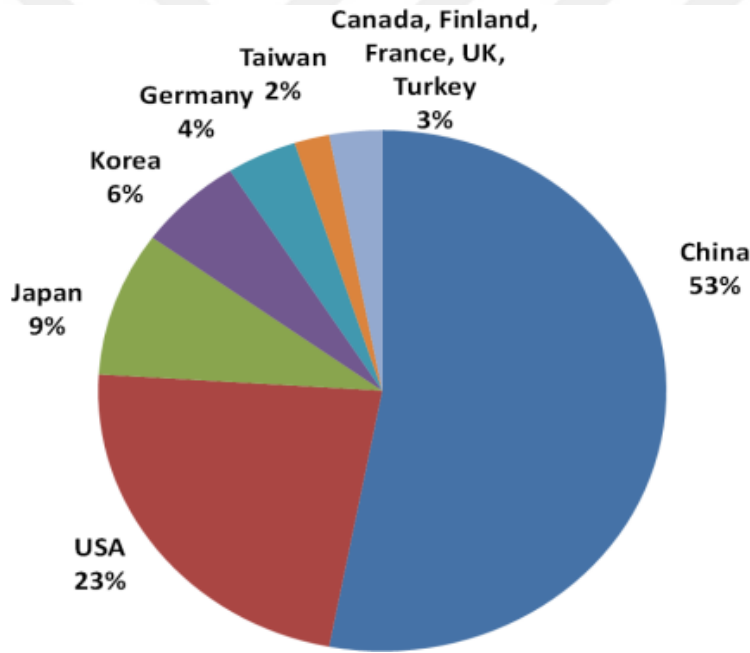
(a)



(b)

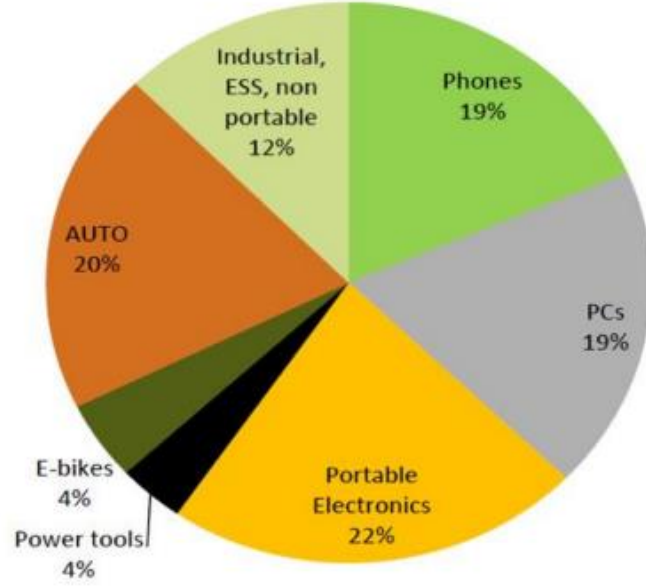
Şekil 1.1. Whittingham (a) ve Goodenough (b) pilinin gösterimi [21].

Lityum iyon pillerin ticarileşmesiyle birlikte kullanım alanları her geçen gün yaygınlaşmakta ve üretim teknolojisi artık birçok ülkede, özellikle Amerika Birleşik Devletleri, Çin ve Japonya'da ticari açıdan önemli hale gelmektedir (Şekil 1.2).



Şekil 1.2. Dünyada lityum iyon pil üretimi [22].

Günümüzde lityum iyon piller cep telefonlarında, dizüstü bilgisayarlarda, dijital kameralarda ve fotoğraf makinelerinde ve ayrıca diğer kablosuz, taşınabilir elektronik cihazlarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Şekil 1.3).



Şekil 1.3. Lityum iyon pillerin uygulama alanları [23].

Öte yandan lityum iyon pil teknolojisindeki son gelişmeler teknolojiyi bilim insanları için daha çekici, tüketiciler için ise umut verici hale getirmiştir [24]. Enerjiye olan talebin artması ve hava kirliliğini azaltmaya yönelik hükümet düzenlemeleri, küresel lityum iyon pil pazarını yönlendiren başlıca faktörlerdir. Üstelik elektrikli araçlardaki talebin artışı da lityum iyon pil pazarının büyümesini desteklemektedir. Bu nedenle günümüzde pillerin ve tüm cihazların (elektrikli araçlar dahil) maliyetini azaltmak için dünya çapında gigafabrikalar planlanmakta ve inşa edilmektedir. Çalışmalar, pazarın mevcut pozitif büyümesi göz önüne alındığında, lityum iyon pillere yönelik küresel pazarın 2024 yılına kadar 56 milyar dolara çıkması beklenmektedir [24, 25]. Bu nedenle lityum iyon piller için yeni elektrotların geliştirilmesine yönelik araştırmaların önemi ve gerekliliği her geçen gün artmaktadır.

1.1. Lityum İyon Piller

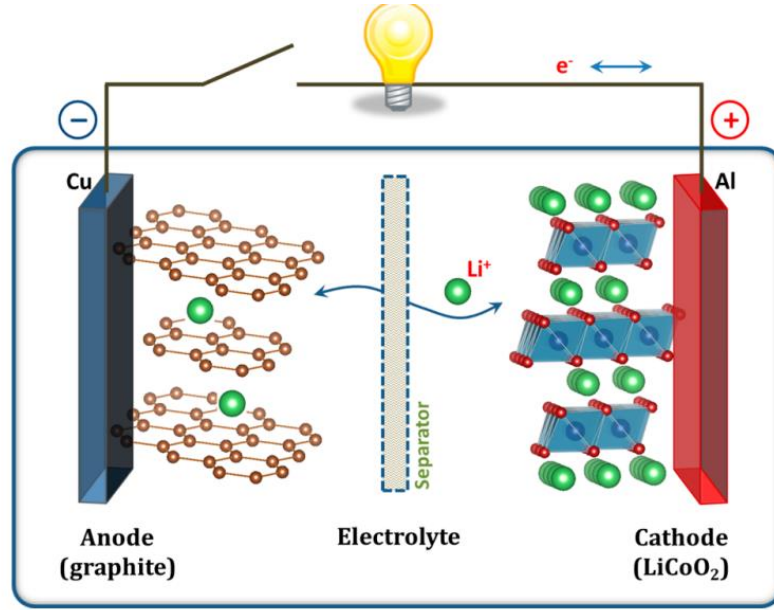
Piller, birincil (primer) ve ikincil (sekonder) olmak üzere iki şekilde üretilirler. Birincil piller kuru pil olarak da adlandırılmaktadır ve kimyasal enerji yapı içerisinde tükendiği takdirde şarj edilemeyip tekrar kullanılamazlar ve bu piller güç gereksinimi fazla olmayan cihazlarda kullanılırlar [26]. İkincil piller ise kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine, elektrik enerjisini de kimyasal enerjiye dönüştürebilen cihazlardır. Tersinir reaksiyon göstermeleri uzun kullanım ömrüne sahip olduklarının göstergesidir. Birçok alanda ikincil piller karşımıza çıkmaktadır ve farklı özellikler sergilemektedir. Bu

pillerin ortaya çıkışı da zamanla kullanımına ihtiyaç duyulmasından kaynaklanmaktadır [27]. Lityum iyon piller, ikincil piller kategorisinde yüksek enerji yoğunluğu, geniş çalışma aralığı ve diğer pil çeşitlerine göre daha hızlı şarj olması nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Aynı zamanda bu piller hafıza etkisi göstermezler. Yani tam boşalmadan tekrar şarj edildiklerinde kapasite kaybı görülmez. Lityum elementini piller için ideal bir malzeme haline getiren diğer bir etken ise lityumun sahip olduğu düşük atom ağırlığıdır. Diğer şarj edilebilir pil sistemleri ile karşılaştırıldığında yükseltgenme potansiyelinin periyodik tabloya göre en yüksek ve atom ağırlığının en düşük olan lityum metali kullanılması ile gravimetrik ve volumetrik enerji yoğunlukları diğer ikincil bataryalara göre daha yüksektir [28-30].

1.2. Lityum İyon Pillerin Çalışma Prensibi

Lityum iyon pil hücreleri anot, katot, seperatör ve elektrolit olmak üzere 4 ana bölümden oluşur. Anot, yükseltgenme reaksiyonlarının gerçekleştiği ve negatif elektrot olarak adlandırılan kutup iken, katot ise indirgenme reaksiyonlarının gerçekleştiği ve pozitif elektrot olarak adlandırılan kutuptur. Seperatörler çok küçük gözeneklere sahip malzemelerdir. Lityum iyon pil hücrelerindeki görevleri anot ve katot malzemeleri arasında gerçekleşecek bir reaksiyon sonucunda kısa devreyi önlemektir [31,32]. Kimyasal reaksiyonların gerçekleşebilmesi için katot ve anotun elektriği iletmesi gerekmektedir. Elektrik iletimini, anot ve katot arasındaki iyon iletimini sağlamak amacıyla da elektrolitler kullanılır. Elektrolitler katı, sıvı veya jel formunda olabilmektedir [33]. Şarj işlemi esnasında serbest lityum iyonları ve serbest elektronlar açığa çıkar. Bu iyonların açığa çıkması lityumun yapıda bulunan metal oksit bileşiklerinin şarj işlemi esnasında parçalanması ile gerçekleşir.

Böylelikle bir potansiyel fark meydana gelerek katottan anota doğru bir akım gerçekleşir. Bunun sonucunda lityum konsantrasyonunda bir dengesizlik meydana gelir ve yine aynı şekilde katottan anoda doğru iyon göçü gerçekleşerek bu sefer anotta yer alan grafit ile bileşik oluşturulur. Deşarj işlemi esnasında ise bunların tam tersi gerçekleşir. Grafitle bir bileşik oluşturan lityum elementi parçalanarak lityum iyonları ve elektronlar açığa çıkar. Lityum iyonları anottan katoda doğru hareket ederek metal oksit bileşiklerinin yapısına katılır [34]. Temel bir lityum iyon pil hücresinin şarj ve deşarj mekanizması Şekil 1.4'de gösterilmiştir. Burada katot malzemesi olarak LiCoO_2 ve anot malzemesi olarak grafit kullanılmıştır.



Şekil 1.4. Lityum iyon pil hücresinin şarj/deşarj mekanizması [35].

Şarj işlemi esnasında meydana gelen reaksiyonlar:



Deşarj işlemi esnasında meydana gelen reaksiyonlar:

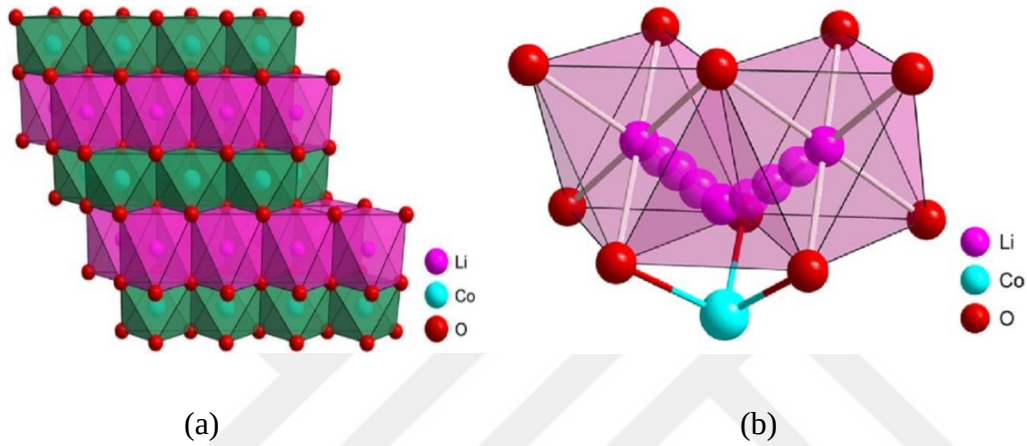


1.3. Lityum İyon Bataryalarda Kullanılan Katot Malzemeleri

1.3.1. Katmanlı yapıya sahip katot malzemeleri

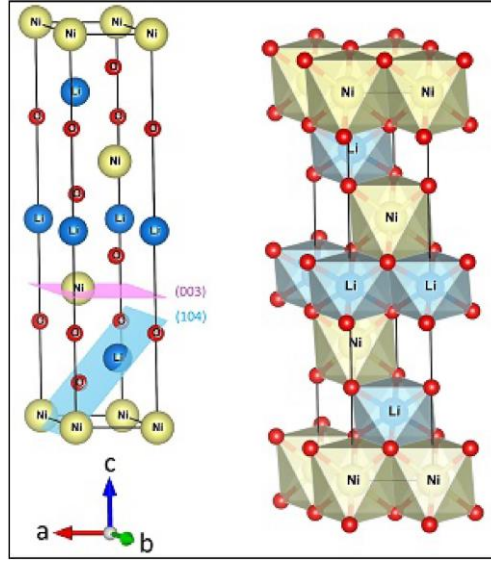
1991 yılında Goodenough tarafından sentezlenen ve SONY firması tarafından ticarileştirilen lityum kobaltat ya da lityum kobaltit olarak da isimlendirilen LiCoO_2 bileşiği katmanlı yapıya sahip katot malzemeleri içerisinde ilk kullanılan bileşiktir [36]. Lityum iyon piller için yüksek kapasitesi ve iyi dönüştürülebilirliği nedeniyle sıklıkla kullanılan katmanlı malzemeler arasında yer almaktadır. 272 mAh/g teorik kapasiteye ve 1363 mAh/cm^3 yüksek hacim kapasitesine sahiptir [37]. Şekil 1.5'e bakıldığında LiCoO_2 yapısının kristal yapısı ve lityum iyonlarının difüzyon yolları görülmektedir. Lityum elementinin yapıdan çıkartılması ile ardarda sıralanan bir yüzey merkezli kübik düzenlemesi görülmektedir ve oksijen atomlarının yer aldığı α - NaFeO_2 yapısına rastlanmaktadır. Kristal yapıda yer alan oksijen katmanları kobalt

elementi ile altıgen formu oluşturmaktadır. LiCoO_2 bileşiği katmanlı yapıya sahip katot malzemeleri içerisinde en düşük termal kararlılığa sahip bileşiktir. Sahip olduğu bu düşük termal kararlılık hücrenin $200\text{ }^\circ\text{C}$ 'yi geçmesi ile kaçınılmaz hale gelerek hücrede ekzotermik reaksiyonları tetiklemektedir. Bunun sonucunda oksijen salınımını tetikleyerek hücrenin alev almasına neden olmaktadır. Bunun yanı sıra bu katot malzemesinin kobalt elementini barındırması ile hücre maliyetinin ve toksisitesinin yüksek oluşu aynı zamanda hızlı deşarj sırasında kapasite kaybına uğraması bu katot malzemesinin dezavantajları arasında yer almaktadır [38,39].



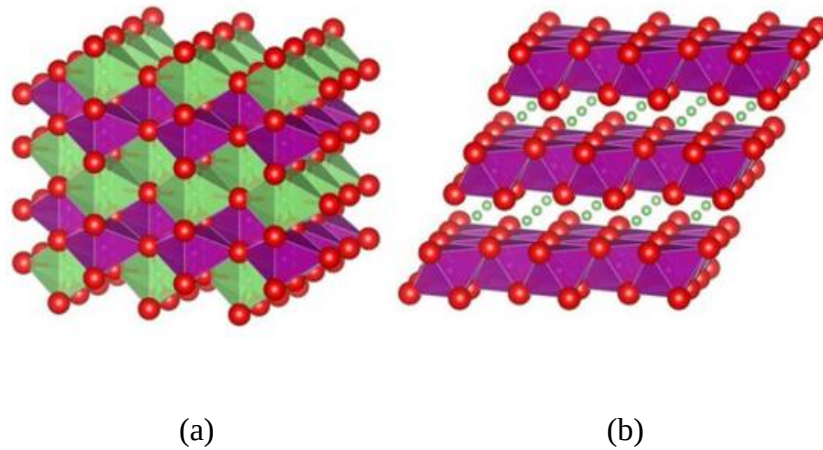
Şekil 1.5. (a) LiCoO_2 katot malzemesinin kristal yapısı, (b) lityum iyonlarının difüzyon yollarının gösterimi. [40].

LiCoO_2 'ye göre maliyeti ve toksisitesi daha düşük olan LiNiO_2 bileşiği de lityum iyon bataryalarda kullanılan katot metaryelleri içinde araştırma konusu olmuştur. Şekil 1.6'da LiNiO_2 bileşiğinin kristal yapısı görülmektedir. R-3m uzay grubuna ait ve ideal kristal yapısı rombohedral yapıda olan, latis parametreleri hegzagonal sıkı paket yapıya göre tanımlanan bu bileşik LiCoO_2 bileşiğine göre daha yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir [41]. Ancak her iki katot malzemesi aynı kristal yapıya sahip olmasına rağmen LiNiO_2 sitokiyometrik olmayan bir kimyasal bileşim sergilemektedir ve yapıda yer alan lityum iyonları ile nikel iyonlarının yarıçapının birbirine yakın olması sonucunda Ni^+ iyonları lityum iyonlarının giriş çıkışını engelleyerek elektrokimyasal performansı olumsuz yönde etkilemektedir [42]. Aynı zamanda emniyet anlamında ciddi problemler yaşanan katot bileşikleri arasında yer almaktadır.



Şekil 1.6. LiNiO₂ kristal yapısı [42].

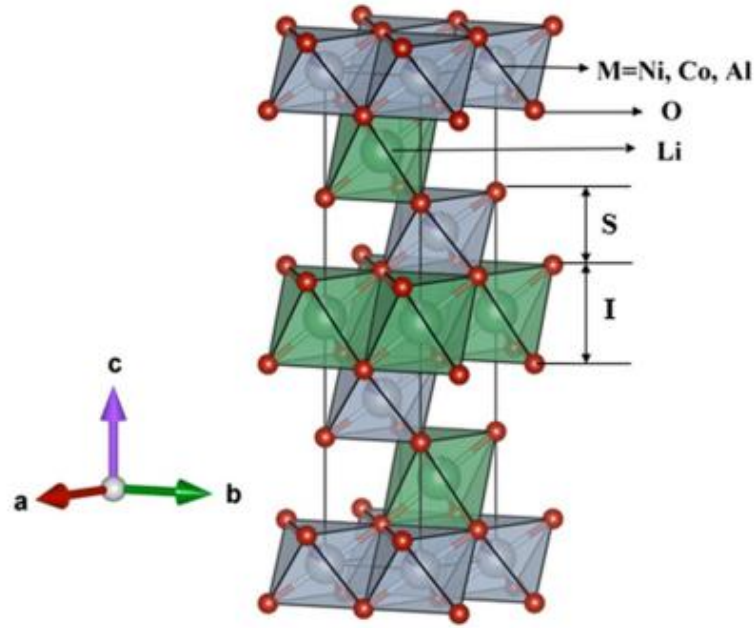
İstenen özelliklerin elde edilememesi ile araştırmacıların dikkatini LiMnO₂ katot malzemesi çekmiştir. Bu katot malzemesi iki yapısal formda bulunmaktadır. Bunlardan ilki Pmmm uzay grubuna ait ortorombik kristal yapıya sahiptir. Diğeri ise C2/m uzay grubuna ait monoklinik kristal yapıda yer almaktadır. Fakat her ikisinin katyonlarında α -NaFeO₂ yapısında sıralanmıştır. (Şekil 1.7.) [43]. Yapıda yer alan MO₆ (M: Li ve M: Mn) oktahedraları zig – zag konfigürasyonunda düzenlenmiştir. LiNiO₂ ve LiCoO₂ katot malzemeleri ile karşılaştırıldığında kobalt ve nikel elementine nazaran daha az toksik oluşu, kolay bulunabilmesi ve maliyet açısından da düşük oluşu başta bu malzemeyi çekici kılmıştır [44].



Şekil 1.7. (a) Pmmm uzay grubu (b) C2/m uzay grubuna ait LiMnO₂ kristal yapısı (kırmızı : oksijen, yeşil: lityum, mor : mangan) [45].

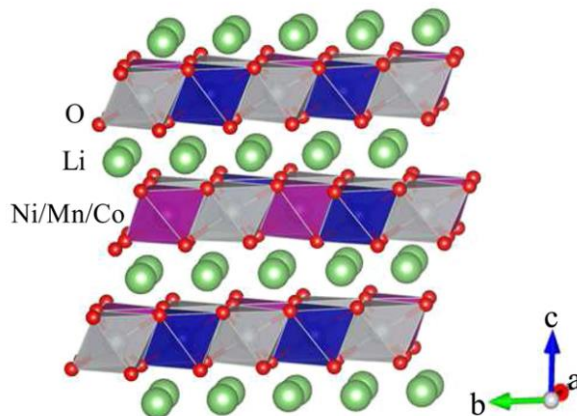
Fakat LiMnO_2 katot malzemesi lityumun yapıdan ayrılması ile katmanlı yapıya sahip olan malzemenin spinel yapıya dönme eğiliminden ötürü ve ilerleyen çevrimlerde LiMnO_2 yapısından mangan iyonlarının kalıcı olarak uzaklaşması bu katot malzemesinin kullanımı kısıtlamaktadır. Bu tabakalı yapının kararlı hale gelmesini sağlamak için manganın belirli kısmı yerine çeşitli metal katkılar yapılarak kapasite kaybının önüne geçilebilmektedir. [46]. Bu katot malzemelerinin ardından araştırmacıların dikkatini $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_2$ bileşiği çekmiştir. Bu katot bileşiğini çekici kılan özellik LiCoO_2 bileşiği ile enerji yoğunluklarının aynı olması ve maliyet açısından daha uygun olmasından kaynaklanmaktadır. Sistemin yüksek güç yoğunluğu sağlamasının nedeni nikelin yapıda bulunması ile daha fazla lityum iyonlarını yapıdan uzaklaştırmasından kaynaklanmaktadır. Aynı zamanda bu durum düşük streslerin oluşmasını sağlamaktadır. Fakat bu katot elektrotlarının kullanımı ile lityum iyonlarının difüzyon hızlarının azaldığı görülmüştür. Bunun nedeni yapı içerisinde yer alan katyonların çözelti içerisinde karışımından kaynaklandığı raporlanmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda bu katot bileşiğinin 6C hızında 180 mAh/g gibi yüksek bir spesifik kapasite değeri sağladığı görülmüştür [47,48]. Günümüzde çalışmaların hız kazandığı katot malzemelerine bakıldığında iki katot malzemesi bizi karşılamaktadır. Bunlardan ilki LiNiO_2 yapısına kısmi olarak kobalt ve alüminyumun ilave edilmesi ile oluşan LiNiCoAlO_2 (NCA) bileşiğidir.

Bu bileşiğin kristal yapısı Şekil 1.8’de görülmektedir. Bu katot bileşiğinde yer alan Al^{+3} iyonları yapının bağlanma enerjisini artırmakta ve yapıyı daha stabil hale getirmektedir. Bu katot materyalin de aynı zamanda alüminyum miktarı %5 ile sınırlandırılmıştır. Bunun nedeni yapının daha fazla alüminyum içermesiyle spesifik enerjide meydana gelen düşüşten kaynaklanmaktadır [49]. Bu katot malzemesinde nikel, alüminyum ve kobalt iyonları 6 oksijen atomuyla çevrelenip 3a bölgelerini işgal etmektedir. Aynı zamanda lityum iyonları ise 3b bölgelerinde yer almaktadır [50]. Bu yapıda her metalin sağlamış olduğu özellik farklı olduğundan ötürü stokiometri ön plana çıkmaktadır ve gerek sağlamış olduğu kapasite gerekse güvenlik göz önüne alındığında $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ bileşiği klasik oran olarak kabul edilmektedir [51]. Bu katot malzemesinin kullanım alanlarına bakıldığında yüksek güç yoğunluğu gerektiren uygulamalarda kullanımını sürdürmektedir. Buna örnek olarak piyasaya sürülen ve son zamanlarda oldukça rağbet gören Tesla markasının NCA türü katot malzemesini kullandığı göze çarpmaktadır.



Şekil 1.8. NCA katot malzemesinin kristal yapısı [52].

Günümüzde çalışmaların hız kazandığı diğer bir katmanlı yapıya sahip katot metaryali LiNi_xMn_yCo_zO₂ kimyasal formülüne sahip NMC'dir. NCA katot malzemesinin aksine çok farklı stokiometrik oranlarda üretilebilmektedir. Yüksek nominal voltaja ve yüksek güç yoğunluğuna sahip olması bu katot malzemesini ön plana çıkarmaktadır. Aynı zamanda uzun çevrim ömrüne sahip olması bu katot malzemesini elektrikli araçlarda kullanımının ana sebeplerinden biri haline getirmektedir [53]. NMC katot malzemesi bir sonraki başlıkta detaylıca incelenmiş olup bu bölümde kısa bir şekilde özetlenmiştir. NMC katot malzemesinin kristal yapısı Şekil 1.9'da gösterilmiştir.

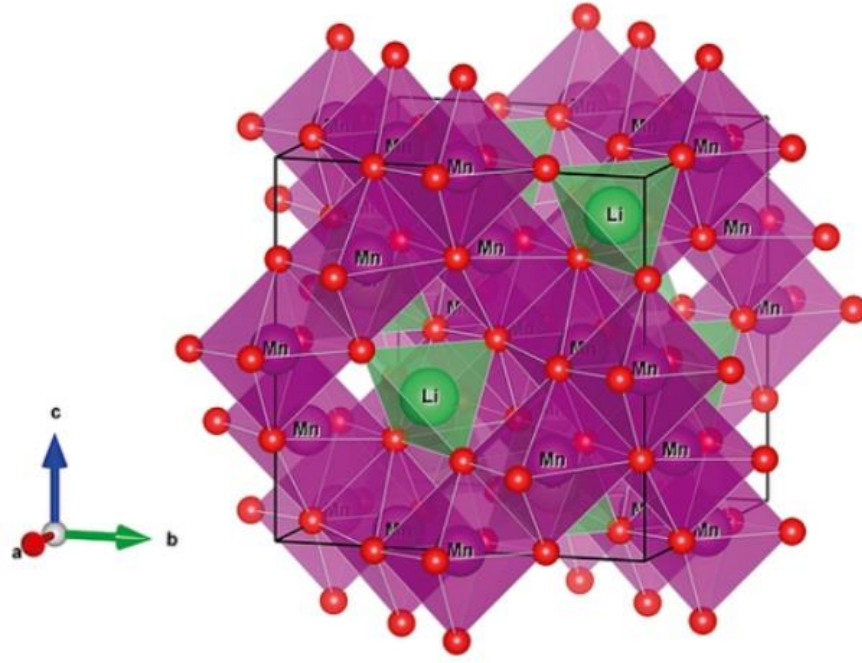


Şekil 1.9. NMC katot malzemesinin kristal yapısı [53].

1.3.2. Spinel yapıya sahip katot malzemeleri

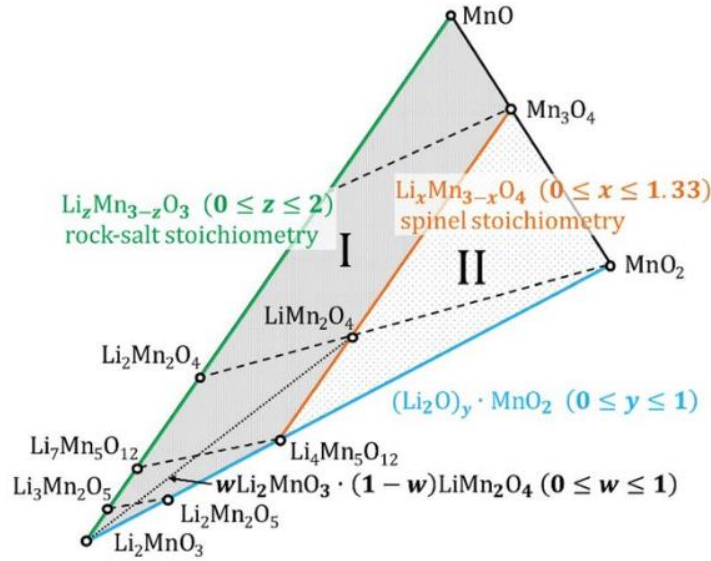
Spinel yapılu katot malzemeleri genel olarak AB_2X_4 şeklinde formüle edilirler. Bu katot malzeme grubunun en yaygın bilinen ve lityum iyon bataryalarda kullanılan bileşiği $LiMn_2O_4$ 'dür. 1981 yılında $LiMn_2O_4$ bileşiğinden lityum iyonlarının kimyasal bir işlem ile yapıdan tamamen uzaklaşarak λ - MnO_2 'e dönüşeceği Hunter ve arkadaşları [54] tarafından rapor edilmiştir. 1983 yılında ise Thackeray ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalar sonucunda kullanımı önerilmiştir. Spinel mangan oksitler hem lityum iyon bataryalarda katot malzemesi olarak kullanılırken hem de sulu çözeltilerden Li iyonlarının ekstraksiyonunda kullanılırlar [55-58]. Şekil 1.10'da $LiMn_2O_4$ bileşiğinin kristal yapısı görülmektedir. Yapının 8a tetrahedral kısımlarını lityum iyonları, 16d oktahedral kısımlarını mangan iyonları, 32e kısımlarını ise oksijen iyonları doldurmaktadır ve bu katot bileşiği $Fd3m$ uzay grubunda yer almaktadır [59]. Bu katot malzemesini ön plana çıkaran başlıca özellikler arasında yüksek güvenilirliğinin bulunması ve diğer katmanlı yapıya sahip bileşikler ile karşılaştırıldığında toksisitesinin ve elde edilebilirliğinin daha yüksek oluşu yer almaktadır [60].

Fakat tabakalı yapıya sahip katot malzemeleri içerisinde NMC ve NCA gibi katot elektrotlarının gerisinde kalmıştır. Bu başlıca sebebi ise bu katot malzemesinin pratik kapasitesinin literatürde yapılan çalışmalar sonucunda 100 – 120 mAh/g elde edilmesidir. Çevrim performansını artırmak amacı ile $LiMn_2O_4$ yapısına çeşitli elementlerin katkılanmaktadır. Bunlara Fe, B, Ni, Mn vb. aktif veya aktif olmayan elementler örnek verilebilir. Aynı zamanda çevrim performansını artırmak amacıyla yapılan bir diğer işlem ise bu katot malzemesine çeşitli oksit kaplamalar yapılarak yüzey modifikasyonun geliştirilmesidir [61].



Şekil 1.10. LiMn_2O_4 kristal yapısı [62].

Spinel yapılu katot malzemeleri içerisinde Li – Mn – O üçlüsüne bakıldığında sadece LiMn_2O_4 stokiyometrisinin kullanıldığı düşünülmemelidir. Şekil 1.11’de Li – Mn – O üçlü faz diyagramı görülmektedir. Faz diyagramına bakıldığında birçok spinel yapılu ve katmanlı yapıya sahip bileşik karşımıza çıkmaktadır. Lityum iyon pilleri ilgilendiren ve spinel yapıda katot malzemesi olarak kullanılan bileşikler $\text{Li}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ ile formüle edilen bileşiklerdir ve x değeri ($0 \leq x \leq 1.33$) ile sınırlanmıştır.



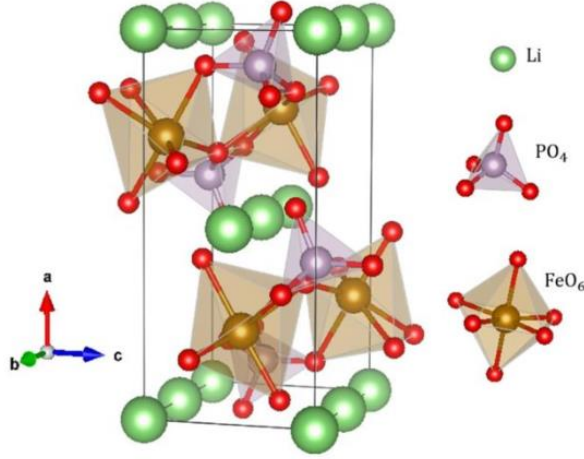
Şekil 1.11. Li – Mn – O üçlü faz diyagramı [63].

Spinel LiMn_2O_4 türevleri arasında yer alan $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ bileşiği araştırmacıların dikkatini çeken bir diğer spinel yapılı katot bileşiği olmuştur. Bunun sebebi LiMn_2O_4 bileşiğine çeşitli elementlerin katkılanması ile yüksek voltaj platosunu elde edilmesinden kaynaklanmaktadır. Bu katot malzemesini diğer katot malzemeleri ile karşılaştırdığımızda özellikle yüksek sıcaklıklardaki döngü sırasında önemli kapasite kaybına neden olan Jahn-Teller etkisinin eşlik ettiği kafes modifikasyonları nedeniyle Mn iyonu çözünmesinden kolayca zarar görür. Buda elektrokimyasal özellikleri etkiler. Ayrıca, düşük difüzyon katsayısı veya kafes parametreleri nedeniyle hız performansı LiMn_2O_4 ile karşılaştırıldığında daha kötüdür [64,65].

1.3.3. Olivin yapıya sahip katot malzemeleri

Lityum iyon bataryalarda kullanılan olivin yapıya sahip malzemeler LiMPO_4 ile formüle edilirler (M : Nikel, mangan, kobalt ve demir) ve en yaygın katot bileşiği LiFePO_4 'dür. Bu bileşik doğada trifilit ismiyle bulunmaktadır [66]. Bu katot bileşiğinin kristal yapısı Şekil 1.12'de verilmiştir. Şekile bakıldığında sekiz yüzlü 4a konumlarında lityum atomları, sekiz yüzlü 4c konumlarında demir atomları, dörtyüzlü 4c konumlarında ise fosfor atomları yer almaktadır Yapıda yer alan Fe^{+2} ve Li^+ iyonları yapının oktahedral kısmında yer almaktadır [67].

Olivin fazın en önemli avantajı Li iyonlarının anot ve katot arasında geçişi sağlanırken yapıda yer alan tünellerin tek boyutlu olması nedeni ile diğer tünellere geçişi sağlanmaz. Bu sayede lityum iyonlarının difüzyonunu engelleyen etmenler ortadan kalkmaktadır [68]. İlk olarak bu bileşiğin elektrokimyasal davranışı 1997 yılında John Bannister Goodenough ve ekibi tarafından [69] Texas Üniversitesi'nde incelenmiştir. Bu katot malzemesi şarj ve deşarj işlemleri sırasında termal olarak kararlı olması, toksisitesinin az olması ve 3.5 Volt değerinde geniş bir şarj platosuna sahip olması ve yüksek kapasitesi değerine sahip olması (170 mAh/g) bu malzemeyi çekici kılmıştır [67]. Ancak bu malzemenin en büyük dezavantajı ve ticari olarak günümüzde kullanımını kısıtlayan özelliği lityumun elektronik ve iyonik iletkenliğinin düşük olmasıdır. Bu dezavantajın önüne geçmek için iki farklı yöntem kullanılmaktadır. İlki kullanılan malzemenin tane boyutunun küçültülmesidir. Diğer ise iletken matrisler kullanarak nanokompozitler elde edilmesidir [69].

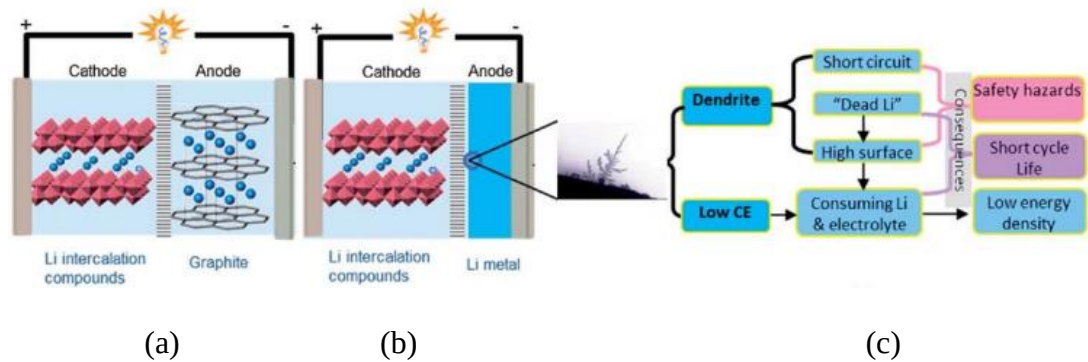


Şekil 1.12. LiFeO₄ kristal yapısı [67].

1.4. Lityum İyon Bataryalarda Kullanılan Anot Malzemeleri

Lityum metali, yüksek teorik kapasitesi (3860 mAh/g, 2061 mAh/cm³), düşük yoğunluğu (0,59 g/cm³) ve indirgenme potansiyeli (-3,04 V) nedeniyle anot malzemesi olarak iyi bir seçim olmasına karşın döngüler sırasında lityumun dendritik büyüme göstermesi ve oksijen salınımının gerçekleşerek alevleyici reaksiyonları tetiklemesi sebebi ile anot malzemeleri içerisinde kullanımını sınırlamıştır [70,71].

Grafitin katmanlı yapısı nedeniyle Li birikmesi ve dendritik büyüme önlendiğinden, grafit ticari olarak anot malzemesi olarak kullanılmaktadır. [72,73]. Şekil 1.13'de lityum iyon bataryalar için anot malzemesi olarak lityum metali ve grafit karşılaştırılmaktadır.



Şekil 1.13. (a) LIB, (b) Li metal pillerin şematik diyagramı, (c) dendritler ve düşük coulomb verimliliği ile ilgili ana problemler [70].

Grafit, düşük güç yoğunluğundan muzdariptir. Çünkü her altı karbon atomu, LiC₆ oluşumuyla yalnızca bir Li atomu alabilir, bu da düşük lityum iyon difüzyon hızıyla sonuçlanır (10⁻¹² – 10⁻⁶ cm²/s) [74]. Yüksek güç ve enerji yoğunluğu talebi nedeniyle

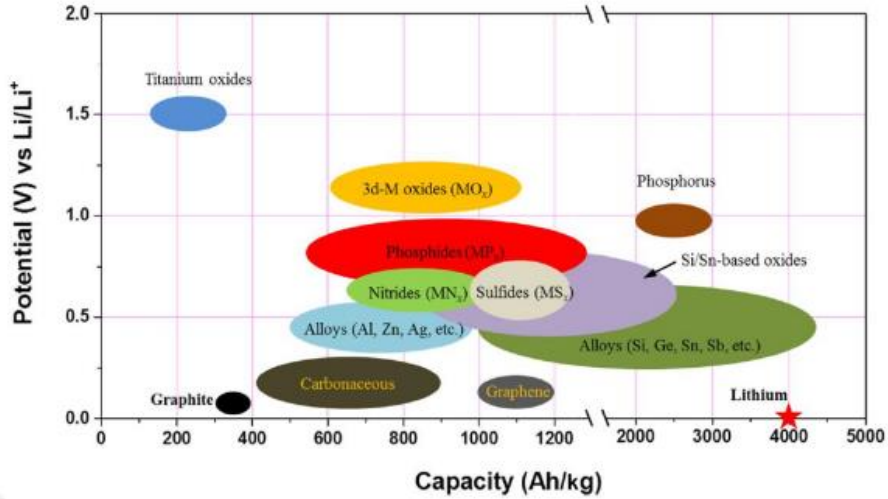
karbonlu, alaşımlar, geçiş metal oksitleri, silikon bazlı, kalay bazlı ve titanyum bazlı bileşikler gibi çeşitli anot malzemeleri araştırılmıştır [75-77]. Verimli bir anot malzemesi şu özelliklere sahip olmalıdır:

- Düşük atom ağırlığına sahip elementler içermelidir.
- Yüksek miktarda Li iyonunu dağıtmak için yüksek spesifik yüzey alanına sahip olmalıdır.
- Büyük gözenek boyutuna sahip olmalıdır.
- Yüksek kapasiteyle istikrarlı döngü performansı sunmalıdır.
- Elektrolitle kimyasal reaksiyona girmemelidir.
- Ucuz, çevreye duyarlı ve güvenli olmalıdır.
- İyi elektriksel ve iyonik iletkenliğe sahip olmalıdır. [78,79].

Tablo 1.1’de lityum iyon bataryalarda kullanılan anot malzemelerinin avantaj ve dezavantajları ve Şekil 1.14’de lityum iyon bataryalarda kullanılan anot malzemelerinin enerji yoğunlukları görülmektedir.

Tablo 1.1. Anot malzemelerinin avantajları ve dezavantajları [75,77].

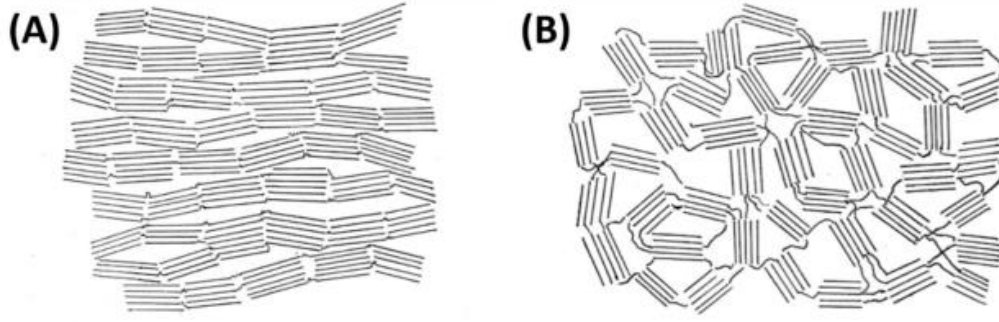
Anot Malzemesi	Avantajları	Dezavantajları
Karbon bazlı	Yüksek elektronik iletkenlik İyi hiyerarşik yapı Düşük maliyet	Düşük spesifik kapasite Geri dönüşü olmayan yüksek kapasite Düşük oran kapasitesi Güvenlik sorunu
Alaşımlar	Yüksek spesifik kapasite (400-2300 mAh/g) Yüksek enerji yoğunluğu Emniyet	Düşük elektronik iletkenlik Büyük hacim değişikliği (100%)
Geçiş metal oksitleri	Yüksek spesifik kapasite (600-1000 mAh/g) İyi stabilite	Düşük kulomb verimlilik Büyük potansiyel histerezis Kararsız SEI
Silika	En yüksek spesifik kapasite (3579 mAh/g) Düşük maliyetli, temiz	Geri dönüşü olmayan yüksek kapasite Büyük hacim değişikliği (300%)
Kalay	İyi elektronik iletkenlik Yüksek spesifik kapasite (990 mAh/g) Güvenliğin yüksek oluşu, düşük maliyet	Kötü döngü performansı



Şekil 1.14. Yüksek enerji yoğunluklu LIB'ler için farklı anot malzemeleri [80].

1.4.1. Karbon bazlı malzemeler

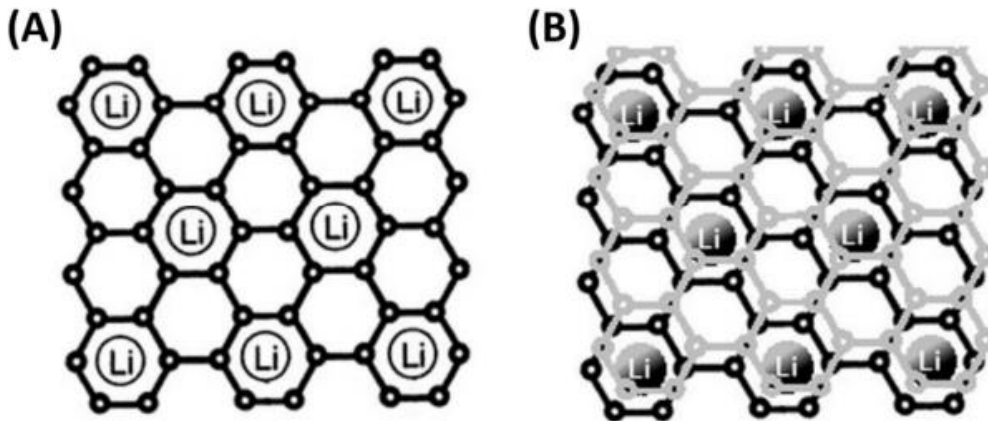
Karbon toksik olmayan bir malzeme olmasının yanı sıra ucuz ve bol miktarda bulunması, daha yüksek çevrim kabiliyeti göstermesi ve katı fazda Li'nin daha hızlı hareketliliğini sağladığı için sıklıkla kullanılan anot malzemeleri arasında yer almaktadır. Karbon bazlı elektrotlar, lityum metalinde meydana gelen dendrit oluşum sorunlarını ortadan kaldırmak için geliştirilmiştir. Karbon malzemeler genel olarak grafit ve düzensiz karbon olarak ikiye ayrılmaktadır. Düzensiz karbon malzemeleri daha küçük kristallitlere, rastgele dönüşlere, turbostratik düzensizliğe sahiptir ve grafit gibi tipik ABABABAB... istifleme yapısına sahip değildirler [81]. Düzensiz karbonlar temel olarak sert ve yumuşak karbon formunda bulunmaktadır. Şekil 1.15. grafitleşen ve grafitleşmeyen karbonun yapılarını göstermektedir [82]. Sert karbon malzemeler, grafitin kristal yapısına benzer şekilde yönlendirilmeyen grafit benzeri katmanlara sahiptir ve turbostratik bozukluğun herhangi bir sıcaklıkta giderilmesi zordur. Yumuşak karbon malzemeler ise genel olarak daha fazla hidrojen içeren malzemelerden üretilen ve 2300 °C civarında ısıtılarak turbostratik bozukluğun giderilmesi kolay olan malzemelerdir. Aynı koşullar altında yumuşak karbon malzemeler sert karbon malzemelere göre daha az gözenekli ve daha yumuşaktır [81, 82].



Şekil 1.15. Grafitleşen karbon (A) ve grafitleşmeyen karbonun (B) yapısının şematik gösterimi [82].

Ticari lityum iyon pillerde E.G. Acheson tarafından yapay grafitin ilk üretiminden bu yana anot malzemesi olarak grafit kullanılmıştır. On dokuzuncu yüzyılın sonundan bu yana grafit, yüksek kapasite tutması, düşük maliyeti ve yüksek güvenliği nedeniyle ticari lityum iyon pillerde yaygın olarak kullanılmaktadır [83].

Grafit, van der Waals kuvvetleri tarafından bir arada tutulan ve her 6 karbon atomu için yalnızca 1 lityum ekleyebilen, altıgen biçimde bağlanmış karbon tabakalarının bir yığını olarak tanımlanır (Şekil 1.16). Lityum iyonları, aynı tabakadaki veya iki bitişik tabakadaki iki karbon arasındaki kuvvet eşitsizliğine bağlı olarak grafit düzlemleri arasına yerleştirilebilir. Lityum iyonlarının itilmesi nedeniyle, grafit tabakasındaki yalnızca her ikinci karbon altıgeninde birleşebilirler, böylece lityum iyonlarının miktarı her 6 karbon atomu için 1 ile sınırlandırılır. Bu, 372 mAh/g olan şarj ve deşarj sırasında grafitin teorik kapasitesini belirler [84].



Şekil 1.16. Grafitte lityum ara katmanının şeması. (A) Lityum her 2. karbon altıgenine ve (B) grafit katmanlarının arasına yerleştirilir [84].

Karbonlu malzemelerin kapasitesi, hazırlama yöntemi, kristal yapısı, parçacık boyutu, yüzey alanı, yüzey türleri ve elektrolit türleri gibi çeşitli faktörler tarafından belirlenir. Grafit malzemelerle karşılaştırıldığında sert karbon malzemelerin daha yüksek kapasite, daha uzun çevrim ömrü ve düşük üretim maliyeti gibi birçok avantajı vardır. Sert karbonlar daha büyük tersinir kapasite gösterebilirler de üç önemli eksiklikten muzdariptirler: düşük yoğunluk, büyük geri döndürülemez kapasite ve şarj ve deşarj arasındaki büyük histerezis [85]. Zheng ve diğerleri, büyük histerezisin, altıgen karbon parçalarının hidrojenle sonlanan kenarlarındaki bölgelerdeki lityum konaklaması nedeniyle oluştuğunu ve bağı sp^2 'den sp^3 'e değiştirdiğini ve histerezisin boyutunun elektrot yapılarındaki hidrojen içeriğiyle orantılı olduğunu ortaya koymuştur [86].

Düzensiz karbon malzemeleri grafitten farklı bir yapıya sahip olduğundan (daha küçük kristalit boyutu ve rastgele kristalit yönelimi), düzensiz karbonun lityum depolama mekanizması grafitten farklıdır. Düzensiz karbonun neden şarj edilebilir lityum iyon piller için yüksek enerji yoğunluğu sağlayabildiğini açıklamak için çeşitli modeller önerilmiştir ve mekanizma hala tartışmalıdır. Son zamanlarda, 1D nanoyapısal karbon malzemelerin yüksek yüzey/hacim oranı ve mükemmel yüzey aktiviteleri, bunların yeni nesil yüksek performanslı şarj edilebilir lityum iyon pillerde anot olarak kullanılmasına ve geliştirilmesine yönelik büyük ilgi artmaktadır. Karbon nanotüplerin (CNT'ler) keşfinden sonra araştırmacılar, CNT'lerin şarj edilebilir lityum iyon piller için anot olarak kullanılmasına ilişkin çok sayıda çalışma bildirmişlerdir. CNT'ler Li iyonlarını psödografitik katmanlar arasına ve/veya merkezi 13 tüpün içine yerleştirebilmektedir. Genel olarak CNT'lerde grafit katman sayısının azalmasıyla hem elektronegatiflik hem de maksimum Li iyonu girişi artar. CNT'lerin lityum depolama kapasitesi, Li iyonlarının yüzeyde ve/veya bireysel nanotüplerin içinde bulunan stabil bölgelere etkili bir şekilde difüzyonuna bağlıdır. Çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) katmanları arasındaki boşluklar veya sıkı paketlenmiş tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT) demetlerinin ara bölgeleri de Li iyonlarını depolayabilir ve bu da nispeten yüksek Li_xC kapasitesine yol açar [87, 88]. Karbon nano fiberler (CNF) ayrıca şarj edilebilir lityum iyon piller için anot olarak da kullanılabilir. Li-iyon girişi ve çıkışı için uzun bir difüzyon süresi gerektiren CNT'lerin aksine, Li iyonları, CNF'lerin duvarlarındaki yüzey süreksizliklerinden daha kolay yayılabilir ve normal şarj ve deşarj hızlarında Li depolama kapasitesinin artmasına neden olur. Çok sayıda kafes kusuru, uzunlukları boyunca yüzey kusurları ve CNF'lerdeki açık uçlar gibi

kusurlar nedeniyle Li iyonlarının kolay difüzyonu sağlanır [89, 90]. Gözenekli karbon malzemeler, lityum iyon piller için umut verici anot malzemeleri olarak büyük ilgi görmektedir. Nanometreden mikrometre ölçeğine kadar değişen farklı gözenek boyutlarına sahip gözenekli karbonlu malzemeler elektrokimyasal olarak incelenmiştir. Bu gözenekli karbon malzemelerin, geleneksel grafit karbonlardan belirgin şekilde daha yüksek bir özgül kapasite gösterdiği gösterilmiştir, ancak çoğu durumda nispeten yüksek bir tersinmezlik de buna eşlik etmektedir [91].

1.4.2. Geçiş metal oksitleri

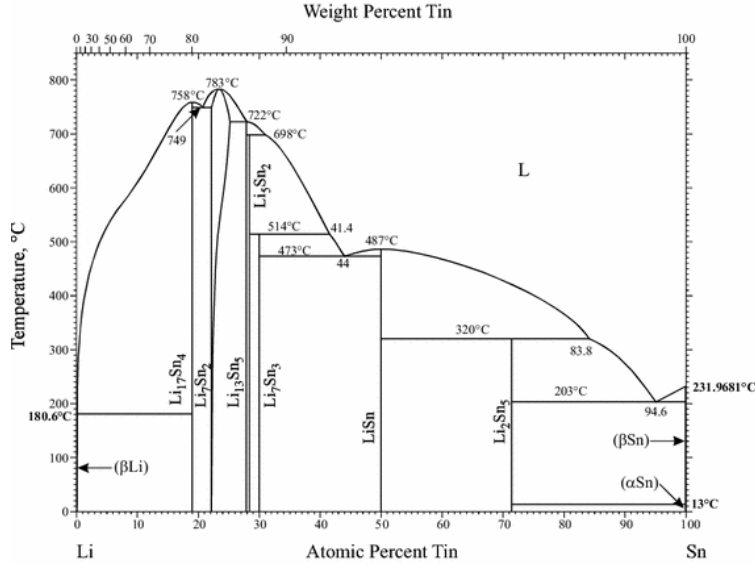
Geçiş metal oksitleri yüksek özgül kapasitelerinden dolayı umut verici anot malzemeleri olarak kabul edilmektedir. Bununla birlikte, düşük elektronik iletkenlik, şarj/deşarj sırasında büyük hacim değişimi gibi ciddi kapasite zayıflamasına ve zayıf hız kapasitesi performansına neden olan çeşitli dezavantajlar vardır [92]. Co_3O_4 , iyi kimyasal ve fiziksel özelliklerinden dolayı teorik olarak ~ 890 mAh/g kapasite sağlayabilmektedir. [93]. Benzer şekilde $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ kompozit anotlar, şarj/deşarj işlemi sırasında büyük hacim genişlemesini önlemek için üretilmiştir [94]. Wu ve diğerleri. 10-30 nm aralığında Co_3O_4 nanopartiküllerini sentezleyerek bunları grafen tabakalara homojen bir şekilde dağıtmışlardır. Böylelikle $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{grafen}$ nanokompozitlerinin 30 döngüden sonra ~ 935 mAh/g gibi yüksek bir tersinir kapasite, iyi döngü stabilitesi, yüksek kulomb verimliliği ve iyi hız kapasitesi gösterdiğini çalışma sonucunda elde etmişlerdir [94]. Hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ve manyetit (Fe_3O_4) gibi demir oksitler, düşük maliyetleri, çevre dostu olmaları, yüksek korozyon direnci göstermeleri ile anot malzemesi olarak kullanılmış ve sırasıyla 1007 ve 926 mAh/g gibi yüksek teorik kapasiteler elde edilmiştir [95,96]. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, elektroaktivitesi ve biyouyumluluğu nedeniyle termodinamik açıdan en kararlı demir bileşenidir. Hidrotermal bir işlem yoluyla nanokristaller, nanoteller, nanoçubuklar, nanotüpler, nanodisk ve içi boş gibi çeşitli nanoyapılarda üretilebilmektedir. [97-98]. Ayrıca, demir oksit bazlı anotların döngü performansını iyileştirmek ve büyük hacim değişikliği sorunlarının üstesinden gelmek için birçok çalışma denenmiştir [99, 100]. Kim ve ark. 14 nm çapında, 65 nm uzunluğunda ve 5 nm kabuk kalınlığında $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanokapsülleri elde etmişlerdir. İçi boş nano yapı sayesinde 30 döngüden sonra %84'lük kapasite tutma özelliği ile 888 mAh/g'lık birinci spesifik kapasiteye ulaşmışlardır. [101]. Benzer şekilde Narsimulu ve ark. solvotermal teknikle kontrollü gözenekliliğe sahip 3D çok kanallı iğ benzeri $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoyapılarını sentezlemiştir.

180 °C'de üretilen yeni hematit nanoyapılı anotun, 150 döngüden sonra yüksek bir deşarj kapasitesi (965 mAh/g) ve gözenekli yapısından dolayı iyi bir hız kapasitesi gösterdiğini bildirmişlerdir [102]. Zhu ve arkadaşları Fe₂O₃'ün grafen bazlı malzemelerle entegre edilmesi için RGO/Fe₂O₃ nanokompozit anotlarını geliştirmişlerdir. Bu yöntem iki aşamalı bir homojen çökeltme işlemi ve ardından mikrodalga ışınlama altında grafit oksidin (GO) hidrazin ile indirgenmesiyle gerçekleştirilmiştir.

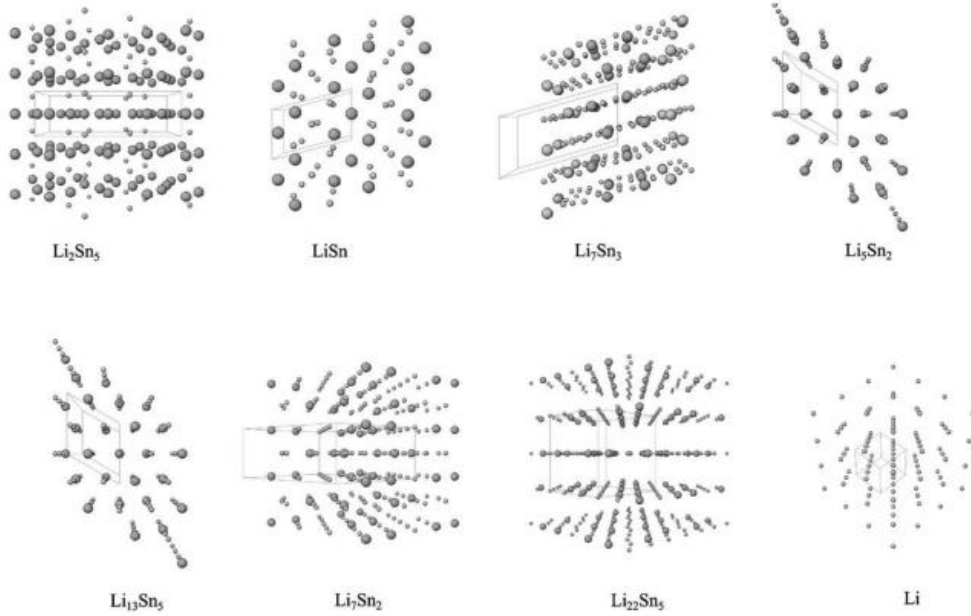
Daha da önemlisi, geliştirilen sentez yönteminin, yüksek performanslı LIB'lere yol açan tüm metal oksit/RGO nanokompozit anotlarının büyük ölçekli imalatı için kullanılabileceğini öne sürmüşlerdir. [103].

1.4.3. Kalay bazlı malzemeler

Anot malzemeleri için farklı potansiyel adaylar arasında kalay bazlı malzemeler, büyük teorik kapasitelerinden dolayı en umut verici alternatiflerden biri olarak kabul edilmektedir. Bununla birlikte, döngü sırasındaki büyük hacim genişlemesinin neden olduğu geri dönüşü olmayan yüksek kapasite ve hızlı kapasite azalması, kalay bazlı anot malzemelerinin lityum iyon pillerde pratik uygulamasını engellemiştir. Diğer alaşım tipi anot malzemelerine benzer şekilde, şarj sırasında kalay yapısına lityum iyonlarının eklenmesi yüksek hacimsel değişime (%300'e kadar) neden olur. Bu da yoğun pulverizasyona ve aktif malzeme ile karbon iletken arasındaki elektriksel temasın kaybına neden olmakta ve bunun sonucunda elektrotun çatlaması meydana gelerek iletkenliğin azalması, hücrenin iç direncinin artması sonuçta hücrenin arızalanmasına neden olur [104, 105]. Kalay, 994 mAh/g gibi nispeten yüksek bir teorik kapasite değeri sunmaktadır. Bu kapasite değeri grafitin kapasitesinin yaklaşık 2,5 katıdır ve lityum iyon pillerde negatif elektrot malzemeleri olarak kullanılmasına büyük önem verilmiştir [106,107]. Şekil 1.17'ye bakıldığında kalayın lityum ile reaksiyona girdiğinde yedi farklı faz oluşturduğu görülmektedir ve bu fazların yapıları ise Şekil 1.18'de gösterilmektedir.



Şekil 1.17. Li-Sn ikili faz diyagramı.

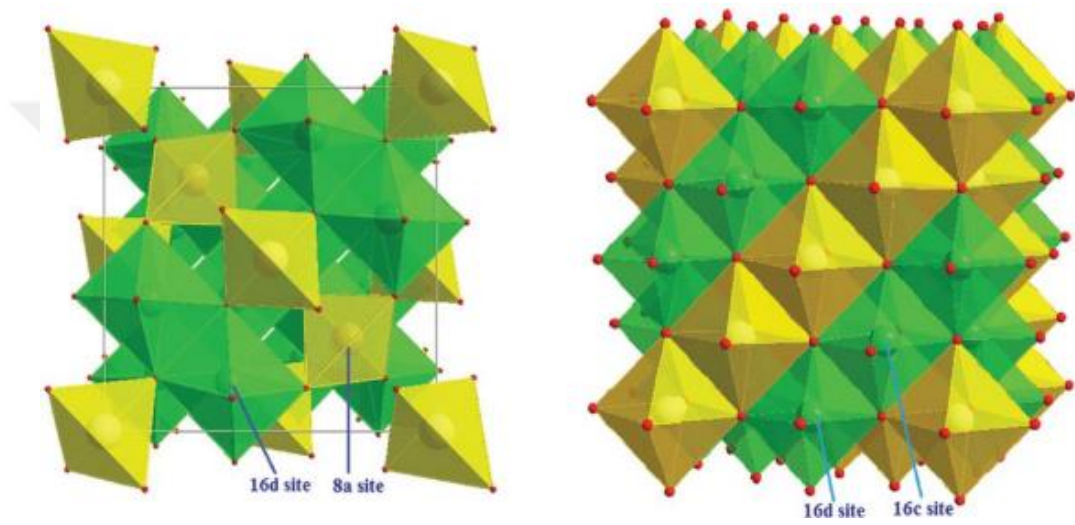


Şekil 1.18. Li-Sn sistemindeki farklı fazların yapıları [108].

1.4.4. Titanyum bazlı malzemeler

Diğer geçiş metal oksitleri arasında titanyum (Ti) bazlı malzemeler, düşük toksisite, kimyasal stabilite, tekrarlanan şarj/deşarj sırasında düşük hacim değişimi (<%4) gibi özelliklerinden dolayı anot malzemesi olarak büyük ilgi çekmektedir. Ancak düşük içsel elektrik iletkenliği (10^{-12} - 10^{-7} S/cm), düşük Li^+ difüzyon katsayısı (10^{-15} - 10^{-9} cm^2s), düşük teorik kapasite (175-330 mAh/g) gibi dezavantajları da bulunmaktadır. Titanyum dioksit (TiO_2), anataz, rutil, brookit ve TiO_2 -(B) bronz gibi çeşitli polimorfları içeren Ti bazlı malzemelerin en yaygın bileşiklerdir. Bunlar arasında,

brokitin elektrokimyasal performansı karmaşık sentez prosesi nedeniyle sınırlıdır [109-111]. Spinel lityum titanat ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), güvenliği ve uzun ömrü nedeniyle alternatif bir anot malzemesi olarak kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. Döngü sonrasında küçük bir hacim değişikliğiyle ($\sim 0,2-0,3\%$) ve ~ 175 mAh/g teorik kapasiteye sahiptir. Şekil 1.19'da gösterildiği gibi, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}/\text{Ti}=1.5$ oranında tetrahedral 8a bölgeleri ve $1/6$ oktahedral 16d bölgelerinde lityum iyonlarının barındığı $\text{Fd}\bar{3}\text{-m}$ uzay grubuna sahip spinel kübik yapıya (fcc) sahiptir. Dört değerlikli Ti^{+4} iyonları oktahedral 16d bölgelerini işgal ederken, O^{2-} iyonları 32e bölgelerinde yer almaktadır [112].



Şekil 1.19. (a) Spinel ve (b) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ yapıları. Sarı tetrahedra Li^{+} 'yı, yeşil oktahedra ise düzensiz Li^{+} ve Ti^{4+} 'yı temsil eder [113].

Düşük elektrik iletkenliği ($\sim 10^{-13}$ S/cm) ve düşük lityum iyon difüzyon katsayısı (10^9 - 10^{-13} cm²/s) yüksek hız kapasitesini engellemektedir [114,115]. Bu nedenle, hız performansını artırmak için nanoyapılandırma, iyon katkılama ve karbonlu malzemelerle yüzey modifikasyonu dahil olmak üzere birçok yöntem uygulanmıştır. [112]. Zhou ve diğerleri, 0,2 C'de 165 mAh/g ve 20 C'de 141 mAh/g spesifik kapasitesiyle mükemmel hız kapasitesine ulaşan, karbon kaplı $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ gözenekli fiberi sentezlemek için reaksiyon matrisi olarak bir filtre kağıdı kullanarak basit ve ekonomik bir çalışma bildirmiştir [116].

1.5. Lityum İyon Bataryalarda Kullanılan Elektrolitler

Elektrolitin temel işlevi, harici bir devre aracılığıyla elektronların düzenli akışını sağlamak ve elektrotlar arasında doğrudan elektron değişimini önlemektir. Elektrotun

temel özelliği, iç yük transferini güvence altına alacak iyonik bir iletken olmasıdır. Ayrıca elektrokimyasal stabilite gösterebilmesi için çalışma sırasında inert kalması gerekir. Bu iki ana özellik, yalnızca elektrolit bileşenlerinin çalışma koşulları altında termodinamik olarak stabil olmasıyla veya elektrolit bileşenlerinin sürekli ayrışmasını önleyen elektrot yüzeyinin etkili bir şekilde pasifleştirilmesiyle elde edilebilir. Lityum iyon pillerde çoğunlukla ikinci seçenek tercih edilmektedir.

Düşük erime noktasına ve yüksek kaynama sıcaklığına sahip olması için elektrolitin geniş bir sıvı aralığına sahip olması ve 70 °C'ye kadar iyi bir termal stabiliteye sahip olması gerekir. Ayrıca diğer hücre bileşenleriyle uyumlu, kullanımı güvenli, toksisitesi düşük ve maliyeti düşük olmalıdır [117, 118]. Lityum iyon pillerde kullanılan elektrolitler polimer elektrolitler, jel elektrolitler, seramik elektrolitler ve sıvı elektrolit olmak üzere dört ana grupta sınıflandırılabilir. Lityum iyon pillerde en yaygın olarak kullanılan sıvı elektrolitler, birden fazla sulu olmayan organik çözücü içinde çözünmüş lityum tuzlarından oluşur. Birkaç çözücüyü karıştırmanın temel nedeni, istenen iyon iletkenliğini elde etmektir. Lityum iyon piller için en çok kullanılan ticari elektrolitler esas olarak lityum heksaflorofosfat (LiPF_6), lityum tris(pentafloroetil)triflorofosfat (LiTFSI), lityum tetrafloroborat (LiBF_4), lityum heksafloroarsenat (LiAsF_6), lityum perklorat (LiClO_4) ve lityum heksafloroarsenat (LiAsF_6) dahil lityum tuzlarından oluşur. Bu lityum tuzlarının Özellikleri Tablo 1.2'de verilmiştir [119].

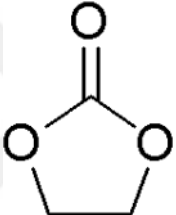
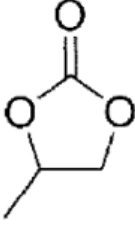
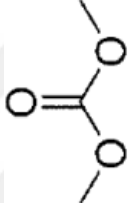
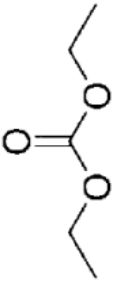
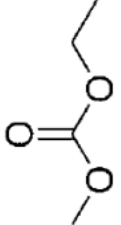
Tablo 1.2. Lityum tuzlarının özellikleri [119,120,121].

Özellikler	LiPF_6	LiFAP	LiBF_4	LiAsF_6	LiClO_4	LiTFSI
İyonik iletkenlik	Yüksek	Yüksek	Orta	Yüksek	Yüksek	Yüksek
Elektrokimyasal stabilite	Yüksek	Orta	Orta	Yüksek	Yüksek	Yüksek
Termal stabilite	Düşük	Orta	Orta	Yüksek	Düşük	Yüksek
Neme karşı stabilite	Düşük	Orta	Orta	Orta	Orta	Yüksek
Al akım toplayıcının pasifleştirilmesi	Yüksek	Yüksek	Yüksek	Yüksek	Orta	Düşük
Toksisite	Düşük	Düşük	Düşük	Düşük	Düşük	Düşük
Güvenlik	Düşük	Düşük	Orta	Orta	Düşük	Yüksek

Bunlar arasında LiPF_6 yaygın olarak lityum tuzu olarak kullanılırken, propilen karbonat (PC), etilen karbonat (EC), etil metil karbonat (EMC), dietil karbonat (DEC), dimetil karbonat (DMC) ve bunların karışımları en yaygın kullanılan çözücülerdir.

Lityum iyon pillerin iyonik iletkenliğini ve düşük sıcaklık oranı kapasitesini geliştirmek için orta düzeyde dielektrik sabiti ve düşük viskozite gereklidir. Bu nedenle, döngüsel karbonatların yüksek dielektrik sabiti ve doğrusal karbonatların düşük viskozitesinin sinerjistik etkilerinden dolayı, döngüsel karbonatlar ve doğrusal karbonatların bir karışımı kullanılmıştır [119]. Tablo 1.3’de organik karbonatların özelliklerini karşılaştırmaktadır.

Tablo 1.3. Organik karbonatların özellikleri [119,122].

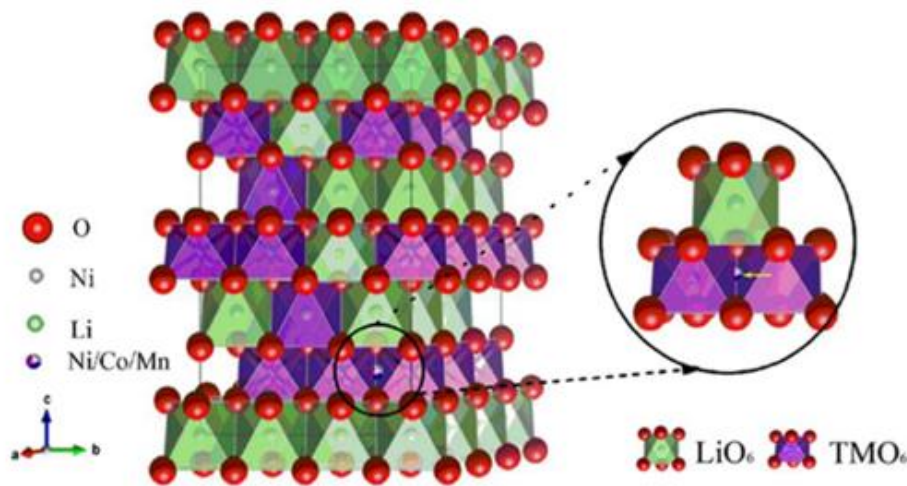
Özellikler	EC	PC	DMC	DEC	EMC
Yapı					
Dielektrik sabiti	Yüksek	Yüksek	Düşük	Düşük	Düşük
Viskozite	Yüksek	Yüksek	Düşük	Düşük	Düşük
Erime sıcaklığı	Yüksek	Düşük	Orta	Düşük	Düşük
Kaynama sıcaklığı	Yüksek	Yüksek	Orta	Orta	Orta
Alevlenme noktası	Yüksek	Yüksek	Düşük	Düşük	Düşük
Volatilité	Düşük	Düşük	Yüksek	Yüksek	Yüksek
SEI'ye katkı	Yüksek	Düşük	Düşük	Düşük	Düşük
Anodik kararlılık	Yüksek	Orta	Orta	Orta	Orta
Emniyet	Yüksek	Orta	Düşük	Düşük	Düşük

1.6. Lityum İyon Bataryalarda Kullanılan Seperatörler

Bir pilin yapı taşları katot ve anottur ve bu iki elektrot bir ayırıcı ile izole edilmiştir. Ayırıcı elektrolit ile nemlendirilir ve iyonların şarjda katottan anoda ve deşarjda ters yönde hareketini destekleyen bir katalizör oluşturur. İyonlar, elektron kaybetmiş veya kazanmış ve elektriksel olarak yüklenmiş atomlardır. İyonlar elektrotlar arasından serbestçe geçse de, ayırıcı elektriksel iletkenliği olmayan bir yalıtkandır. Ayırıcıdan geçebilecek az miktarda akım kendi kendine deşarjdır ve bu tüm pillerde farklı derecelerde bulunur. Kendi kendine deşarj, uzun süreli saklama sırasında sonunda bir pilin şarjını tüketir. Seperatörler, anot (negatif) ve katot (pozitif) arasında bir bariyer oluştururken, lityum iyonlarının bir taraftan diğerine değişimini sağlar. Ticari olarak temin edilebilen Li-iyon hücreleri, ayırıcı olarak poliolefin kullanır. Bu malzeme mükemmel mekanik özelliklere, iyi kimyasal kararlılığa sahiptir ve düşük maliyetlidir. Bir poliolefin, olefin etilenin polimerleştirilmesiyle olefinden üretilen bir polimer sınıfıdır. Etilen bir petrokimya kaynağından gelir; poliolefin, polietilen, polipropilen veya her iki malzemenin laminatlarından yapılır. Li-iyon ayırıcı geçirgen olmalı ve gözenek boyutu 30 ila 100 nm arasında olmalıdır. Önerilen gözeneklilik yüzde 30-50'dir. Bu, yeterli sıvı elektroliti tutar ve hücrenin aşırı ısınması durumunda gözeneklerin kapanmasını sağlar [123,124].

2. LİTYUM İYON PİLLERDE KULLANILAN NMC KATOT MALZEMELERİ

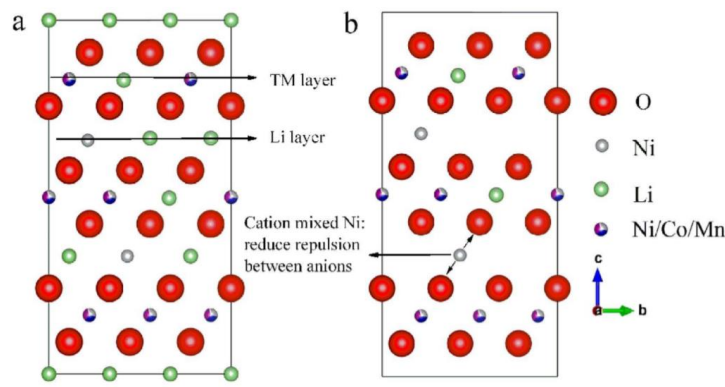
Taşıyabilir elektronik cihazlardan elektrikli araçlara kadar çok sayıda yeni uygulama için artan talebi karşılamak üzere, şarj edilebilir piller için, yüksek enerji yoğunluğu ve uzun kullanım süresi istenmektedir. Mevcut şarj edilebilir pillerden lityum iyon piller, lityum-O₂ pilleri ve lityum kükürt pilleri araştırmacılar tarafından çalışılmıştır. Ancak lityum-O₂ piller ve lityum kükürt piller, sanayileşme süreçlerini kısıtlayan, güvenlik, uygulanabilirlik gibi birçok ciddi eksikliğin sıkıntısı ile karşı karşıyadır. Li-iyon piller (LIB'ler), günümüz yaşantısında taşıyabilir elektronik cihazlarda vazgeçilmez bir rol oynamaktadır ve elektrikli araçların popüleritesinde çok önemli bir faktördür. Son zamanlarda, birçok araştırmacı 1000 mAh/g'e kadar yüksek spesifik kapasitelere sahip birkaç anot malzemesi geliştirmiştir. Bu nedenle, yüksek spesifik kapasiteye ve yüksek enerji yoğunluğuna sahip katotların elektrikli araç uygulamasını karşılamak için yeni geliştirilen anotlarla eşleşmesi gerekmektedir. Katmanlı geçiş metali oksitleri (LiNi_xMn_yCo_zO₂, NMC veya NMC_{xyz}), en eski ticari katot LiCoO₂ ile karşılaştırıldığında yüksek güç/enerji yoğunlukları, düşük maliyeti ve düşük toksisitesi nedeniyle enerji depolama uygulamaları için en umut verici adaylar olarak kabul edilmiştir [125].



Şekil 2.1. NMC'nin şematik kristal yapısı [125].

Bu katot materyalleri, şarj ve deşarj sırasında katmanlı yapılarda lityum iyonlarının sırasıyla geri dönüşümlü olarak Li ayrışması (de-lityumlama) ve Li yerleşmesi

(lityumlama) prensibi ile çalışmaktadır. Katmanlı yapılardaki Li^+ iyon difüzyonunun, daha yüksek Li^+ iyonu hareketi için bir yol olarak kabul edilen iki boyutlu bir geçiş boşluğu boyunca meydana geldiği yaygın olarak bilinmektedir. Bununla birlikte, bu malzemelerde yapının ayrışması ve kapasite kaybına neden olan ciddi bir katyon karışımı problemi mevcuttur. Genel olarak, benzer Li^+ (0.076 nm) ve Ni^{2+} (0.069 nm) iyonik yarıçapı nedeniyle Li/Ni yer değişiminin bir sonucu olan katyon karışımı, malzeme sentezi prosedürü sırasında meydana gelmektedir. Bu ayrışma reaksiyonuna, organik elektrolitlerle reaksiyon nedeniyle daha da tehlikeli olan oksijen salınımı eşlik etmektedir [126].

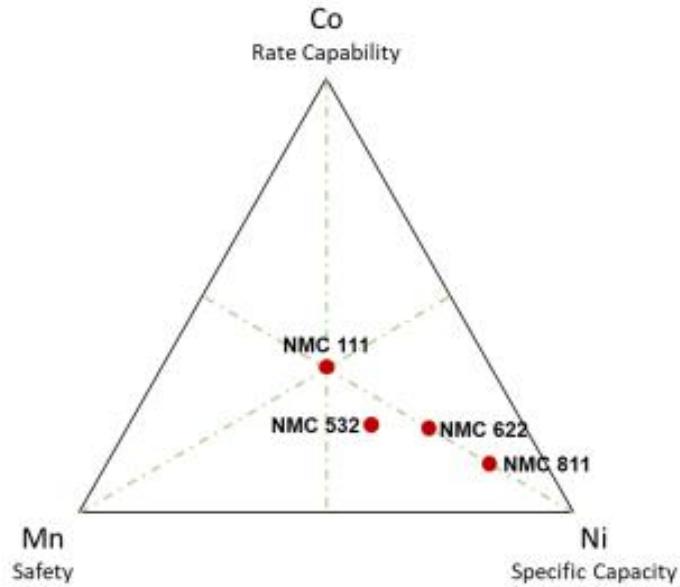


Şekil 2.2. (a) Deşarj ve (b) şarj esnasındaki şematik Ni^{2+} katyon karmaşası [126].

Myung ve arkadaşları ve Enyue Zhao ve arkadaşları, katyon düzensizliğinin, kapasite kaybına ve yapının bozulmasına, uzun çevrimler sırasında kapasitenin azalmasını hızlandıran yüzey yan reaksiyonlarına ve pil ısısının artışı gibi çeşitli sorunlara neden olduğunu bildirmiştir. Bu sorunları çözerek katot malzemelerin elektrokimyasal performanslarını iyileştirmek için, örneğin uygun bir malzeme ile kaplanması, katyon doplama veya nano ölçekli boyutları sayesinde kısa bir Li^+ difüzyon yolu sağlayan nano yapıları parçacıkların üretimi yapılabilmektedir. Son zamanlarda, bir grup araştırmacı, katyon düzensizliğinin minimuma indirilmesini aktif maddelerin yapısal kararlılığını sağlamanın bir yolu olduğunu savunmuştur.

Fakat, bir miktar katyon karışımı, Li levhalarını destekleyerek ve delityumlama işlemi sırasında komşu oksijen katmanlarının itilmesini azaltarak yapısal stabiliteyi arttırabildiğini ve benzer şekilde, katyon karışımının lityumca zengin malzemelerde olumlu bir olay olduğunu savunmuştur [125]. NMC katot metaryelinde şuanda Co miktarı azaltılırken daha yüksek kapasite elde etmek için Ni içeriğini artırmaya yönelik bir çalışma yapılmaktadır. Bunun nedeni kobalt elementinin kullanılan geçiş

metallerinin en pahalı olmasından ve kobalt arzının yaklaşık yarısının şu anda, çocuk işçi çalıştırma ve kötü çalışma koşullarıyla ilgili sorunların olduğu Demokratik Kongo Cumhuriyeti'nde üretilmesinden kaynaklanmaktadır. Kapasiteyi arttırırken kobalt miktarını azaltmak pilde gerekli olan katot malzemesinin toplam maliyetini düşürürken sosyal sorunlar en aza indirilebileceği düşünülmektedir. LiNiMnCoO_2 katot bileşikleri, LiNiCoAlO_2 'ye kıyasla optimum elektrokimyasal performansları nedeniyle çekici hale gelmektedir. NMC, yaklaşık 140–200 Wh/kg gibi daha düşük enerji yoğunluğu sağlasa da, 1000 ila 2000 arasında daha uzun şarj/deşarj ömrüne sahiptir. Bileşime göre NMC malzeme özelliklerinin ilişkisi Şekil 2.3'de görülebilir. NMC katot malzemeleri temel olarak ikame atomlarla katılanmış LiNiO_2 'dir. $R-3m$ uzay grubu ile $\alpha\text{-NaFeO}_2$ katmanlı yapısına sahiptir. Kristal yapısı Şekil 2.4'de görülmektedir. NMC kristal yapısı, [001] yönü boyunca tekrar eden TM-O-Li-O katmanlarından oluşur. İdeal olarak yapıdaki geçiş metallerinin yükleri Ni^{2+} , Co^{3+} ve Mn^{4+} 'dir. Mn^{4+} 'ün şarj durumudeşarj sırasında değişmez. Bununla birlikte, Mn'nin oksidasyon durumundaki herhangi bir değişiklik, geri dönüşü olmayan yapısal değişikliklere yol açar [126]. Katod kapasitesinin ana kaynağı 3,6 – 3,9 V'da Ni^{2+} 'nin Ni^{3+} 'e ve 3,9 – 4,4V'da Ni^{3+} 'nin Ni^{4+} 'e yükseltgenmesinden geldiği için, nikel miktarını artırmak daha yüksek kapasite sunar [127, 128]. Daha yüksek voltajlar, 4,6 – 4,8 V'da Co^{3+} iyonunu Co^{4+} 'e oksitleyerek daha fazla kapasite sağlar; ancak Co^{4+} elektrolit ile reaksiyona girer ve kapasitenin azalmasına yol açar [129,130].



Şekil 2.3. Ni-Mn-Co'nun özelliklerine göre üçlü faz diyagramı.

2.1. NMC Katot Materyalinin Üretim Yöntemleri

NMC katotlarının elektrokimyasal davranışı büyük ölçüde parçacık morfolojisine, kristal yapısına, kristalliğine ve yüzey alanına bağlıdır. Bu özellikler büyük oranda sentez koşullarına bağlıdır. Bu nedenle kullanılan sentez yöntemi tozun özelliklerini ve bunun sonucunda elektrokimyasal performansları belirler. NMC tozlarını üretmenin farklı yöntemleri vardır; sol-jel sentezi, katı hal sentezi, mikrodalga sentezi, sprey pirolizi ve birlikte çökeltme sentezi gibi.

2.1.1. Sol-jel yöntemi

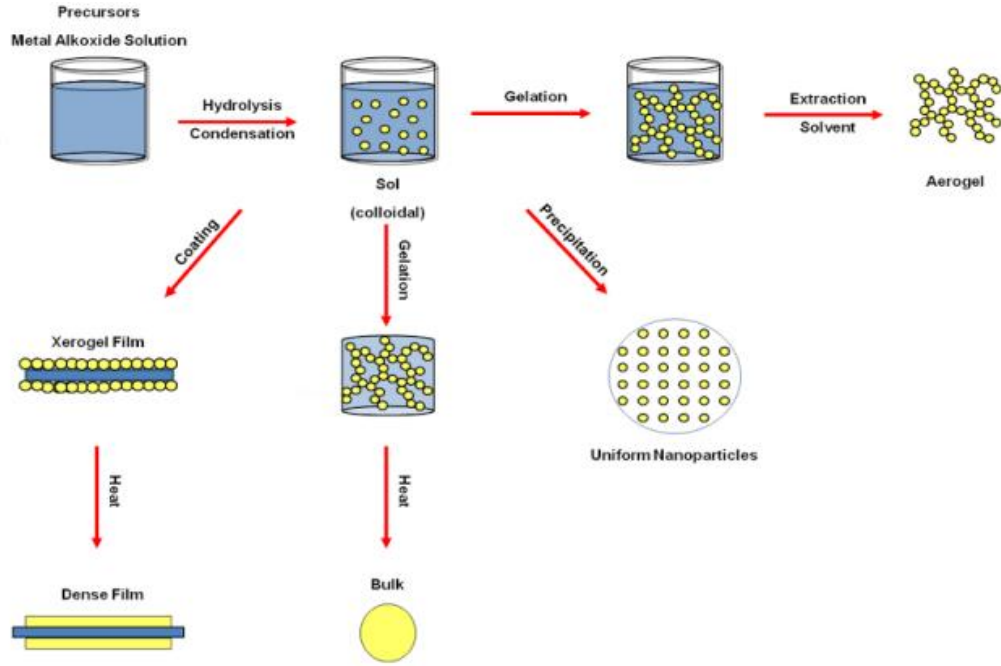
Ticari olarak sol-jel tekniği, kimyasal reaksiyonların yönetilebilirliği, kolaylığı ve düşük enerji tüketimi nedeniyle sıklıkla kullanılan üretim teknikleridir. Çapı 500 nm'den küçük parçacıklar Van Der Waals kuvvetlerinin etkisi altında suda askıda kaldığında çözelti "sol" adıyla anılır. Sol-jel tekniğinde, üretilmesi gereken malzeme türüne bağlı olarak çeşitli yöntemler kullanılır. Çözelti gerekli pH ve sıcaklığa ulaştığında sol oluşturulur ve ardından jelleşme başlar. Jelleşmenin ardından jelle ısıtma işlemi, kurutma ve kalsinasyon gibi ürüne özel işlemler uygulanarak gerekli malzeme oluşturulur.

Sol-jel prosesinin ana aşamaları şu şekilde özetlenebilir;

1. Jelleşme
2. Yoğuşma
3. Hidroliz
4. Polimerizasyon

Sol-jel tekniğinde, yoğuşma işlemleri, polimerize olan ve parçacıklara dönüşen monomerler üretir ve bu parçacıklar büyür. Daha büyük parçacıklar birbirleri arasında bir ağ yapısı oluşturduğunda bir jel üretilir. Sol-jel yönteminin şematik gösterimi Şekil 2.4.' de görülmektedir. NMC katot malzemesi de sol-jel yöntemiyle sentezlenebilir. Bu yöntemde öncelikle Li ve TM öncülleri deiyonize suda istenilen molariteye göre eritilir ve ardından karıştırılır. Sitrik asit gibi gerekli miktarda şelatlama maddesi Li - TM çözeltisine yavaş yavaş damla damla ilave edilir. pH seviyesi genellikle bir NH_3 çözeltisi kullanılarak ayarlanır. Karıştırılan çözelti ısıtılır ve şeffaf jel oluşana kadar sürekli karıştırılır. Daha sonra, nihai tozu elde etmek için jel ısıtılır ve kurutulur. Bu yöntemle, Zhang ve ark. [130], 1C hızında 168 mAh/g başlangıç deşarj kapasitesine

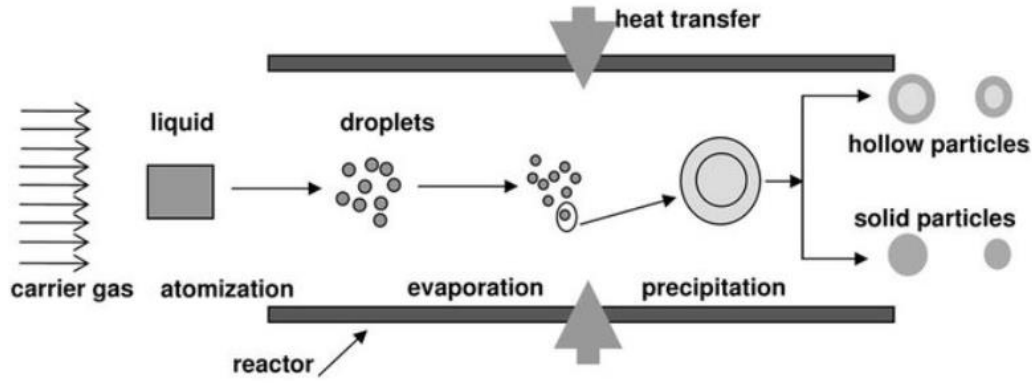
ulaşmıştır. Lin ve diğerleri, [131] sol-jel yoluyla Al katkılı NMC üretmiştir. Katot malzemesi, 194.6 mAh/g'lık bir başlangıç deşarj kapasitesi göstermiştir.



Şekil 2.4. Sol – jel yönteminin şematik gösterimi [132].

2.1.2. Sprey piroliz yöntemi

Bu yöntemde indirgeme reaksiyonları sonucunda çeşitli bileşim ve morfolojilere sahip, homojen olarak dağılmış tozlar (metalik, intermetalik ve seramik malzemelerin mikron altı boyutlarında) üretilmektedir [133,134]. Sprey piroliz yöntemi atomizasyon mekanizmalarına göre değişiklik göstermektedir [134,135]. Sprey piroliz işleminde metal tuzu çözeltilerinden önce aerosol damlacıkları oluşturulur, daha sonra bu damlacıklardan katı parçacıklar elde edilir (Şekil 2.5.). Bu prosesin avantajı, metal tuzları karışımından oluşan bir çözeltiden kompozit partiküller üretebilme yeteneğidir [136]. Bu yöntemin büyüme sıcaklığının belirlenmesinde zorlukları vardır ve uzun işlem süresinden sonra püskürtme nozulu hasar görür. Bunlar bu yöntemin ana dezavantajlarıdır [137]. TM'ler ve lityumdan oluşan öncül çözelti, başlangıçta ultrasonik nebulizör aracılığıyla istenen bir frekansta atomize edilir. Püskürtülen damlacıklar oksijen gazı ile reaktöre taşınır ve laminar akışlı 14 aerosol reaktörü arasında buharlaşma, çökme, kurutma, piroliz ve sinterleme işlemleriyle çekirdeklenme ve büyüme gerçekleşir. Son ürün reaktör çıkışında elektrostatik çökeltici ile ekstrakte edilirken, gazlar soğuk bir tuzaktan geçirilerek temizlenir [138].



Şekil 2.5. Sprey piroliz yönteminin adımları [139].

2.1.3. Katı hal sentezi

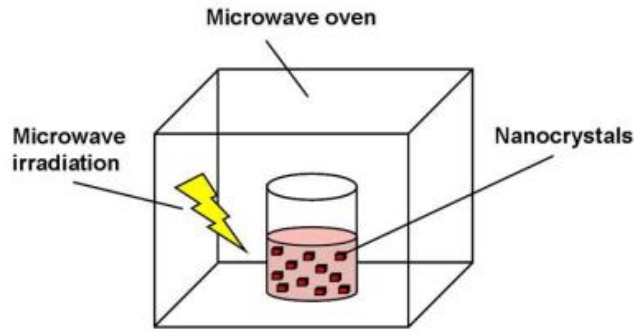
Toz sentezinin en basit tekniği katı hal sentezidir. Karışımı yüksek sıcaklıklara ısıtmadan önce TM oksitleri ile lityum öncüsünün birlikte öğütülmesi tercih edilir. Kristalizasyon safsızlıkları riski nedeniyle bu sentez işlemi çok katmanlı malzemeler için yaygın olarak kullanılmamaktadır. Katı hal tekniğiyle üretilen NMC, 2,5–4,5 V aralığında 141,3 mAh/g başlangıç deşarj kapasitesine ulaşılmıştır [140].

Bu yaklaşım kullanılarak, yapılacak maddenin yapı taşları olan oksitler öğütülerek karıştırılır ve toz parçacıklarının eşit şekilde dağılması sağlanır. Daha sonra öğütme henüz yaşken yapılmışsa kurutulup preslenir. Preslenen numuneler daha sonra doğru sıcaklıkta ve doğru şekilde sinterlenir. Sinterlemeden çıkan ürünün başka bir aşamaya geçmesine gerek yoktur [141].

2.1.4. Mikrodalga yöntemi

Son yıllarda mikrodalga sentezi, yüksek üretim hızı, basitliği ve yüksek enerji verimliliği nedeniyle önem kazanmıştır [142]. Mikrodalga sentez yönteminin avantajları şu şekilde özetlenebilir: Elektromanyetik enerji ile birçok kimyasal bileşiğin farklı malzemelerle üretilmesinin kolay olması, reaktiflerin doğrudan ısıtılması nedeniyle daha az miktarda çözücüye ihtiyaç duyulması (Şekil 2.6.) ve çevre dostu davranışı [143-144]. Geleneksel yöntemlerden farklı olarak mikrodalga yöntemi malzemeyi lokal olarak ısıtabildiğinden yöntem daha ekonomik ve çevre dostudur. Mikrodalga etkisi her malzeme üzerinde farklı miktarda ısı değişimi yaratır. Bu avantajdan yararlanılarak kompozit parçalarda seçici ısıtma yapılabilmektedir. Bununla birlikte, üretim ürününün düşük miktarı, sürecin maliyet etkinliğini azaltır ve

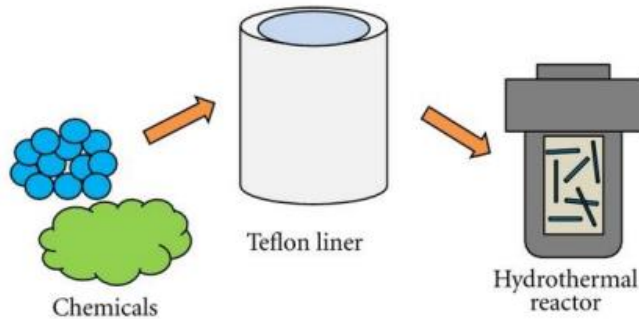
bu da seri üretimde kullanımı için katı bir kısıtlamayı temsil eder [143]. Mikrodalga sentezi, NMC malzeme üretimi için başka bir yöntemdir. Mikrodalga ısıması hazırlanan NiMnCo(OH)_2 öncüsü ve Li öncüsü karışımını çok kısa sürede ısıtır. Hızlı malzeme üretimi bu yöntemi avantajlı kılmaktadır [144]. Bununla birlikte, nihai ürün genellikle kristallik açısından tatmin edici değildir. Zayıf kristallik zayıf elektrokimyasal performansa yol açar. Lee ve diğerleri, [144] mikrodalga sentezi yoluyla $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ aktif maddesini sentezlemişlerdir. Başlangıç deşarj kapasitesi 3-4,3V aralığında 0,2C'de 156 mAh/g olarak bulunmuştur.



Şekil 2.6. Mikrodalga senteziyle metal oksit tozu üretimi [145].

2.1.5. Hidrotermal yöntem

Hidrotermal proses, su ve mineralleştiricilerin varlığında, yüksek basınç ve sıcaklıkta, çözünebilir materyallerin çözüldüğü ve daha sonra yeniden kristalleştiği bir ortamda meydana gelir. Hidrotermal yöntemde başlangıç malzemeleri ve çözücü kapalı bir kaba konulur ve belirlenen yüksek sıcaklığa kadar ısıtılır (Şekil 2.7.). “Hidrotermal” yöntemde çözücü olarak su kullanılır, alkol veya başka bir organik çözücü kullanılırsa işleme “solvoterma” adı verilir.



Şekil 2.7. Hidrotermal yöntemin şematik gösterimi.

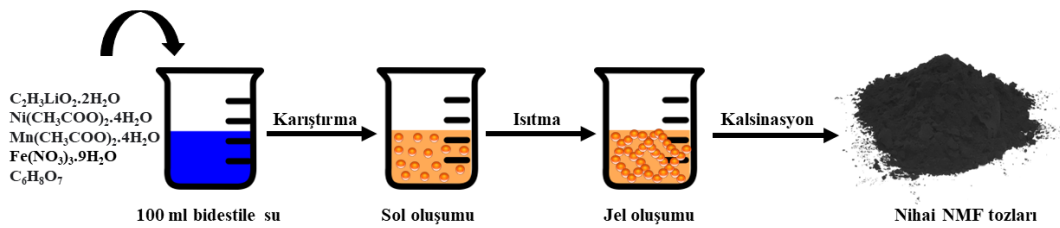
Hidrotermal yöntemde kristal büyütmek için tasarlanan cihaza “otoklav” adı verilmektedir. Otoklav çelik silindirden yapılmış olup, çıkarılabilir teflon aparatı ile 250°C'ye kadar sıcaklıklara ve 1800 psi'ye (~124 bar) kadar basınca dayanıklıdır. Otoklavın diğer parçaları emniyet diskisi, korozyon diskisi, alt ve üst basınç dengeleme plakalarıdır. Deneyde, çözelti hazırlandıktan sonra, programlanabilir sıcaklıktaki bir fırına yerleştirilmiş bir otoklava yerleştirilir. Çözeltinin pH değeri, başlangıç malzemelerinin stokiometrik oranları, sıcaklık ve süre ürün özelliklerini etkileyen önemli parametrelerdir [146].



3. MATERİYAL VE YÖNTEM

3.1. NMF Tozlarının Sentezi

NMF tozları sol-jel yöntemiyle sentezlenmiştir ve tozların üretimi Şekil 3.1’de şematize edilmiştir. Sol-jel olarak isimlendirilen yöntemin ilk aşaması inorganik bir polimerin oluşumuna dayanmaktadır. Bu inorganik polimer, kondenzasyon ve hidroliz sonucu meydana gelmektedir. Bu yöntem ile sentezlenmesinin nedeni proses basamaklarının kolay yönetilebilmesi, çevreci bir yöntem olması ve proses sonucunda üretilen tozların nano boyutta oluşumuna imkân kılmasıdır [147]. İlk olarak 100 mL bidestile su içerisinde stokiyometrik oranlarda $C_2H_3LiO_2 \cdot 2H_2O$, $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, ilave edilmiş ve 24 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. 24 saatin ardından çözeltiye istenen Ph elde edilene kadar NH_4OH ilavesi yapılmıştır ve $80^\circ C$ ’de ısıtma işlemi yapılarak yapıdaki NH_4OH kontrollü bir şekilde uzaklaştırılmıştır. Yapı öncelikle sol olarak adlandırılan katı maddelerin sıvı içerisinde bulunduğu kolloidal süspansiyon olarak ortaya çıkmaktadır ve artık sıcaklığın etkisi ile rijitliği artarak akışkanlığı kaybolmuş bir yapıya dönüşmektedir ve bu yapı jel olarak adlandırılmaktadır [148]. İstenen yapının elde edilmesinin ardından artık kurutma ve ısıtma adımlarına geçilmektedir. $100^\circ C$ ’de 24 saat, $450^\circ C$ ’de 8 saat, $850^\circ C$ ’de 6 saat kalsinasyon işlemi yapılarak nihai NMF tozları elde edilmiştir.

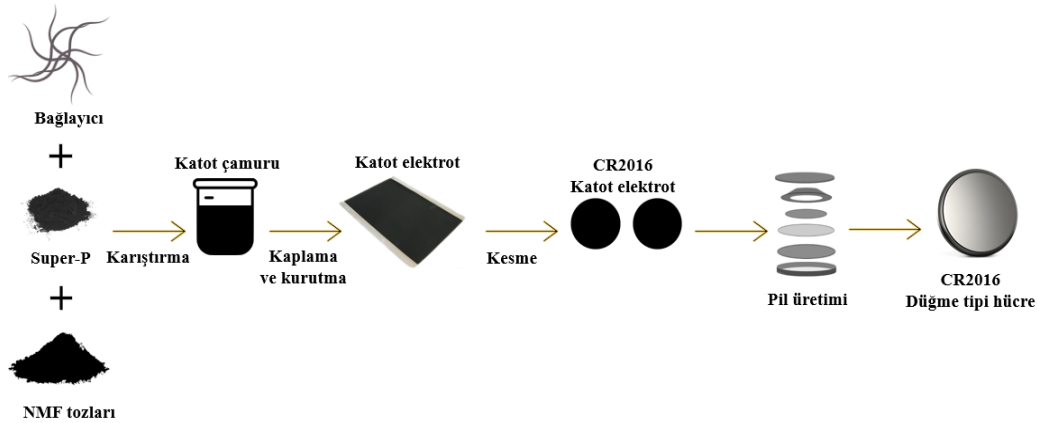


Şekil 3.1. NMF tozlarının üretim kademeleri.

3.2. NMF Katot Elektrotlarının Sentezlenmesi ve Pil Üretimi

32 ml saf su içerisine ağırlıkça %2.5 karboksimetil selüloz (CMC) ve %2.5 Stiren Butadien Kauçuğu (SBR) ilave edilmiştir. Elde edilen bağlayıcı karışımına ağırlıkça %10 Super-P ilave edilmesinin ardından %85 NMF tozları ilave edilir ve manyetik

karıştırıcı yardımıyla 4 saat boyunca karıştırılır. Çözeltide istenilen kıvamın elde edilmesinin ardından alüminyum folyo üzerine kalınlığı 300 µm olacak şekilde doktor blade yardımıyla sıvama işlemi yapılır. Sıvanan elektrot çamurunun kurumasının sağlanması için 65°C’de 24 saat boyunca vakumlu etüvde bekletilir. Vakumlu etüvde bekletilen elektrotlar pil üretimi adımına geçilmeden elektrot kesme cihazında kesilir. Yapılan tez çalışmasında CR2016 düğme tipi hücreler kullanılarak yarım ve tam hücre testleri gerçekleştirilmiştir. Pil basma işlemi glove box (eldivenli kutu) adı verilen cihazda gerçekleştirilmiş olup seperatör olarak polipropilen (PP) ve elektrolit olarak LiPF₆ kullanılmıştır. Elektrolit ticari olarak kullanılmamış olup pil basma işleminin bir gün öncesinden hazırlanmıştır. Elektrolit hazırlama işlemi etilen karbonatın (EC) dimetil karbonat (DMC) içerisinde 1:1 oranda 24 saat boyunca 250 rpm’de çözündürülmesi ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.2’de NMF katot elektrotlarının sentezlenmesi ve pil üretimi şematize edilmiştir.



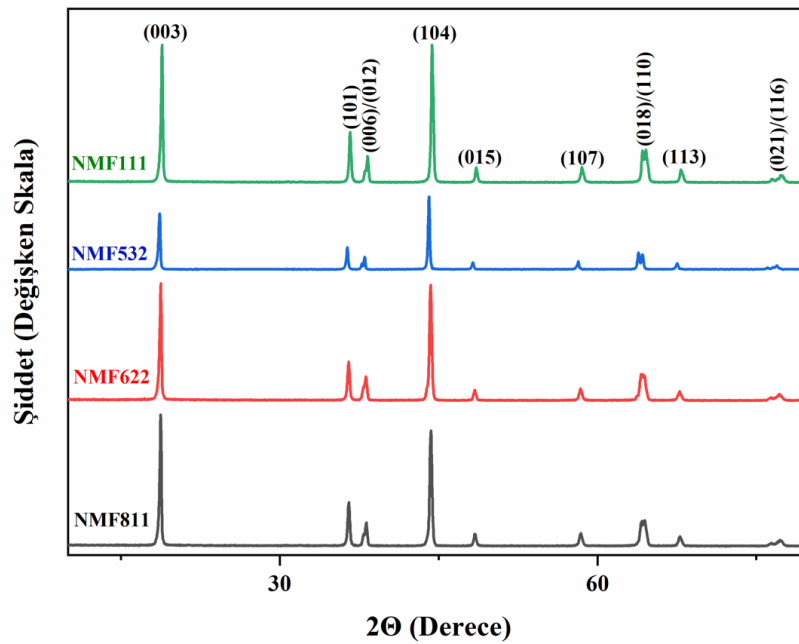
Şekil 3.2. Katot elektrotlarının sentezlenmesi ve pil üretim aşamaları.

3.3. Karakterizasyon Analizleri

3.3.1. X-ışınları kırınım (XRD) analizi

Sol-jel yöntemiyle üretilen 4 farklı stokiometrik orana sahip NMF tozlarının X-ışınları kırınım (XRD) analizi sonuçları Şekil 3.3’de verilmiştir. Üretilen tozların analizleri 10° ile 80° arasında tarama hızı 2°/dk olacak şekilde Rigaku DMax 2200 isimli XRD cihazında Cu Kα radyasyonu kullanılarak belirlenmiştir. Yapılan analiz sonucunda elde edilen kırınım desenlerine bakıldığında NMF tozlarının dar kırınım pikleri yapı içerisinde bulunan katyonların homojen bir biçimde dağıldığına ve bu

tozların yüksek kristaliniteye sahip olduğuna atfedilebilir. Aynı zamanda 4 farklı bileşime sahip NMF tozlarının tamamı R-3m uzay grubuna sahip α -NaFeO₂ tipi yapıdadır. $I_{(003)}/I_{(104)}$ tepe noktalarının oranının, bölgeler arasındaki Li ve geçiş metal iyonlarının doluluk durumunun kısmi değişiminin veya katyon karışımının kritik bir göstergesi olduğu öne sürülmüştür [149,150]. Bu oranın 1.2'den düşük oluşu elektrodun elektrokimyasal performansını etkileyerek düşürmektedir. Bunun nedeni ise Li⁺ ve Ni²⁺ iyonlarının R-3m yapısında benzer bağlanma yapısına sahip olması ve benzer iyonik çapların Li/Ni antisit kusurlarının oluşmasından kaynaklanmaktadır [151].



Şekil 3.3. 4 farklı stokiometrik orana sahip NMF tozlarının XRD sonuçları.

(006)/(102) ve (108)/(110) kırınım çiftleri katmanlı yapıdaki katot malzemeleri içerisinde önemli bir yer arz etmektedir. Bunun nedeni ise bu kırınım çiftlerinin belirgin bir şekilde ayrılmasının katmanlı yapıya sahip katot malzemelerinde iyi bir hegzagonal dizilime sahip olduğunun göstergesi olarak söylenebilir. Aynı zamanda lityum iyonlarının şarj ve deşarj işlemleri sırasında interkalasyon ve deinterkalasyonunu kolaylaştırdığına atfedilebilir. NMF gibi katmanlı yapıya sahip katot bileşiklerinde c olarak isimlendirilen latis parametre değerinin artışı ile elektrokimyasal özellikler iyileştirilmektedir. Bunun nedeni ise lityum iyonlarının matris boyunca daha geniş aralıklarda giriş ve çıkışına neden olmasından kaynaklanmaktadır. Tablo 3.1'de 4 farklı stokiometriye sahip NMF tozlarının latis parametreleri verilmiştir. Latis distorsiyonu olarak isimlendirilen c/a ve katyon

karişımı olarak adlandırılan $I_{(003)}/I_{(104)}$ oranının kademeli olarak azaldığı görülmektedir. Katyon karişımındaki kademeli olarak azalmanın nedeninin sentezlenen NMF tozlarını oluşturan yükler ve yarıçaplar arasındaki farkın azalması ile Li^+ ve metal iyonları tabakaları arasındaki düzensizliğin artmasından kaynaklanmaktadır.

Tablo 3.1. NMF tozlarının latis parametreleri.

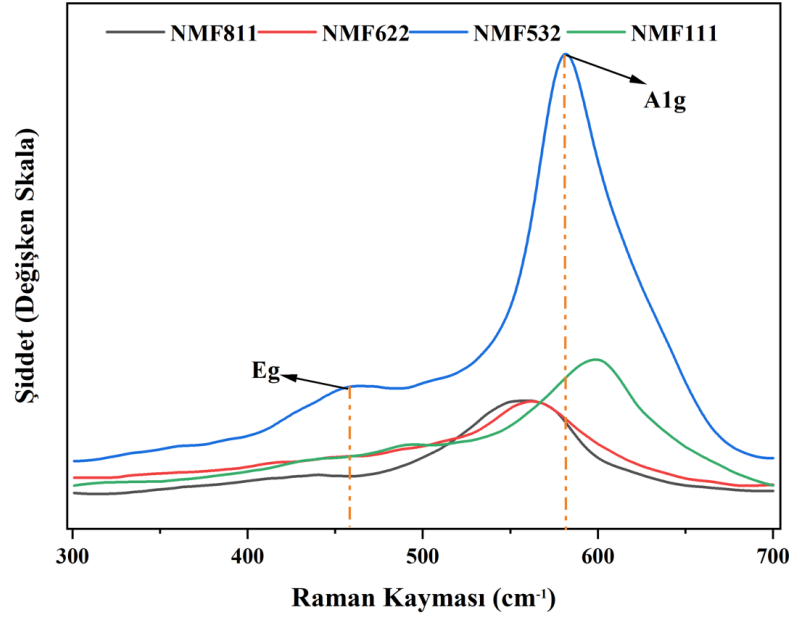
Numune	a (Å)	c (Å)	c/a	$I_{(003)}/I_{(104)}$
NMF811	2,8722	14,1882	4.9398	1.345
NMF622	2,9032	14,2254	4,8999	1.225
NMF532	2,9018	14,2176	4,8995	1.210
NMF111	2,8846	14,0952	4,8863	1.196

3.3.2. Raman spektroskopisi analizi

4 farklı stokiometrik orana sahip NMF tozlarının raman spektroskopilerini incelemek için öncelikle bu katmanlı yapıyı oluşturan tek bileşene sahip oksit yapılarının incelenmesi gerekmektedir. NMF yapısını LiFeO_2 , LiMnO_2 ve LiNiO_2 'nin katı çözeltisi olarak düşünebiliriz [152,153]. Bu katı çözeltilere uygulanan elektromanyetik alan sonucunda bir polarizasyon meydana gelir.

Bu polarizasyon sonucunda da A_{1g} ve E_g olarak adlandırılan M-O gerilmesine ve düzlemde O-M-O bükülmesine karşılık gelen iki farklı titreşim modu ortaya çıkmaktadır [154]. LiFeO_2 'de gözlemlenen titreşim modları A_{1g} : 533 cm^{-1} ve E_g : 646 cm^{-1} dalga boyunda açıkça gözlemlenmektedir. LiMnO_2 'de A_{1g} titreşim modu daha yüksek dalga boylarında meydana gelmektedir [154,155]. Bunun nedeni ise t_{2g} orbitalinde yer alan elektronlar sonucunda daha yüksek bir polarizasyonun meydana gelmesinden kaynaklanmaktadır. LiNiO_2 'e bakıldığında nikel iyonlarının farklı oksidasyon durumlarından kaynaklı A_{1g} modu $560\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlenmektedir. NMF tozlarının raman spektroskopileri incelendiğinde A_{1g} ve E_g titreşim modlarının her bir numune için farklı olduğu görülmektedir. Bunun nedeni her bir numunedeki geçiş metali oranının bir diğerinden farklı olması ve bunun sonucunda TMO_6 bağlarında polarizasyonunun değişmesinden kaynaklanmaktadır [156]. Her bir numuneye ait A_{1g} ve E_g titreşim modlarının dalga boyları Tablo 3.2'de verilmiştir. Şekil 3.4'e bakıldığında nikel oranının azalması ile E_g titreşim modunun dalga

boyunun açıkça arttığı görülmektedir. Bunun nedeni yapıda bulunan nikel oranının artması ile daha güçlü TMO_6 bağları oluşmaktadır. Çünkü NMF tanelerinde yer alan geçiş metalleri daha fazla oksijen ile temas eder ve yapı elektronötralliyi sağlamak için daha fazla oksitlenme eğiliminde olur. Bunun sonucunda da daha az polarizasyon meydana gelmektedir [157].



Şekil 3.4. NMF tozlarına ait raman spektrumları.

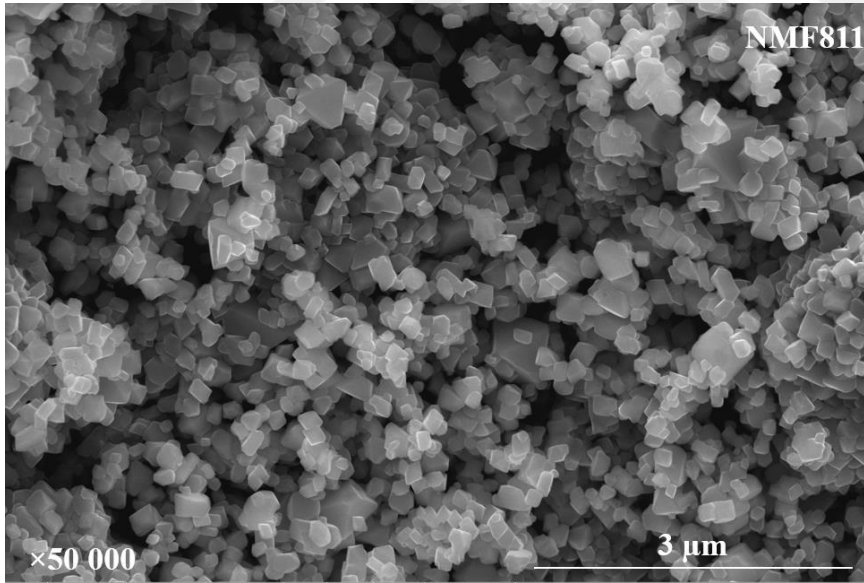
Tablo 3.2. 4 farklı stokiometriye sahip NMF tozlarının Eg ve A1g titreşim bantlarının dalga boyları.

Numune	Eg (cm^{-1})	A1g (cm^{-1})
NMF811	437	554
NMF622	448	561
NMF532	460	582
NMF111	486	598

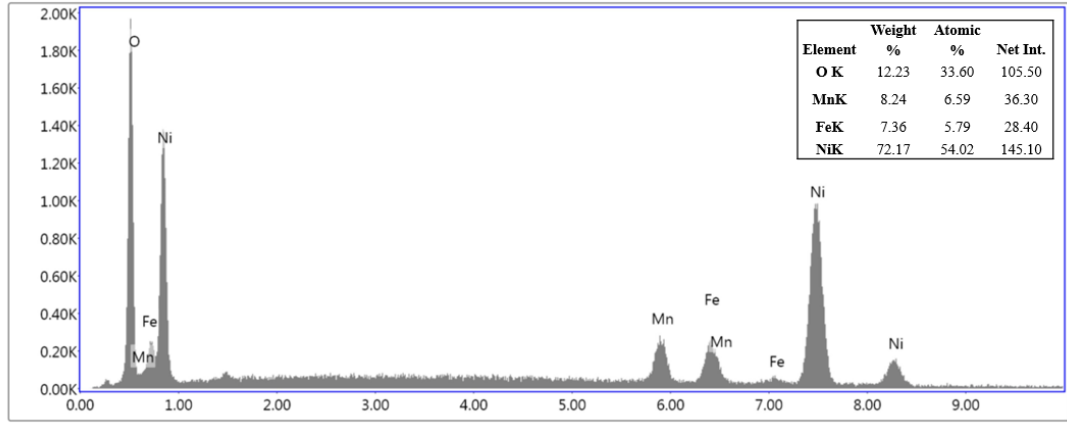
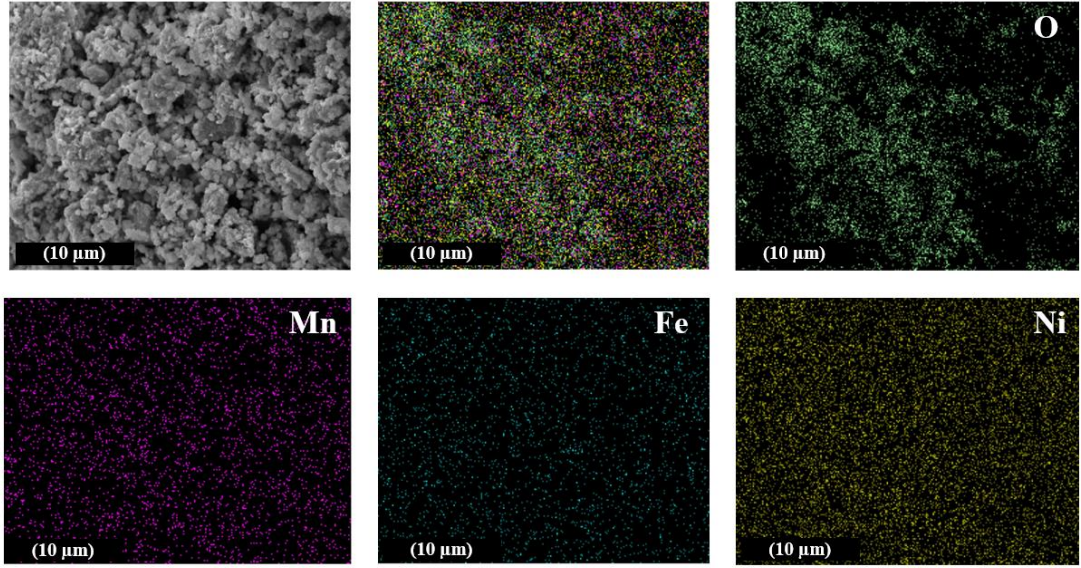
3.3.3. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM) analizi

Sol-jel yöntemi ile sentezlenen 4 farklı stokiometrik orana sahip NMF tozlarının $\times 50\,000$ büyütmedeki FESEM görüntüleri (Şekil 3.5, Şekil 3.7, Şekil 3.9, Şekil 3.11 'de) görülmektedir. Yapılan kurutma işlemi ve 2 kademeli kalsinasyon işlemi sonrasında oluşan tüm tanelerin polihedron bir yapıya sahip olduğu ve birbiri ile kısmi olarak sinterlendiği söylenebilir. Üretilen tozların çapları 200 – 950 nm aralığındadır. NMF tozlarında stokiometrik oranın değişmesi ile tanelerin morfolojik yapısında da

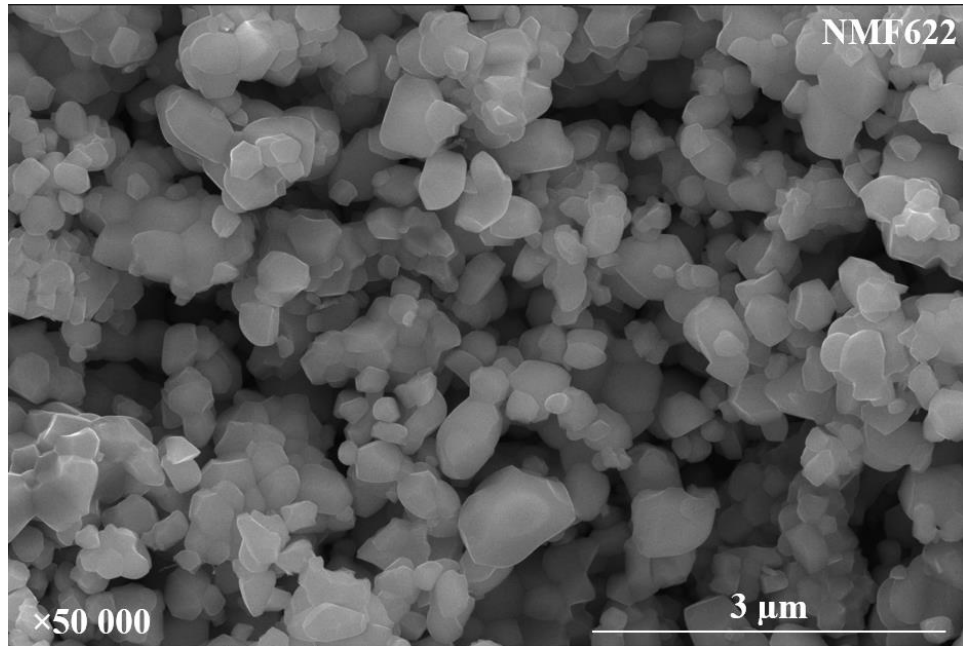
birtakım farklılıklar meydana gelmektedir. NMF111 yapısındaki aglomerasyon diğer stokiyometrik oranlara göre daha fazladır. Bu da FESEM analizi sonucunda görülmektedir. NMF111 yapısında gözlenen aglomerasyonun önüne geçmek için 80 ml bidestile su içerisine sodyum dodesil sülfat (SDS) ve NMF111 tozları ilave edilerek 45 dakika boyunca ultrasonik işlem yapılmıştır. Ardından çözelti saf su ile yıkanmış ve 80 °C’de etüvde kurutulmuştur. Böylelikle yapıda gözlenen aglomerasyonun önüne geçildiği yapılan FESEM analizi sonucunda doğrulanmıştır. NMF tozlarına ait $\times 10\,000$ büyütmedeki noktasal haritalama analizi ve EDS paternleri verilmiştir. Yapıda yer alan oksijen elementinin fazlalığı FESEM görüntüsünde yer alan daha açık taneleri simgeleyen ve beyaz olarak nitelenen tanelerin yapılarının oksitli formda olmasından kaynaklanmaktadır ve bunu yapılan EDS analizi sonucu doğrulamaktadır. 4 farklı stokiyometrik orana sahip NMF tozlarına yapılan EDS analizi sonucunda stokiyometrik oranların bileşim ile uyumlu olduğu görülmektedir. Her bir numunenin noktasal haritalama analizi ve EDS paternine bakıldığında ağırlıkça oksijen oranının NMF111 numunesinde yaklaşık %30 çıkması üretilen numunelerdeki elementlerin stokiyometrik oranlarında azalma ile oksijen miktarlarının arttığı görülmektedir.



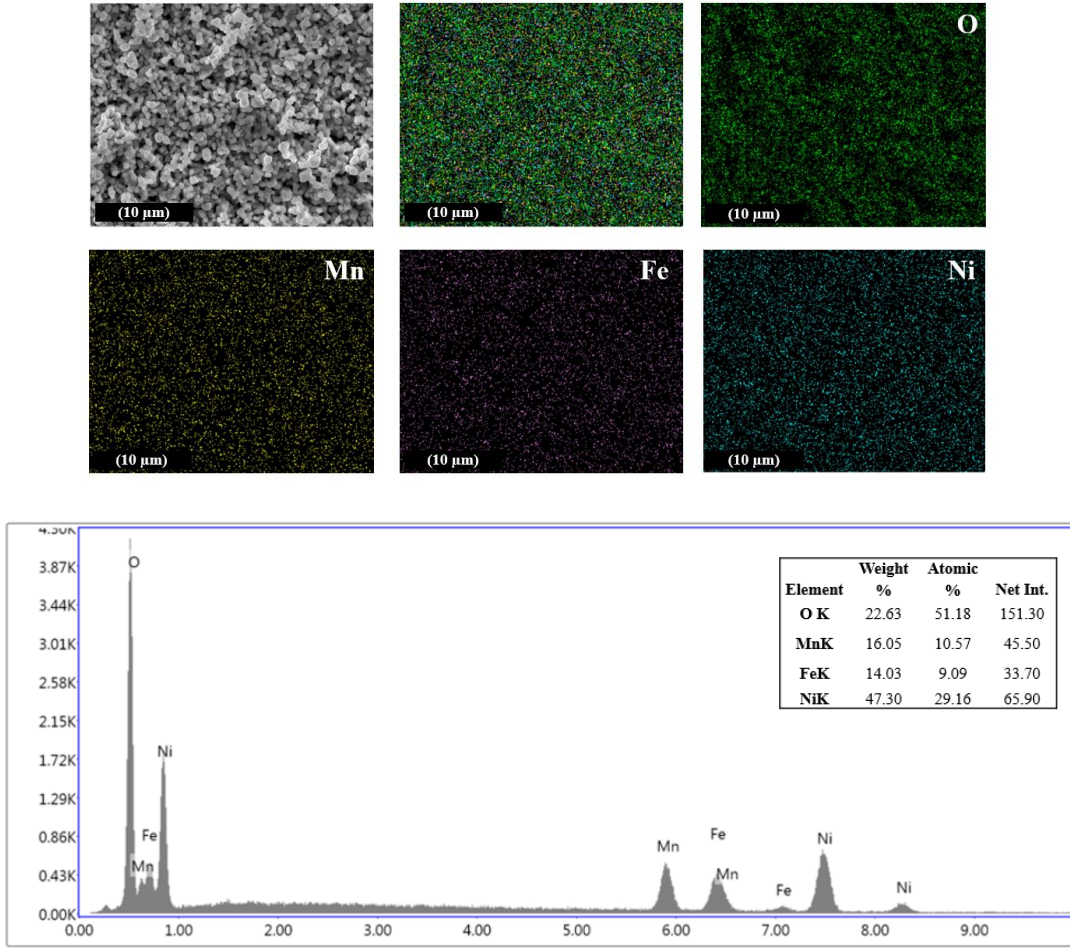
Şekil 3.5. NMF811 tozuna ait $\times 50\,000$ büyütmedeki FESEM görüntüsü.



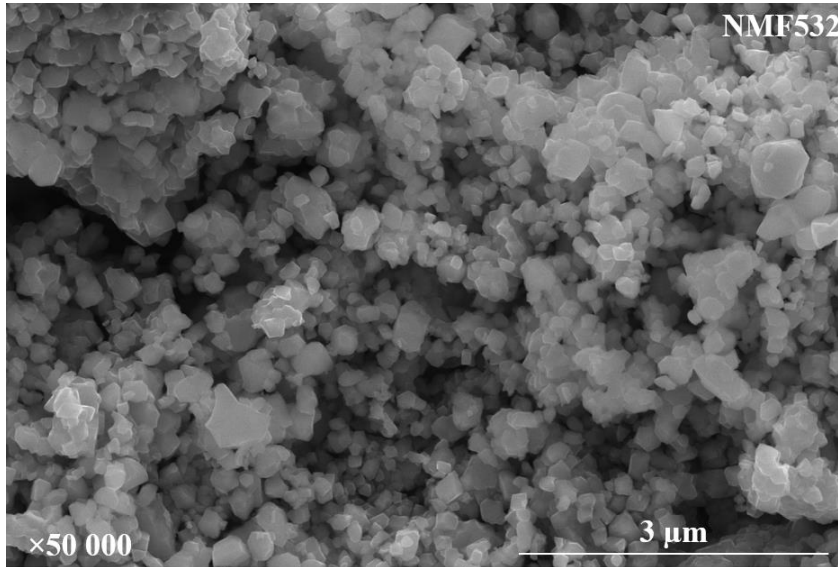
Şekil 3.6. NMF811 tozuna ait noktasal haritalama analizi ve EDS paterni.



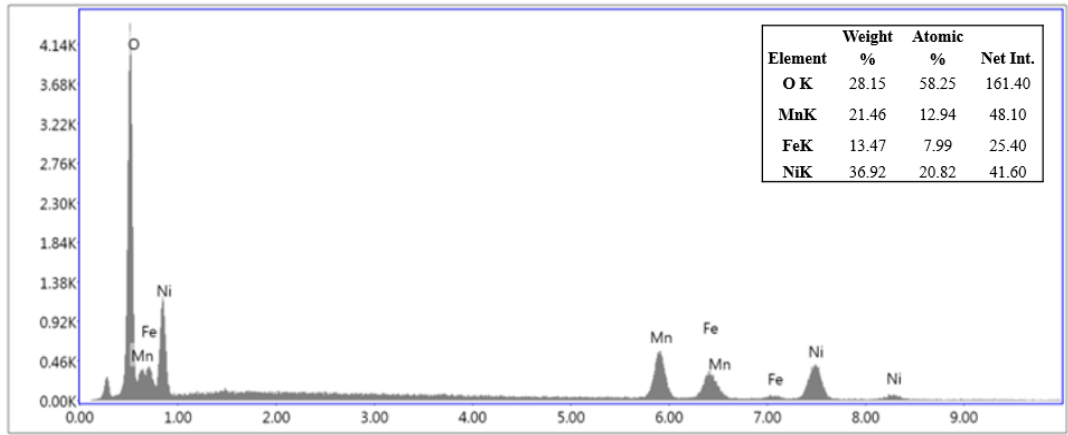
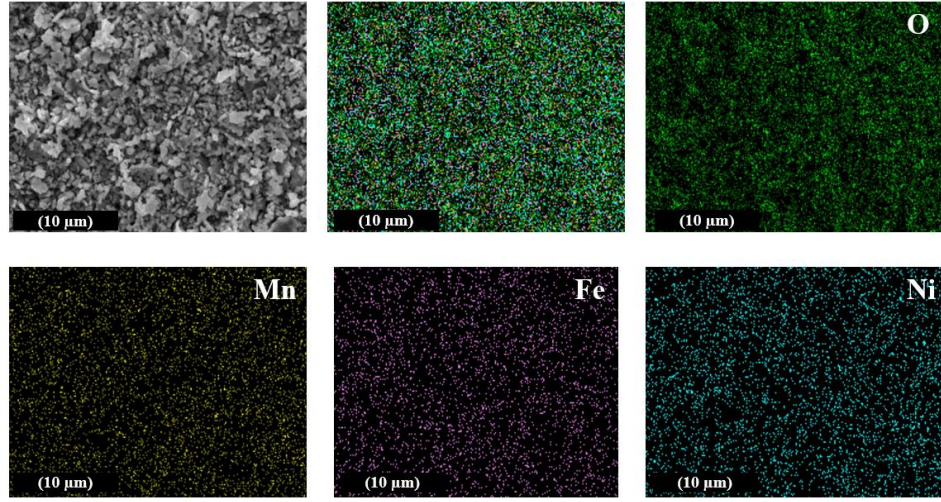
Şekil 3.7. NMF622 tozuna ait × 50 000 büyütmedeki FESEM görüntüsü.



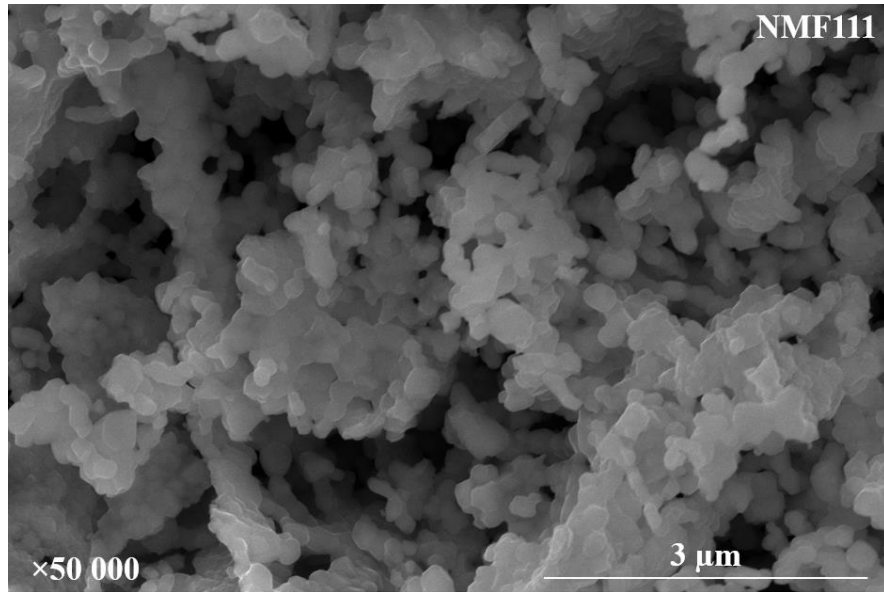
Şekil 3.8. NMF622 tozuna ait noktasal haritalama analizi ve EDS paterni.



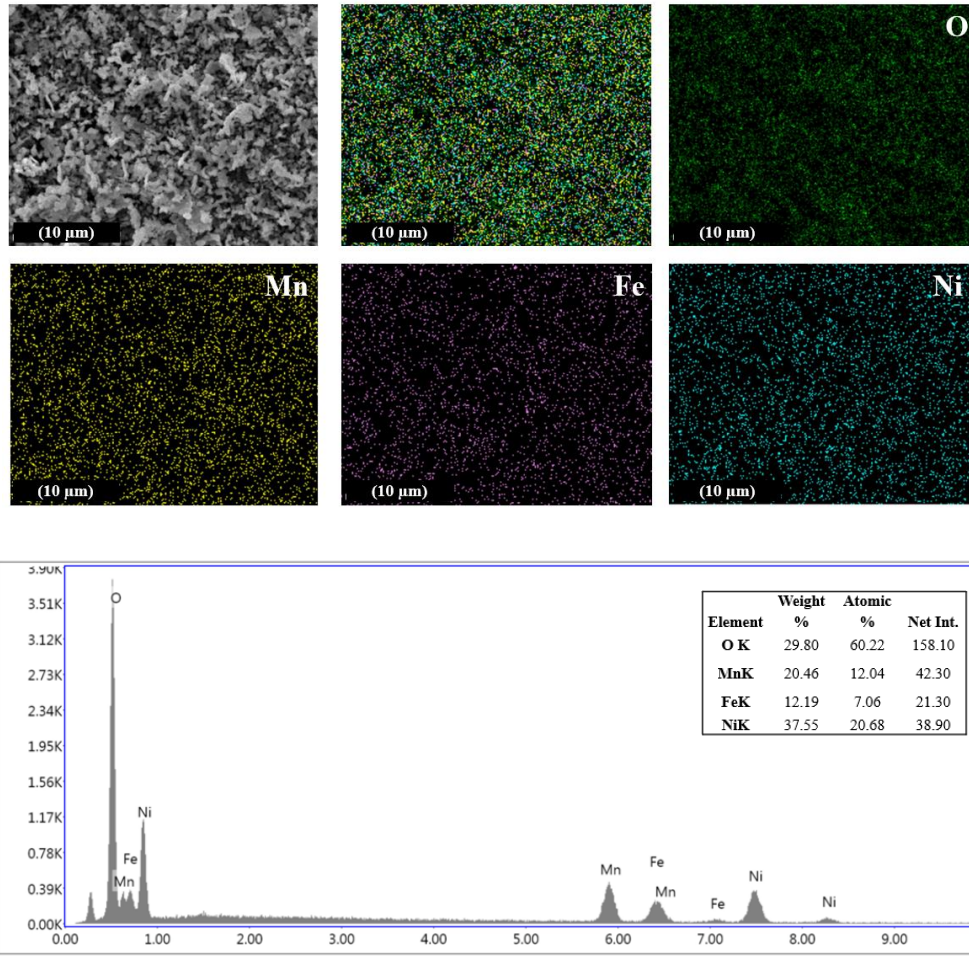
Şekil 3.9. NMF532 tozuna ait $\times 50\,000$ büyütmedeki FESEM görüntüsü.



Şekil 3.10. NMF532 tozuna ait noktasal haritalama analizi ve EDS paterni.

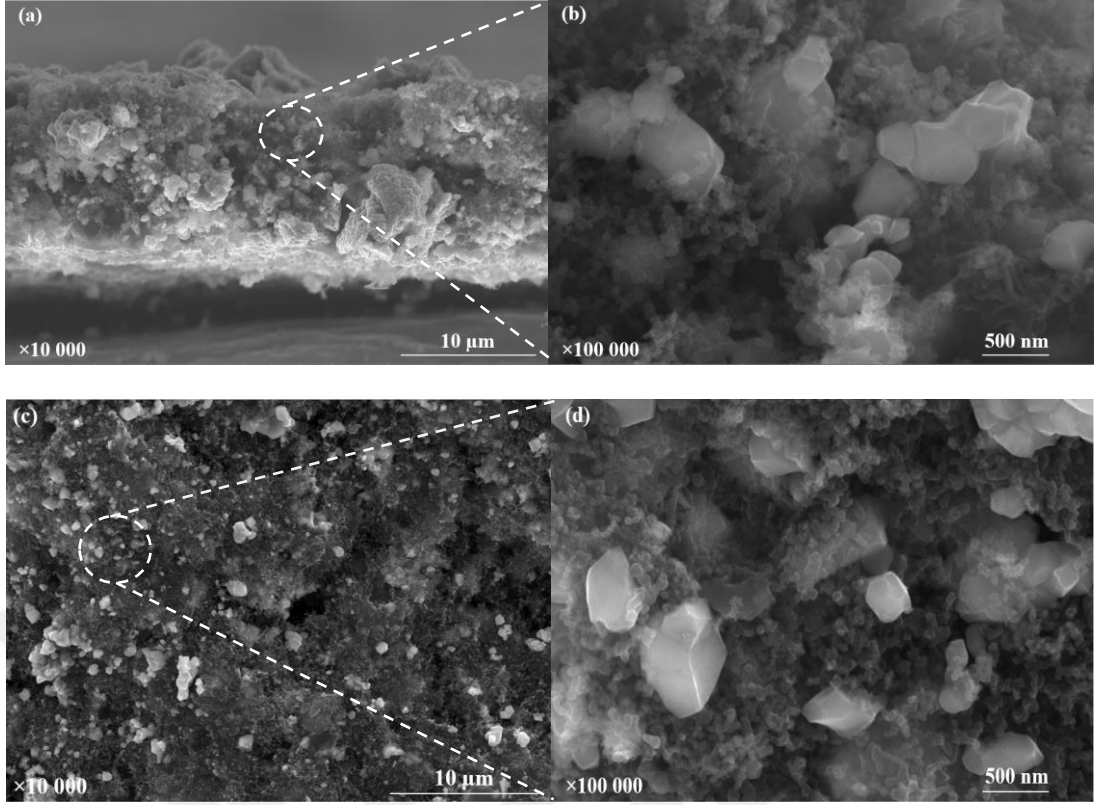


Şekil 3.11. NMF111 tozuna ait $\times 50\,000$ büyütmedeki FESEM görüntüsü.

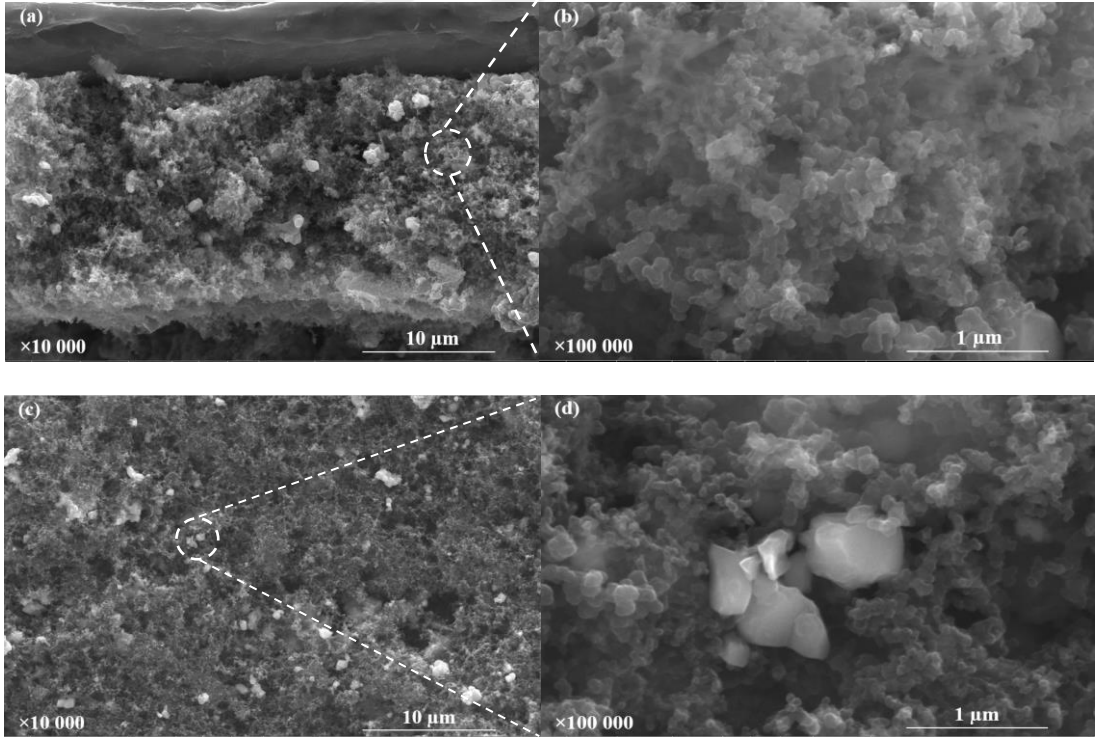


Şekil 3.12. NMF111 tozuna ait noktasal haritalama analizi ve EDS paterni.

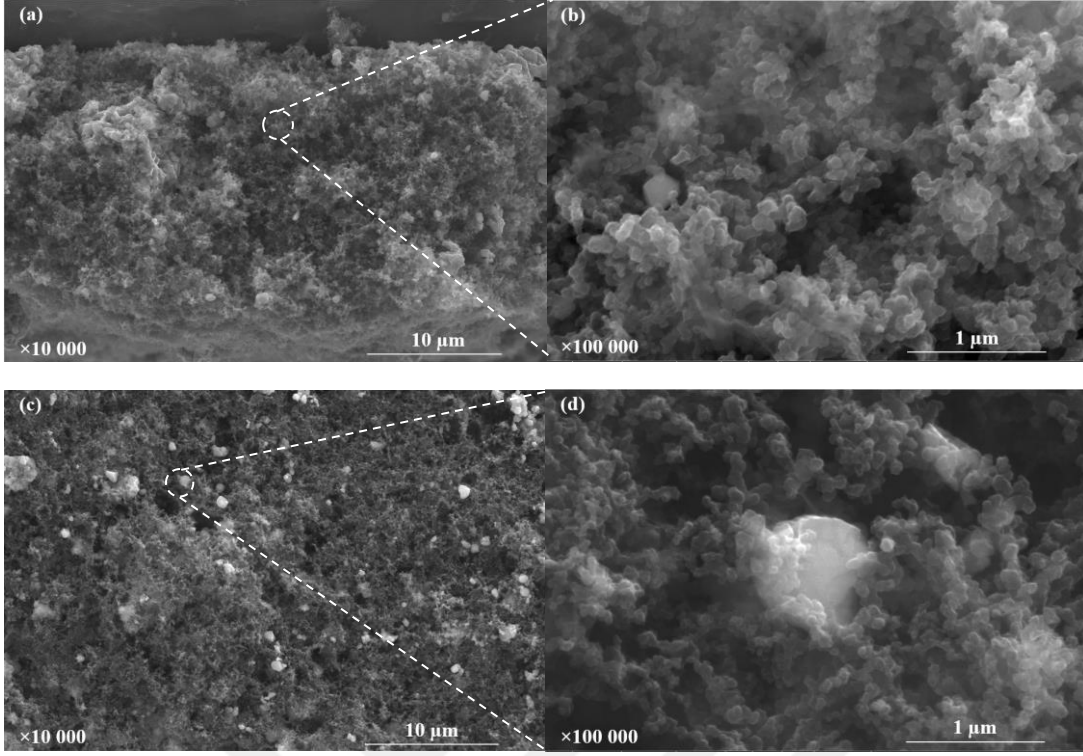
Ayrıca EDS paternlerinin altında kalan alanın numunede yer alan elementlerin artışı ile doğru orantılı olduğu görülmektedir. NMF tozlarının FESEM görüntülerinin ardından her bir NMF tozundan elde edilen katot elektrotlarının FESEM görüntüleri görülmektedir. Sentezlenen katot elektrotlarında NMF partiküllerinin homojen bir şekilde dağıldığı ve daha küçük taneleri simgeleyen partiküllerin Super-P'yi ifade ettiği ve çamur hazırlama prosesi esnasında tanelerin homojen bir şekilde çamur yapısına katıldığı görülmektedir. Aynı zamanda alüminyum folyo üzerine katot çamurunun iyi yapışma özelliği gösterdiği çamurların kesit görüntüleri sonucunda anlaşılmaktadır. Kullanılan bağlayıcı, görüntülerde sisli bir görünüm vermektedir ve kullanılan Super – P'yi ve NMF tozları arasında bir köprü görevi görmektedir.



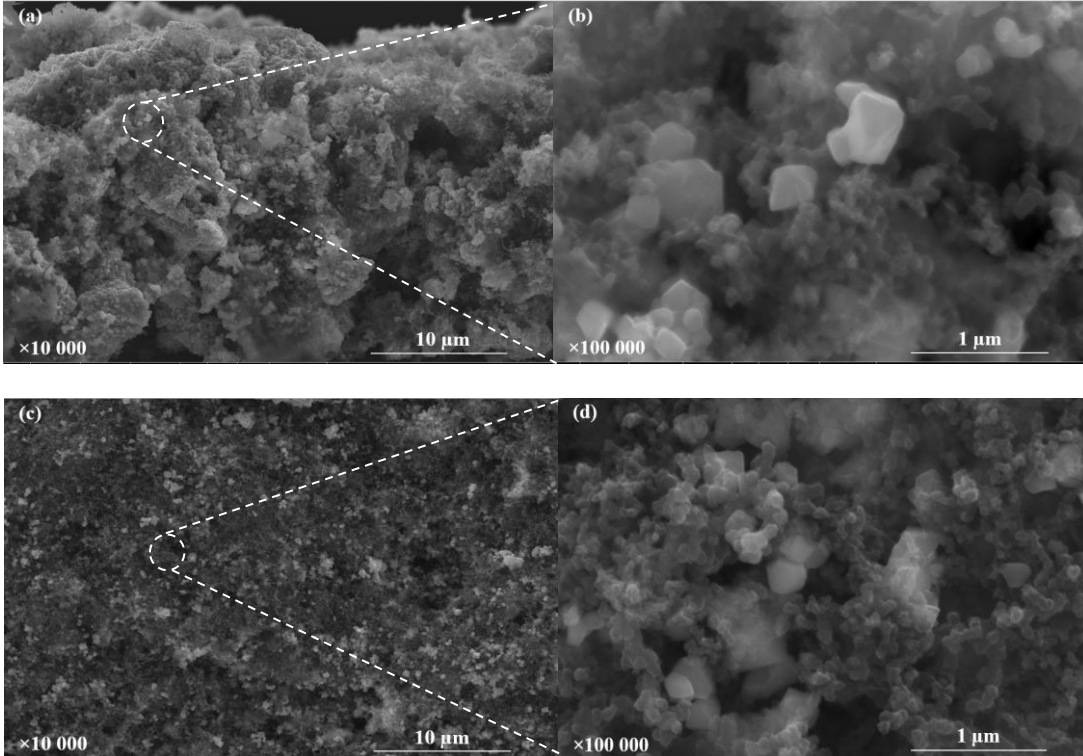
Şekil 3.13. NMF811 katot elektrotlarının (a) ve (b) kesit (c) ve (d) yüzey FESEM görüntüsü.



Şekil 3.14. NMF622 katot elektrotlarının (a) ve (b) kesit (c) ve (d) yüzey FESEM görüntüsü.



Şekil 3.15. NMF532 katot elektrotlarının (a) ve (b) kesit (c) ve (d) yüzey FESEM görüntüsü.

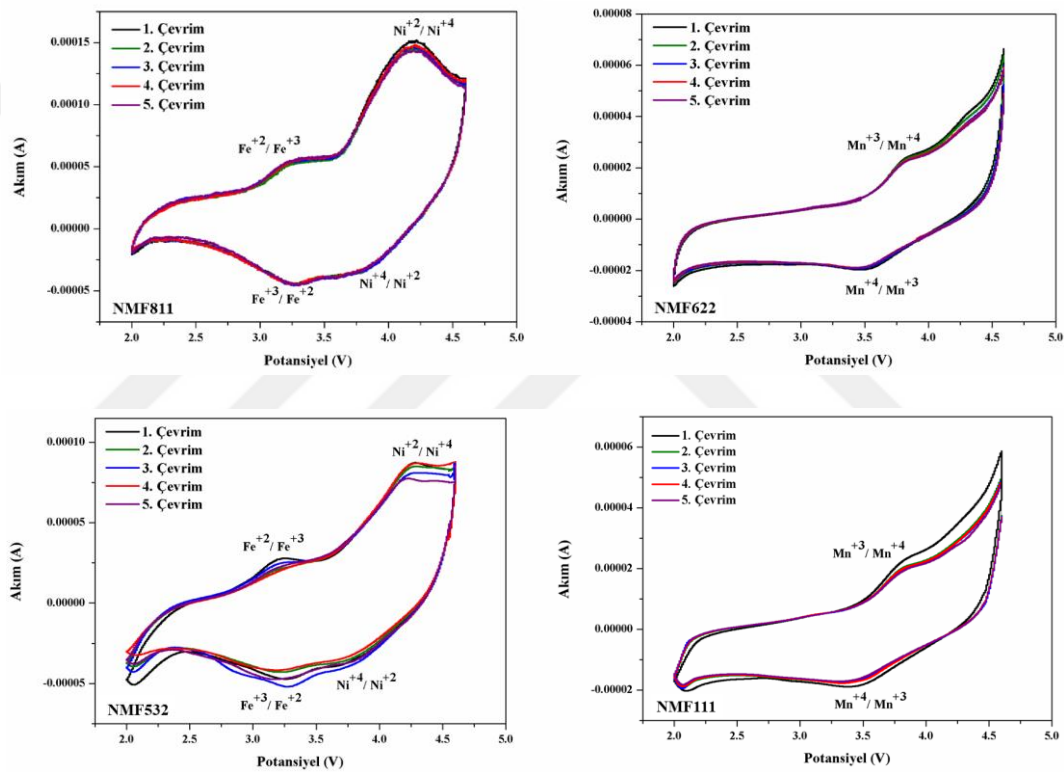


Şekil 3.16. NMF111 katot elektrotlarının (a) ve (b) kesit (c) ve (d) yüzey FESEM görüntüsü.

3.4. Elektrokimyasal Analizler

3.4.1. Çevrimsel voltametri (CV)

4 farklı stokiometrik orana sahip NMF tozlarından elde edilen katot elektrotlarının şarj ve deşarj işlemleri sırasında yapısında meydana gelen faz dönüşümlerini incelemek ve aynı zamanda bu elektrotların kinetik davranışlarını gözlemlemek amacı ile çevrimsel voltametri testi uygulanmıştır. Test koşulları her elektrot için standart koşullarda uygulanmış olup 2.0 V ile 4.6 V arasında tarama hızı 0,1 mV/sn olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Test sonucunda elde edilen veriler Şekil 3.17’de görülmektedir.



Şekil 3.17. NMF katot elektrotlarının çevrimsel voltametri (CV) eğrileri.

NMF811 katot elektrodunun CV eğrisine bakıldığında 2 adet oksidasyon ve 2 adet redüksiyon piki görülmektedir. Bu anodik pikler 3.25 Volt ve 4.18 Volt’da görülürken katodik pikler ise 3.23 Volt ve 3.94 Volt’da görülmektedir. İlk oksidasyon piki Fe^{+2} nin Fe^{+3} ’e dönüşümüne atfedilirken, ikinci oksidasyon piki ise Ni^{+2} ’in Ni^{+4} ’e yükseltgenmesine atfedilmektedir [158,159]. Deşarj sırasında meydana gelen ve 3.23 ve 3.94 Volt’da gözlemlenen redüksiyon pikleri ise sırasıyla $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ ve $\text{Ni}^{+4}/\text{Ni}^{+2}$ iyon çiftlerine atfedilmektedir. Yapıda yaklaşık 3.75 Volt’da herhangi bir oksidasyon ya da redüksiyon pikinin bulunmaması Mn iyonlarının yapıda +3 iyon formunda

kaldığının göstergesidir. NMF811 numunesi içerisindeki Li^+ iyonlarının difüzyon kabiliyeti hakkında bilgiyi bize CV eğrisinde yer alan redoks platoların maksimum voltajları arasında farklar vermektedir. Bu platolar arasındaki farklar azaldıkça difüzyonun hızlı bir şekilde ve elektrokimyasal sürecin ise verimli bir şekilde gerçekleştiğinin kanıtıdır [159].

Döngüler arasında neredeyse voltaj değerlerinde herhangi bir değişikliğin olmayışı bizlere polarizasyonunda düşük olduğunu söylemektedir. NMF622 katot elektrodunun CV eğrisine bakıldığında ise 1 adet oksidasyon ve redüksiyon piki görülmektedir. NMF811'in aksine bu sefer aktif olan iyonun Mn^{+3} iyonları olduğu ve yaklaşık 3.78 Volt'da $\text{Mn}^{+3}/\text{Mn}^{+4}$ oksidasyon pikine ve 3.50 Volt'da $\text{Mn}^{+4}/\text{Mn}^{+3}$ iyon çiftine rastlanır. Yapı içerisinde bulunan Fe^{+2} ve Ni^{+2} iyonları bu bileşende pasif olarak rol oynayarak redoks tepkimesine katılmazlar. Bunun nedeni ise elektrokimyasal olarak bu iyonların aktif rol oynamadığıdır. Stokiyometrik oranın değişmesiyle polarizasyonda artış meydana geldiği görülmüştür. Bunun nedeni ise Li^+ iyonunun kristal kafes içine karışması için gerekli süredeki azalmadan ve reaksiyona sadece aktif materyalin yüzeyinin katılmasından kaynaklanmaktadır. NMF532 katot elektroduna bakıldığında ise NMF811'e benzer bir CV eğrisi ve NMF811'in aksine bu sefer polarizasyonun yüksek olduğu bir eğri karşımıza çıkmaktadır. İlk yükseltgenmenin gerçekleştiği pike karşılık gelen ve 3.22 Volt'da gözlenen pik $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ iyon çiftine karşılık gelirken, 4.3 Volt'da gözlemlenen iyon çifti $\text{Ni}^{+2}/\text{Ni}^{+4}$ 'e denk gelmektedir. Ayrıca yapılan önceki çalışmalarda Li tabakası üzerindeki Fe^{+3} iyonları (3b katyonu) bir aktivatör olarak hareket ederek hızlı gerçekleşen Li^+ difüzyonunu engellenebileceği ve aynı zamanda şarj işlemi sırasında katmanlı yapıdan daha yavaş Li_2O ekstraksiyonuna neden olabileceği öne sürülmüştür. 4.29'da gözlenen diğer pik ise Ni^{+2} 'nin Ni^{+4} 'e dönüşümünün gerçekleştiği piki temsil etmektedir. Bu anodik piklere karşı gelen redüksiyon reaksiyonlarını temsil eden pikler ise 3.23 Volt'da ve 3.87 Volt'da gözlemlenmektedir. En düşük stokiyometrik orana sahip NMF katot elektrodunun CV eğrisine bakıldığında 1 adet katodik ve anodik pikler görülmektedir. Bu pikler şarj esnasında 3.84 Volt'da görülürken deşarj esnasında 3.45 Volt'da görülmektedir. Bu katot bileşiğinde 1. çevrim ve son çevrim arasındaki potansiyel farklara bakıldığında polarizasyonda artış olduğu görülmektedir. Bunun yanı sıra kobalt içermeyen NMF gibi katot elektrotlarında Mn elementi yerine Fe elementinin çözünmesi zayıf döngü performansına ve aynı zamanda düşük kulombik verimliliğe

neden olmaktadır. Şarj ve deşarj işlemleri boyunca meydana gelen pikler arasında voltaj farkları Tablo 3.3’de sunulmuştur.

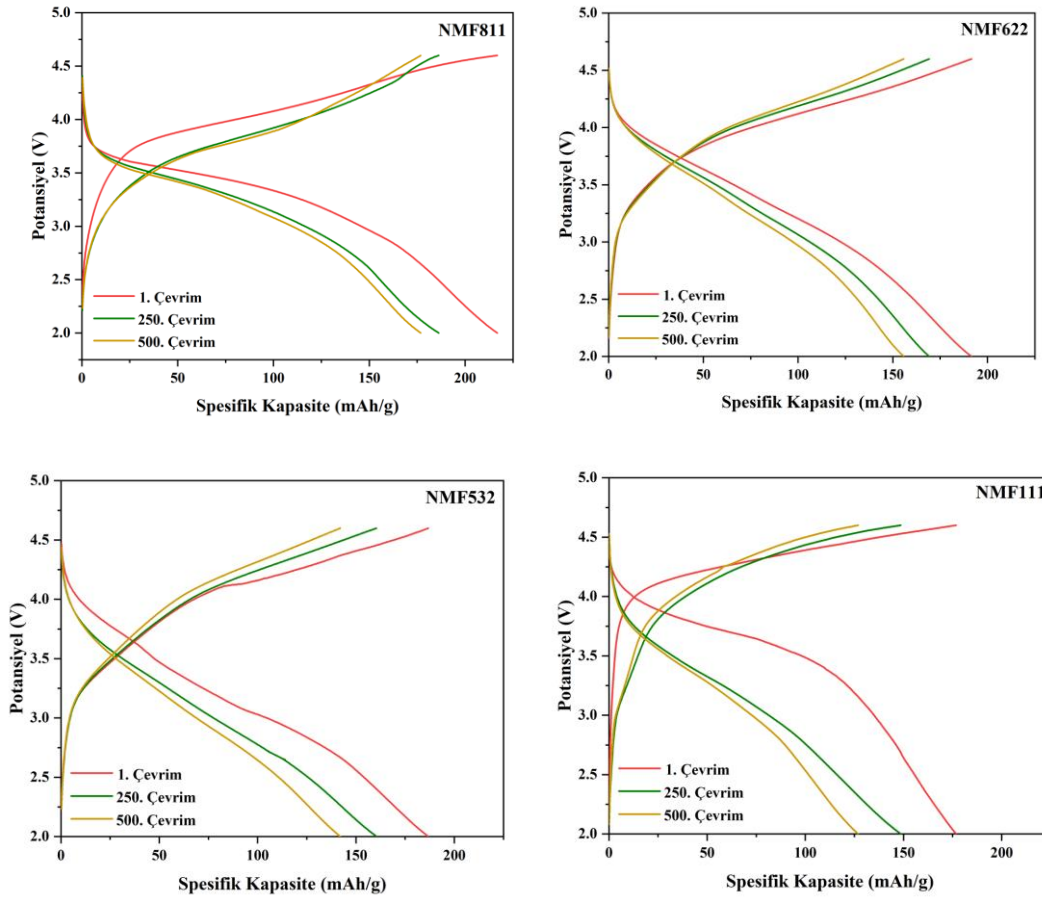
Tablo 3.3. NMF katot elektrotlarında (4 farklı sitokiyometrik orana sahip) 5 çevrim boyunca redoks potansiyelleri ve polarizasyon değerleri.

Numune Adı NMF811					
Döngü Sayısı	1	2	3	4	5
Oksidasyon	3.243	3.243	3.238	3.235	3.233
Redüksiyon	3.233	3.233	3.235	3.233	3.230
Polarizasyon	0.01	0.01	0.003	0.002	0.003
Numune Adı NMF622					
Döngü Sayısı	1	2	3	4	5
Oksidasyon	3.788	3.790	3.800	3.788	3.798
Redüksiyon	3.531	3.564	3.561	3.587	3.569
Polarizasyon	0.257	0.226	0.239	0.201	0.229
Numune Adı NMF532					
Döngü Sayısı	1	2	3	4	5
Oksidasyon	3.225	3.199	3.215	3.323	3.202
Redüksiyon	3.235	3.275	3.283	3.277	3.302
Polarizasyon	0.01	0.076	0.068	0.046	0.01
Numune Adı NMF111					
Döngü Sayısı	1	2	3	4	5
Oksidasyon	3.844	3.828	3.829	3.829	3.828
Redüksiyon	3.458	3.444	3.443	3.444	3.444
Polarizasyon	0.386	0.384	0.386	0.385	0.384

3.4.2. Galvanostatik şarj/deşarj testleri

Şekil 3.18’de NMF katot elektrotlarının galvanostatik şarj/deşarj eğrileri verilmiştir. Çalışmada katot elektrotlarının analizi Gamry Reference 3000 ile ve 2.0 - 4.6 Volt aralığında 1C hızında 500 çevrim boyunca test edilmiştir (1C = 274 mAh/g). NMF811 katot elektrodunun (a) ilk çevrim sonrasındaki spesifik kapasitesi 216.85 mAh/g olarak bulunmuştur.

Diğer katot elektrotlarının ise sırasıyla 191.5 mAh/g, 186.7 mAh/g, 176.8 mAh/g olarak elde edilmiştir. NMF811 katot elektrodu katmanlı yapıya sahip katot malzemeleri içerisinde 216.8 mAh/g gibi yüksek bir spesifik kapasite göstermesi ile gelecek vaad etmektedir. Bu katot metaryaline katkılama ve doplama işlemleri yapılarak performansın daha da artırılacağı ve istenen kapasite değerinin elde edileceği çalışma sonucunda sunulmaktadır. Diğer NMF katot metaryalleri ile kıyaslandığında NMF811 katot elektrodunun 1. Çevrimdeki kapasite değerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Bunun nedeni ise nikel oranının en fazla bu katot elektrotta yer alması ve nikel içeriğindeki artış ile depolanan enerji miktarının artmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.18. NMF katot elektrotlarının galvanostatik şarj/deşarj eğrileri.

Tablo 3.4’de katot elektrotlarının çevrim sonrasında kapasite kayıpları görülmektedir. En fazla kapasite kaybı %28.8 oranıyla NMF111 katot elektrodunda görülmüştür. Yapılan çalışmanın ilk amacı olan NMC katot metaryaline alternatif olarak önerilen NMF katot malzemesinin üretiminin başarılı bir şekilde gerçekleştiği görülmektedir. NMC katot malzemesinde kobaltın yerini demirin yapıda yer alması ile maliyeti

önemli ölçüde azaltacaktır. Bununla birlikte kobalt elementinin başlıca sorunlarından biri olan toksisitenin de önüne geçilmiş olunacaktır.

Tablo 3.4. NMF katot elektrotlarında (4 farklı stokiometrik orana sahip) meydana gelen kapasite kayıpları ve galvanostatik şarj/deşarj sonuçları.

Numune adı ve çevrim sayısı	1. Çevrim (mAh/g)	250. Çevrim (mAh/g)	500. Çevrim (mAh/g)	Kapasite Kaybı
NMF811	216.8	186.2	176.7	18.49
NMF622	191.5	169.21	155.8	18.64
NMF532	186.7	160.4	142	23.94
NMF111	176.8	148.6	126.9	28.82

3.4.3. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)

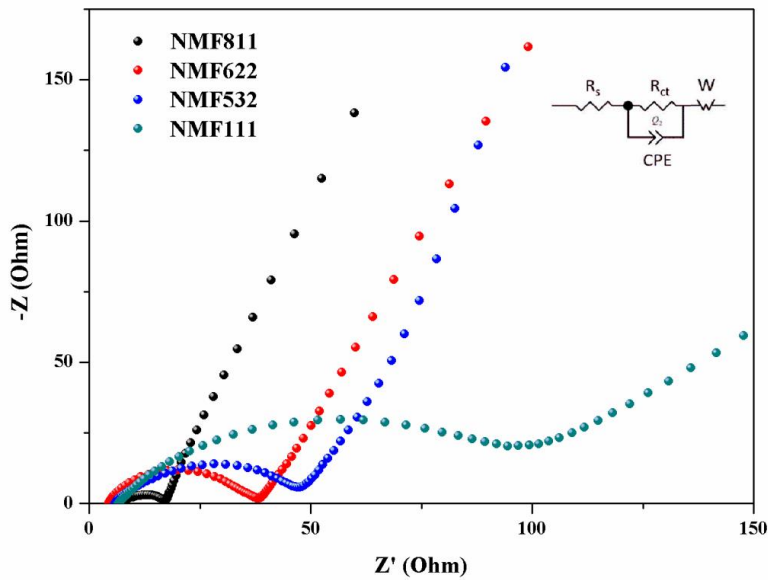
Şekil 3.19'da saf NMF tozlarından elde edilen 4 farklı numunenin empedans spektrumları Nyquist diyagramı ile gösterilmektedir. Bu malzemelerin iletkenliğini ve kinetiğini incelemek için EIS ölçümleri 0,01 Hz - 100 kHz frekans aralığında gerçekleştirilmiştir. Aynı zamanda eş değer devre eki grafik içerisine yerleştirilmiştir. Grafiğe bakıldığında bir yarım daire ve lineer bir doğrudan oluştuğu görülmektedir. Yarım dairenin çapı yük transfer direncini (R_{ct}) ifade etmekte ve bu direnç polarizasyon direncine (R_p) eş değerdir. Ayrıca yarım dairenin bulunduğu kısım yüksek frekans bölgesi olarak adlandırılmakta ve bu dairenin çapının büyük olması direncin büyük olduğunun ve bununla birlikte konsantrasyonun arttığı söylenebilir. Lineer kısım alçak frekans bölgesi olarak adlandırılmakta ve difüzyon ile ilgili bilgi vermektedir. Aynı zamanda bu eğimli doğru Warburg empedansını temsil etmektedir [159]. 4 farklı stokiometrik orana sahip NMF katot elektrotlarının R_s ve R_{ct} değerleri Tablo 3.5'de gösterilmiştir.

Şarj transfer dirençleri sırasıyla 17.61 Ω , 38.36 Ω , 47.24 Ω , 96.85 Ω 'dur. Stokiometrik oranın değişmesi ile şarj transfer direncinin de değiştiği görülmektedir. NMF811 katot elektroduna bakıldığında en düşük şarj transfer direncine sahip olduğu görülmektedir. Bunun nedeni aktif malzeme ile elektrolit arasında düşük yan reaksiyonların meydana gelmesine atfedilebilir. Aynı zamanda NMF811 katot elektrodunun yarım daire çapının küçük olması üretilen elektrodun kararlı yapıya sahip olduğunu, hızlı elektrokimyasal reaksiyon gösterdiğini ve iyonik iletkenliğin daha fazla olduğunun göstergesidir. NMF111 katot elektrodu en yüksek şarj transfer

direncine sahiptir. Bunun nedeni ise plakalar arasında oluşan düzensiz tabakalar sonucunda Li^+ difüzyonu için bariyer oluşturmaları ve bunun sonucunda da polarizasyonun artmasına atfedilebilir.

Tablo 3.5. NMF katot elektrotlarının R_s ve R_{ct} değerleri.

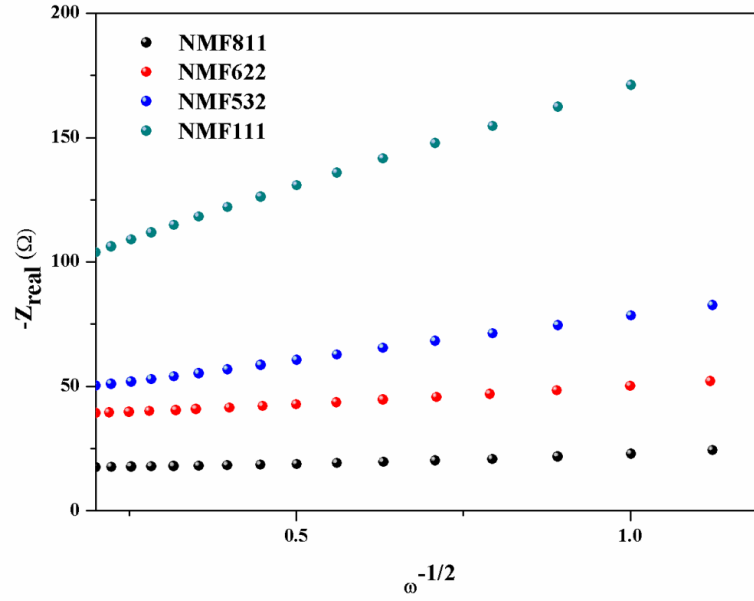
Numune	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)
NMF811	7.241	17.61
NMF622	4.456	38.36
NMF532	5.757	47.24
NMF111	5.610	96.85



Şekil 3.19. NMF katot elektrotlarının empedans spektrumları.

Şekil 3.20'ye bakıldığında 4 farklı stokiyometrik orana sahip NMF elektrotlarının difüzyon katsayı grafiği ve Tablo 1.4'e bakıldığında bu grafik yardımıyla hesaplanan difüzyon katsayıları (Li^+) ve σ değerleri görülmektedir. Tablo 3.6'ya bakıldığında en düşük Li^+ difüzyon katsayısına sahip bileşiğin NMF111 olduğu görülmektedir. Yüksek frekanslarda taneler uzağa hareket edemezler. Bu yüzden difüzyon daha düşüktür. Bu durumun tam tersi de geçerlidir. Düşük frekanslarda taneler daha uzağa difüze olurlar ve difüzyon böylelikle daha yüksektir. Üretilen katot elektrotlarda yüksek difüzyon katsayısı istenmektedir. Bunun nedeni ise yüksek yük yoğunluğu ve yüksek hız kapasitesi istenmesinden kaynaklanmaktadır. Yapılan hesaplamalar sonucunda NMF111'de Li^+ iyonlarının difüzyonunun daha zor gerçekleştiği

görülmektedir. Lityum iyonlarının difüzyonunun engellenmesi katot elektrot bileşiklerinin çevrim performansını etkilemektedir. En yüksek difüzyon katsayısına sahip bileşik NMF811'dir ve bu katot elektrodunda kinetik performansın diğer elektrotlardan daha iyi ve çevrim ömrünün ise diğer bileşiklere göre daha iyi olduğu söylenebilir ve bunun yanı sıra katot elektrot içerisindeki kinetik performansın daha iyi olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.20. NMF katot elektrotlarının difüzyon katsayı grafiği.

Tablo 3.6. NMF katot elektrotlarının σ ve D_{Li^+} değerleri.

Numune	σ ($\omega \cdot s^{-1/2}$)	D_{Li^+} ($cm^2 \cdot s^{-1}$)
NMF811	7.48	$1.57 \cdot 10^{-7}$
NMF622	96	$9.54 \cdot 10^{-10}$
NMF532	411.36	$5.20 \cdot 10^{-11}$
NMF111	1150.9	$6.64 \cdot 10^{-12}$



4. SONUÇLAR

Bu tez kapsamında kobalt elementinin NMC yapısında meydana getirdiği ekonomik ve toksisite sorunlarının önüne geçilmiştir. Bu işlem NMC kimyasında kobalt elementi yerine demir elementinin ikame edilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen NMF kimyasının hem elektrokimyasal performans açısından hem de ekonomik açıdan NMC kimyası ile rekabet edebilecek bir katot metaryeli olduğu anlaşılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda sol- jel yöntemiyle üretimi gerçekleştirilen 4 farklı NMF kimyasına sahip katot bileşikler ile ilgili aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

1. Yapılan XRD analizi sonucunda yapıda nikel oranının azalması ile katyon karışımının arttığı gözlenmiştir. Aynı şekilde yapıda nikel oranının artışı ile c ile simgelenen değerin arttığı görülmektedir. Bu şu şekilde açıklanabilir. NMF811 bileşiğinde en yüksek c değeri gözlemlenmesi lityum iyonlarının matris boyunca daha geniş aralıklarda giriş ve çıkışına neden olmasından kaynaklandığı ve elektrokimyasal performansının diğer kimyalara nazaran daha yüksek olduğu yapılan elektrokimyasal analizler sonucunda doğrulanmıştır.
2. Raman analizi sonucunda Eg ve A1g titreşim bantlarının 4 farklı NMF kimyası için $437 - 598 \text{ cm}^{-1}$ aralığında olduğu ve nikel oranının azalması ile Eg titreşim modunun dalga boyunun arttığı sonucuna varılmıştır. Bunun nedeninin ise yapıda bulunan nikel oranının artması ile daha güçlü TMO_6 bağları oluşmasından kaynaklandığıdır.
3. Sol – jel yöntemi ile üretilen 4 farklı NMF kimyasına sahip tozların tane boyut aralığının $200 - 950 \text{ nm}$ aralığında olduğu ve nikel oranındaki azalma ile yapıda aglomerasyonun ve tane boyut dağılımının arttığı FESEM analizi sonucunda gözlemlenmiştir.
4. Yapılan elektrokimyasal analizler sonucunda çevrimsel voltametri testi 2.0 V ile 4.6 V arasında tarama hızı $0,1 \text{ mV/sn}$ olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Nikel oranındaki artış ile polarizasyonda da artış meydana geldiği gözlemlenmiştir.

5. Çalışmada katot elektrotlarının analizi Gamry Reference 3000 ile ve 2.0 - 4.6 Volt aralığında 1C hızında 500 çevrim boyunca test edilmiştir ($1C = 274 \text{ mAh/g}$). 500 çevrim sonunda en yüksek kapasite kaybı %28 oran ile NMF111 bileşğinde görülmüştür.
6. EIS ölçümleri 0,01 Hz - 100 kHz frekans aralığında gerçekleştirilmiştir. NMF kimyasının değişmesi ile şarj transfer direncinde değiştiği görülmüştür. Bu şekilde genellenebilir: NMF kimyasında nikel oranının azalması ile şarj transfer direncinin arttığı ve difüzyon katsayısı değerinin azalmaktadır.



5. ÖNERİLER

Yapılan tez çalışmasında kapsamında NMC kimyasını içeren katot bileşiğinde gerek maliyetin azaltılması gerek kobalt elementinin getirmiş olduğu zorlukların üzerinden gelmek amacı ile kobalt elementi yerine demir ikamesi yapılmıştır. Yapılan çalışma sonucunda piyasada yer alan NMC katot bileşiğine NMF kimyasının gerekli koşullar sağlandığında rakip olabileceği sağlanmıştır. Yapılan çalışma sonucunda NMF kimyasının kapasitesinin arttırılması üzerine şu önerilerde bulunulabilir:

1. NMF kimyasında kapasitenin artırılması amacı ile katot yüzeyine çeşitli kaplamalar ve bileşiğe Al, Cu element katkıları yapılarak kapasite artırılabilir.
2. Bu tez çalışmasında maliyet ve toksisite azaltılması amacı ile suda çözünebilir bağlayıcılar kullanılmıştır. Diğer bağlayıcı türleri bu katot bileşikleri için katot elektrotlarına daha iyi tutunma sağlayacağı düşünülmektedir.
3. Sol – jel yöntemi ile üretilen NMF kimyasına sahip bileşikler diğer toz üretim yöntemleri kullanılarak üretilir. Aynı zamanda sol – jel yönteminde kullanılan kurutma ve kalsinasyon aşamalarında değişiklikler yapılarak tane boyutu ve morfolojisi farklılık gösterebilir. Bu da elektrokimyasal özellikler üzerinde direkt farklılık sağlayacaktır.



KAYNAKLAR

- [1] Capiglia, C. (2011). Symposium on Welfare Future Challenges Converging to Get over the Ditch.
- [2] Marom, R. Amalraj, S.F. Leifer, N. Jacob, D. Aurbach, D. (2011). A review of advanced and practical lithium battery materials, *Journal of Materials Chemistry*, 21, 9938-9954.
- [3] Courtney, I.A. (1997), Mechanism for the Reversible Reaction of Lithium with Tin Oxide Composites (M.Sc. Thesis), Dalhousie University, Halifax, Nova Scotia, Canada.
- [4] Girishkumar, G. McCloskey, B. Luntz, A.C. Swanson, S. Wilcke, W. (2010), Lithium-air battery: promise and challenges, *Journal of Physical Chemistry Letters*, 1, 2193-2203.
- [5] Armand, M. Tarascon, J.M. (2008), Building better batteries, *Nature*, 451, 652- 657.
- [6] Winter, M. Brodd, R.J. (2004), What are batteries, fuel cells, and supercapacitors, *Chemical Reviews*, 104, 4245-4270.
- [7] Cheng, F. Liang, J. Tao, Z. Chen, J. (2011), Functional materials for rechargeable batteries, *Advanced Materials*, 23, 1695-1715.
- [8] Goodenough, J.B. Kim, Y. (2010), Challenges for rechargeable Li batteries, *Chemistry of Materials*, 22, 587-603.
- [9] Thackeray, M. Wolverton, C. Isaacs, E.D. (2012), Electrical energy storage for transportation, *Energy Environmental Science*, 5, 7854-7863.
- [10] Kim, T. Park, J. Chang, S.K. Choi, S. Ryu, J.H. Song, H.K. (2012), The current move of lithium ion batteries towards the next phase, *Advanced Energy Materials*, 2, 860-872.
- [11] Etacheri, V. Marom, R. Elazari, R. Salitra, G. Aurbach, D. (2011), Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review, *Energy Environmental Science*, 4, 3243-3262.
- [12] <https://batteryuniversity.com>, 09.09.2022 tarihinde alınmıştır.
- [13] Von Handorf, D.E. (2002). The Baghdad battery – myth or reality. *Platin and Surface Finishing*, 89(5), 84-87.
- [14] Whittingham, M.S. (2004). Lithium batteries and cathode materials. *Chem. Rev.*, 104(10) 4271-4301.
- [15] Gruber, P.W., Medina, P.A., Keoleian, G.A., Kesler, S.E., Everson, M.P., Wallington, T.J. (2011). Global lithium availability: A constraint for Electric vehicles?, *J. Ind. Ecol.*, 15, 760-775.
- [16] Vikström, H., Davidsson, S., Höök, M. (2013). Lithium availability and future production outlooks, *Appl. Energ.*, 110, 252-266.

- [17] Manthiram, A., Song, B. & Li, W. (2017). A perspective on nickel-rich layered oxide cathodes for lithium-ion batteries. *Energy Storage Materials*, 6, 125-139.
- [18] Ziraki, S., Hashemi, B., Janghorban, K., Egra, R., Babaiee, M. (2022). Effects of different conditions of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ synthesis by co-precipitation method on the microstructural parameters, *Ionics* 28, 4555–4567.
- [19] Fergus, J. W. (2010). Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries, *Journal of Power Sources*, 195(4), 939-954.
- [20] Thackeray, M. M. (1999). Spinel electrodes for lithium batteries. *Journal of American Ceramic Society*, 82 (12), 3347-3354.
- [21] Thackeray, M. M., et al. (1983.) Lithium Insertion into Manganese Spinels, *Mater. Res. Bull.*, 18, 461-472.
- [22] <https://www.idtechex.com>, 09.09.2022 tarihinde alınmıştır.
- [23] <https://www.idtechex.com>, 09.09.2022 tarihinde alınmıştır.
- [24] Yuan, J. Liu, X. Zhang, H. (2013), *Lithium-Ion Batteries, Advanced Materials and Technologies*. 7, USA: CRC Press.
- [25] Tarascon, J. Armand, M. (2001), Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, 414, 359-367.
- [26] Schipper F., Erickson M. E., Erk C., Shin Y. J., Chesneau F.F., Aurbacha D. (2017). Review—Recent Advances and Remaining Challenges for Lithium Ion Battery Cathodes, *Journal of The Electrochemical Society*, 164 (1) A6220-A6228.
- [27] Cho, J., et al. (2002). Effect of Al_2O_3 -Coated $\alpha\text{-LiMnO}_2$ Cathodes Prepared at Various Temperatures on the 55°C Cycling Behavior, *J. Electrochem. Soc.*, 149, A127-132.
- [28] Mathews, I., Xu, B., He, W., Barreto, V., Buonassisi, T., & Peters, I. M. (2020). Technoeconomic model of second-life batteries for utility-scale solar. *Applied Energy*, 269.
- [29] Kang, K., Meng, Y.S., Bréger, J., Grey, C.P., Ceder, G. (2006). Electrodes with high power and high capacity for rechargeable lithium batteries, *Science*, 311(5763), 977-980.
- [30] Xia, Y., Zheng, J., Wang, C. & Gu, W. (2018). Designing principle for Ni-rich cathode materials with high energy density for practical applications, *Nano Energy*, 49, 434-452.
- [31] Tu, J., Zhao, X. B., Xie, J., Cao, G. S., Zhuang, D. G., Zhu, T. J. ve Tu, J. P. (2007). Enhanced low voltage cycling stability of LiMn_2O_4 cathode by ZnO coating for lithium-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 432, 313-317.
- [32] K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* 2011, 44, 1272-1276.
- [33] Muller, H. A., Joshi, Y., Hadjixenophontos, E., Peter, C., Csisz, G., Richter, G., Schmitza, G. (2020). High capacity rock salt type Li_2MnO_3 thin film battery electrodes, *RSC Adv.*, 10, 3636–3645.

- [34] Park, S.-H. ve Sun, Y.-K. (2004). Synthesis and electrochemical properties of 5 V spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode materials prepared by ultrasonic spray pyrolysis method. *Electrochimica Acta*, 50, 431-434.
- [35] Lee, Y. S., Sun, Y. K., Ota, S., Miyashita, T. ve Yoshio, M. (2002). Preparation and characterization of nano-crystalline $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ for 5 V cathode material by composite carbonate process. *Electrochemistry Communications*, 4, 989-994.
- [36] Yang, S., Zavalij, P.Y., Whittingham, M.S. (2001). Hydrothermal synthesis of lithium iron phosphate cathodes. *Electrochem. Commun.*, v. 3, p. 505-508.
- [37] Yang, S. and Whittingham M. S. (2006). Hydrothermal Synthesis of Lithium Iron Phosphates, *Electrochem. Commun.*, 8, 855-858.
- [38] Herle, P.S. (2004). Nano-Network Electronic Conduction in Iron And Nickel Olivine Phosphates. *Nat. Mater.*, v. 3, p. 147-152.
- [39] Padhi, A. K., Nanjundaswamy, K. S. ve Goodenough, J. B. (1997). Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials For Rechargeable Lithium Batteries. *Journal Of Electrochemical Society*, 144(4), 1188-1194.
- [40] Örnek, A., Bulut, E., Özacar, M., Effect of temperature on synthesis of nano LiFePO_4/C cathode active material for lithium-ion batteries. *Ad. Sci. Eng. Med.*, v. 3, n. 1/2, p. 104-107, 2011.
- [41] Astuti, F., Maghfirohtuzzoimah, L. V., Intifadhah, H. S., Az-zahra. P., Arifin. R., Klysubun. W., Zainuri. M. (2021). Local structure and electronic structure of LiFePO_4 as a cathode for lithium-ion batteries. *Journal of Physics Conference Series* 1951(1):012007.
- [42] Dell D.M., Rand D.A.J., Understanding Batteries, The Royal Society of Chemistry, England, 2001.
- [43] Xu, W., Janocha, A.J., Leahy, R.A., Klatte, R., Dudzinski, D., Mavrakakis, L.A., Comhair, S.A.A., Lauer, M.E., Cotton, C.U., Erzurum, S.C., A Novel method for pulmonary research: Assessment of bioenergetic function at the air-liquid interface, *Redox Biol.*, 2, 513-519, 2014.
- [44] Zhu, G.N., Wang, Y.G., Xia, Y.Y., Ti-based compounds as anode materials for Li-ion batteries, *Energy Environ. Sci.*, 5, 6652-6667, 2012.
- [45] Dahn, J., Phase diagram of Li_xC_6 . *Physical Review B*, 1991. 44(17): p. 9170.
- [46] Satoh, A., N. Takami, and T. Ohsaki, Electrochemical intercalation of lithium into graphitized carbons. *Solid State Ionics*, 1995. 80(3): p. 291-298.
- [47] Burchell T.D., 1999, — Carbon Materials for Advanced Technology, Pergamon, USA.
- [48] SubSTech Graphite.
<https://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=graphite> 18 Nisan 2023 tarihinde alınmıştır.
- [49] Hwang, B. J., Wu, Y. W., Venkateswarlu, M., Cheng, M. Y., & Santhanam, R. (2009). Influence of synthesis conditions on electrochemical properties of highvoltage $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel cathode material. *Journal of Power Sources*, 193(2):828-833.

- [50] Bar-Tow, D., Peled, E., Burstein, L., Study of highly oriented pyrolytic graphite as a model for the graphite anode in Li-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 146, 824-832, 1999.
- [51] Billaud, D., McRae, E., Hérold, A., Synthesis and electrical resistivity of lithium-pyrographite intercalation compounds (stages I, II and III), *Mater. Res. Bull.*, 14, 857-864, 1979.
- [52] Yoshio M., Brodd R., Kozawa A., *Lithium-Ion Batteries. Carbon Anode Materials*. 1.Baskı, Springer, New York, 72-96, 2009.
- [53] Wang, H., Ikeda, T., Fukuda, K., Yoshio, M., Effect of milling on the electrochemical performance of natural graphite as an anode material for lithium-ion battery, *Journal of Power Sources*, 83(1-2), 141-147, 1999.
- [54] Nishi, Y., The development of lithium ion secondary batteries, *The Chemical Record*, 1(5), 406-413, 2011.
- [55] Thackeray, M. M., de Kock, A., & David, W. I. F. (1993). Synthesis and structural characterization of defect spinels in the lithium-manganese-oxide system. *Materials Research Bulletin*, 28(10):1041-1049..
- [56] Aurbach, D., Levi, M. D., Gamulski, K., Markovsky, B., Salitra, G., Levi, E., . . . Oesten, R. (1999). Capacity fading of $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ spinel electrodes studied by XRD and electroanalytical techniques. *Journal of Power Sources*, 81-82:472-479.
- [57] Yunjian, L., Xinhai, L., Huajun, G., Zhixing, W., Qiyang, H., Wenjie, P., & Yong, Y. (2009). Electrochemical performance and capacity fading reason of LiMn_2O_4 /graphite batteries stored at room temperature. *Journal of Power Sources*, 189(1):721-725.
- [58] Du Pasquier, A., Blyr, A., Courjal, P., Larcher, D., Amatucci, G., Gérard, B., & Tarascon, J. M. (1999). Mechanism for Limited 55°C Storage Performance of $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 146(2):428- 436.
- [59] Hernán, L., Morales, J., Sánchez, L., & Santos, J. (1999). Use of Li–M–Mn–O [M=Co, Cr, Ti] spinels prepared by a sol-gel method as cathodes in high-voltage lithium batteries. *Solid State Ionics*, 118(3):179-185.
- [60] Molenda, J., Marzec, J., Świerczek, K., Ojczyk, W., Ziemnicki, M., Molenda, M., . . . Dziembaj, R. (2004). The effect of 3d substitutions in the manganese sublattice on 148 the charge transport mechanism and electrochemical properties of manganese spinel. *Solid State Ionics*, 171(3):215-227.
- [61] Song, J., Shin, D. W., Lu, Y., Amos, C. D., Manthiram, A., & Goodenough, J. B. (2012). Role of Oxygen Vacancies on the Performance of $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5+x}]\text{O}_4$ ($x = 0, 0.05$, and 0.08) Spinel Cathodes for Lithium-Ion Batteries. *Chemistry of Materials*, 24(15):3101-3109.
- [62] Amine, K., Tukamoto, H., Yasuda, H., & Fujita, Y. (1997). Preparation and electrochemical investigation of $\text{LiMn}_2 - x\text{Me}_x\text{O}_4$ (Me: Ni, Fe, and $x = 0.5, 1$) cathode materials for secondary lithium batteries. *Journal of Power Sources*, 68(2):604-608.
- [63] Santhanam, R., & Rambabu, B. (2010). Research progress in high voltage spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ material. *Journal of Power Sources*, 195(17):5442-5451.

- [64] Wang, L., Li, H., Huang, X., & Baudrin, E. (2011). A comparative study of Fd-3m and P4332 “ $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ”. *Solid State Ionics*, 193(1):32-38.
- [65] Han, C.-H., Hong, Y.-S., Park, C. M., & Kim, K. (2001). Synthesis and electrochemical properties of lithium cobalt oxides prepared by molten-salt synthesis using the eutectic mixture of $\text{LiCl-Li}_2\text{CO}_3$. *Journal of Power Sources*, 92(1):95-101.
- [66] Manthiram, A., Chemelewski, K., & Lee, E.-S. (2014). A perspective on the highvoltage $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ spinel cathode for lithium-ion batteries. *Energy & Environmental Science*, 7(4):1339-1350
- [67] Yoon, T., Park, S., Mun, J., Ryu, J. H., Choi, W., Kang, Y.-S., . . . Oh, S. M. (2012). Failure mechanisms of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ electrode at elevated temperature. *Journal of Power Sources*, 215:312-316.
- [68] Ma, J., Hu, P., Cui, G., & Chen, L. (2016). Surface and Interface Issues in Spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$: Insights into a Potential Cathode Material for High Energy Density Lithium Ion Batteries. *Chemistry of Materials*, 28(11):3578-3606.
- [69] Kuppen, S., Xu, Y., Liu, Y., & Chen, G. (2017). Phase transformation mechanism in lithium manganese nickel oxide revealed by single-crystal hard X-ray microscopy. *Nature Communications*, 8(1):14309.
- [70] Murchison, R., (1989), “Hydrothermal Reactions for Material Science and Engineering: An Overview of Research in Japan”, Elsevier Applied Science, UK.
- [71] Galceran, M., Pujoli M.C., Aguilo, M. ve Diaz, F., (2007), “Sol-gel modified Pechini method for obtaining nanocrystalline $\text{KRE}(\text{WO}_4)_2$ ($\text{RE}=\text{Gd}$ and Yb)”, *Journal of Sol-gel Science and Technology*, 42:79-88.
- [72] Gurav, A. Kodas, T. Pluym, T. Xiong, Y. (1993), *Aerosol processing of materials*, *Aerosol Science and Technology*, 19, 411-452.
- [73] Xu, W., Wang, J., Ding, F., Chen, X., Nasybulin, E., Zhang, Y., & Zhang, J.-G. (2014). Lithium metal anodes for rechargeable batteries. *Energy & Environmental Science*, 7(2):513-537.
- [74] Shen, X., Liu, H., Cheng, X.-B., Yan, C., & Huang, J.-Q. (2018). Beyond lithium ion batteries: Higher energy density battery systems based on lithium metal anodes. *Energy Storage Materials*, 12:161-175.
- [75] Goodenough, J. B. (2013). Evolution of Strategies for Modern Rechargeable Batteries. *Accounts of Chemical Research*, 46(5):1053-1061.
- [76] An, S. J., Li, J., Daniel, C., Mohanty, D., Nagpure, S., & Wood III, D. L. (2016). The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase (SEI) and its relationship to formation cycling. *Carbon*, 105:52-76.
- [77] Goriparti, S., Miele, E., De Angelis, F., Di Fabrizio, E., Proietti Zaccaria, R., & Capiglia, C. (2014). Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 257:421-443.

- [78] Qi, W., Shapter, J. G., Wu, Q., Yin, T., Gao, G., & Cui, D. (2017). Nanostructured anode materials for lithium-ion batteries: principle, recent progress and future perspectives. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(37):19521-19540.
- [79] Eftekhari, A. (2017). Lithium-ion batteries with high rate capabilities. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(4):2799-2816.
- [80] Jin, Y., Zhu, B., Lu, Z., Liu, N., & Zhu, J. (2017). Challenges and Recent Progress in the Development of Si Anodes for Lithium-Ion Battery. *Advanced Energy Materials*, 7(23):1700715.
- [81] Yue, L., Ma, J., Zhang, J., Zhao, J., Dong, S., Liu, Z., . . . Chen, L. (2016). All solidstate polymer electrolytes for high-performance lithium ion batteries. *Energy Storage Materials*, 5:139-164
- [82] Balogun, M.-S., Qiu, W., Luo, Y., Meng, H., Mai, W., Onasanya, A., . . . Tong, Y. 152 (2016). A review of the development of full cell lithium-ion batteries: The impact of nanostructured anode materials. *Nano research*, 9(10):2823-2851.
- [83] Lu, J., Chen, Z., Pan, F., Cui, Y., & Amine, K. (2018). High-performance anode materials for rechargeable lithium-ion batteries. *Electrochemical Energy Reviews*, 1(1):35-53.
- [84] Noked, M., Soffer, A., and Aurbach, D. (2011). The electrochemistry of activated carbonaceous materials: past, present, and future, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 15, 1563-1578.
- [85] Buiel, E., and Dahn, J. (1999). Li-insertion in hard carbon anode materials for Li-ion batteries, *Electrochimica Acta*, 45, 121-130.
- [86] Zheng, T., McKinnon, W., and Dahn, J. (1996). Hysteresis during lithium insertion in hydrogen-containing carbons, *Journal of the Electrochemical Society*, 143, 2137-2145.
- [87] Wang, S., Kakumoto, T., Matsui, H., and Matsumura, Y. (1999). Mechanism of lithium insertion into disordered carbon, *Synthetic Metals*, 103, 2523-2524.
- [88] Jiang, C., Hosono, E., and Zhou, H. (2006). Nanomaterials for lithium ion batteries, *Nano Today*, 1, 28-33.
- [89] Loutfy, R. O., Hossain, S., Moravsky, A., and Saleh, M. (2002). Nanotubes as anode material for lithium-ion batteries, *Perspectives of Fullerene Nanotechnology*, 341-355.
- [90] Zhang, H., Cao, G., and Yang, Y. (2009). Carbon nanotube arrays and their composites for electrochemical capacitors and lithium-ion batteries, *Energy & Environmental Science*, 2, 932-943.
- [91] Deng, D., and Lee, J. Y. (2007). One-step synthesis of polycrystalline carbon nanofibers with periodic dome-shaped interiors and their reversible lithium-ion storage properties, *Chemistry of Materials*, 19, 4198-4204
- [92] Subramanian, V., Zhu, H., and Wei, B. (2006). High rate reversibility anode materials of lithium batteries from vapor-grown carbon nanofibers, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110, 7178-7183.

- [93] Cheng, F., Tao, Z., Liang, J., and Chen, J. (2007). Template-directed materials for rechargeable lithium-ion batteries†, *Chemistry of Materials*, 20, 667-681.
- [94] Ji, L., and Zhang, X. (2009). Fabrication of porous carbon nanofibers and their application as anode materials for rechargeable lithium-ion batteries, *Nanotechnology*, 20, 155705.
- [95] Zhang, H., Zhao, H., Khan, M. A., Zou, W., Xu, J., Zhang, L., & Zhang, J. (2018). Recent progress in advanced electrode materials, separators and electrolytes for lithium batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(42):20564-20620.
- [96] Wang, X., Wu, X.-L., Guo, Y.-G., Zhong, Y., Cao, X., Ma, Y., & Yao, J. (2010). Synthesis and Lithium Storage Properties of Co₃O₄ Nanosheet-Assembled Multishelled Hollow Spheres. *Advanced Functional Materials*, 20(10):1680-1686.
- [97] Kim, H., Seo, D.-H., Kim, S.-W., Kim, J., & Kang, K. (2011). Highly reversible Co₃O₄/graphene hybrid anode for lithium rechargeable batteries. *Carbon*, 49(1):326- 332.
- [98] Wang, B., Wang, Y., Park, J., Ahn, H., & Wang, G. (2011). In situ synthesis of Co₃O₄/graphene nanocomposite material for lithium-ion batteries and supercapacitors with high capacity and supercapacitance. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(29):7778-7783.
- [99] Wu, Z.-S., Ren, W., Wen, L., Gao, L., Zhao, J., Chen, Z., . . . Cheng, H.-M. (2010). Graphene Anchored with Co₃O₄ Nanoparticles as Anode of Lithium Ion Batteries with Enhanced Reversible Capacity and Cyclic Performance. *ACS Nano*, 4(6):3187- 3194.
- [100] Chen, J., Xu, L., Li, W., & Gou, X. (2005). α -Fe₂O₃ Nanotubes in Gas Sensor and 155 Lithium-Ion Battery Applications. *Advanced Materials*, 17(5):582-586.
- [101] Chen, J. S., Zhu, T., Yang, X. H., Yang, H. G., & Lou, X. W. (2010). Top-Down Fabrication of α -Fe₂O₃ Single-Crystal Nanodiscs and Microparticles with Tunable Porosity for Largely Improved Lithium Storage Properties. *Journal of the American Chemical Society*, 132(38):13162-13164.
- [102] Wu, C., Yin, P., Zhu, X., OuYang, C., & Xie, Y. (2006). Synthesis of Hematite (α -Fe₂O₃) Nanorods: Diameter-Size and Shape Effects on Their Applications in Magnetism, Lithium Ion Battery, and Gas Sensors. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(36):17806-17812.
- [103] Pan, Q., Huang, K., Ni, S., Yang, F., Lin, S., & He, D. (2008). Synthesis of α -Fe₂O₃ dendrites by a hydrothermal approach and their application in lithium-ion batteries. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(1):015417
- [104] Zhang, L., Wu, H. B., & Lou, X. W. (2014). Iron-Oxide-Based Advanced Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Advanced Energy Materials*, 4(4):1300958
- [105] Koo, B., Xiong, H., Slater, M. D., Prakapenka, V. B., Balasubramanian, M., Podsiadlo, P., . . . Shevchenko, E. V. (2012). Hollow Iron Oxide Nanoparticles for Application in Lithium Ion Batteries. *Nano Letters*, 12(5):2429-2435

- [106] Wang, Z., Luan, D., Madhavi, S., Hu, Y., & Lou, X. W. (2012). Assembling carboncoated α -Fe₂O₃ hollow nanohorns on the CNT backbone for superior lithium storage capability. *Energy & Environmental Science*, 5(1):5252-5256.
- [107] Courtney, I. A., and Dahn, J. (1997). Electrochemical and in situ X-ray diffraction studies of the reaction of lithium with tin oxide composites, *Journal of the Electrochemical Society*, 144, 2045-2052.
- [108] Zhang, H. X., Feng, C., Zhai, Y. C., Jiang, K. L., Li, Q. Q., and Fan, S. S. (2009). Cross-stacked carbon nanotube sheets uniformly loaded with SnO₂ nanoparticles: a novel binder-free and high-capacity anode material for lithium-ion batteries, *Advanced Materials*, 21, 2299-2304.
- [109] Beaulieu, L., and Dahn, J. (2000). The reaction of lithium with Sn-Mn-C intermetallics prepared by mechanical alloying, *Journal of The Electrochemical Society*, 147, 3237-3241.
- [110] Ui, K., Kikuchi, S., Kadoma, Y., Kumagai, N., Ito, S. (2009). Electrochemical characteristics of Sn film prepared by pulse electrodeposition method as negative electrode for lithium secondary batteries, *Journal of Power Sources*, 189, 224-229.
- [111] Tirado, J. L. (2003). Inorganic materials for the negative electrode of lithiumion batteries: state-of-the-art and future prospects, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 40, 103-136.
- [112] Huang, S. Y., Kavan, L., Exnar, I., & Grätzel, M. (1995). Rocking Chair Lithium Battery Based on Nanocrystalline TiO₂ (Anatase). *Journal of The Electrochemical Society*, 142(9):L142-L144.
- [113] Dylla, A. G., Henkelman, G., & Stevenson, K. J. (2013). Lithium Insertion in Nanostructured TiO₂(B) Architectures. *Accounts of Chemical Research*, 46(5):1104- 1112.
- [114] Liu, Y., Liu, M., Lan, T., Dou, J., & Wei, M. (2015). One-step hydrothermal synthesis of Nb doped brookite TiO₂ nanosheets with enhanced lithium-ion intercalation properties. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(37):18882-18888.
- [115] Wang, G. X., Bradhurst, D. H., Dou, S. X., & Liu, H. K. (1999). Spinel Li[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O₄ as an anode material for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 83(1):156-161
- [116] Sun, X., Radovanovic, P. V., & Cui, B. (2015). Advances in spinel Li₄Ti₅O₁₂ anode materials for lithium-ion batteries. *New Journal of Chemistry*, 39(1):38-63.
- [117] Xu, G. B., Li, W., Yang, L. W., Wei, X. L., Ding, J. W., Zhong, J. X., & Chu, P. K. (2015). Highly-crystalline ultrathin Li₄Ti₅O₁₂ nanosheets decorated with silver nanocrystals as a high-performance anode material for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 276:247-254.
- [118] Chen, C. H., Vaughey, J. T., Jansen, A. N., Dees, D. W., Kahaian, A. J., Goacher, T., & Thackeray, M. M. (2001). Studies of Mg-Substituted Li[sub 4-x]Mg[sub x]Ti[sub 5]O[sub 12] Spinel Electrodes (0≤x≤1) for Lithium Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 148(1):A102.

- [119] Zhou, L., Zhang, X., Huang, M., & Huang, J. (2018). A facile way to prepare carboncoated Li₄Ti₅O₁₂ porous fiber with excellent rate performance as anode in lithium ion battery. *Electrochimica Acta*, 283:1418-1424.
- [120] Linden, D. and Reddy, T. B. (2002). *Handbook of batteries*, McGraw-Hill..
- [121] Gullbrekken, Ø. (2012). Thermal characterisation of anode materials for Li-ion batteries, Institutt for materialteknologi of Norwegian University of Science and Technology (dissertation).
- [122] Kalhoff, J., Eshetu, G. G., Bresser, D., & Passerini, S. (2015). Safer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries: State of the Art and Perspectives. *ChemSusChem*, 8(13):2154- 2175.
- [123] Bushkova, O., Yaroslavtseva, T., & Dobrovolsky, Y. A. (2017). New lithium salts in electrolytes for lithium-ion batteries. *Russian Journal of Electrochemistry*, 53(7):677-699.
- [124] Gnanaraj, J. S., Zinigrad, E., Levi, M. D., Aurbach, D., & Schmidt, M. (2003). A comparison among LiPF₆, LiPF₃(CF₂CF₃)₃ (LiFAP), and LiN(SO₂CF₂CF₃)₂ (LiBETI) solutions: electrochemical and thermal studies. *Journal of Power Sources*, 119-121:799-804.
- [125] What Is Battery Electrolyte and How Does It Work? <https://Dragonflyenergy.Com/> 18 Nisan 2023 Tarihinde Alınmıştır.
- [126] What Is The Function Of The Separator? <https://batteryuniversity.com/> 18 Nisan 2023 Tarihinde Alınmıştır.
- [127] Gang Suna,b, Xucai Yinb, Wu Yangb, Ailing Songb, Chenxiao Jiab, Wang Yangb, Qinghua Dub, Zhipeng Mab, Guangjie Shao, The effect of cation mixing controlled by thermal treatment duration on electrochemistry stability of lithium transition-metal oxide, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017.
- [128] Bao-sheng, Zhen-Bo Wang, Fu-Da Yu, Yuan Xue, Guang-jin Wang, Yin Zhang, Yu-Xiang Zhou, Facile strategy of NCA cation mixing regulation and its effect on electrochemical performance. *RSC Advances*, 24(6), 1635–1638.
- [129] Yoo, G.W., Jang, B.C., Son, J.T. (2015) Novel design of core shell structure by NCA modification on NCM cathode material to enhance capacity and cycle life for lithium secondary battery. *Ceram Int*, 41(1), 1913–6. doi:10.1016/j.ceramint.2014.09.077.
- [130] Yaoyao, Z., Xiaoyan, W., Ye, L., Dan, W., Chunming, Z., Dannong., H. (2013) Synthesis of LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂ cathode material by a modified sol–gel method for lithium-ion battery, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 68, 1-6, doi:10.1007/s10971-013-3148-9.
- [131] Lin, Y.-K., Lu, C.-H. (2009) Preparation and electrochemical properties of layerstructured LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3-y}Al_yO₂. *J Power Sources*, 189, 353– 8, doi:10.1016/j.jpowsour.2008.08.072.
- [132] A. Chiappini et al., “Sol–gel-derived photonic structures: fabrication, assessment, and application,” *J. Sol–Gel Sci. Technol.* 60(3), 408–425 (2011).
- [133] Lin JC, Gentry JW. Spray drying morphology: Experimental study. *Aerosol Sci Technol* 2003; 37: 15-32.

- [134] Chau A, Eslamian M, Ashgriz N. On production of non-disrupted particles by spray pyrolysis. *Particle Particle Syst Character* 2008; 25: 183-191.
- [135] Jakic N, Gregory J, Eslamian M, Ashgriz N. Effect of impurities on the characteristics of metal oxides produced by spray pyrolysis. 2009; 44(8): 1977-1986.
- [136] Re MI. Microencapsulation by spray drying. *Drying Technol* 1998; 16(6): 1195-1236.
- [137] Seydel P, Sengespeick A, Blomer J, Bertling J. Experiment and mathematical modeling of solid formation at spray drying. *Chem Eng Tech* 2004; 27(5): 505-510.
- [138] Eslamian M, Ashgriz N. Effect of atomization method on the morphology of spray generated particles. *ASME J Eng Mater Tech* 2007; 129(1): 130-142.
- [139] Mujumdar AS. An overview of innovation in industrial drying: current status and R&D needs. *Trans Porous Media* 2007; 66(1-2): 3-18.
- [140] An, B.-K.; Kwon, S.-K.; Jung, S.-D. & Park, S. Y. (2002). Enhanced emission and its switching in fluorescent organic nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*. Vol. 124, No. 48, (November 8, 2002), pp. 14410-14415, ISSN 0002-7863.
- [141] Baba, K.; Kasai, H.; Okada, S.; Oikawa, H. & Nakanishi, H. (2000). Novel fabrication process of organic microcrystals using microwave-irradiation. *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 39, No. 12A, (October 16, 2000), pp. L1256-L1258, ISSN 0021- 4922.
- [142] Baba, K.; Kasai, H.; Okada, S.; Nakanishi, H. & Oikawa, H. (2006). Fabrication of diacetylene nanofibers and their dynamic behavior in the course of solid-state polymerization. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, Vol. 445, pp. 161-166, ISSN: 1542-1406.
- [143] Baba, K.; Kasai, H.; Masuhara, A.; Okada, S.; Oikawa, H. & Nakanishi, H. (2007a). Diacetylene nanowire crystals prepared by reprecipitation/microwaveirradiation method. *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 46, No. 11, (November 6, 2007), pp. 7558-7561, ISSN 0021-4922.
- [144] Baba, K.; Pudavar, H. E.; Roy, I.; Ochulchanskyy, T. Y.; Chen, Y.; Pandey, R. K. & Prasad, P. N. (2007b). New method for delivering a hydrophobic drug for photodynamic therapy using pure nanocrystal form of the drug. *Molecular Pharmaceutics*, Vol. 4, No. 2, (February 1, 2007), pp. 289-297, ISSN 1543-8384.
- [145] Chen, G. & Hoffman, A. S. (1995). Graft copolymers that exhibit temperature-induced phase transitions over a wide range of pH. *Nature*, Vol. 373, No. 6509, (05 January 1995), pp. 49-52, ISSN 0028-0836.
- [146] Fu, H. & J. Yao, J. (2001). Size effects on the optical properties of organic nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 123, No. 7, (January 23, 2001), pp. 1434-1439, ISSN 0002-7863.
- [147] Pişkin, B. And Aydinol, M.K.(2016). Development and characterization of layered NMC cathode materials for lithium ion batteries. *International Journal of Hydrogen Energy*,41(23),9852–9859.

- [148] Büyükburç, A. and Aydinol, M.K. (2014). Effect of Cr and Mo doping on the electrochemical properties of freeze-dried LiCoO₂. *International Journal of Materials Research*, 105(10), 983–991.
- [149] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* 32 (1976) 751.
- [150] Çakmak, G. (2019). Chemical synthesis of Al and Co doped LiNi₆Mn₂Fe₂O₂ (NMF) cathode Material. *Muğla Journal of Science and Technology*, 5(2), 62-67.
- [151] Inaba, M., Iriyama, Y., Ogumi, Z., Todzuka, Y. and Tasaka, A. (1997). Raman study of layered rock salt LiCoO₂ and its electrochemical lithium deintercalation. *Journal of Raman Spectroscopy*, 28(8), 613–617.
- [152] Ruther, R.E., Callender, A.F., Zhou, H., Martha, S.K. and Nanda, J. (2014). Raman Microscopy of lithium-manganese-rich transition metal oxide cathodes. 162(1), A98–A102.
- [153] Flores, E., Novák, P. And Berg, E.J. (2018). Insitu and operando Raman spectroscopy of layered transition metal oxides for Li-ion battery cathodes. *Frontiers in Energy Research*, 6, 82.
- [154] Julien, C. And Massot, M. (2002). Raman scattering of LiNi_{1-y}Al_yO₂. *Solid State Ionics*, 148(1), 53–59.
- [155] Yin X., Huang K., Liu S., Wang H., Preparation and characterization of Na-doped LiFePO₄/C composites as cathode materials for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*. 2010;195: 4308- 4312.
- [156] Kasnatscheew, J., Evertz, M., Streipert, B., Wagner, R., Nowak, S., Laskovic, S.-C., Winter M, Changing established belief on capacity fade mechanisms: Thorough investigation of LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ (NCM111) under high voltage conditions, *J. Phys. Chem. C*, 121, 1521-1529, 2017.
- [157] Hwang, B.J., Tsai, Y. W., Carlier, D. And Ceder, G. (2003). A combined Computational / Experimental study on LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂. *Chemistry of Materials*, 15(19), 3676 –3682.
- [158] He, X., Du, C., Shen, B., Chen, C., Xu, X., Wang, Y., Zuo, P., Ma, Y., Cheng, X., Yin, G., Electronically conductive Sb-doped SnO₂ nanoparticles coated LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ cathode material with enhanced electrochemical properties for Li-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 236, 273-279, 2017.
- [159] Yan, P., Zheng, J., Zheng, J., Wang, Z., Teng, G., Kuppan, S., Xiao, J., Chen, G., Pan, F., Zhang, J. -G. And Wang, C. -M. (2016). Ni and Co segregation on Selective surface facets and rational design of layered lithium transition – metal oxide cathodes. *Advanced Energy Materials*, 6(9), 1502455.



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Sümeyye KILIÇ

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2020, Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
- **Lisans** : 2023, Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği
- **Yüksek lisans** : Devam ediyor, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2020 yılında Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi ikinciliği ve Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölüm birinciliği ile Yüksek Onur Öğrencisi Ödülü'nü kazandı.
- 2022 yılında TEKNOFEST tarafından ilk kez düzenlenen Hyperloop Geliştirme Yarışmasında en iyi takım ruhu ödülünü kazandı.

ESERLER

- Synthesis of Cobalt-Free, Low-Cost Layered $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ (NMF622) Cathode Electrodes for Next Generation Lithium-Ion Batteries.
- Synthesis and Electrochemical Analysis of Low-Cost $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ /Carbon Aerogel Composite Electrodes