T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TABAKALI LİTYUM METAL OKSİT ÜRETİMİ VE ELEKTROKİMYASAL KAPASİTESİNİN İNCELENMESİ

Ali YALÇIN

DOKTORA TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Danışman

Prof. Dr. Mesut AKGÜN

Eş Danışman

Prof. Dr. Mehmet GÖNEN

ARALIK, 2022

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TABAKALI LİTYUM METAL OKSİT ÜRETİMİ VE ELEKTROKİMYASAL KAPASİTESİNİN İNCELENMESİ

Ali YALÇIN tarafından hazırlanan tez çalışması 02.12.2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Programı **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Mesut AKGÜN Yıldız Teknik Üniversitesi Danışman	Prof. Dr. Mehmet GÖNEN Süleyman Demirel Üniversitesi Eş-Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Mesut AKGÜN, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Elçin YILMAZ, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Devrim Barış KAYMAK, Üye
İstanbul Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Mehmet Oğuz GÜLER, Üye
Sakarya Üniversitesi _____

Doç. Dr. Halit Eren FİGEN, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Danışmanım Prof. Dr. Mesut AKGÜN ve eş-danışmanım Prof. Dr. Mehmet GÖNEN sorumluluğunda, tarafımca hazırlanan Tabakalı Lityum Metal Oksit Üretimi ve Elektrokimyasal Kapasitesinin İncelenmesi, başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Ali YALÇIN

İmza

Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'nun (TÜBİTAK) 221M626 numaralı projesi ve Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'nün FBA-2021-4091 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Geniş Aileme
Biricik Eşime
ve
Canım Oğluma

Aziz Şehitlerimize
Onların Annelerine
ve
Babalarına

TEŞEKKÜR

Doktora tez çalışması kapsamında; tüm katot malzemelerinin sentezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Ön çalışmalarda hazırlanan düğme pillerin elektrokimyasal performansı, TÜBİTAK Raylı Ulaşım Teknolojileri Enstitüsü (RUTE) Lityum İyon Batarya Laboratuvarlarında araştırılmıştır. Hazırlanan düğme pillerin elektrokimyasal testleri ise, Sakarya Üniversitesi Lityum İyon Pil Araştırma Merkezinde (LİPGUM) gerçekleştirilmiştir.

Doktora tez çalışması boyunca, bilgi ve tecrübeleriyle beni yönlendiren, her türlü yardım ve desteklerini esirgemeyen hocalarım, başta danışman hocam Prof. Dr. Mesut AKGÜN ve eş danışman hocam Prof. Dr. Mehmet GÖNEN'e katkılarından dolayı çok teşekkür ederim. Desteklerinden dolayı, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na ve Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne de teşekkürü bir borç bilirim.

Tezimin her aşamasında, bilgi ve tecrübesiyle beni yönlendiren, çalışmalarıma katkı sağlayan, Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi kıymetli hocam Doç. Dr. Müslüm DEMİR'e çok teşekkür ederim. TÜBİTAK Raylı Ulaşım Teknolojileri Enstitüsü (RUTE) Lityum İyon Batarya Laboratuvarlarında, ön çalışmalarımın yapılmasını sağlayan Dr. Mehmet Nurullah ATEŞ'e ve düğme pillerin elektrokimyasal testlerini gerçekleştiren Solmaz Khankeshizadeh'e çok teşekkür ederim. Doktora çalışması süresince, Sakarya Üniversitesi Lityum İyon Pil Araştırma Merkezi Laboratuvarının kapılarını açan ve Lityum İyon Pil alanında değerli bilgilerini aktaran kıymetli hocam Doç. Dr. Mehmet Oğuz GÜLER'e ve laboratuvar çalışanlarına da çok teşekkür ederim. Süleyman Demirel Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde, birlikte çalışma imkânı bulduğum iş arkadaşlarım Arş. Gör. Deniz İPEKÇİ'ye, Arş. Gör. Rukiye TAŞDEMİR'e, Fevzi SEVER'e ve bölümden hocam Dr.Öğr. Üyesi Fatma Burcu ALP'e, tez çalışması boyunca yapmış oldukları yardım ve desteklerinden dolayı çok teşekkür ederim. Süleyman Demirel Üniversitesi

Otomotiv Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Doç. Dr. Mehmet Fahri SARAÇ ve Süleyman Demirel Üniversitesi Elektrik Elektronik Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Dr. Öğr. Üyesi Mahmut Ahmet GÖZEL hocalarıma desteklerinden dolayı çok teşekkür ederim. Süleyman Demirel Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Moleküler Araştırma Laboratuvarında birlikte çalıştığım, öğrencilerim Aliu Pennah IBRAHIM'e, Yalçın ÇAKAN'a, Büşranur BERBER'e ve Halil KANDEMİR'e desteklerinden dolayı çok teşekkür ederim. Süleyman Demirel Üniversitesi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, Sakarya Üniversitesi ve TÜBİTAK ailesine katkılarından dolayı çok teşekkür ederim.

Doktora süresince, desteklerini hiç esirgemeyen çocukluk arkadaşlarıma ve üniversite yıllarında tanıştığım arkadaşlarıma, özellikle de maddi manevi destek sağlayan kardeşim Ümit ÖZDEMİR'e çok teşekkür ederim.

Ayrıca, hiç bitmeyen sevgi ve sabırlarıyla ihtiyaç duyduğum her zaman maddi ve manevi destekleriyle yanımda olan, üyesi olmaktan mutluluk duyduğum sevgili AİLEM, babam Yaşar YALÇIN, annem Fatma YALÇIN, kardeşlerime, akrabalarıma, kuzenlerime ve eşimin ailesine sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tanıdığım ilk günden itibaren, hayatımda pozitif etkilerin arttığına şahit oluğum, kaderinde bana yer veren, kalbinin kapılarını bana açan ve doktora tez çalışmaları boyunca desteklerini hiç esirgemeyen kıymetli eşim Hatice YALÇIN'a en içten sevgilerimle teşekkür ederim.

Yıldız Teknik Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü Doktora Programına kabul aldığım 2018 yılında, gözlerini dünyaya açan, babalık hissini ilk kez tattıran canım oğlum Muhammet Yağız YALÇIN'a sonsuz teşekkür eder, doktora süresince çalışmalarımdan dolayı oğluma ayıramadığım vakitler için de özür dilerim.

Ali YALÇIN
İSTANBUL-2022

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ x
KISALTMA LİSTESİ xi
ŞEKİL LİSTESİ xiii
TABLO LİSTESİ xvii
ÖZET xviii
ABSTRACT xxii
1 GİRİŞ 1
1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 6
1.3 Hipotez 7
2 LİTYUM İYON BATARYALARI 8
2.1 Bataryaların Tarihçesi 8
2.2 Birincil ve İkincil Bataryalar 11
2.3 Lityum İyon Bataryası 13
2.4 Lityum İyon Bataryasının Ana Bileşenleri 15
2.4.1 Katot Malzemeleri 16
2.4.2 Anot Malzemeleri 18
2.4.3 Ayırıcı 19
2.4.4 Elektrolit 20
2.5 Batarya Sorunları ve Kapasite Kayıplarının Nedenleri 21
2.6 Lityum İyon Bataryalarının Geleceği 25
3 KATOT MALZEMELERİ 27
3.1 Tabakalı $LiCoO_2$ Katot Malzemesi 27
3.2 Spinel $LiMn_2O_4$ Katot Malzemesi 28
3.3 Olivin $LiFePO_4$ Katot Malzemesi 28
3.4 Lityumca Zengin Metal Oksitler (Li-zengin NMC) 29
3.5 Katot Malzemesi Üretim Yöntemleri 31
3.5.1 Basınçlı CO_2 Yöntemi 32
3.5.2 Pechini Yöntemi 33
3.5.3 Süperkritik Su Yöntemi 34
3.5.4 Ortak Çöktürme Yöntemi 35

3.5.5 Sol-jel Yöntemi 36
3.5.6 Yanma Sentez Yöntemi 37
4 LİTERATÜR ÇALIŞMALARI 39
5 DENEYSEL ÇALIŞMALAR 48
5.1 Kullanılan Malzemeler 48
5.2 Basınçlı CO_2 Yöntemi 49
5.3 Pechini Yöntemi 50
5.4 Katkılama İşlemi 51
5.5 Elektrokimyasal Testler 52
5.6 Karakterizasyon Çalışmaları 53
6 BULGULAR 55
6.1 Basınçlı CO_2 Yönteminde Kalsinasyon Şartlarının Belirlenmesi 55
6.1.1 Kalsinasyon Sıcaklığı ve Süresinin Parçacık Oluşumu Üzerine Etkisi. 55
6.1.2 Kalsinasyon Sıcaklığı ve Süresinin Pilin Elektrokimyasal Özelliklerine Etkisi..... 63
6.1.3 Basınçlı CO_2 Yönteminde Ön İşlem Basıncının Tespiti..... 68
6.1.4 CO_2 Kullanılarak/Kullanılmadan Sentezlenen Ürünlerin Karakterizasyon Çalışmaları 70
6.1.5 CO_2 Kullanılarak/Kullanılmadan Sentezlenen Ürünlerin Elektrokimyasal Özelliklerinin Tespiti..... 78
6.2 Basınçlı CO_2 Yönteminde Optimum Sn Katkılama Miktarının Tespiti 84
6.2.1 Sn Katkılama Miktarının Parçacık Oluşumu Üzerine Etkisi 84
6.2.2 Sn Katkılama Miktarının Pilin Elektrokimyasal Özellikleri Üzerine Etkisi 89
6.3 Basınçlı CO_2 Yönteminde Optimum Al Katkılama Miktarının Tespiti 98
6.3.1 Al Katkılama Miktarının Parçacık Oluşumu Üzerine Etkisi 98
6.3.2 Al Katkılama Miktarının Pilin Elektrokimyasal Özellikleri Üzerine Etkisi 103
6.4 Pechini Yönteminde Kalsinasyon Şartlarının Belirlenmesi 111
6.4.1 Kalsinasyon Süresinin Parçacık Oluşumu Üzerine Etkisi 111
6.4.2 Kalsinasyon Sıcaklığı ve Süresinin Pilin Elektrokimyasal Özelliklerine Etkisi..... 114
6.5 Pechini Yönteminde Optimum Sn Katkılama Miktarının Tespiti 117
6.5.1 Sn Katkılama Miktarının Parçacık Oluşumu Üzerine Etkisi 11717

6.5.2 Sn Katkılama Miktarının Pilin Elektrokimyasal Özellikleri Üzerine Etkisi 120
6.6 Pechini Yönteminde Optimum Al Katkılama Miktarının Tespiti..... 125
6.6.1 Al Katkılama Miktarının Parçacık Oluşumu Üzerine Etkisi..... 125
6.6.2 Al Katkılama Miktarının Pilin Elektrokimyasal Özellikleri Üzerine Etkisi 128
6.7 Basınçlı CO_2 ve Pechini Yöntemi İle Sentezlenen Sn ve Al Katkılı Malzemelerin Elektrokimyasal Performans Sonuçlarının Karşılaştırılması 133
7 SONUÇ VE ÖNERİLER **137**
KAYNAKÇA **149**
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR **162**

SİMGE LİSTESİ

Å	Ångström
C2/m	Uzay grubu
$cm^2.s^{-1}$	difüzyon katsayı birimi
CR2032	düğme hücre kasası
Fd3m	Uzay grubu
I	Şiddet
GWh/y	bir yılda ihtiyaç duyulan gigawatt saatlik enerji
kj/mol	1 mol metalin oksijene bağlanma enerjisi
kJ/mol	Aktivasyon enerjisi
m^2/g	1 gram katot malzemesinin yüzey alanı
mA/cm^2	Birim alandan geçen akım yoğunluğu
mAh/g	1 gram katot malzemesinin, 1 saatte deşarj ettiği mili amper miktarı
mV/h	1 saatte azalan milivoltaj miktarı
Pmnb	Uzay grubu
$R\bar{3}m$	Uzay grubu
$S.cm^{-1}$	İletkenlik birimi
Wh/kg	Gravimetrik enerji yoğunluğu
Wh/L	Gravimetrik enerji yoğunluğu
Z'	Gerçek kısım
-Z''	Sanal kısım
λ	Dalga boyu
Ω	Direnç
θ	Teta
$/Wh	1 saatlik enerjinin dolar fiyatı

KISALTMA LİSTESİ

1C	mAh/g birimine sahiptir. 1 saatte şebekeden bataryaya geçen mili amperi temsil eder. 10 saatte bataryaya geçen mili amper ise, C/10 şeklinde gösterilir.
1-D	Tek boyutlu uzay
2-D	İki boyutlu uzay
3-D	Üç boyutlu uzay
Ah	1 saatlik amper miktarı
BET	Brunauer, Emmet ve Teller metodu
cP	Sentipoise
cm	Santimetre
CV	Çevrimsel voltametri
DEC	Dietil karbonat
DLS	Dinamik ışık saçılımı
DMC	Dimetil karbonat
e-	Elektron
EC	Etilen karbonat
EDS	Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
EG	Etilen glikol
EIS	Elektrokimyasal empedans spektroskopi
eV	Elektronvolt
EV	Elektrikli araç
F/m	Farad/metre
g	Gram
HDPE	Yüksek yoğunluklu polietilen
HF	Hidrojen florür
ICP/OES	İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi
K	Kelvin
kHz	Kilohertz
kV	Kilovolt
Li-zengin NMC	Lityumca zengin Ni, Mn ve Co içeren katot malzemesi
MHz	Megahertz
ml	mililitre
mm	milimetre
MÖ	Milattan önce
MPa	Megapaskal
mV	Milivolt
nm	Nanometre

NCA	Ni, Co ve Al elementleri
Ni-MH	Nikel-metal hidrit pil
NMC	Ni, Mn ve Co elementleri
NMP	N-Metil-2-Pirrolidon
OCV	Açık devre potansiyeli
P	Basınç
PC	Propilen karbonat
P_c	Kritik basınç
PE	Polietilen
Pİ	Poliimid
PP	Polipropilen
PVDF	Polivinilidin Florür
ppm	Milyonda bir
PC	Kişisel bilgisayar
Rct	Yük transfer direncini
rpm	Dakikadaki devir sayısı
Rs	Çözüm direnci
SA	Sitrik asit
SEI	Katı elektrolit ara yüzeyi
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
T	Sıcaklık
T_c	Kritik sıcaklık
TM	Geçiş metali
UHMWPE	Ultra yüksek moleküler ağırlıklı polietilen
V	voltaj
W	Watt
Wo	Warburg empedansı
XANES	X-Işını Absorpsiyon İnce Yapı
XPS	X-ray fotoelektron spektroskopisi
XRD	X Işını Kristalografisi

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Lityum iyon bataryalarının tarihsel gelişimi ve ilerlemeleri 10
Şekil 2.2 Çinko-karbon bataryası ve hücre bileşenleri 11
Şekil 2.3 İkincil bataryaların enerji yoğunluklarının karşılaştırılması 11
Şekil 2.4 Kurşun-asit bataryası ve yapısı 12
Şekil 2.5 Farklı tiplerde batarya hücre geometrisi a) silindirik b) prizmatik c) düğme d) torba 14
Şekil 2.6 Lityum iyon bataryasında iyon transferi hücresi 15
Şekil 2.7 Lityum iyon batarya hücresi 16
Şekil 2.8 Lityum iyon bataryalarında kullanılan karbonlu anotların sınıflandırılması. 19
Şekil 3.1 Li^+ iyonlarının 2-D (katmanlı), 3-D (spinel) ve 1-D (olivin) çerçevesindeki hareket alanı ve üç farklı lityum bileşiğinin kristal yapısı 27
Şekil 3.2 a) $R\bar{3}m$ uzay gruplu $LiTMO_2$ ve b) C2/m uzay gruplu Li_2MnO_3'ün kristal yapısı 30
Şekil 3.3 80°C'de H_2O-CO_2 faz diyagramı. 32
Şekil 3.4 Pechini yöntemi için uygulanan proses akım şeması. 33
Şekil 3.5 Saf suyun faz diyagramı. 35
Şekil 3.6 Ortak çöktürme yöntemi için akım şeması 36
Şekil 3.7 Sol-jel prosesini içeren farklı basamaklar 37
Şekil 3.8 Yanma sentez yöntemi için işlem adımları 38
Şekil 5.1 Basınçlı CO_2 deneyi için uygulanan deneysel akım şeması. 50
Şekil 5.2 Pil bileşenleri 52
Şekil 6.1 600°C ve 3, 4, 5 ve 6 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen örneklerin XRD grafikleri. 56
Şekil 6.2 700°C ve 3, 4, 5 ve 6 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen örneklerin XRD grafikleri. 57
Şekil 6.3 800°C ve 3, 4, 5 ve 6 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen örneklerin XRD grafikleri. 58
Şekil 6.4 900°C ve 3, 4, 5 ve 6 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen örneklerin XRD grafikleri. 59
Şekil 6.5 700°C'de, a) 4 ve b) 5 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen örneklerin SEM görüntüleri. 60
Şekil 6.6 800°C'de, a) 5 ve b) 6 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen örneklerin SEM görüntüleri. 60

Şekil 6.7 900°C'de, a) 4 ve b) 5 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen örneklerin SEM görüntüleri. 61

Şekil 6.8 900°C ve 5 saatte kalsine edilen numunenin EDS grafiği. 62

Şekil 6.9 900°C ve 3, 4, 5 ve 6 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen örneklerin C/20 akım yoğunluğundaki başlangıç şarj/deşarj eğrileri. 64

Şekil 6.10 5 saat ve 700-900°C, kalsinasyon şartlarında sentezlenen örneklerin C/20 akım yoğunluğundaki başlangıç şarj/deşarj eğrileri. 64

Şekil 6.11 900°C ve 3, 4, 5 ve 6 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen örneklerin farklı akım yoğunluklarındaki (C/20-3C) hız performans eğrileri. 65

Şekil 6.12 5 saat ve 700-900°C kalsinasyon şartlarında sentezlenen örneklerin farklı akım yoğunluğundaki (C/20-3C) hız performans eğrileri. 66

Şekil 6.13 900°C ve 3, 4 ve 5 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen örneklerin C/3 akım yoğunluğundaki döngü performansları..... 67

Şekil 6.14 5 saat ve 700-900°C kalsinasyon şartlarında sentezlenen örneklerin C/3 akım yoğunluğundaki döngü performansları..... 68

Şekil 6.15 Farklı CO_2 basıncı uygulanarak elde edilen örneklerin XRD diyagramları. 69

Şekil 6.16 900°C ve 5 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen B-Li-NMC-900 ve Li-NMC-900 numunelerinin XRD diyagramları. 71

Şekil 6.17 Buharlaştırma işlemi sonunda kristallenen a) CO_2 kullanılmayan ve b) CO_2 kullanılan örneklerin SEM görüntüleri. 72

Şekil 6.18 900°C ve 5 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen B-Li-NMC-900 ve Li-NMC-900 numunelerin SEM görüntüleri..... 73

Şekil 6.19 a) B-Li-NMC-900 ve b) Li-NMC-900 numunelerinin adsorpsiyon ve desorpsiyon izoterm eğrileri..... 74

Şekil 6.20 a) Li-NMC-900 ve b) B-Li-NMC-900 numunelerinin parçacık boyut dağılım eğrileri. 75

Şekil 6.21 a) B-Li-NMC-900 ve b) Li-NMC-900 numunelerinin yapısındaki elementel dağılım haritası..... 76

Şekil 6.22 B-Li-NMC-900 ve Li-NMC-900 numunelerinin a) XPS spektrum eğrileri b) Mn 2p, c) Ni 2p ve d) Co 2p elementleri. 77

Şekil 6.23 B-Li-NMC-900 ve Li-NMC-900 numunelerinin C/3 akım yoğunluğundaki başlangıç şarj/deşarj eğrileri..... 79

Şekil 6.24 B-Li-NMC-900 ve Li-NMC-900 numunelerinin, C/20-3C akım yoğunluğundaki hız performans eğrileri. 80

Şekil 6.25 B-Li-NMC-900 ve Li-NMC-900 numunelerinin C/3 akım yoğunluğundaki döngü performansları. 82

Şekil 6.26 B-Li-NMC-900 ve Li-NMC-900 numunelerinin empedans eğrisi. 83

Şekil 6.27 Sn katkılı-$Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Sn_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.000, 0.005, 0.010, 0.015 ve 0.020) numunelerinin XRD diyagramları. 85

Şekil 6.28 a) Li-NMC-Sn00, b) Li-NMC-Sn05, c) Li-NMC-Sn10 ve d) Li-NMC-Sn15 numunelerinin SEM görüntüleri. 87

Şekil 6.29 Li-NMC-Sn05 numunesinin EDS grafiği..... 89

Şekil 6.30 $Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Sn_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.000, 0.005, 0.010, 0.015 ve 0.020) numunelerinin başlangıç şarj/deşarj eğrileri. 91

Şekil 6.31 $Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Sn_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.000, 0.005, 0.010, 0.015 ve 0.020) numunelerinin ikinci şarj/deşarj eğrileri. 91

Şekil 6.32 $Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Sn_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.000, 0.005, 0.010, 0.015 ve 0.020) numunelerinin hız performans eğrileri..... 94

Şekil 6.33 $Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Sn_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.000, 0.005, 0.010, 0.015 ve 0.020) numunelerinin döngü performansları. 95

Şekil 6.34 $Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Sn_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.000, 0.005, 0.010, 0.015 ve 0.020) numunelerinin döngü yapılmamış ve 120. döngü sonrası empedans eğrileri. 96

Şekil 6.35 a) Li-NMC-Sn00 ve b) Li-NMC-Sn05 numunelerinin CV eğrileri..... 98

Şekil 6.36 Al katkılı-$Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Al_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.00, 0.02, 0.04, 0.06 ve 0.08) numunelerinin XRD diyagramları. 99

Şekil 6.37 a) Li-NMC-Al00, b) Li-NMC-Al02, c) Li-NMC-Al04 ve d) Li-NMC-Al06 numunelerinin SEM görüntüleri. 100

Şekil 6.38 Li-NMC-Al04 numunesinin EDS grafiği. 102

Şekil 6.39 $Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Al_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.00, 0.02, 0.04, 0.06 ve 0.08) numunelerinin başlangıç şarj/deşarj eğrileri. 104

Şekil 6.40 $Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Al_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.00, 0.02, 0.04, 0.06 ve 0.08) numunelerinin ikinci şarj/deşarj eğrileri. 105

Şekil 6.41 $Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Al_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.00, 0.02, 0.04, 0.06 ve 0.08) numunelerinin hız performans eğrileri..... 107

Şekil 6.42 $Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Al_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.00, 0.02, 0.04, 0.06 ve 0.08) numunelerinin döngü performansları. 108

Şekil 6.43 $Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Al_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.00, 0.02, 0.04, 0.06 ve 0.08) numunelerinin döngü yapılmamış ve 120. döngü sonrası empedans eğrileri. 109

Şekil 6.44 a) Li-NMC-Al00 ve b) Li-NMC-Al04 numunelerinin CV eğrileri. 110

Şekil 6.45 10 saat ve 750, 800, 850 ve 900°C kalsinasyon şartlarında sentezlenen örneklerin XRD grafikleri. 112

Şekil 6.46 900°C ve 8, 9, 10 ve 11 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen örneklerin XRD grafikleri. 113

Şekil 6.47 a) 850 ve b) 900°C, 10 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen örneklerin SEM görüntüleri 114

Şekil 6.48 10 saat ve 750, 800, 850 ve 900°C kalsinasyon şartlarında sentezlenen örneklerin C/20 akım yoğunluğundaki başlangıç şarj/deşarj eğrileri. 115

Şekil 6.49 10 saat ve 750, 800, 850 ve 900°C kalsinasyon şartlarında sentezlenen örneklerin farklı akım yoğunluklarındaki (C/20-3C) hız performans eğrileri. 116

Şekil 6.50 900°C ve 3, 4 ve 5 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen örneklerin C/3 akım yoğunluğundaki döngü performansları..... 117

Şekil 6.51 Sn katkılı-$Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Sn_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.000, 0.005, 0.010, 0.015 ve 0.020) numunelerinin XRD diyagramları. 118

Şekil 6.52 a) P-Li-NMC-Sn00, b) P-Li-NMC-Sn05, c) P-Li-NMC-Sn10 ve d) P-Li-NMC-Sn15 numunelerinin SEM görüntüleri. 119

Şekil 6.53 $Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Sn_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.000, 0.005, 0.010, 0.015 ve 0.020) numunelerinin başlangıç şarj/deşarj eğrileri. 120

Şekil 6.54 $Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Sn_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.000, 0.005, 0.010, 0.015 ve 0.020) numunelerinin hız performans eğrileri..... 122

Şekil 6.55 $Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Sn_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.000, 0.005, 0.010, 0.015 ve 0.020) numunelerinin döngü performansları. 122

Şekil 6.56 $Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Sn_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.000 ve 0.015) numunelerinin döngü yapılmamış ve 120. döngü sonrası empedans eğrileri. 123

Şekil 6.57 P-Li-NMC-Sn15 numunesinin CV eğrisi. 125

Şekil 6.58 Al katkılı-$Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Al_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.00, 0.02, 0.04, 0.06 ve 0.08) numunelerinin XRD diyagramları. 126

Şekil 6.59 a) P-Li-NMC-Al00, b) P-Li-NMC-Al02, c) P-Li-NMC-Al04 ve d) P-Li-NMC-Al06 numunelerinin SEM görüntüleri 127

Şekil 6.60 $Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Al_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.00, 0.02, 0.04, 0.06 ve 0.08) numunelerinin başlangıç şarj/deşarj eğrileri. 128

Şekil 6.61 $Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Al_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.00, 0.02, 0.04, 0.06 ve 0.08) numunelerinin hız performans eğrileri..... 129

Şekil 6.62 $Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Al_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.00, 0.02, 0.04, 0.06 ve 0.08) numunelerinin döngü performansları. 130

Şekil 6.63 $Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Al_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.00, 0.04 ve 0.06) numunelerinin döngü yapılmamış ve 120. döngü sonrası empedans eğrileri. 131

Şekil 6.64 P-Li-NMC-Al04 ve P-Li-NMC-Al06 numunesinin CV eğrisi..... 133

TABLO LİSTESİ

Tablo 1.1 Geçmişte, günümüzde ve gelecekte Lityum-iyon pazarı (GWh/y) 2

Tablo 2.1 İkincil bataryaların karşılaştırılması 13

Tablo 2.2 Lityum iyon hücresinde gerçekleşen elektrot reaksiyonları 15

Tablo 2.3 Katot malzemelerinin yapısal ve elektrokimyasal özellikleri..... 17

Tablo 5.1 Katkılı ve katkısız örneklerin sentezinde ve elektrokimyasal testlerin gerçekleştirilmesinde kullanılan kimyasalların özellikleri..... 48

Tablo 5.2 Katkılı ve katkısız örneklerin sentezinde ve elektrokimyasal testlerin gerçekleştirilmesinde kullanılan ekipmanların özellikleri. 49

Tablo 5.3 Basınçlı CO_2 yöntemi için deneysel şartlar. 50

Tablo 5.4 Düğme pillerine uygulanan hız testleri ve çevrim sayıları 53

Tablo 6.1 Farklı kalsinasyon şartlarında sentezlenen numunelerin elementel bileşim değerleri. 62

Tablo 6.2 Li-zengin NMC katot malzemelerinin karşılaştırılması. 84

Tablo 6.3 Li-NMC-Sn00, Li-NMC-Sn05, Li-NMC-Sn10 ve Li-NMC-Sn15 numunelerinin yapısındaki elementel bileşim değerleri. 88

Tablo 6.4 $Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Sn_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ numunelerinin Rs ve Rct değerleri. 97

Tablo 6.5 Li-NMC-Al00, Li-NMC-Al02 ve Li-NMC-Al04 numunelerinin yapısındaki elementel bileşim değerleri. 102

Tablo 6.6 $Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Al_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ numunelerinin Rs ve Rct değerleri..... 109

Tablo 6.7 $Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Sn_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.000 ve 0.015) numunelerinin Rs ve Rct değerleri. 124

Tablo 6.8 $Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Al_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.00, 0.04 ve 0.06) numunelerinin Rs ve Rct değerleri..... 13232

Tablo 6.9 Basınçlı CO_2 yöntemi ile sentezlenen Sn ve Al katkılı numunelerin elektrokimyasal özelliklerinin karşılaştırılması..... 133

Tablo 6.10 Pechini yöntemi ile sentezlenen Sn ve Al katkılı numunelerin elektrokimyasal özelliklerinin karşılaştırılması..... 135

ÖZET

Tabakalı Lityum Metal Oksit Üretimi ve Elektrokimyasal Kapasitesinin İncelenmesi

Ali YALÇIN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Danışman: Prof. Dr. Mesut AKGÜN

Eş-Danışman: Prof. Dr. Mehmet GÖNEN

Dünya enerji tüketiminin hızlı bir şekilde artması, kömür ve petrol gibi enerji kaynaklarının azalmasına neden olmuştur. Enerji üretimi az, tüketimi ve enerjide dışa bağımlılığı fazla olan ülkeler, enerji konusunda daha çok araştırma ve kaynak yaratma çabası göstermesi gerekmektedir. Enerjinin yüksek miktarda kullanılması, enerjinin sadece anlık üretilip tüketilmesine değil, aynı zamanda enerjinin depolama teknolojisini de ortaya çıkarmıştır. Enerji depolama sistemlerinde bataryalar kullanılmaktadır. Lityum iyon bataryaları sayesinde, gelecekte elektrikli araçların sayısının artması beklenmektedir. Neticesinde, gelecekte taşıtlarda, petrol gibi fosil yakıtların kullanımının azalacağı düşünülmektedir. Aynı zamanda, araçlardan atmosfere salınan CO_2 emisyonunda da büyük miktarda düşüş olacağı beklenmektedir. Petrolün gün geçtikçe azalması nedeniyle, araçlarda fosil yakıtların yerine daha yeşil, ucuz, CO_2 emisyonuna sebep olmayan yakıtların ya da enerjilerin kullanılması gerekmektedir. Gelecekte, lityum iyon bataryalarının kullanıldığı elektrikli araçların daha popüler olacağı ve fosil yakıtlara dayalı araçların azalacağı düşünülmektedir.

Lityum iyon bataryasındaki en önemli yapı, katot materyali olarak kullanılan lityum metal oksittir. Son 15 yılda, katot malzemesi olarak lityum metal oksitin ($LiMO_2$, M=Co, Ni ve Mn vs.) kullanıldığı lityum iyon bataryası teknolojisi büyük gelişim göstermiştir. Sektörde, gelişmiş cihazlarda kullanmak için, daha kararlı, yüksek döngü performansına, yüksek enerji yoğunluğuna ve yüksek voltajda çalışabilen katot malzemelerine ihtiyaç duyulmaktadır. Son dönemlerde ise tabakalı ve katkılanmış lityumca zengin metal oksit [$xLi_2MnO_3.(1-x)LiMO_2$ ($0<x<1$, M=Ni, Co, Mn vs.)] üretimi üzerine çalışmaların yoğunlaştığı görülmektedir.

Tez kapsamında, basınçlı CO_2 ve pechini yöntemleri ile $Li_{1.2}Mn_{0.52}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ katot malzemesinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezi sırasında, uygulanan kalsinasyon şartlarının optimizasyonu yapılmıştır. Her iki yöntemde, $Li_{1.2}Mn_{0.52}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ malzemesine, Sn ve Al katkılaması yapılarak, Sn katkılı-$Li_{1.2}Mn_{0.52}Sn_xNi_{0.2-x}Co_{0.08}O_2$ ($x=0.005$; 0.010; 0.015 ve 0.020) ve Al katkılı-$Li_{1.2}Mn_{0.52}Al_xNi_{0.2-x}Co_{0.08}O_2$ ($x=0.02$; 0.04; 0.06 ve 0.08) katot malzemeleri üretilmiştir. Sentezlenen tüm katot malzemelerinden düğme piller hazırlanarak, pillerin elektrokimyasal performansları araştırılmıştır.

Basınçlı CO_2 yöntemi: Karakterizasyon ve elektrokimyasal performans çalışmalarına göre, optimum kalsinasyon şartlarının 900°C ve 5 saat olduğu belirlenmiştir. Bu şartlarda, sentezlenen katot malzemesinin, C/20'de, başlangıç şarj/deşarj kapasiteleri, sırasıyla, 320,66 ve 235,06 mAh/g olarak ölçülmüştür. Akım yoğunluğu C/10'dan, 3C'ye arttırıldığında, bu örneğin kapasite tutma değeri %58,80'ken, 120 döngü sonunda ise C/3'teki kapasite tutma değeri %86,37 olarak hesaplanmıştır. Basınçlı CO_2 yönteminde, uygulanan optimum CO_2 basıncının 77 bar olduğu saptanmıştır. CO_2 kullanılmadan sentezlenen örneğin XRD kırınım pikleri, CO_2 kullanılarak sentezlenen numuneninki ile benzerdir. Ancak, yüzey morfolojileri ile birlikte, elektrokimyasal özelliklerinde de önemli farklılıklar olduğu tespit edilmiştir. 900°C ve 5 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen örneğin BET yüzey alanı, 2,53 m^2/g'ken, parçacık boyutları 0,2-1,1 mikron arasında değişim gösterdiği tespit edilmiştir. XPS analizi ile $Li_{1.2}Mn_{0.52}Ni_{0.20}Co_{0.08}O_2$'nin yapısında Mn^{+4}, Ni^{+2}, Ni^{+3}, Co^{+3} ve Co^{+2} katyonlarının varlığı bulunmuştur. 0.005 Sn katkılı katot malzemesinin,

C/20'deki başlangıç şarj/deşarj kapasiteleri, sırasıyla, 352,78 ve 250,21 mAh/g olarak ölçülmüştür. Akım yoğunluğu C/10'dan, 3C'ye arttırıldığında, bu örneğin kapasite tutma değeri %45,12'ken, 120 döngü sonunda ise C/3'teki kapasite tutma değeri %93,17 olarak hesaplanmıştır. 0.005 Sn katkılama yapılan numune, diğer örneklere karşılaştırıldığında, daha az yük transferi direncine maruz kaldığı belirlenmiştir. İlk 5 döngü için, 0.005 Sn katkılı örneğin CV eğrileri, katkısız $Li_{1.20}Mn_{0.52}Ni_{0.20}Co_{0.08}O_{2.00}$ örneğinkinden daha düzenli bir şekilde, üst üste örtüştüğü sonucuna varılmıştır. 0.02 ve 0.04 Al katkılı katot malzemelerinin, C/20'deki başlangıç şarj/deşarj kapasiteleri, sırasıyla, 374,57:247,46 ve 391,36:244,13 mAh/g olarak ölçülmüştür. Akım yoğunluğu C/10'dan, 3C'ye arttırıldığında, bu örneklerin kapasite tutma değerleri, sırasıyla, %42,36 ve %43,90'ken, 120 döngü sonunda ise C/3'teki kapasite tutma değerleri, %92,32 ve %92,79 olarak hesaplanmıştır. İlk 5 döngü için, 0.02 Al ve 0.04 Al örneklerinin CV eğrileri, katkısız $Li_{1.20}Mn_{0.52}Ni_{0.20}Co_{0.08}O_{2.00}$ örneğinkinden daha düzenli bir şekilde, üst üste örtüştüğü sonucuna varılmıştır.

Pechini yöntemi: Karakterizasyon ve elektrokimyasal performans çalışmalarına göre, optimum kalsinasyon şartlarının 900°C ve 10 saat olduğu belirlenmiştir. Bu şartlarda, sentezlenen katot malzemesinin, C/20'de, başlangıç şarj/deşarj kapasiteleri, sırasıyla, 288,70 ve 232,66 mAh/g olarak ölçülmüştür. Akım yoğunluğu C/10'dan, 3C'ye arttırıldığında, bu örneğin kapasite tutma değeri %26,38'ken, 120 döngü sonunda ise C/3'teki kapasite tutma değeri %88,65 olarak hesaplanmıştır. 0.015 Sn katkılı katot malzemesinin, C/20'deki başlangıç şarj/deşarj kapasiteleri, sırasıyla, 358,10 ve 247,59 mAh/g olarak ölçülmüştür. Akım yoğunluğu C/10'dan, 3C'ye arttırıldığında, bu örneğin kapasite tutma değeri %53,23'ken, 120 döngü sonunda ise C/3'teki kapasite tutma değeri %93,88 olarak hesaplanmıştır. İlk 5 döngü için, 0.015 Sn katkılı örneğin CV eğrileri, düzenli bir şekilde, üst üste örtüştüğü saptanmıştır. 0.04 ve 0.06 Al katkılı katot malzemelerinin, C/20'deki başlangıç şarj/deşarj kapasiteleri, sırasıyla, 379,02:244,44 ve 416,87:245,71 mAh/g olarak ölçülmüştür. Akım yoğunluğu C/10'dan, 3C'ye arttırıldığında, bu örneklerin kapasite tutma değerleri, sırasıyla, %34,28 ve %27,93'ken, 120 döngü sonunda ise deşarj kapasite tutma değerlerinde artış tespit edilmiştir. İlk 5 döngü için, 0.04 ve 0.06

Al katkılı örneklerinin CV eğrileri, düzenli bir şekilde, üst üste örtüştüğü görülmüştür.

$Li_{1.2}Mn_{0.52}Ni_{0.20}Co_{0.08}O_2$ katot malzemesinin elektrokimyasal performansları, basınçlı CO_2 yöntemi ile 0.005 Sn, 0.02 Al ve 0.04 Al katkılaması yapılarak ve pechini yöntemi içinse 0.015 Sn, 0.04 ve 0.06 Al malzemeleri ile önemli derecede geliştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Al katkılama, basınçlı CO_2 yöntemi, katot malzemeleri, lityum iyon bataryası, Pechini yöntemi ve Sn katkılama

ABSTRACT

Production of Layered Lithium Metal Oxide and Investigation of Its Electrochemical Capacity

Ali YALÇIN

Department of Chemical Engineering

Doctor of Philosophy Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Mesut AKGÜN

Co-supervisor: Assoc. Prof. Dr. Mehmet GÖNEN

The rapid increase of energy consumption in the world has led to a decrease in energy resources such as coal and oil. Countries with low energy production but high energy consumption rate and are mostly dependent on foreign energy sources need to focus on energy and raise more funds to assist researches regarding energy. The high use of energy has not only led to its instantaneous production and consumption, but has also led to the energy storage technology. Batteries are used in energy storage systems. A significant increase in the number of electric vehicles is expected in the future with the help of lithium-ion batteries. Subsequently, it is thought that the use of fossil fuels (oil) in vehicles will decrease in the future. At the same time, it is predicted that there will be a significant decrease in the CO_2 emissions released from vehicles into the atmosphere. Due to the daily decrease in oil deposit, it is necessary to replace fossil fuels with a more greener, cheaper, fuels or energies that do not cause CO_2 emissions in vehicles. In the future, it is considered that electric vehicles using lithium-ion batteries will be more popular and the number of vehicles using fossil fuels will decrease.

The most important component in a lithium-ion battery is lithium metal oxide which is used as the cathode material. In the last 15 years, there has been a great improvement in lithium-ion battery technology consisting of lithium metal oxide ($LiMO_2$, M=Co, Ni and Mn etc.) as the cathode material. In the industry, cathode materials that are more stable, has high cycle performance, high energy density and can operate at high voltage are needed for use in advanced devices. Recently, researches on lithium ion battery have focused on the synthesis of layered and doped lithium-rich metal oxide [$xLi_2MnO_3.(1-x)LiMO_2$ ($0<x<1$, M=Ni, Co, Mn, etc.)].

In this study, the synthesis of $Li_{1.2}Ni_{0.2}Co_{0.08}Mn_{0.52}O_2$ cathode material was carried out by using pressurized CO_2 and pechini method. During the synthesis of this cathode material, the calcination conditions applied were optimized. Sn doped-$Li_{1.2}Mn_{0.52}Sn_xNi_{0.2-x}Co_{0.08}O_2$ (x=0.005; 0.010; 0.015 and 0.020) and Al doped-$Li_{1.2}Mn_{0.52}Al_xNi_{0.2-x}Co_{0.08}O_2$ (x=0.02; 0.04; 0.06 and 0.08) cathode materials were synthesized by doping Sn and Al into $Li_{1.2}Ni_{0.2}Co_{0.08}Mn_{0.52}O_2$ in the reaction medium of both methods. To obtained by preparing half cells from the synthesized cathode materials, the electrochemical performances of batteries were investigated.

Pressurized CO_2 method: Based on the characterization and electrochemical performance studies, optimum calcination conditions were determined to be 900°C and 5 hours. The initial charge/discharge capacities of $Li_{1.2}Mn_{0.52}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ cathode material calcined for 5 hours at 900°C were measured at C/20 to be 320.66 and 235.06 mAh/g, respectively. When the current density is increased from C/10 to 3C, the capacity retention of this sample is 58.80% and the capacity retention at C/3 after 120 cycles is calculated as 86.37%. In the pressurized CO_2 method, it was determined that the optimum CO_2 pressure applied was 77 bar. The XRD diffraction peaks of the sample synthesized without the use of CO_2 are similar to that of the sample synthesized using CO_2. However, it was noticed that there were significant differences in their electrochemical properties and surface morphology. The BET surface area of the sample synthesized at 900°C for 5 hours was 2.53 m^2/g, while its particle sizes vary between 0.2-1.1 microns. According to the XPS analysis, the presence

of Mn^{4+}, Ni^{2+}, Ni^{3+}, Co^{3+} and Co^{2+} cations were observed in the chemical structure of $Li_{1.2}Mn_{0.52}Ni_{0.20}Co_{0.08}O_2$. Initial charge/discharge capacities of 0.005 Sn doped-cathode material were measured at C/20 to be 352.78 and 250.21 mAh/g, respectively. When the current density is increased from C/10 to 3C, the capacity retention of this material is 45.12% and the its capacity retention at C/3 after 120 cycles is calculated as 93.17%. It was determined that 0.005 Sn doped-sample was exposed to less load transfer resistance when compared to the other doped-samples. It was concluded that for the first 5 cycles, the CV curves of the 0.005 Sn doped-sample overlapped more regularly than those of the undoped $Li_{1.20}Mn_{0.52}Ni_{0.20}Co_{0.08}O_{2.00}$ sample. The initial charge/discharge capacities of 0.02 and 0.04 Al doped-samples were measured at C/20 to be 374.57:247.46 and 391.36:244.13 mAh/g, respectively. When the current density is increased from C/10 to 3C, the capacity retention of these samples are 42.36% and 43.90%, respectively, while the capacity retention at C/3 after 120 cycles are calculated as 92.32% and 92.79%. It was concluded that for the first 5 cycles, the CV curves of 0.02 Al and 0.04 Al doped samples overlapped more regularly than those of the undoped $Li_{1.20}Mn_{0.52}Ni_{0.20}Co_{0.08}O_{2.00}$ sample.

Pechini method: According to the characterization and electrochemical performance studies, optimum calcination conditions were determined to be 900°C and 10 hours. The initial charge/discharge capacities of $Li_{1.2}Mn_{0.52}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ cathode material calcined at these conditions were measured at C/20 to be 288.70 and 232.66 mAh/g, respectively. When the current density is increased from C/10 to 3C, the capacity retention of this sample is 26.38% and the capacity retention at C/3 after 120 cycles is calculated as 88.65%. The initial charge/discharge capacities of 0.015 Sn doped-cathode material were measured at C/20 to be 358.10 and 247.59 mAh/g, respectively. When the current density is increased from C/10 to 3C, the capacity retention of this material is 53.23% and the its capacity retention at C/3 after 120 cycles is calculated as 93.88%. For the first 5 cycles, the CV curves of the 0.015 Sn doped samples were found to overlap regularly. The initial charge/discharge capacities of 0.04 ve 0.06 Al doped-samples were measured at C/20 to be 379.02:244.44 and 416.87:245.71 mAh/g, respectively. When the current density was increased

from C/10 to 3C, the capacity retentions of these samples were 34.28% and 27.93%, respectively, it was detected at the end of 120 cycles that there was an increament in the capacity retention values. For the first 5 cycles, the CV curves of the 0.04 ve 0.06 Al doped samples were found to overlap regularly. The electrochemical performance of $Li_{1.2}Mn_{0.52}Ni_{0.20}Co_{0.08}O_2$ material was significantly improved by doping 0.005 of Sn, 0.02 and 0.04 of Al using the pressurized CO_2 method and by doping 0.015 of Sn, 0.04 and 0.06 of Al using the Pechini method into framework structure.

Keywords: Al doping, pressurized CO_2 method, cathode materials, lithium-ion battery, Pechini method and Sn doping

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Bilimin ve teknolojinin hızla ilerlemesi, endüstrinin gelişmesine, neticesinde, sanayide kullanılan kömür, petrol ve yenilenebilir enerji kaynaklarına duyulan ihtiyacın gün geçtikçe artmasına sebep olmuştur. Sanayide, enerjinin yüksek miktarda kullanılması, enerjinin sadece anlık üretilip tüketilmesine değil, aynı zamanda enerjinin depolanma teknolojisini de ortaya çıkarmıştır. Enerji depolama sistemlerinde bataryalar kullanılmaktadır. Bunlar; kurşun-asit, lityum-iyon, nikel-kadmiyum, nikel-metal hidrür, sodyum-sülfür, vanadyum redoks, çinko-bromin, nikel-hidrojen, nikel-çinko ve ergimiş tuz şeklindeki yapıları içermektedir. Bunlar arasında, ticari olarak, en uygun şarj edilebilir olanlar, kurşun-asit, Li-iyon, nikel-metal hidrat ve nikel-kadmiyum bataryalarıdır. Mevcut yapılar arasında en umut vaat eden lityum metalidir [1]. Lityum iyon bataryaları, enerjinin depolanması açısından son dönemde tercih edilen en önemli teknolojilerden birisidir. Lityum, diğer metaller arasında en yüksek standart indirgeme potansiyeline (25°C'de, -3,05 eV) sahiptir [2]. Ayrıca, son derece reaktif (en dıştaki elektronunu kolayca kaybeder) olması, toksik olmaması, elektropozitif olması ve diğer metallere göre hafif olması (düşük yoğunluk) ile birlikte, lityum iyonları ve elektronları kolayca negatif elektrotlara geri dönebilme özelliğinden dolayı, lityum tabanlı malzemelerin enerji depolama potansiyeli diğer malzemelere göre çok daha yüksektir [1, 3]. Böylece, yüksek yoğunluklu, yüksek voltajda çalışan batarya hücreleri için uygundur [4]. Bu özelliklerinden dolayı, lityum iyon bataryaları son dönemde geniş bir kullanım alanı bulmuştur. Akıllı telefon, tablet, dijital fotoğraf makinası, MP3 çalar, video oyunu, oyuncak ve dizüstü bilgisayar gibi taşınabilir elektronik cihazlarda, gelişmiş bölgelerde elektriğe güvenli erişimi sağlamak için şebeke dışı güç kaynak sistemlerinde, son dönemlerde ise otomotiv sektöründeki elektrikli araçlarda lityum iyon bataryaları yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [1].

Elektriğin üretilemediği durumlarda bile, bataryalar ile enerji ihtiyacı sağlanabilmektedir [4]. Birçok çalışmada, lityum iyon bataryanın cep telefonları, kameralar, dizüstü bilgisayarlar, elektrikli aletler ve elektrikli araçlarda gelecekte daha popüler hale geleceği ve fosil yakıtlarla çalışan araçlarda azalma olacağı vurgulanmıştır [4]. Günümüzde, elektrikli araçlarda lityum iyon bataryalarının tercih edildiği görülmektedir. Gelecekte ise kullanımının devam edeceği beklenmektedir. Bundan dolayı, ilerleyen dönemlerde petrol gibi fosil yakıtların kullanımının azalacağı, araçlardan atmosfere salınan CO_2 miktarında, paralel olarak, düşüşler olacağı söylenebilir. Araçlarda, yeşil, ucuz, CO_2 emisyonuna sebep olmayan lityum iyon bataryalarının kullanımı önemli bir ihtiyaçtır [5]. Lityum iyon bataryasına olan talep her geçen gün artmaktadır ve ülkemizin de bu pazarda yerini alması önemlidir. Tablo 1.1 geçmişten günümüze ve gelecekte beklenen lityum iyon pazarını göstermektedir.

Tablo 1.1 Geçmişte, günümüzde ve gelecekte Lityum-iyon pazarı (GWh/y) [1].

Uygulama alanları	2010	2015	2020	2025	2030
Akıllı telefonlar	6	11	17	28	44
Tabletler	1	7	12	17	25
PC	12	9	9	9	11
Taşınabilir elektronikler, diğer	3	4	7	12	20
Elektrikli araçlar	0	11	65	115	200
Plug hibrit elektrikli araçlar	0	2	8	13	25
Hibrit elektrikli araçlar	0	0	2	7	15
Yol taşımacılığı, diğer	0	0	1	2	5
Güç kaynağında depolama	0	0	2	10	30
Diğer uygulamalar	1	1	2	7	15
Toplam	22	45	125	220	390

Tablo 1.1 incelendiğinde, lityum iyon bataryalarına talep her geçen yıl artmaktadır. Bu pazarın küresel talep büyümesi, her 5 yılda bir 2 kat

artmaktadır, bu pazar içerisindeki en önemli pay elektrikli araçları ve yol taşımacılığını kapsamaktadır. 2020'de bu talebin 125 GWh seviyelerinde olacağı beklenirken, 2030'da ise talebin 390 GWh seviyelerinde olması tahmin edilmektedir. 2030'da, toplam pazar payında, lityum iyon batarya sektöründe ilk sırada %35 pazar payı ile Li-Ni-Mn-Co, %40 payı ile Li-Fe-P ve Li-Ni-Co-Al (her ikisi için %40) yapılı materyallerin tercih edilmesi beklenmektedir [1].

Lityum iyon batarya hücresi katot, anot, elektrolit ve ayırıcıdan oluşmaktadır. Deşarj durumunda, anotta lityum yükseltgenerek elektron vermekte ve lityum (Li^+) katyonları oluşmaktadır. Li^+ katyonları batarya içindeki ayırıcıdan geçerek katoda doğru hareket ederken elektronlarda dışarıdan devreyi tamamlayarak katoda hareket etmektedir. Şarj sürecinde, sisteme dışarıdan e- verilmekte/potansiyel fark uygulanmaktadır. Katotta tabakalar arasında bulunan Li^+ katottan anoda doğru ayırıcıdan geçerek hareket etmektedir. Dışarıdan verilen elektronlarla anotta birleşerek Li metaline dönüşmektedir (indirgenme reaksiyonu). Batarya bu şekilde döngü ile sürekli çalışmaktadır.

Lityum iyon hücresindeki en önemli yapı, katot materyali olan lityum metal oksittir. Bu malzemenin fizikokimyasal yapısı, bataryanın elektrokimyasal özelliklerini etkilemektedir. İlk katot materyali Li_xTiS_2 ($0<x\leq 1$) yapısına sahipti ve 2000'li yılların başında $LiMn_2O_4$, $LiFePO_4$, $LiMnPO_4$, $LiCoO_2$, $LiCoPO_4$, Li_2FeSiO_4, Li_2FeSiO_4 ve Li_2CoSiO_4 gibi yapılar üretilerek katot malzemesi olarak kullanılmıştır [4, 6]. Lityum iyon batarya teknolojisi, son 15 yılda, katot materyali olarak lityum metal oksit ($LiMO_2$, M=Co, Ni ve Mn) üretimine yönelik gelişim göstermiştir [7]. Sektörde, gelişmiş cihazlarda kullanmak için, daha kararlı, yüksek döngü performansına ve yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmakla birlikte, yüksek voltajda da çalışabilen katot materyallerine ihtiyaç duyulmaktadır [8]. Son dönemlerde ise tabakalı ve katkılanmış lityumca zengin metal oksit [$xLi_2MnO_3.(1-x)LiMO_2$ ($0<x<1$, M=Ni, Co, Mn vs.)] üretimi üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır. Bunun sebebi, tabakalı lityumca zengin oksidin kafes yapısındaki Ni iyonlarının katot materyalinin elektrokimyasal kapasitesini geliştirdiği, Mn iyonlarının yapısal kararlılığı arttırdığı, Co iyonlarının ise kafes bölgelerindeki Li ve Ni iyonlarının tek tek sıralanmasını teşvik ettiği rapor edilmiştir [8]. Literatürde; $Li_{1.2}Mn_{0.55}Ni_{0.15}Co_{0.10}O_2$, $LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$,

$LiCo_{0.2}Mn_{0.4}Ni_{0.4}O_2$ ve $Li_{1.2}Ni_{0.13}Mn_{0.54}Co_{0.13}O_2$ gibi tabakalı lityumca zengin katot materyallerinin geleneksel yöntemler ile üretimi, karakterizasyonu ve elektrokimyasal özelliklerinin araştırılması üzerine çalışmalar mevcuttur [5, 9-13]. Katot materyali olarak kullanılan ve yukarıda bahsedilen bu malzemeler, sürekli hidrotermal sentez yöntemi, pechini yöntemi, sol-jel yöntemi, iyon değişim yöntemi, ortak-çöktürme yöntemi, püskürtmeli kurutucu ve yanma sentez yöntemi ile hazırlanmaktadır [8, 14-19]. Literatürde, basınçlı CO_2 ve pechini yöntemi ile $Li_{1.2}Mn_{0.52}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ katot malzemesinin sentezi mevcut değildir. Tez kapsamında; bu iki yöntemle $Li_{1.2}Mn_{0.52}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ katot malzemesinin sentezi incelenmiştir.

Basınçlı CO_2 yöntemi kullanılarak, ara ürün (precursor) metal tuzlarının çözünürlüğü sulu fazda CO_2'nin pH düşürücü etkisiyle artırılmıştır. Metal tuzlarının suda çözünerek sulu faza dönüşmesi, CO_2 varlığında düşük pH'dan dolayı çökelme reaksiyonu vermemektedir. Öte yandan, CO_2'nin suda çözünmesiyle oluşan karbonik asit, çözeltinin buharlaşması sırasında yapıdaki nitratların bozunmasını kolaylaştırmaktadır. Sulu fazdaki homojen reaksiyon ortamı, buharlaştırma aşaması sırasında tek tip mikro-küresel parçacıkların oluşumuna yol açmaktadır. Metal katyonları sulu fazda bir kompleks oluşturduğundan, basınçlı CO_2 yöntemi kalsinasyon süresini azalttığı kaydedilmiştir. Bu metal katyonlarının oluşturduğu ara ürün, katı hal reaksiyonunda lityum açısından zengin metal oksit üretmek için hızlı bir reaksiyon vermektedir. Pechini, sol-jel, ortak-çöktürme gibi geleneksel yöntemlerde kullanılan organik kimyasalların kullanımı (sitrik asit, etilen glikol, etil alkol ve pH ayarlanmasında kullanılan çözeltiler vs.) bu yöntemde kullanılmamaktadır [20].

Pechini yöntemi ise, ağ yapılı malzemelerin yüksek verimli bir şekilde üretilmesine olanak sağladığından ve basit uygulanabilir bir yöntem olduğundan dolayı tercih edilmiştir [21]. Pechini yönteminin avantajları; nano boyutta parçacık sentezi, homojen parçacık şekli, homojen parçacık boyutu ve dağılımı sağlamanın yanı sıra, geleneksel yöntemler ile karşılaştırıldığında, daha iyi kompozisyonel homojenlik, daha düşük toksisite ve daha düşük maliyet şeklinde sıralanabilir [22].

Bataryaların performansını sınırlayan önemli bir unsur, pozitif elektrotun aktif elementidir ve aynı zamanda en pahalı parçasıdır. Yüksek kapasite kaybı, düşük döngü performansı, düşük hız kapasitesi, katot-elektrolit arasında gerçekleşen yan reaksiyonlar, HF saldırıları, geri dönüşü olmayan kapasite kayıpları ve döngü kararsızlığı gibi problemler, tabakalı lityumca zengin katot malzemelerinin ticarileşmesini sınırlandırmaktadır [16, 23-25]. Bu problemler, şarj/deşarj esnasında, tabakalı yapının spinel yapıya geçişi, SEI (Solid Electrolyte Interphase) tabaka oluşumu, dentritik büyüme, tersinmez Li_2O oluşumu, katot malzemesinin kristal yapısının deforme olması ile ortaya çıkmaktadır [4, 16, 24]. Bu sorunların giderimi veya azaltılması için katot malzemelerine metal katkılama, yüzey kaplama (metal veya karbon kaplama) işlemleri uygulanmaktadır [16, 23, 24, 26]. Ancak, yüzey kaplama karmaşık bir teknolojidir. Kaplama kalınlığını kontrol etmek zordur [24]. Yukarıda bahsedilen sorunların giderimi, tabakalı lityumca zengin metal oksitlerin şarj/deşarj ve döngü performansı gibi elektrokimyasal özelliklerinin geliştirilmesi için K, Al, Ag veya Ti gibi malzemeler ile katkılanması araştırılmıştır [4, 14, 16, 25, 27, 28]. Bununla birlikte, metal iyonlarının (Sn^{+4}, Mg^{+2}, Ru^{+3}, Al^{+3}, V^{+5}, Sr^{+2}, Nb^{+5}, La^{+3}, Y^{+3} ve Ag^{+}) katot malzemesine katkılanması, Li^{+}'nın interkalasyonu ve de-interkalasyonu sırasında elektrot malzemelerinin yapısı ve kararlılığı üzerine doğrudan bir etkiye sahip olmasından dolayı katot malzemelerinin elektrokimyasal kapasitesi, katkılama işlemi ile iyileştirilmektedir [29]. Katkılama işlemlerinin arkasındaki bilimsel dayanak, üç madde halinde ayrıntılı bir şekilde açıklanmaktadır.

- Katkılama metallerinin oksijen elementine bağlanma enerjisi, katot malzemesinin yapısında bulunan Mn, Ni ve Co'nun bağlanma enerjisinden yüksek olması, katot malzemesinin kararlılığını arttırmaktadır [24, 26, 30].
- Katkılama metallerinin atom çapı Mn, Ni ve Co'nunkinden yüksek olması, Li^{+}'nın interkalasyonu ve de-interkalasyonu sırasında katedeceği yolu kısaltmakta, lityumun difüzyonunu hızlandırmaktadır [24, 31].

- Katkılama metallerinin, katot ve anotta meydana gelen redoks reaksiyonlarına katılmaması, şarj/deşarj esnasında, katot malzemesinin kristal yapısının kararlı halde kalmasını sağlamaktadır [32].

Tez kapsamında, basınçlı CO_2 ve pechini yöntem ile sentezlenen $Li_{1.2}Mn_{0.52}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ katot malzemesine Sn ve Al katkılama yapılmasının en önemli nedeni, bu malzemeye bu metallerin hiç katkılanmamış olmasıdır. Bir diğer önemli sebep ise, katkılama materyallerinin yapısal özellikleri ile ilgilidir. Bunlar; Sn'nin oksijene bağlanma enerjisinin (548 kj/mol) ve atom çapının (0,069 nm), $Li_{1.2}Mn_{0.52}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ katot malzemesinin yapısındaki metallerinkinden yüksek olmasıdır [30, 31]. Al'in ise bağlanma enerjisi 501,9'dur, katot ve anotta meydana gelen redoks reaksiyonlarına katılmamasıdır [30, 32]. Sn ve Al katkılama ile ürünün kristal yapısının korunması, kararlılığının arttırılması ve neticesinde katot malzemesinin elektrokimyasal kapasitesinin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Dolayısıyla, $Li_{1.2}Mn_{0.52}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ katot malzemesine Sn ve Al katkılaması ile ilgili çalışmalar literatürde mevcut değildir. Bu açıdan yukarıda bahsedilen metallerin, $Li_{1.2}Mn_{0.52}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ katot malzemesinin yapısında bulunması oldukça önemlidir.

Bu tez çalışmasında, basınçlı CO_2 yöntemi ve pechini yöntemlerinin uygulanması ile, Sn katkılı-$Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Sn_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.005; 0.010; 0.015 ve 0.020) ve Al katkılı-$Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Al_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.02; 0.04; 0.06 ve 0.08) malzemeleri ile birlikte katkısız $Li_{1.2}Mn_{0.52}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ katot malzemeleri sentezlenmiştir. Sentezlenen her bir katot malzemesi için düğme piller hazırlanarak, elektrokimyasal kapasitenin değişimi incelenmiştir.

1.2 Tezin Amacı

Basınçlı CO_2 ve pechini yöntemi ile lityumca zengin tabakalı metal oksit ($Li_{1.2}Mn_{0.52}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$) sentezlemek bu tezin en genel amacıdır. Tez kapsamında gerçekleştirilen hedefler;

- Basınçlı CO_2 ve pechini yöntemi ile sentezlenen $Li_{1.2}Mn_{0.52}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ katot materyaline, reaksiyon ortamında, Sn ve Al katkılaması yapmaktır.

- Basınçlı CO_2 ve pechini yöntemi ile elde edilen metal oksitlerin kalsinasyon şartlarının (kalsinasyon sıcaklığı ve kalsinasyon süresi) optimizasyonu yapılarak, sentezlenen katot malzemelerinin elektrokimyasal kapasite değişimini incelemektir.
- Her iki yöntem ile sentezlenen $Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Sn_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.000, 0.005, 0.010, 0.015 ve 0.020) ve $Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Al_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.00, 0.02, 0.04, 0.06 ve 0.08) katot materyalleri ile düğme piller hazırlanarak, elektrokimyasal kapasite testleri gerçekleştirmektir.

1.3 Hipotez

Yüksek elektrokimyasal kapasitesinden dolayı, $Li_{1.2}Mn_{0.52}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ katot malzemesi, yüksek yoğunluklu ve yüksek voltajlı batarya hücrelerinin kullanıldığı özellikle elektrikli araçlarda kullanımı söz konusudur. Bataryanın elektrokimyasal özelliklerini ve maliyetini en fazla etkileyen parça katot malzemesidir. Ayrıca, $Li_{1.2}Mn_{0.52}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ katot malzemesinin yapısındaki en pahalı element de kobalttır. Kobaltın diğer elementlere göre yapı içerisinde az miktarda bulunması, katot malzemesinin üretim maliyetini düşürmektedir. Aynı zamanda, kobalt ağır metal olduğu için çevre güvenliği açısından, atık bataryanın yapısında en az oranda bulunması önemli bir konudur. Dolayısıyla, $Li_{1.2}Mn_{0.52}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ katot malzemesinde kobaltın az miktarda bulunması, sadece maliyet ve çevre için önemli değil, aynı zamanda, lityum iyon bataryasının elektrokimyasal ve döngü performansını pozitif olarak da etkilemektedir.

Literatürde geleneksel yöntemler ile $Li_{1.2}Mn_{0.52}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ katot malzemesinin sentezi az sayıdaki çalışmalarla gerçekleştirilmiştir. Ancak, basınçlı CO_2 yöntemi ile lityum iyon bataryalarında kullanılan katot malzemesinin sentezi ilk kez bu tez çalışmasıyla gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte, geleneksel yöntemlerden olan pechini yöntemi kullanılarak ilk kez $Li_{1.2}Mn_{0.52}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ katot malzemesi bu çalışmada sentezlenmiştir. Literatürde, $Li_{1.2}Mn_{0.52}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ katot malzemesine, Sn ve Al katkılaması hiç yapılmamıştır. $Li_{1.2}Mn_{0.52}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ kimyasal formülasyonuna sahip katot materyaline Sn ve Al katkılaması ise ilk kez bu çalışma ile yapılmıştır.

2
LİTYUM İYON BATARYALARI

2.1 Bataryaların Tarihçesi

Bataryalar kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren cihazlar olarak tanımlanmaktadır. Birçok tüketim pazarında çok geniş bir uygulama alanı bulmuştur. Elektrokimyasal bataryanın ilk keşfi, MÖ 1. yüzyılda, Bağdat Bataryası olduğuna dair bazı inanışlar vardır. Bataryaların tarihi, 1790'lardaki hayvan elektriği keşfine dayanmaktadır. 18. yüzyılın sonunda, Bologna Üniversitesi'ndeki Luigi Galvani'nin ve Pavia Üniversitesi'ndeki Alessandro Volta'nın çalışmaları, elektrokimyanın ilerlemesine ve bataryaların yaygın olarak tanınır hale gelmesini sağlamıştır. Sonraki iki yüzyıl boyunca, Volta'nın çalışmaları, çeşitli batarya sistemlerinin daha hızlı bir şekilde geliştirilmesine ve elektrokimya biliminin ilerlemesine ışık tutmuştur. Batarya tarihinde önemli buluşlar, kronolojik olarak, aşağıda özetlenmiştir [33].

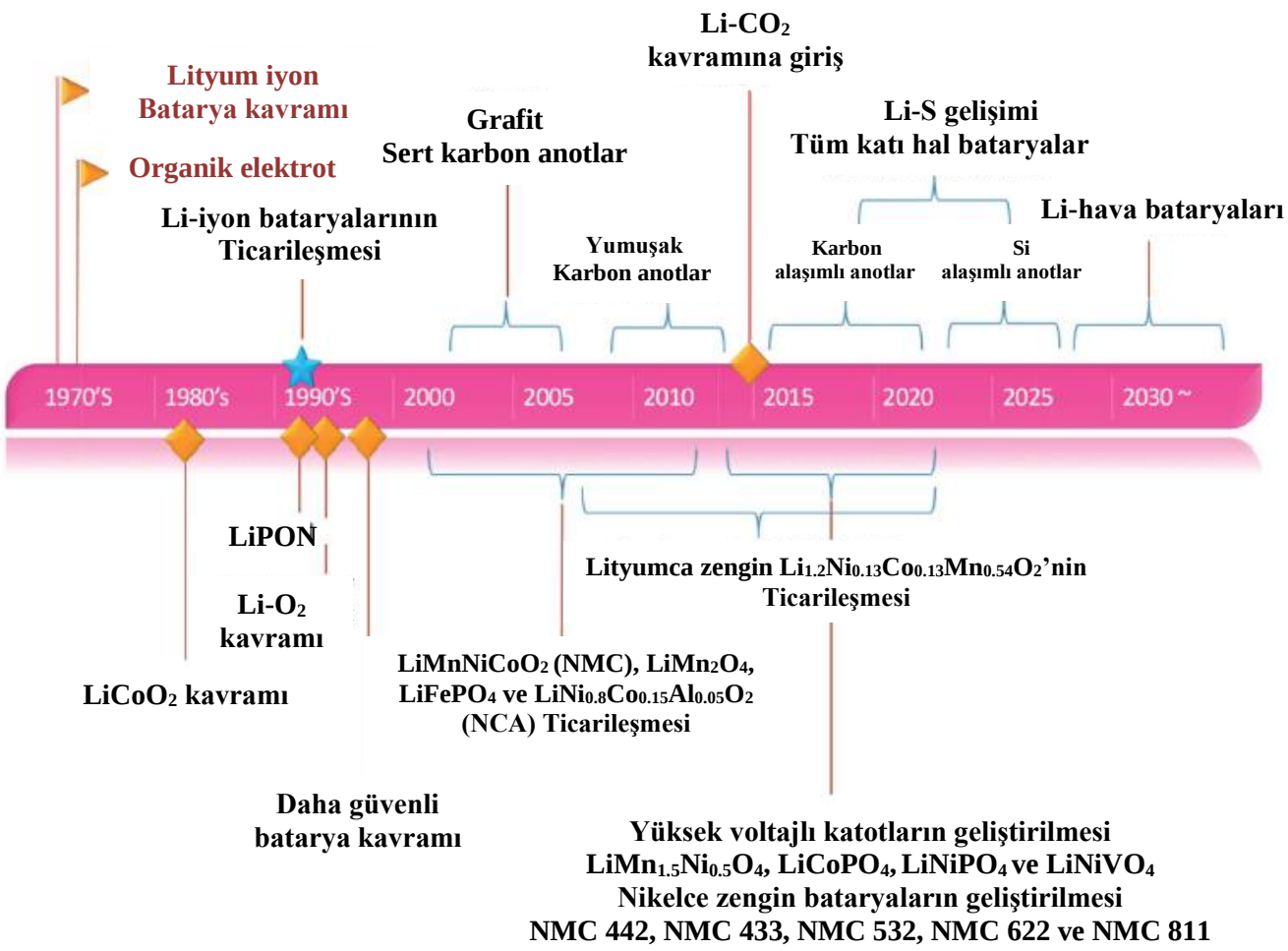
- 1790'larda, Luigi Galvani; İki farklı metali kurbağa bacağıyla seri olarak bağlayarak, gözlemlenen tepkileri "hayvan elektriği" olarak tanımlamıştır.
- 1800'de, Alessandro Volta; Metallerin arasına tuzlu suya batırılmış karton parçaları ile alternatif çinko ve bakır levhaları oluşturulmuştur, bu pile de Volta Bataryası adı verilmiştir.
- 1821'de, W.T. Brande ve Sir Humphrey Davy; İlk kez lityum oksidin elektroliziyle, elementel lityumu izole etmiştir [33].
- 1836'da, John Frederic Daniell; Özellikle, telgraf sistemlerinde kullanılan Daniell hücrelerini keşfetmiştir. Bu hücreler, iyonları geçiren zarla iki bölmeye ayrılmış kaptan oluşmaktadır. Bölmenin birinde, çinko elektrot, çinko sülfat çözeltisine, diğerinde ise, bakır elektrot, bakır sülfat çözeltisine daldırılmıştır.
- 1859'da, Gaston Planté; Kurşun-asit bataryası, tam şarjlı bir bataryadır ve hala büyük ölçekli üretimi yapılmaktadır. Anot metalik kurşun ve katot PbO_2'dir.

Elektrolit olarak, (bol miktarda proton ve sülfat iyonu sağlayan) güçlü bir sülfürik asit çözeltisi kullanılmıştır [34].

- 1866'da, Georges Leclanché; Çinko negatif elektrot ve mangan dioksit pozitif elektrotu gözenekli bir malzemeye sararak, amonyum klorür çözeltisi içeren kavanoza batırmıştır, bu hücreye de "kuru batarya" adı verilmiştir [35].
- 1890'da, Jungner ve de Michalowski; Bataryalarda, NiOOH'ın kullanılmasını keşfetmiştir [33].
- 1899'da, Waldemar Jungner; Ni-Cd bataryasına ait ilk çalışmalar gerçekleştirilmiştir [36].
- 1901'de, Waldemar Jungner ve Thomas Edison; Cd-NiOOH ve Fe-NiOOH şarj edilebilir bataryalar üzerine işbirliği yapmış ve patent başvurusu gerçekleştirmiştir [37].
- 1942'de, cıva bataryası (HgO/KOH/Zn) üzerine çalışmalar yapılmıştır.
- 1970'de, lityum birincil bataryası ticarileştirilmiştir [33].
- 1976'da, M.S. Whittingham; Tekrar şarj edilebilir bataryada kullanılan Li-TiS_2 malzemesini sentezlemiştir [38].
- 1980'de, Rachid Yazami; lityumun grafite tersinebilir interkalasyonu, J. Goodenough; İnterkalasyon pozitif elektrot malzemesi olarak $LiCoO_2$ sentezi ve B. Scrosati; "kaya tipi" lityum batarya, konulu çalışmalar yapmıştır.
- 1990'da, Sony ve MoLi şirketi; Lityum iyon bataryasının ticarileştirilmesini sağlamıştır.
- 1994'te, J.R. Dahn; Sulu fazda lityum iyon bataryası yapılmıştır [33].
- 1996'da, K.M. Abraham; Yeniden şarj edilebilir susuz Li-hava bataryasını geliştirmiştir [39].
- 1997'da, J. Goodenough; Pozitif elektrot olarak $LiFePO_4$ sentezini gerçekleştirmiştir [40].
- 2003'te, Thackeray ve Dahn gruplarının yaptıkları çalışmalar sonucunda katot malzemesinde, lityumla birlikte Ni ve Co gibi metallerin yapıda bulunmasıyla, 280 mAh/g kapasite değerini aşan, "Li-zengin NMC" olarak adlandırılan malzemelerin ortaya çıkmasını sağlamıştır [41].

- 2010'da, T. Zhang; Sulu Li/hava bataryasını keşfetmiştir [42].
- 2012'de, Y.P. Wu; Negatif elektrot olarak kaplanmış Li metali kullanan yüksek enerji yoğunluklu sulu fazda yeniden şarj edilebilir lityum bataryası üzerine çalışmalar yapmıştır.
- 2013'de, Y.P. Wu; Tekrar şarj edilebilir Li-Br_2 bataryasını geliştirmiştir [33].
- 2019'da, 2019 Nobel Kimya Ödülü lityum iyon batarya çalışmalarından dolayı, John B. Goodenough, M. Stanley Whittingham ve Akira Yoshino bilim insanlarına verilmiştir [4].

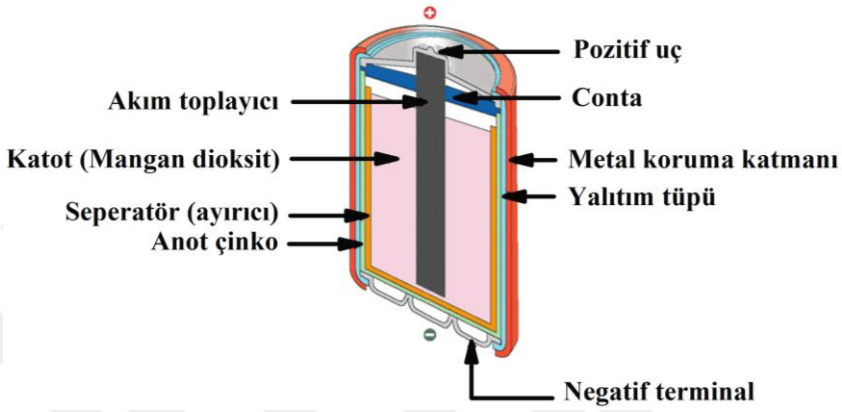
Yeni nesil lityum iyon bataryalarının 1970'lerden bu yana tarihsel gelişimi Şekil 2.1'de gösterilmiştir.



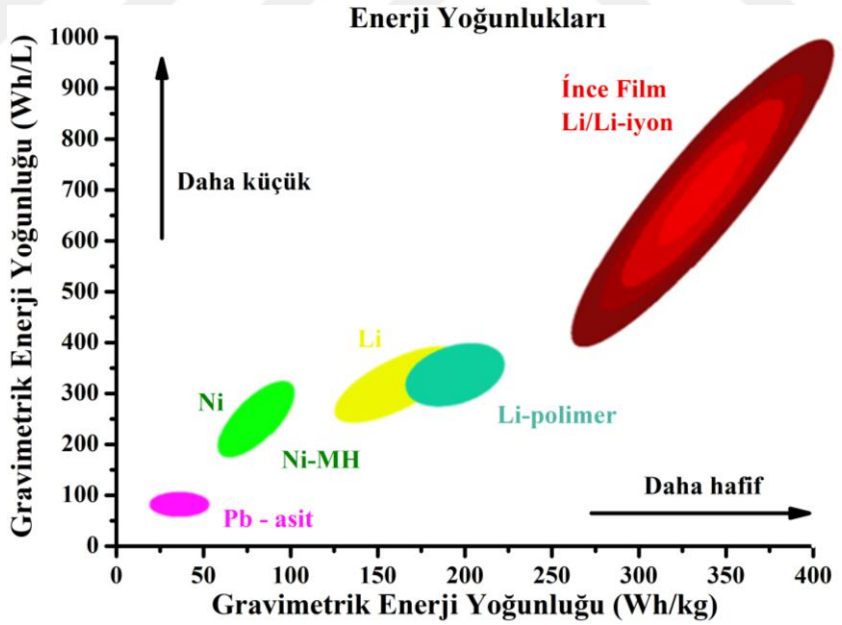
Şekil 2.1 Lityum iyon bataryalarının tarihsel gelişimi ve ilerlemeleri [43].

2.2 Birincil ve İkincil Bataryalar

Batarya, ilk deşarj işlemi bittikten sonra, elektrokimyasal olarak, yeniden şarj edilip edilmeyeceğine göre sınıflandırılmaktadır. Birincil batarya, ilk şarj/deşarj döngüsünü tamamlanana kadar, yani, depolanan tüm enerji bitene kadar çalışır ve ardından tekrar şarj edilemez. İkincil batarya ise, birkaç döngüden sonra kapasite kaybı yaşasa bile tekrar tekrar şarj edilebilir [5].



Şekil 2.2 Çinko-karbon bataryası ve hücre bileşenleri [44].

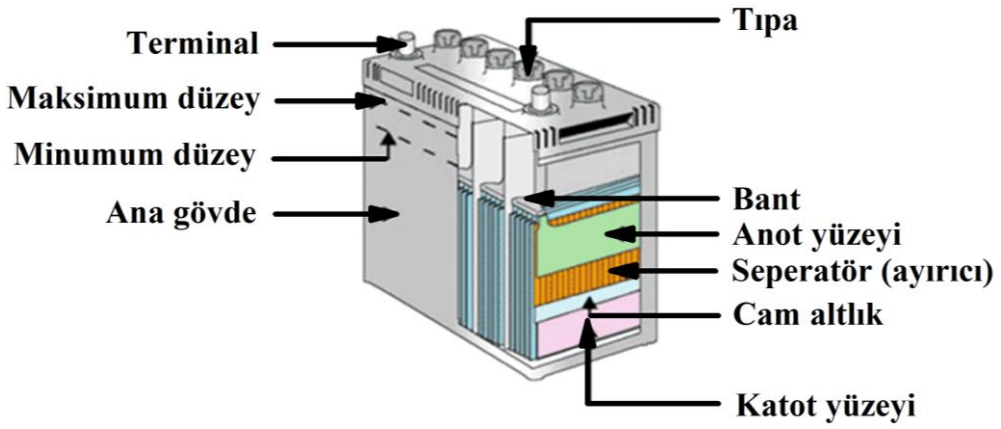


Şekil 2.3 İkincil bataryaların enerji yoğunluklarının karşılaştırılması [46].

Birincil bataryalar için çinko-karbon bataryaları örnek olarak verilebilir (Şekil 2.2). 1866'da keşfedilen bu batarya, kuru batarya olarak bilinmektedir. Bu batarya çok amaçlı kullanıma sahip ve kolaylıkla ulaşılabilir olduğu için yoğun

bir şekilde kullanılmakta ve tüketilmektedir. Düşük maliyetli olmasıyla birlikte, ortalama bir performansa sahiptir. Bu bataryalarda, en çok karşılaşılan sorunlar sızıntı ve korozyon problemidir. Bu problemleri gidermek veya azaltmak için kadmiyum, cıva, nikel, kalay ve mangan gibi metaller tercih edilmektedir. Birincil batarya olan alkali piller ile karşılaştırıldığında, enerji yoğunlukları düşüktür, kullanım ömürleri ise daha kısadır [44].

Farklı uygulamalar için tercih edilen ikincil bataryalardan kurşun asit, nikel kadmiyum (Ni-Cd), nikel metal hidroksit (Ni-MH) ve lityum iyon bataryası uygulama alanlarında yüksek enerji yoğunluğu sunmaktadır (Şekil 2.3) [45]. Düşük maliyet ve yüksek dayanımdan dolayı, kuşun-asit bataryası en fazla tercih edilen ikincil bataryalardan birisidir (Şekil 2.4). Yoğun enerji ihtiyacı isteyen ve batarya ağırlığının önemli olmadığı uygulamalarda tercih edilmektedir. Bu bataryanın en önemli avantajı, kesintisiz elektrik enerjisi sunmasıdır. Tekerlekli sandalyelerde, hastane ekipmanlarında, kara-deniz taşıtlarında ve acil durum aydınlatma sistemlerinde akü olarak kullanılmaktadır. Kurşun-asit bataryasında, katot elektrotu olarak kurşun, anot elektrotu olarak kurşun oksit ve elektrolit çözeltisi olarak sülfürik asit kullanılmaktadır. Kurşun-asit bataryasının ömrü 3-4 yıldır, otomobil aküsünde ise yaklaşık olarak 8 kg kurşun vardır [44].



Şekil 2.4 Kurşun-asit bataryası ve yapısı [44].

Ni-MH bataryasının ticarileşmesinden hemen sonra, 1991'de lityum iyon bataryası keşfedilmiştir. Lityum iyon bataryaları, yüksek enerji ve yüksek güç yoğunlukları sağlamanın yanı sıra yüksek voltajlarda da çalışmaktadır. Mükemmel döngü performansından dolayı çok fazla ilgi görmektedir. İkincil

bataryalar arasında en yüksek güç verimliliğine ve enerji yoğunluğuna sahiptir (Şekil 2.3) [5, 45]. Bu avantajlarından dolayı, yüksek enerji yoğunluğuna ihtiyaç duyulan hibrit elektrikli araçlar gibi üst düzey teknolojileri yeniden şekillendirmiştir. Diğer ikincil bataryalara göre, daha küçük boyut, daha hafif ve daha ucuz pil depolama özelliğinden dolayı, dünya genelinde tüketici elektroniğinde yüksek satışlar göstermektedir [45]. Tekrar şarj edilebilir bataryaların elektrokimyasal özelliklerinin karşılaştırılması Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1 İkincil bataryaların karşılaştırılması [5].

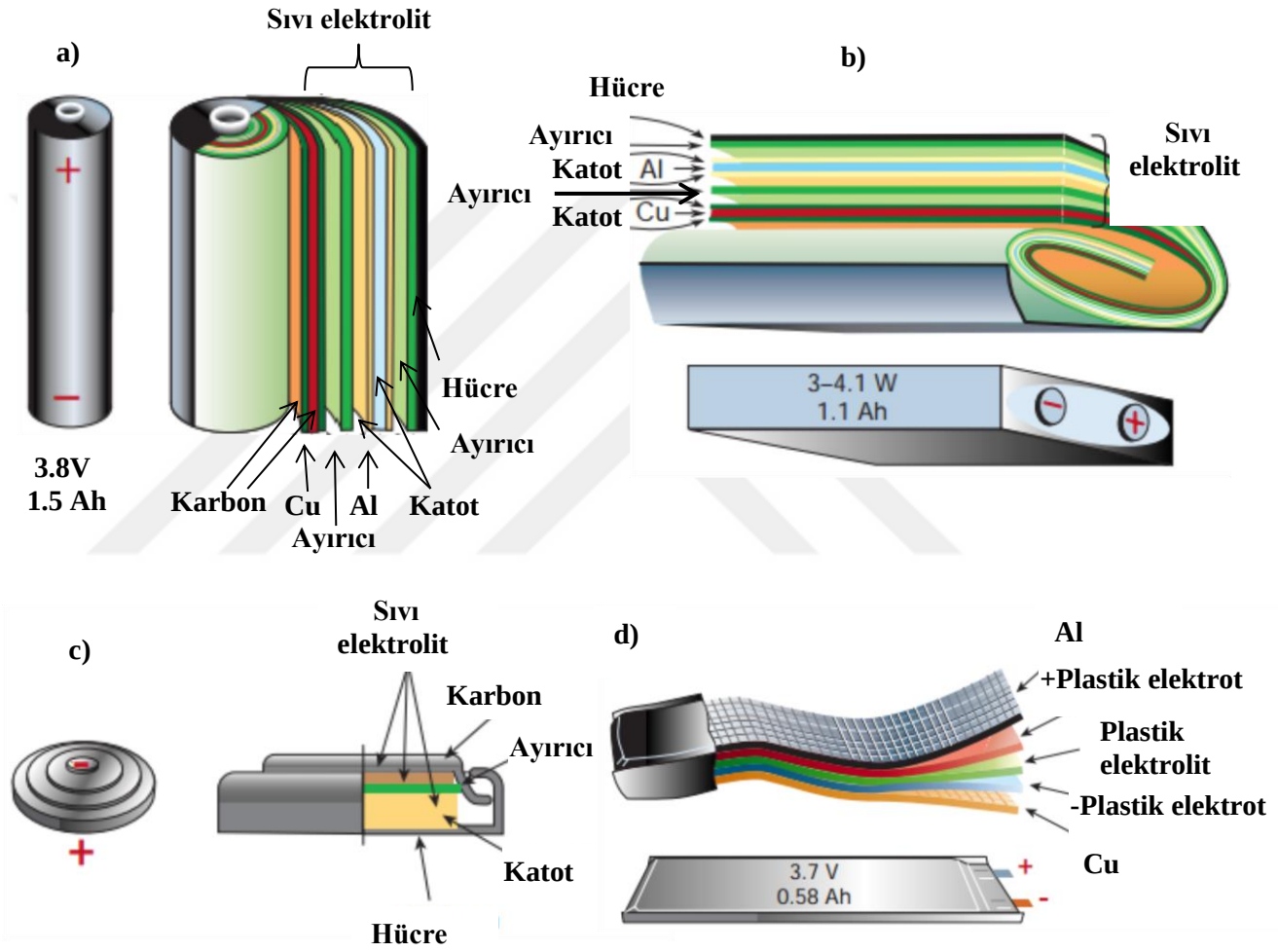
Özellikler	Kurşun−asit	Ni−Cd	Ni−MH	Li-iyon
Nominal voltaj (V)	2	1,2	2,1	4,1
Spesifik enerji (Wh/kg)	35	35	75	150
Enerji yoğunluğu (Wh/L)	70	100	240	400
Yaşam ömrü (yıl)	3-8	4-6	4-6	>5
Döngü sayısı	200-250	400-500	400-500	1000
Çalışma sıcaklığı (°C)	(-40)−60	(-20)−45	(-20)−45	(-20)−60
$/Wh	10	15	25	45

2.3 Lityum İyon Bataryası

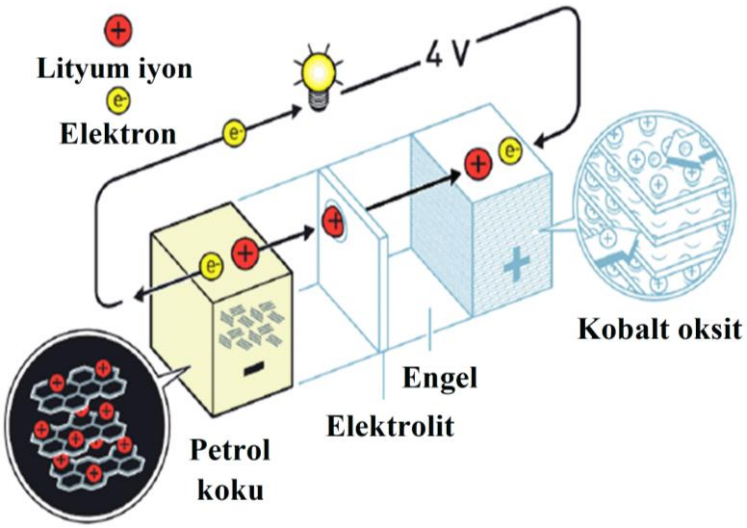
Uygulama alanına göre farklı türlerde, lityum iyon hücreleri üretilmektedir. Bunlar; prizmatik, düğme, silindirik ve torba hücre geometrisine sahip bataryalardır (Şekil 2.5). Silindirik ve prizmatik hücreler genellikle "lazer kaynaklı" alüminyumdan yapılır ve içerisinde sıvı elektrolit vardır. Plastik torbalı hücre, lityum iyon polimer elektrolitini veya jel içermektedir. Bu batarya teknolojisi; silindirik, prizmatik veya düğme pil hücre geometrilerine göre, hafiflik, esneklik ve şekil yönünden çok fazla avantaj sağlamaktadır [45].

Lityum iyon bataryasında iyon transfer hücresi Şekil 2.6'da temsil edilmektedir. Deşarj durumunda, anotta lityum yükseltgenerek elektron vermekte ve lityum (Li^+) katyonları oluşmaktadır. Bu oksidasyon süreci kendiliğinden oluşmaktadır. Li^+ katyonları batarya içindeki ayırıcıdan geçerek katoda doğru hareket ederken

elektronlarda dışarıdan devreyi tamamlayarak katoda doğru hareket etmektedir. Şarj süreci kendiliğinden oluşan bir süreç değildir. Bu süreçte sisteme dışarıdan e- verilmekte/potansiyel fark uygulanmaktadır. Şarj durumunda, katotta tabakalar arasında bulunan Li^+ katottan anoda doğru ayırıcıdan geçerek hareket etmektedir. Dışarıdan verilen elektronlarla anotta birleşerek Li metaline dönüşmektedir (indirgenme reaksiyonu). Batarya bu şekilde döngü ile sürekli çalışmaktadır.



Şekil 2.5 Farklı tiplerde batarya hücre geometrisi a) silindirik b) prizmatik c) düğme d) torba [45].



Şekil 2.6 Lityum iyon bataryasında iyon transferi hücresi [4].

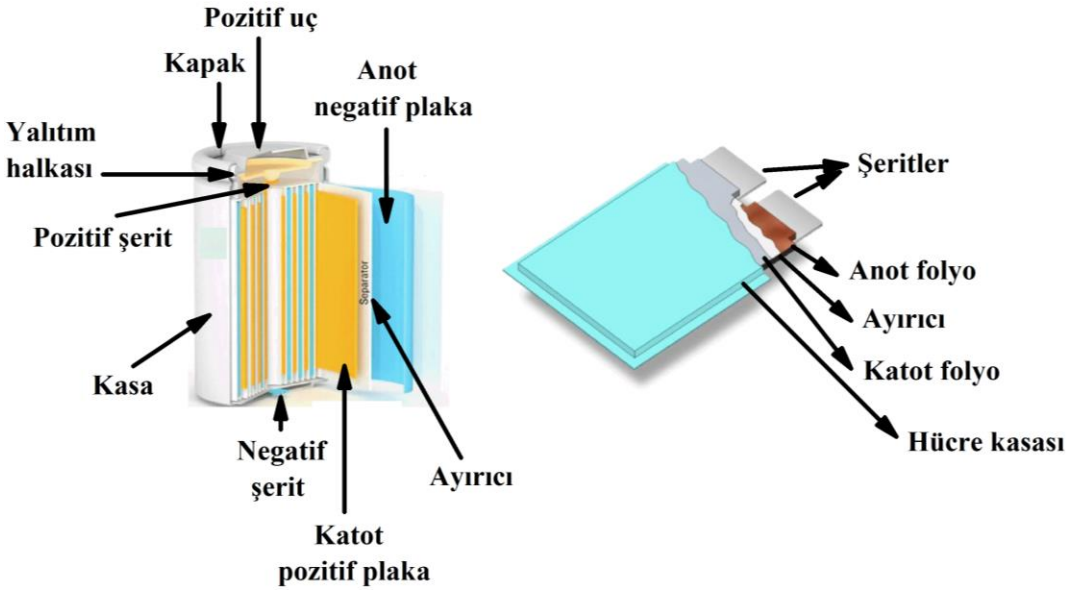
Şarj/deşarj sırasında lityum iyonlarının difüzyon katsayısı, lityum iyon bataryalarının performansını geliştirme açısından oldukça önemlidir. $Li_{1.2}Mn_{0.52}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ katot materyalinin difüzyon katsayısı $1.57 \cdot 10^{-13}$ $cm^2.s^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Bu katot malzemesine K^+ katkılaması yapıldığında lityum iyon difüzyon katsayısı $2.93 \cdot 10^{-13}$ $cm^2.s^{-1}$ olarak belirlenmiştir [16]. Lityum iyonunun difüzyonu sırasında elektrotlarda eş zamanlı olarak gerçekleşen redoks reaksiyonları Tablo 2.2'de gösterilmektedir.

Tablo 2.2 Lityum iyon hücresinde gerçekleşen elektrot reaksiyonları [47].

Alan	Şarj	Deşarj
Katot	$LiMO_2 \longrightarrow Li_{1-x}MO_2 + xLi^+ + xe^-$	$Li_{1-x}MO_2 + xLi^+ + xe^- \longrightarrow LiMO_2$
Anot	$C + yLi^+ + ye^- \longrightarrow Li_yC$	$Li_yC \longrightarrow C + yLi^+ + ye^-$
Tüm Reaksiyon	$LiMO_2 + x/yC \rightarrow x/yLi_yC + Li_{1-x}MO_2$	$x/yLi_yC + Li_{1-x}MO_2 \rightarrow LiMO_2 + x/yC$

2.4 Lityum İyon Bataryasının Ana Bileşenleri

Şekil 2.7'de görüldüğü gibi, Lityum iyon batarya hücresi katot, anot, elektrolit ve ayırıcıdan (separatör) oluşmaktadır. Katot malzemesi katot elektrotunu, anot malzemesi ise anot elektrotunu temsil etmektedir. Elektrotlar arası teması engellemek ve lityumun geçişini sağlayan yapı ayırıcıdır. İyon transferini sağlamak için elektrotların arasına elektrolit konulmaktadır [25].



Şekil 2.7 Lityum iyon batarya hücresi [1].

2.4.1 Katot Malzemeleri

Bataryaların performansını etkileyen en önemli unsur, pozitif elektrotun aktif elementidir ve aynı zamanda en pahalı parçasıdır. Farklı kimyasal yapıya sahip katot malzemeleri, büyük ölçüde farklı elektrokimyasal performans sergilemektedir [48]. Goodenough, lityum iyon batarya hücresinde katot elektrotu olarak Li_xTiS_2 ($0<x\leq1$) ilk kez kullanmıştır [4]. 1980'den günümüze kadar, redoks reaksiyonu sırasında enerjiyi transfer etmek için Li^+ iyonlarının hareketliliğini destekleyen yapılar içerisinde kristalleşen bileşiklere odaklanmış, geçiş metali elementine dayanan oksit bileşikleri önermiş ve incelemiştir. 1980'de tabakalı $LiCoO_2$, 1986'da spinel $LiMn_2O_4$ ve 1997'de olivin $LiMPO_4$ (M=Fe, Mn, vb.) yapıları üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Lityum iyon bataryalarında, bu yapılar ticari olarak kullanılmıştır. Yüksek enerjili sistemler için tabakalı malzemeler katot olarak kullanılırken, spinel oksitler veya olivinler güçlü lityum iyon bataryaları söz konusu olduğunda, düşük maliyet ve uzun ömür gereksinimleri de dikkate alınarak tercih edilmektedir [48]. Bununla birlikte, bu bileşikler, kimyasal kararlılık, şarj/deşarj kapasitesi, hız kapasitesi, maliyet, toksisite ve güvenlik gibi belirli özellikleri karşılamalıdır [47, 48]. En yaygın aktif katot malzemeleri, yapısal özellikleri ve elektrokimyasal kapasiteleri Tablo 2.3'te gösterilmiştir.

Tablo 2.3 Katot malzemelerinin yapısal ve elektrokimyasal özellikleri [47].

Katot malzemesi	Yapı ismi	Uzay grubu	İzo-yapısı	Spesifik kapasitesi (mAh/g)	C/20'de, ortalama voltaj
$LiCoO_2$				140–155	3,9
$LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$	Tabakalı	$R\bar{3}m$	α-$NaFeO_2$	200	3,73
$LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO_2$				140–180	~3,8
$LiMn_2O_4$	Spinel	Fd3m	$MgAl_2O_4$	100–120	4,05
$LiFePO_4$	Olivin	Pmnb	$(Mg,Fe)_2SiO_4$	160	3,45

Lityum iyon bataryalarında kullanılan katot malzemelerinin yapısal özellikleri aşağıdaki gibi olmalıdır;

1) Kolayca indirgenen/yükseltgenen iyon içermelidir. Örneğin, Co^{+4}/Co^{+3} redoks reaksiyonu için indirgenen/yükseltgenen $LiCoO_2$'deki kobalt gibi bir geçiş metali içermelidir. Geçiş metalleri, birden fazla kararlı oksidasyon durumuna sahip olmaları nedeniyle bu rol için uygundur.

2) Lityum ile tersine çevrilebilir bir şekilde reaksiyona girmelidir. Lityum yapıya girdiğinde, kendi konak bölgesine girmeli ve kristal kafes yapısı değişmemelidir.

3) Yüksek serbest reaksiyon enerjisine sahip olmalı ve lityum ile reaksiyona girmelidir.

4) İnterkalasyon/de-interkalasyon sırasında lityum ile çok hızlı reaksiyona girmelidir.

5) İyi bir elektronik iletken metal olmalıdır. Bu, elektrokimyasal reaksiyon sırasında elektronların yapıya kolayca eklenmesine veya yapıdan çıkarılmasına olanak sağlar.

6) Aşırı deşarj veya aşırı şarj durumunda kararlı olmalıdır.

7) Maliyeti düşük olmalıdır.

8) Çevreye zarar vermemeli yani toksik olmamalıdır. Ancak, kobalt ve nikel gibi bazı geçiş metalleri çeşitli derecelerde toksik olduğu için bu kriterin yerine getirilmesi genellikle zordur [25, 44, 47].

2.4.2 Anot Malzemeleri

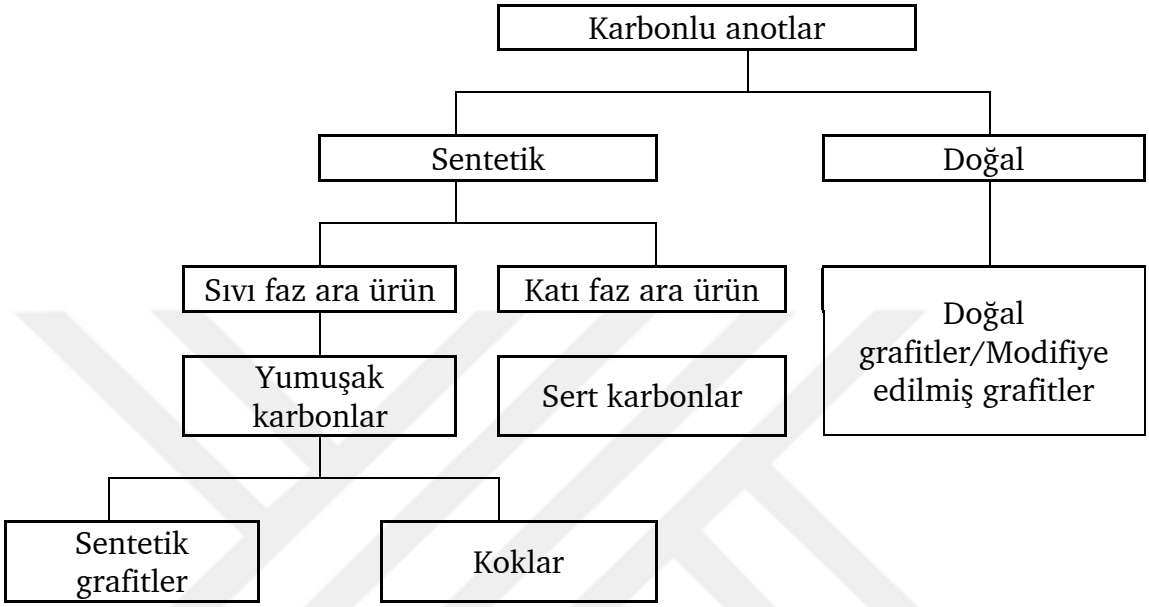
Lityum iyon bataryalarında negatif elektrotta kullanılan anot malzemeleri; enerji, güç, hizmet ömrü ve güvenlik gibi temel özelliklere göre değerlendirilmektedir. Yapılan bu değerlendirmeye göre, sentetik grafit, doğal grafit, amorf karbon (sert veya yumuşak karbonlar) ve lityum titanat, bataryalarda kullanılan önemli anot malzemeleridir. Bu malzemelerin içerisindeki grafit, en dengeli profile ve açık ara en büyük pazar payına sahiptir. Bununla birlikte, kompozitler (C/Si), teknolojinin gelişimine göre, büyük olasılıkla gelecekte önem kazanacaktır. Bunlara örnek olarak, silikon alaşımları, kalay bazlı alaşımlar gibi silikon olmayan alaşımlar ve metalik lityum örnek gösterilebilir [49].

Lityum metali, lityum iyon bataryalarında kullanılan anot malzemeleri arasında, teorik olarak, en yüksek spesifik kapasiteye sahiptir. Ancak, tekrarlanan döngü sırasında, lityum metali, Li^{+}'dan tekrar Li metaline indirgendikten sonra, düzensiz-yüksek yüzey alanlı reaktif lityum dendritlerinin oluşumuna yol açmaktadır. Bu dendritler, hücre ayırıcısına doğru büyüyerek, ayırıcıyı delmekte ve elektriksel kısa devreye sebep olmaktadır [25, 47]. En yaygın ticari anotlar, karbon içeren nispeten düşük yüzey alanına sahip olan malzemelerdir. Bunlar; standart çalışma voltajı, sıcaklık ve akım hızı koşulları altında, lityum iyonlarını, metalik lityum oluşturmadan tabakalı yapının içerisine katarak dendritik yapı oluşumunu sınırlandırmaktadır. Lityum iyon bataryalarında anot olarak kullanılan, ticari olarak da temin edilebilen çeşitli karbon türleri Şekil 2.8'de özetlenmiştir [47]. Anot elektrot üretimi sırasında iyi işlenebilirlik (reoloji özellikler, metal folyolara yapışma, vb.) ise önemli bir zorunluluktur [49].

Ticari olarak tercih edilen karbon bazlı anot malzemelerinden grafitin maliyeti düşüktür. Grafitin tersinmez kapasitesi yaklaşık olarak 330 mAh/g'ken, teorik kapasitesi 372 mAh/g'dir. Lityum, şarj/deşarj esnasında grafitin yapısına kolayca nüfuz eder ve yapıdan da kolayca ayrılır. Meydana gelen kapasite kayıpları tersinmezdir [25].

Lityum titanat ve titanyum oksit, döngü kararlılığını geliştirmek, yüksek güç ve güvenlik gereksinimlerini karşılamak için anot aktif malzemeleri olarak

kullanılmaktadır. Bu malzemelerin elektrokimyasal özellikleri batarya kapasite için önemli rol oynamaktadır. Bununla birlikte, lityum titanyum oksit ($Li_4Ti_5O_{12}$), lityum iyonunun yer değiştirmesi sırasında volumetrik değişime uğramamasına rağmen, spesifik kapasitesi çok düşüktür, bu da kullanım alanlarını sınırlandırmaktadır [25, 49].



Şekil 2.8 Lityum iyon bataryalarında kullanılan karbonlu anotların sınıflandırılması [47].

Kalay (994 mAh/g) ve silisyum (4200 mAh/g) gibi teorik kapasiteleri yüksek olan malzemeler de anot malzemesi olarak ta kullanılmaktadır. Li^+, bu yapılara kolaylıkla bağlanıp yapıdan da ayrılabilmektedir. Ancak, şarj/deşarj esnasında hacimsel değişime uğradığı için kullanımını sınırlandırmaktadır. Dolayısıyla, lityum iyon bataryalarında kullanılan anot malzemelerinin sahip olduğu temel özellikler; volumetrik değişime uğramaması, Li^+'lar yapıya rahat bir şekilde girip çıkabilmeli, ilk kapasitenin yüksek olması, kapasite kayıplarının az olması, kolay üretilebilmeli, tersinmez kapasitenin yüksek olması, elektrolite karşı dayanıklı ve ucuz olması şeklinde sıralanabilir [25].

2.4.3 Ayırıcı

Lityum iyon bataryalarında, pozitif elektrot katot ile negatif elektrot anodun temasını engellemek, şarj/deşarj sırasında elektrotlar arasında Li^+ iyonunun difüzyonunu sağlamak ve elektron geçişini engellemek için ayırıcılar

kullanılmaktadır [33, 46, 47, 49]. Ayırıcıların taşıması gereken en temel özellikler; kimyasal kararlılık, gözeneklilik ve gözenek boyutu, kalınlık, geçirgenlik, delinme direnci, mekanik dayanım, elektrolit absorpsiyonu, çekme mukavemeti ve esneklik modülü, ıslatabilirlik, boyutsal kararlılık, termal büzülme, uzun yaşam ömrü ve maliyettir [33, 47, 49]. Ayırıcının yüksek iyonik iletkenliğe sahip elektrolite karşı elektrokimyasal olarak kararlı olması ayırıcılarda aranan en önemli özelliktir. Bununla birlikte, mekanik olarak dayanıklı ve mikron seviyesinde bir kalınlığa sahip olmalıdır. Bataryanın kısa devre ve fazla şarj/deşarj olması durumlarında, ayırıcı eriyerek akım geçişini engellemelidir [46]. Lityum iyon bataryalarında, bu özellikleri taşıyan mikro gözenekli polimer membranlar, polipropilen (PP) ve polietilen (PE), PP-PE karışımı, poliimid (Pİ), yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) ve ultra yüksek moleküler ağırlıklı polietilen (UHMWPE) ayırıcı olarak tercih edilmektedir [33, 46, 47]. Son dönemlerde, daha iyi ıslatılabilirlik ve termal stabilite özelliklerine sahip inorganik kompozit membranlar da (seramik ayırıcılar) kullanılmaya başlanmıştır.

2.4.4 Elektrolit

Bataryalarda, katot ve anot elektrotları arasında, Li^+ iyonlarının hareket etmesini elektrolitler sağlamaktadır [49]. Bir maddenin elektrolit olarak kullanılması için ilk şart, yüksek bir iyonik iletkenliğe sahip olmasıdır. Bataryada kullanılan elektrolitler organik çözücülerdir ve taşıdıkları lityuma karşı kararlı ve iletken olmalıdır. Bataryalarda yaygın olarak sıvı elektrolitler kullanılmaktadır. Katı, jel ve seramik elektrolitler de uygulama alanına göre tercih edilmektedir. $LiPF_6$, $LiPF_3(CF_2CF_3)_3$, LiFAP, $LiBF_4$, $LiN(SO_2CF_2CF_3)_2$, LiBETI, $LiBC_4O_8$, $LiN(SO_2CF_3)_2$, LiBOB ve LiTFSI gibi malzemeler organik çözücüde (etilen karbonat (EC) ve propilen karbonat (PC), dietil karbonat (DEC) ve dimetil karbonat (DMC)) çözülerek sıvı elektrolitler hazırlanmaktadır [25]. Bu karbonatlar polar aprotik çözücülerdir, yüksek iyonik iletkenlik elde etmek ve lityum tuzunu çözmek için kullanılmaktadır. Aynı elektrot malzemesi, farklı elektrolit sistemlerinde farklı şekilde çalışabilmektedir [33, 47].

Lityum iyon bataryaları genellikle -20 ile +60°C arasında kullanılmaktadır. Kullanılacak elektrolit çözeltisinin bu sıcaklık aralığında kararlı olmasının yanı sıra yüksek kaynama noktasına, düşük erime noktasına ve düşük buhar basıncına sahip olması istenilmektedir [33, 44, 47, 49]. Li^+'nın iyonik iletkenliği, hareketli iyon konsantrasyonuna bağlıdır, bu nedenle, düşük viskoziteye sahip elektrolit çözeltileri, Li^+'nın daha kolay hareket alanı bulmasına yardımcı olmaktadır. Dielektrik sabiti ve viskoziteleri düşük olan dimetil karbonat (DMC) ve dietil karbonat (DEC) esterleri, Li^+'nın moleküller arası hareketini kısıtlamamaktadır. Bu nedenle, iki veya daha fazla çözücünün karıştırılmasıyla, dielektrik sabiti ve viskozite istenilen değerlere ayarlanabilmektedir [33, 44, 49].

Lityum içeren inorganik elektrolitler LiX (X: halojen), lityum nitrür (Li_3N) ve türevleri, sülfitler ve oksitler gibi malzemelerden oluşmaktadır. İnorganik elektrolitlerin iyonik iletkenliği, organik elektrolitlerden 1-5 kat daha düşük olmasından dolayı, lityum iyon bataryasının yüksek akım yoğunluklarında deşarj olmasını sınırlandırmaktadır ve katı hal lityum iyon bataryalarında uygulanmasını güçleştirmektedir. İnorganik elektrolitler şimdiye kadar düşük hız kapasitesi ihtiyacı duyulan ince film bataryalarında ve mikro bataryalarında kullanılmıştır. İnorganik katı elektrolitlerin katot ve anot malzemesi ile reaksiyona girmemesi, yüksek iyonik iletkenlikle karşılaştırıldığında daha önemlidir [33].

2.5 Batarya Sorunları ve Kapasite Kayıplarının Nedenleri

Lityum iyon bataryalarında, artan şarj/deşarj sırasında, batarya içerisindeki aktif katot, anot ve elektrolit malzemelerinin kimyasal yapılarının bozulmasından dolayı, yüksek kapasite kaybı, düşük döngü performansı, düşük hız kapasitesi, geri dönüşü olmayan kapasite kayıpları ve döngü kararsızlığı gibi problemler ile karşılaşılmaktadır [16, 23-25]. Bu problemler, şarj/deşarj esnasında, tabakalı yapının spinel yapıya geçişi, elektrolitin bozulmasından kaynaklı katı elektrolit ara yüzeyi (SEI) oluşumu, dentritik büyümesi, elektrot-elektrolit arasında gerçekleşen yan reaksiyonlar, O_2 oluşumu, HF saldırıları, tersinmez Li_2O oluşumu, katot malzemesinin kristal yapısının deforme olması ile ortaya çıkmaktadır [4, 16, 24, 25].

Lityum iyon bataryalarında genel olarak anot malzemesi olarak grafit kullanılmaktadır. Şarj/deşarj sırasında, grafit yüzeyinde oluşan tersinir olmayan kaplama/(SEI) tabakaları, aktif lityum kaybına neden olmaktadır ve bu, SEI oluşumu için kaçınılmaz bir durumdur. Sıvı elektrolitlerin 1,5 voltaj altında kararlı olmamaları ve bundan dolayı grafitin yüzeyinde bozularak SEI tabakasının oluşumuna sebep olmaktadır [50]. SEI tabakasının kimyasal bileşimi, kullanılan elektrolit Li tuzlarına göre değişmektedir. $LiPF_6$ içeren elektrolit çözeltisi kullanıldığında, SEI'nın yapısında LiF, $LiClO_4$ içeren çözeltisi kullanıldığında LiOH, Li_2O, Li_2CO_3 ve LiCl olduğu rapor edilmiştir [51]. SEI tabakası, ilk oluşumundan sonra daha fazla elektrolitin bozulmasının önüne geçmektedir. İlk SEI tabakasının oluşumuna kadar bir miktar aktif lityum kaybı yaşanmakta ve bataryada elektrokimyasal kayıplar başlamaktadır. İlerleyen Li^+'nın interkalasyonu ve de-interkalasyonu sırasında, elektrot aktif malzemeleri, hacim değişimi ve mekanik strese maruz kalmaktadır. $LiCoO_2$ gibi katot malzemelerinin hacim değişimleri ihmal edilebilir düzeydeyken, grafeninki %0-10 aralığındadır. Grafenin hacim değişimi oluşan SEI tabakasının kırılmasına neden olmaktadır. İlerleyen döngü sırasında, oluşan yeni grafen yüzeyinde SEI oluşumu tekrar başlamaktadır. Dolayısıyla, yeni tabakanın oluşumundan dolayı aktif lityum sürekli bir şekilde tükenmekte, bu durum zamanla bataryanın kapasite kayıplarını beklenmedik düzeyde arttırmaktadır [50].

Bataryada, özellikle anot aktif maddesi olarak Li metalinin kullanılması durumunda, tekrarlayan şarj/deşarj sırasında, düzensiz yüksek yüzey alanlı reaktif lityum dendritler oluşmaktadır ve ayırıcıya doğru büyüyerek yapıya zarar vermektedir [47]. Dendritik yapılar, tekrarlayan döngü sırasında meydana gelen SEI tabakasının, Li metali üzerinde homojen yapıya sahip film tabakası oluşturamamasından kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla, anot elektrot yüzeyinde uniform olmayan bir akım dağılımına neden olmaktadır. Li metal elektrotun uzun çevrim ömrünü sağlamak için, şarj/deşarj sırasında dendrit oluşumunu bastırmak gerekir. Elektrokimyasal bir sistemde, dendrit büyümesi elektrot yüzeyinde gerçekleşen iyonik kütle transfer hızına bağlıdır. Ortamdaki katyon gibi türler tükenerek, dendritik yapıları oluşturmaktadır. Düşük elektrokimyasal

kapasite ve kısa devre gibi güvenlik problemlerini engellemek için, dendritik yapının oluşumunu bastırmak önemlidir [51].

Batarya içerisindeki metal iyonlarının HF ile reaksiyonu sonucu yapıdan ayrılarak bataryanın performans kaybına neden olmaktadır. Bu problem, özellikle ikinci şarj/deşarjdan sonra ortaya çıkmaktadır [25]. Lityum heksaflorofosfat ($LiPF_6$) iletken tuzu, organik karbonat bazlı bileşiklerle birlikte, elektrolit çözeltisi olarak lityum iyon bataryalarında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu tuz 107°C'ye kadar kararlı kalmasına rağmen, eser miktarda su, nem ve alkoller ile maruz kaldığında bozunmaya uğramaktadır. Bozunma reaksiyonu Denklem 2.1 ve 2.2 ile gösterilmiştir [52].

$$LiPF_6 \rightarrow LiF + PF_5 \quad 2.1$$

$$PF_5 + H_2O \rightarrow POF_3 + 2HF \quad 2.2$$

Oda sıcaklığında gerçekleşen Denklem 2.1, ihmal edilebilir düzeydedir. Ancak, PF5'in etilen karbonat (EC) ve dietil karbonat (DEC) gibi çözücü moleküller ile etkileşimi, reaksiyonun dengesini sağa kaydırmakta, dolayısıyla HF oluşumunu arttırmaktadır. Bu bozunma reaksiyonları sadece nem varlığında gerçekleşmez, katot ve anot elektrottaki yüzey tabakası üzerindeki LiF üzerine protonların hareketiyle de oluşmaktadır [52].

$$Li^+ + HF \leftrightarrow LiF_{(k)} + H^+ \quad 2.3$$

Denklem 2.3'te oluşan ve lityum iyonunun çözücüden uzaklaştırılması, HF'nin oluşumu üzerine doğrudan bir etkiye sahip değildir. Ancak, Denklem 2.3'te oluşan protonlar, fazladan HF üretmek için $LiPF_6$ molekülleri ile daha fazla reaksiyona girmektedir (Denklem 2.4 ve 2.5) [52].

$$H^+ + (PF_6)^- \leftrightarrow H-F-PF_5 \quad 2.4$$

$$H-F-PF_5 \rightarrow HF + PF_5 \quad 2.5$$

Katot malzemelerinin şarj/deşarj sırasında yapısal deformasyonlara maruz kalması, geri dönüşümü olmayan kapasite kayıplarına neden olmaktadır. Tabakalı lityumca zengin metal oksitler çevrim sırasında tabakalı yapıdan spinel yapıya dönüşmektedir. Şarj sırasında, katotta bulunan Li iyonlarının yapıdan ayrılmasıyla, Mn atomları, düzlemdeki tetrahedral boşluklara nüfus etmektedir.

Diğer taraftan Mn atomlarının boşalttığı oktahedral boşluğun diğer tarafındaki tetrahedral boşluklara Li atomları yerleşerek yapı değişmektedir. Atomların yapı içerisinde yer değiştirmesiyle, lityumun hareket alanını sınırlandıran yeni spinel yapı oluşmaktadır. Lityumun hareket alanının sınırlandırılması, katottan anotta difüzyonunu yavaşlatmakta, buda hız performansına ve uzun çevrim sayısına olumsuz performans olarak yansımaktadır [25]. Tabakalı yapıdan spinel yapıya geçişi önlemek için yürütülen bir çalışmada, katot malzemesine K^+ katkılaması yapılmış olup katkılama işleminin spinel yapı geçişi sınırlandırdığı rapor edilmiştir [16].

Lityum iyon bataryalarında karşılaşılan bir diğer önemli sorun katotta oksijen kayıplarının oluşması ve daha sonra elektrolitin oksitlenmesidir. Şarj esnasında, 4,4 V'nin üzerinde Li_2MnO_3 fazı aktive olduktan sonra bu sorun ortaya çıkmaktadır. Li_2MnO_3 yapısından Li_2O elektrolite geçmekte ve lityum katota geri dönememektedir. Elektrolite geçen O_2 elektrolitle reaksiyona girmekte, katot elektrotu ve elektrolit arasında oksit tabakası oluşturmaktadır. Bu olay, bataryanın hız performansı, döngü kararlılığı ve deşarj kapasitesi gibi elektrokimyasal kapasitesini olumsuz yönde etkilemektedir [25].

Lityum iyon bataryasında en temel sorunlardan birisi de bataryanın patlamasıdır. Yanma işleminin gerçekleşmesi için, bataryanın içerisinde yakıt, oksijen ve tutuşturma kaynağı olması gerekir. Bataryada, yakıt, organik çözücü ve inorganik tuzu içeren elektrolit çözeltisidir. Katot ve anot malzemeleri ise yapısında O_2 bulundurmaktadır. Şarj/deşarj esnasında batarya içerisinde bozunan tüm malzemeler, hücre içerisinde O_2 ve yanıcı organik gazlar oluşturmaktadır. Batarya kapalı bir sistem olduğu için bu gazlar basınç oluşturmaktadır. Aktif katot ve anot malzemelerinin bozunması ekzotermik reaksiyonları içermektedir. Üretilen ısılar, reaksiyon zincirini oluşturan sonraki reaksiyonların gerçekleşmesine neden olduğu için daha fazla ısının ortaya çıkmasına sebep olmaktadır. Bataryadaki enerji artışı, ateşleme kaynağına döndüğü anda, batarya patlamakta, daha sonra yanmaya başlamaktadır [53].

2.6 Lityum İyon Bataryalarının Geleceği

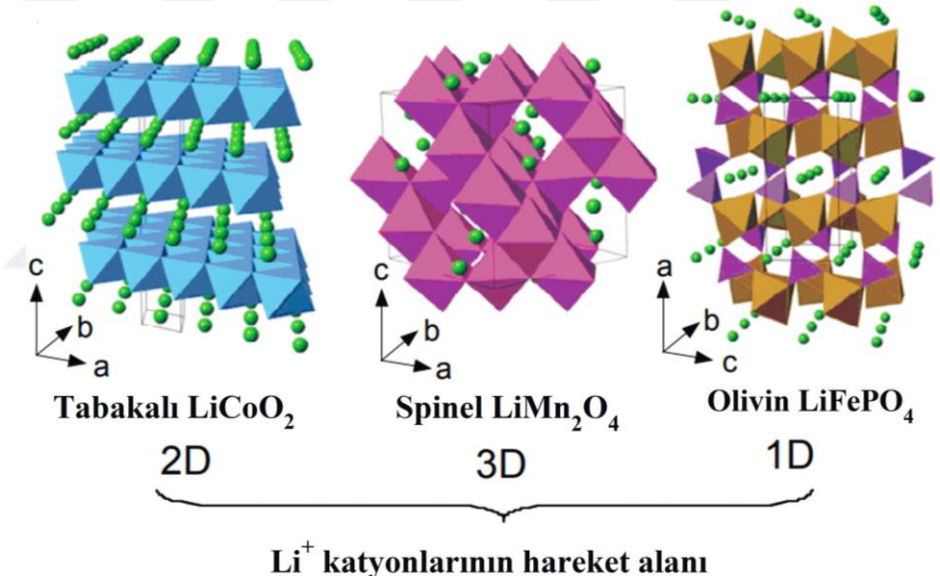
Lityum iyon bataryalarının gelişimi, hücre içerisinde kullanılan katot, anot, elektrolit ve ayırıcı malzemelerinin geliştirilmesine bağlıdır. Lityum iyon bataryalarının ilk döneminde, olivin, spinel ve katmanlı yapılar katot malzemeleri olarak kullanılmıştır. $LiCoO_2$ malzemesinin ticarileşmesinin ardından, şarj/deşarj kapasitesi, termal kararlılık, kapasite tutma ve kullanım ömrü yüksek olan malzemelerin geliştirilmesi, bu alandaki araştırmaların ana konusu haline gelmiştir. Araştırmalar, sadece tek bir geçiş metalinin yerine, karışık geçiş metal oksit katotlarının (lityumca zengin katot malzemesi, Li-zengin NMC) geliştirilmesine yönelmiştir. Bununla birlikte, lityum iyon bataryalarında, daha yüksek deşarj kapasitesi ve daha uzun döngü performansı isteyen uygulamalarda kullanımına yönelik NMC malzemesine talep artmıştır. Lityumca zengin tabakalı metal oksit (NMC) katot malzemeleri, üstün teorik kapasiteleri (>250 mAh/g) ve yüksek çalışma voltajından dolayı dikkat çekmiştir. Elektrikli araç pazarının (Elektrikli ve Hibrit elektrikli araçlar) sürekli büyümesi, daha yüksek enerji yoğunluklarına sahip güç kaynaklarına olan talebi arttırmıştır. Bu acil talebi karşılamak için nikelce zengin tabakalı metal oksit bataryaları (deşarj kapasite, 220 mAh/g) kullanılmaya başlanmıştır. Dolayısıyla, lityumca ya da nikelce zengin tabakalı oksitlerin ortaya çıkışı, yüksek enerji ve güç yoğunluklu lityum iyon bataryaların ilk ortaya çıkışı olarak değerlendirilmektedir [43]. Performans problemleri, bu katot malzemelerinin bataryalarda kullanımını ve ticarileştirilmesini sınırlandırmaktadır. Metal katkılama ve yüzey kaplama ile bu problemler azaltılarak, lityumca zengin tabakalı katot malzemeleri yüksek elektrokimyasal kapasiteden dolayı son zamanlarda tercih edilmektedir [26]. Elektrikli bir araçta, tek bir şarjla 500 km yol alabilmek için, geleneksel lityum iyon bataryalarının yerine daha da yüksek enerji yoğunluklu bataryalarla değiştirilmesi gerekir [5].

Son yıllarda, lityum iyon batarya teknolojisi, Li–sülfür, Li–hava ve Li–CO_2 bataryalar gibi yeni enerji depolama sistemleri üzerine araştırmalarını yoğunlaştırmıştır. Dönüştürme mekanizmasından dolayı, deşarj kapasitesi ve enerji yoğunluğu önemli ölçüde arttırılmaktadır. Ancak, yüksek voltaj (Li–hava ve Li–CO_2), mekik etkisi (shuttling effect) (Li–sülfür), düşük hız kapasitesi, fazlar

arası yüksek direnç (katı hal pilleri) ve düşük çevrim ömrü gibi teknik engeller bu bataryaların kullanımı için tatmin edici değildir [43]. Li–hava bataryasında, tersinmez Li_2O oluşumu/ayrışması, istenmeyen yan reaksiyonlar ve dendritik yapıların oluşumu da söz konusudur. Bu problemler yeni nesil lityum iyon bataryalarının başarılı bir şekilde ticarileştirilmesini sınırlandırmaktadır. Son birkaç yılda bu problemlerin azaltılması üzerine çalışmalar son dönemde artmıştır. Li–hava bataryasının geliştirilmesi için kapsamlı bilgiye ve deneyimli uzmanlara ihtiyaç vardır. Bu bataryanın gelecekteki stratejik yol haritası planlanmalıdır. Maalesef, bazı ülkeler, Li–hava bataryasının mevcut durumunu tehlikeye atabilecek farklı politikalar duyurmuştur. Li–hava bataryası ile ilgili bilimsel projelere fon sağlanmalıdır. Üniversiteler, Ar-Ge enstitüleri, batarya endüstrisi, siyasetçiler ve batarya kullanıcıları, Li–hava bataryasının ticarileştirilmesi için bilgiler paylaşmalı ve yakın işbirliği yapmalıdır. Li–hava bataryasının geliştirilmesinin önünde uzun bir yol vardır. Bu geçiş döneminde, tüm araştırmacılar, enerji teknolojisinin en yüksek potansiyeli olan Li–hava bataryasının pratik uygulamalarını gerçekleştirmelidirler [54].

3
KATOT MALZEMELERİ

Lityum iyon bataryalarının elektrokimyasal performansını, maliyetini ve ticari olarak kullanılmasını belirleyen en önemli yapı katot materyali olan lityum metal oksittir. Batarya içerisinde, düşük maliyet ve uzun ömürlü yüksek sistemler için spinel oksitler ($LiMn_2O_4$, $LiMn_{1,5}Ni_{0,5}O_4$) ve olivinler ($LiFePO_4$) kullanılırken, tabakalı malzemeler ($LiCoO_2$, $LiNi_yMn_yCo_{1-2}yO_2$) yüksek enerjili sistemler için kullanılmaktadır. Bu yapılar aşağıda detaylı bir şekilde anlatılmıştır. Tabakalı, spinel ve olivin yapılı malzemelerin kafes yapılarını ve Li^+ iyonlarının hareket alanı Şekil 3.1'de gösterilmektedir [48].



Şekil 3.1 Li^+ iyonlarının 2-D (katmanlı), 3-D (spinel) ve 1-D (olivin) çerçevesindeki hareket alanı ve üç farklı lityum bileşiğinin kristal yapısı [48].

3.1 Tabakalı $LiCoO_2$ Katot Malzemesi

$LiCoO_2$ yüksek şarj kapasitesi ve uzun yaşam ömründen dolayı, bataryalarda en çok kullanılan katot malzemesidir. Hekzagonal ve kübik kristal kafes yapılarına sahiptir. $LiCoO_2$'nin tabakalı yapı olarak adlandırılan kübik yapısı, şarj/deşarj sırasında kristal kafesin içerisindeki Li^+'nın difüzyonu için 2D yolunu sağlamaktadır (Şekil 3.1) [55]. Bu katot malzemesinin teorik kapasitesi 274

mAh/g'ken, pratikte ulaşılabilen en yüksek kapasite 140 mAh/g'dir [56]. Kapasitenin hemen hemen yarısını sergilemesinin nedeni, yapının kararlılığını bozan faz geçişleri sonucu oluşan kafes genişlemesi ile birlikte her $LiCoO_2$ için yaklaşık 0,5 Li'nin yapıya girişi ve çıkışı olduğu rapor edilmiştir [57]. Yüksek voltajda çalışmasından dolayı, ticari olarak tercih edilmesine rağmen, teknolojinin ilerlemesiyle, ihtiyaç duyulan enerji talebini karşılayamamaktadır. Ayrıca, kobaltın pahalı ve toksik olması ile birlikte atık bataryanın da çevresel sorunları ortaya çıkmaktadır. Daha düşük maliyetli ve çevre dostu yeni enerji depolama sistemleri için alternatif malzemeler geliştirilmektedir [56].

3.2 Spinel $LiMn_2O_4$ Katot Malzemesi

$LiMn_2O_4$ ise lityum iyon bataryalarında tercih edilen farklı kristal yapıya sahip katot malzemesidir. Bu malzeme, $LiCoO_2$ ve $LiFePO_4$ ile karşılaştırıldığında, lityum iyonlarının yapı içerisine difüzyonu daha kolay olmaktadır. Bu da, bataryanın kısa sürede şarj olabilmesi anlamına gelmektedir. Yüksek nominal voltaj değerine sahip olması, batarya içerisinde gerçekleşen redoks reaksiyonlarında, manganın da yer almasından kaynaklanmaktadır. Nominal voltaj değerinin yüksek olmasıyla daha fazla güç deşarj edilmektedir [58]. $LiMn_2O_4$'ün teoriksel kapasitesi 120 mAh/g'dir [55]. Hibrit elektrikli ve elektrikli araçlarda akım yoğunluğu yüksek, ucuz ve çevre dostu olan katot malzemeleri tercih edilmektedir. Manganın, bol bulunmasının yanı sıra, ucuz ve çevre dostu olması, $LiMn_2O_4$'ün katot malzemesi olarak kullanımı üzerine araştırmaların yoğunlaşmasına neden olmuştur. 2000 yılında, Nissan firması, pilot araç üretimi tesisinde $LiMn_2O_4$ katot malzemesini içeren lityum iyon bataryalarını kullanmıştır [59].

3.3 Olivin $LiFePO_4$ Katot Malzemesi

Elektrikli araç (EV) uygulamaları için tercih edilen katot yapılarından birisi de $LiFePO_4$'tür. Bu yapının en önemli avantajları, düz voltaj profiline sahip olmak birlikte, düşük malzeme maliyeti, bol malzeme kaynağı ve diğer katot malzemelerine kıyasla daha iyi çevresel uyumluluk sağlamasıdır [5, 46, 60]. Dezavantajları ise, düşük teorik kapasite, düşük yoğunluk, zayıf elektronik iletkenlik ve düşük iyonik yayılımı sergilemesidir [61]. Bu problemlerin giderimi

için, karbon kaplama, nanoparçacık sentezi ve metal katkılama işlemleri uygulanmaktadır [5, 44]. Olivin $LiFePO_4$ katot malzemesinin teorik kapasitesi 170 mAh/g'dir [5, 60]. 2006 yılında A123 Systems ürettikleri Li-iyon pillerinde katot malzemesi olarak $LiFePO_4$ kullanmıştır [44]. $LiFePO_4$ olivin kristal yapısı, oktahedral FeO_6, oktahedral LiO_6 ve tetrahedral PO_4 yapılarını içeren ve düzenli bir geometrik dizilime sahip oldukça sağlam kanallardan oluşmuştur. Li^+'nın difüzyonu tek boyutlu olarak, bu kanallar içerisinde gerçekleşmektedir. Yapı içerisindeki PO_4^{-3} anyonundaki güçlü P-O bağlarının varlığı, şarj/deşarj sırasında yapıyı stabilize etmekte ve kristal örgü içerisindeki oksijenin çıkışını engellemektedir [44].

$LiFePO_4$ katot malzemesinin lityum iyonik iletkenliği 10^{-5} $S.cm^{-1}$'iken elektronik iletkenliği 10^{-9}-10^{-10} $S.cm^{-1}$ arasında değişmektedir. Şekil 3.1'de görüldüğü gibi, Li^+'nın difüzyonunun tek boyutlu olarak gerçekleşmesi iletkenliğini düşürmekte ve ticari olarak kullanımını sınırlandırmaktadır. Denklem 3.1'de görüldüğü gibi, döngü sırasında, redoks reaksiyonları sonucu iki faz ($LiFePO_4$ ve $FePO_4$) oluşmakta, oluşan fazlarda Fe'nin +2/+3 şeklinde tek bir yükseltgenme özelliği göstermesi iletkenliğini azaltmaktadır [60]. Şarj ve deşarj sırasında katot ve anot elektrotunda gerçekleşen reaksiyonlar Denklem 3.1 ve 3.2'de gösterilmiştir [44, 60].

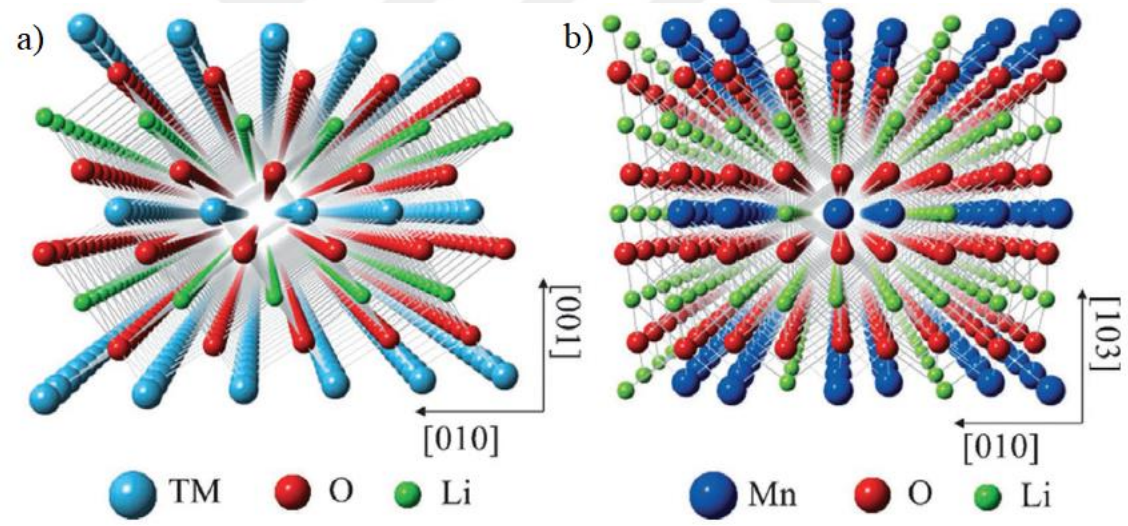
$$\text{Şarj} : LiFePO_4 \longrightarrow (1-x)LiFePO_4 + xFePO_4 + xLi + xe^- \quad (3.1)$$

$$\text{Deşarj} : xFePO_4 + xLi^+ + xe^- \longrightarrow LiFePO_4 \quad (3.2)$$

3.4 Lityumca Zengin Metal Oksitler (Li-zengin NMC)

Elektrikli araç pazarlarının hızlı gelişimi yüksek enerji yoğunluklu, yüksek deşarj kapasitesi sergileyen ve yüksek voltajda çalışabilen lityum iyon bataryalarının ortaya çıkmasına neden olmuştur. Li-zengin NMC metal oksitli malzemeler, yapısındaki geçiş metallerinin ve oksijen anyon redoks reaksiyonları sonucu, tersinir yüksek deşarj kapasiteleri (>250 mAh/g) sergilemektedir ve bu nedenle elektrik akımı batarya içerisine yüksek miktarda depolanabilmektedir. Li-zengin NMC malzemelerinin kristal yapısı, elektrokimyasal reaksiyon mekanizmalarını ve elektrokimyasal performanslarını ciddi anlamda etkilemektedir. Bundan

dolayı, Li-zengin NMC'lerin ne tür bir kristal örgüye sahip olduğunu kanıtlamak önemlidir. Literatürde, Li-zengin NMC yapısını belirlemek için iki model önerilmiştir. Bunlar; tek fazlı katı çözelti modeli ve iki fazlı kompozit modelleridir. Tek fazlı katı çözelti modeline göre; $Li[Ni_xLi_{(1-2x)/3}Mn_{(2-x)/3}]O_2$ $(0<x<1/2)$ yapısı için, x belirli bir değere sahip olduğunda, lityum atomları TM (geçiş metali) katmanında sıralanmakta ve TM atomları, kalan TM katmanı alanlarında eşit olarak dağılım göstermektedir [62]. İki fazlı kompozit modele göre ise, Li-zengin NMC bileşiklerinin notasyon şekli, $xLi_2MnO_3\cdot(1-x)LiTMO_2$ olarak temsil edilmektedir. Fazlar arasında, $LiTMO_2$'deki (uzay grubu $R\bar{3}m$) yakın paketlenmiş oksijen dizilerinin oktahedral bölgeleri, Li ve TM katmanlarını değiştirerek işgal etmiştir. Li_2MnO_3'ün (uzay grubu C2/m) yapısı $LiTMO_2$'ye benzer, ancak TM alanlarının üçte biri, Li^+ iyonları tarafından işgal edilmektedir (Şekil 3.2) [63]. Li_2MnO_3 fazındaki (001) düzleminin ve $LiTMO_2$ fazındaki (003) düzleminin ara katman aralığı her ikisinde de 4,7 Å olarak belirlenmiştir [62].



Şekil 3.2 a) $R\bar{3}m$ uzay gruplu $LiTMO_2$ ve b) C2/m uzay gruplu Li_2MnO_3'ün kristal yapısı [62].

Li-zengin NMC yapısında, Ni miktarının fazla olması, deşarj kapasitesinin yüksek olması, Mn miktarının yüksek olması daha iyi çevrim ömrü ve termal güvenlik, Co miktarının yüksek olması ise mükemmel hız kapasitesi sağlamaktadır [64]. XPS analizleri sonucunda, Li-zengin NMC katot malzemelerinin yapısında tetravalent mangan, trivalent kobalt, divalent nikel iyonları mevcuttur. Ni ve Co ($Ni^{+2}\rightarrow Ni^{+3}/Ni^{+4}$; $Co^{+3}\rightarrow Co^{+4}$), batarya içerisinde gerçekleşen elektrokimyasal

reaksiyonlarında yer alırken, 2,5-4,2 V'de Mn yapıda tetravalent olarak kaldığı için yapıyı stabilize etmektedir. Şarj sırasında, Li^+'nın katot yapısından ayrılması ile Ni ve Co'nun lityumun boşalttığı tetrahedral konumlara girerek yapıyı bozmaktadır ve yapının stabilizasyonu için yapıda Mn'nin olmasını önemli hale getirmektedir [25]. Li-zengin NMC'lerin düşük kinetik özelliklerine sahip olması ve verimsiz voltaj solmaları nedeniyle, pratik uygulamaları öncesinde, başlangıç şarj/deşarj, hız performansı ve çevrim ömrü gibi elektrokimyasal özelliklerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Aynı şekilde, katot ve anot malzemeleri arasındaki kapasite uyumsuzluğu (katot kapasitesi, anot kapasitesinden çok küçük olması) lityum iyon bataryalarının gelişimini ciddi şekilde engellemektedir. Bununla birlikte, Li-zengin NMC katot malzemeleri, düşük başlangıç kolombik verimliliği, zayıf hız kapasitesi ve ciddi voltaj azalması gibi daha sonraki pratik uygulamalarını engelleyen doğal sorunlara sahiptir. Elektrik tüketimi pazarındaki menzil ve güvenlik endişesini ortadan kaldırmak için bu sorunların derhal ele alınması gerekmektedir. En gelişmiş karakterizasyon tekniklerinin geliştirilmesi, bu problemlerin kökenlerine dair yeni anlayışlar getirmiştir. Bu tarz önemli olumsuzluklara rağmen, lityumca zengin metal oksitli malzemeler, belirgin spesifik kapasiteleri nedeniyle şarj edilebilir lityum iyon bataryaları ve yeni nesil katot malzemeleri için, en umut verici adaylardan birisi olarak kabul edilmektedir. $Li_{1.2}Mn_{0.54}Co_{0.13}Ni_{0.13}O_2$ yapısına sahip katot malzemesinin teorik kapasitesi 1 Li^+ ekstraksiyonu için yaklaşık olarak 250 mAh/g'ye ve 1,2 Li^+ ekstraksiyonu için 378 mAh/g'ye sahiptir. Ayrıca, NMC katot malzemeleri, pahalı Co kullanımını azaltmakla birlikte, düşük maliyet, çevre dostu olma ve yüksek termal kararlılık avantajlarına da sahiptir [62]. Lityum iyon bataryalarında spinel yapı istenilen bir durum değildir. Bunun nedeni, döngü sırasında tabakalı lityum metal oksidin spinel yapıya geçişi söz konusudur ve bu durum, elektrokimyasal kapasitenin olumsuz yönde etkilenmesine neden olmaktadır. Dolayısıyla, elektrokimyasal performansın düşmemesi için spinel yapının oluşumu, katkılama işlemi ile sınırlandırılmaktadır [65].

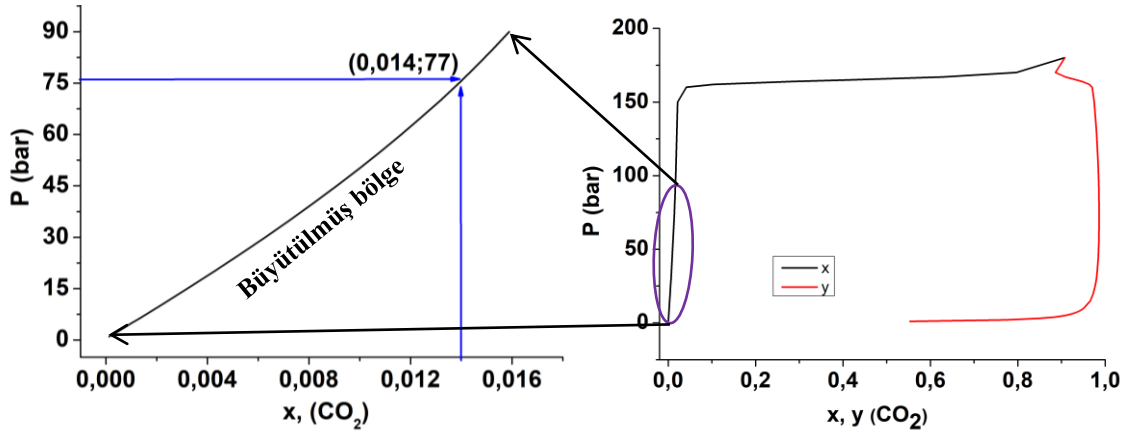
3.5 Katot Malzemesi Üretim Yöntemleri

Sürekli veya kesikli bir sistemde, hidrotermal sentez, pechini, süperkritik su, sol-jel, iyon değişimi, ortak-çöktürme, katı hal, püskürtmeli kurutucu ve yanma

sentez yöntemleri kullanılarak, tabakalı lityumca zengin NMC katot malzemelerinin üretimi ile ilgili çalışmalar literatürde mevcuttur. Hidrotermal sentez, pechini, süperkritik akışkan, sol-jel ve ortak-çöktürme gibi yöntemler nanoparçacık üretiminde kullanılan metotlardır. Katot malzemelerinin nano-boyutta olması bataryaların şarj/deşarj ve döngü performansı gibi elektrokimyasal özellikleri pozitif yönde etkilediği bilinmektedir. Dolayısıyla, uygulanacak üretim yöntemleri, sentezlenen katot malzemelerinin elektrokimyasal özelliklerini ve üretim maliyetlerini doğrudan etkilemektedir. Bu yöntemlerden bazıları aşağıda detaylı bir şekilde özetlenmiştir.

3.5.1 Basınçlı CO_2 Yöntemi

Bu yöntemdeki ana yaklaşım, sulu fazda CO_2'nin çözünmesi ile karbonik asit oluşturulması ve basınca bağlı olarak tepkenlerin çözünürlüğünün arttırılmasıdır. Sulu fazda, H_2O-CO_2'ye ait faz diyagramı Şekil 3.3'te gösterilmiştir. Elde edilen çözeltinin buharlaştırılması sonucunda, ara ürün metal oksitler elde edilmektedir. Böylece, kalsinasyon işlemiyle katı hal reaksiyonlarının gerçekleşmesi için, ara ürün metal oksitler ilk aşamada hazırlanmış olur [20]. Pechini, sol-jel, ortak-çöktürme gibi geleneksel yöntemlerde kullanılan organik kimyasalların kullanımı (sitrik asit, etilen glikol, etil alkol ve pH ayarlanmasında kullanılan çözeltiler vs.) bu yöntemde kullanılmamaktadır.

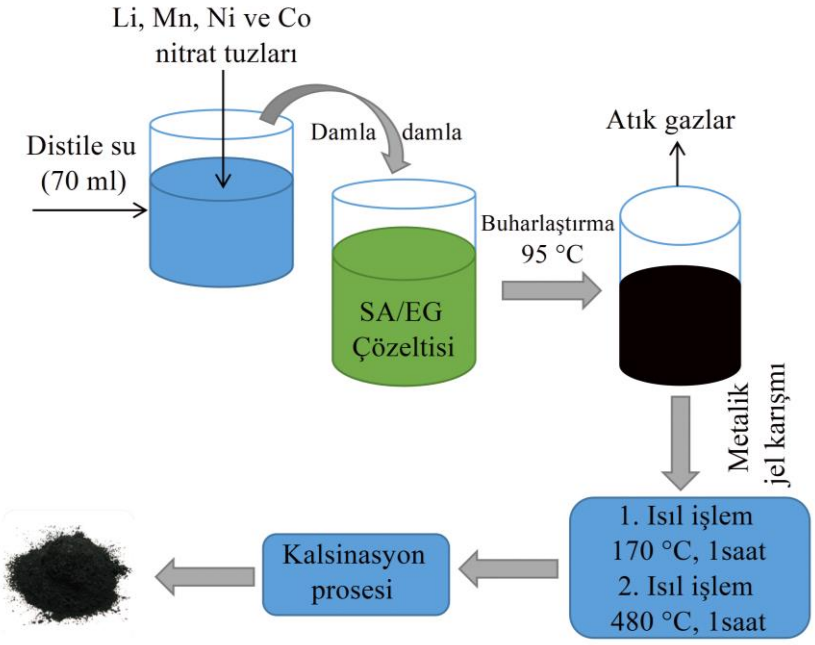


Şekil 3.3 80°C'de H_2O-CO_2 faz diyagramı.

Şekil 3.3 incelendiğinde, 80°C'de ve 165 barın üzerindeki basınçlarda, karışım süperkritik akışkan özelliği göstermektedir. Bu basıncın altındaki şartlarda ikili karışım, sıvı ve gaz olmak üzere iki faz halindedir. 77 bar ve 80°C'de, sıvı fazda çözünen CO_2'nin mol kesri yaklaşık olarak x=0,014'tür. Dolayısıyla, sıvı fazda karbonik asidin oluşmasıyla pH'ın düşmesine ve metal tuzlarının sıvı fazdaki çözünürlüğünün arttığı anlamı taşımaktadır.

3.5.2 Pechini Yöntemi

Pechini yöntemindeki genel fikir, nanoparçacık sentezlemenin yanı sıra, metal katyonlarının polimerik yapının tamamına, atomik olarak, dağılım göstermesi şeklindedir. Bu yöntemde metal katyonları ilk önce sitrik asit ile reaksiyona girerek, metalik sitratlar oluşturulur. Daha sonra bu ürün etilen glikol ile esterleşme reaksiyonu sonucu polyesterlere dönüşür. Jelleşen bu kompozit yapı, hava ortamında, kalsine edildiğinde, polimerin parçalanmasına ve yaklaşık 400°C'de "yanmasına" neden olur. Kömürde hapsolmuş olarak kalan çeşitli katyonların çok az ayrıldığı (segregation) varsayılmaktadır. Daha sonra katyonlar, 500–900°C sıcaklıkta oksitlenerek kristallenir. Organik yapının pirolize uğramasıyla, jel tarafından indirgenen nanoparçacıklar yapıdan ayrılmaktadır (Şekil 3.4) [66].



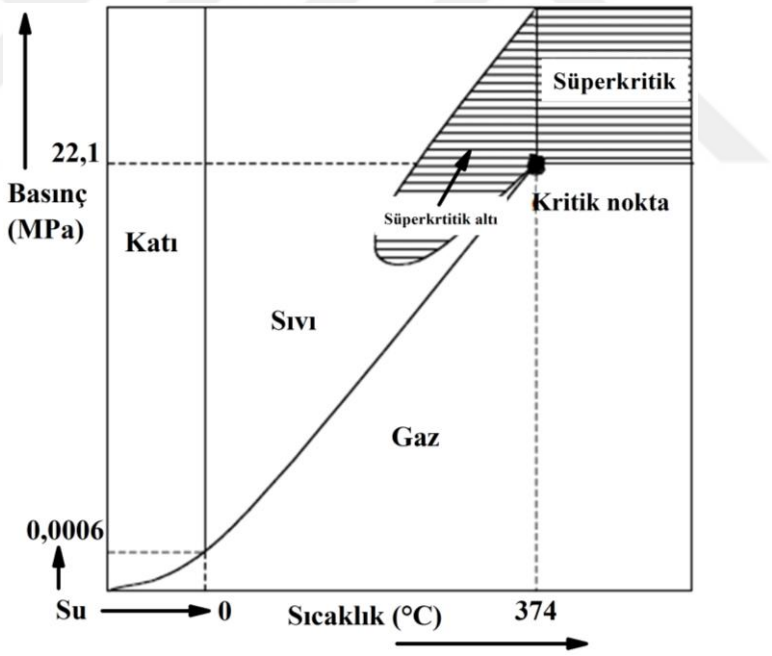
Şekil 3.4 Pechini yöntemi için uygulanan proses akım şeması.

3.5.3 Süperkritik Su Yöntemi

Süperkritik su yöntemi nanoparçacık üretimi için uygulanabilir yeşil bir teknolojidir. Geleneksel yöntemde karşılaşılan dezavantajların birçoğu bu teknik ile giderilmektedir. Bu yöntem; düşük viskozite, hızlı difüzyon ve sıfır yüzey gerilimini içeren eşsiz fizikokimyasal özellikler sunmakta, sıcaklık ve basıncın değiştirilmesiyle ürünün fiziksel özellikleri ayarlanmaktadır [67]. Proses şartlarının değiştirilmesi ile çekirdeklenme ve aşırı doygunluk derecesi ayarlanabilmekte, istenilen boyutta ve şekilde nanoparçacık sentezi gerçekleştirilebilmektedir [67, 68].

Suyun kritik noktası sıcaklık (T_c) ve basınç (P_c) değeri olarak sırasıyla 374,14°C ve 220,64 bar'dır. Bu değerlerin üzerindeki koşullarda su süperkritik haldedir. Saf suyun faz (T–P) diyagramı Şekil 3.5'te verilmektedir [69]. Standart koşullarda, su molekülleri birbirine yakın konumdadır ve su molekülleri arasında var olan hidrojen bağları nedeniyle, suyun dielektrik sabiti yüksektir. İyonik veya polar yapıya sahip inorganik maddelerin su içerisindeki çözünürlüklerinin yüksek olması, dielektrik sabitinden kaynaklanmaktadır. Standart koşullarda, suyun dielektrik sabiti yaklaşık olarak 78,5 F/m'dir ve aynı koşullardaki hava ile karşılaştırıldığında, daha iletken olduğu anlamı taşımaktadır. Sıcaklığın arttırılmasıyla, suyun yoğunluğu azalmakta ve su molekülleri birbirinden uzaklaşmaktadır. Dolayısıyla, su molekülleri arasındaki hidrojen bağları azalmakta ve dielektrik sabitinin değeri de küçülmektedir [70]. Kritik koşullara yaklaşan su molekülleri arasındaki hidrojen bağları dağılmakta ve sayıları normal koşullardakinin yaklaşık olarak 1/3'üne düşmektedir. Bu koşullarda dielektrik sabitinin değeri yaklaşık olarak 6 F/m'dir. Süperkritik su ortamında gerçekleşen oksidasyon süreci 250 bar ve 400-600°C civarında gerçekleşmektedir. Bu koşullardaki, dielektrik sabitinin değeri ise yaklaşık olarak 2-3 F/m'dir. Dolayısıyla, organik maddelerin çözünürlükleri düşük dielektrik sabitinden dolayı artarken, inorganik maddelerin çözünürlükleri ciddi anlamda azalmaktadır. Böylece, süperkritik şartlarında, sulu karışım içerisindeki iyonik ve polar maddeler karışım içerisinden ayrılarak çökmektedir.

Süperkritik koşullarında suyun viskozitesi çok düşüktür ve bunun nedeni, yüksek sıcaklıktaki taneciklerin hızlı hareketlerinden kaynaklanmaktadır. Bu durum, organik bileşenlerin süperkritik su içerisindeki kütle transfer katsayılarının, standart koşullardakine göre oldukça yüksek olmasına neden olmaktadır. Dolayısıyla, yüksek kütle transfer katsayılarına ve düşük viskozitelere sahip organik maddelerin süperkritik su içerisinde çok yüksek kütle transferi hızlarına sahip olmasına neden olmaktadır [69, 71]. 400°C ve 250 bardaki süperkritik suyun viskozitesi 0,03 cP'ken, standart koşullardaki suyun viskozitesi ise 1,002 cP'dir. Dolayısıyla, süperkritik koşullardaki suyun viskozitesinin, standart koşulardaki suya göre 33,4 kat küçük olduğu anlamı taşımaktadır. Düşük dielektrik sabiti, düşük yoğunluk, düşük viskozite ve yüksek kütle transfer katsayısı gibi göstergeler, süperkritik su ortamında reaksiyon hızlarının artmasına, taneciklerin hızlı bir şekilde yer değiştirerek birbiri ile çarpmasını kolaylaştırmaktadır.

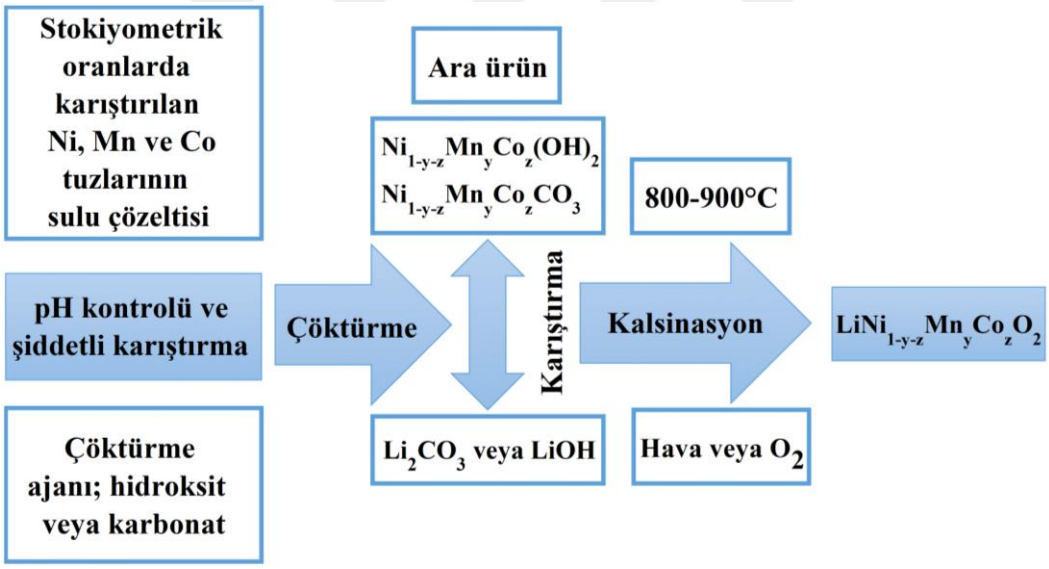


Şekil 3.5 Saf suyun faz diyagramı [69, 71].

3.5.4 Ortak Çöktürme Yöntemi

Lityum iyon bataryalarında katot aktif malzemelerini üretmek için kullanılan en etkili yöntemlerden birisidir. Büyük ölçekli üretim için uygun olması ve basitliği ile birlikte, atomik ölçekte homojen karıştırma ve parçacık morfolojisi kontrolü

sağlamasından dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır [72]. Bu yöntemde, katot malzemesi üretimi iki aşamada gerçekleştirilmektedir. İlk aşamada, ara ürün olarak adlandırılan ortak-çöktürme reaksiyonuyla parçacıkların oluşumunu, ikinci aşamada ise bu parçacıklar lityum kaynağı ile karıştırılarak katot malzemesinin sentezi için kalsine edilmektedir [47, 72]. İlk aşamada, ara ürün çözücüleri veya suyu uzaklaştırmak için önceden kurutulmaktadır. Sentezlenecek katot malzemesinin morfolojisini, parçacık boyutunu ve dağılımını önemli ölçüde etkileyen kontrol edilebilir parametreler vardır. Bunlar; sıcaklık, pH, birlikte çökeltme reaksiyonundaki malzemelerin konsantrasyonu ve bunların çözelti içindeki karşı iyonları, karıştırma hızı, karıştırma yöntemi, çözelti besleme hızı, şelatlama ve katkı maddelerinin kullanımı şeklinde sıralanabilir. Ortak çöktürme yönteminin kimyası ve reaksiyon koşulları, küp, küre, çubuk, içi boş küre, plaka, eşkenar dörtgen içeren farklı morfolojilerin oluşmasına sebep olmaktadır [72]. Yöntemin uygulanma aşamaları Şekil 3.6'da gösterilmiştir.

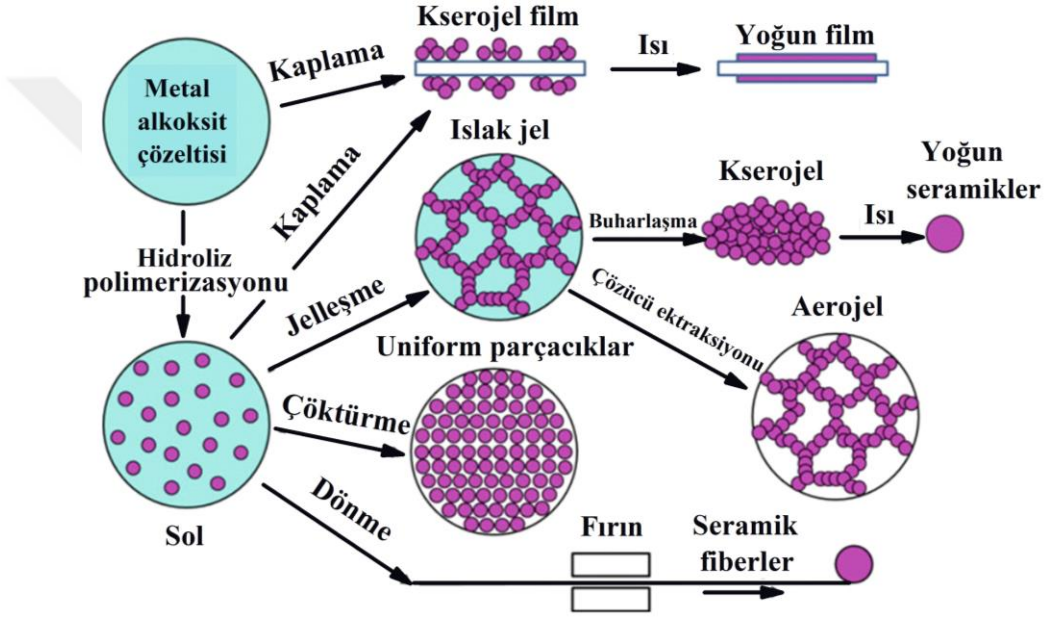


Şekil 3.6 Ortak çöktürme yöntemi için akım şeması [47].

3.5.5 Sol-jel Yöntemi

Yüksek yüzey alanına sahip malzemelerin sentezi için kullanılan etkili bir yöntemdir. Bu da, enerji depolama alanında, fonksiyonel malzemeleri daha ilgi çekici hale getirmektedir Sol-jel yöntemi, geleneksel yöntemlerle karşılaştırıldığında, bazı avantajlar sunmaktadır. Partikül boyutu, saflık, homojenlik, stokiyometri ve katkı konsantrasyonu kolaylıkla bu yöntemle kontrol

edilebilir [73, 74]. En önemli özelliklerinden birisi de, sol-jel işleminin uygun organik bileşiklerle modifiye edilmesi, kalsinasyon sırasında iletken karbon yapının oluşmasını sağlamakta ve bu da, istenen elektronik özelliklere sahip malzemelerin hazırlanması için faydalıdır [73]. Bunun yanı sıra, malzeme sentezi için gerekli kalsinasyon sıcaklığı ve süresi, sol-jel yöntemi kullanılarak önemli ölçüde azaltılabilmektedir [73, 74]. Ara ürün tipine bağlı olarak, iki tip sol-jel işlemi vardır. Birincisi alkol bazlı işlemdir ve ara ürün, metal alkoksittir. İkincisi, su bazlı işlemdir ve ara ürün, inorganik metal tuzudur [73]. Sol-jel işlemini içeren adımlar Şekil 3.7'de gösterilmiştir

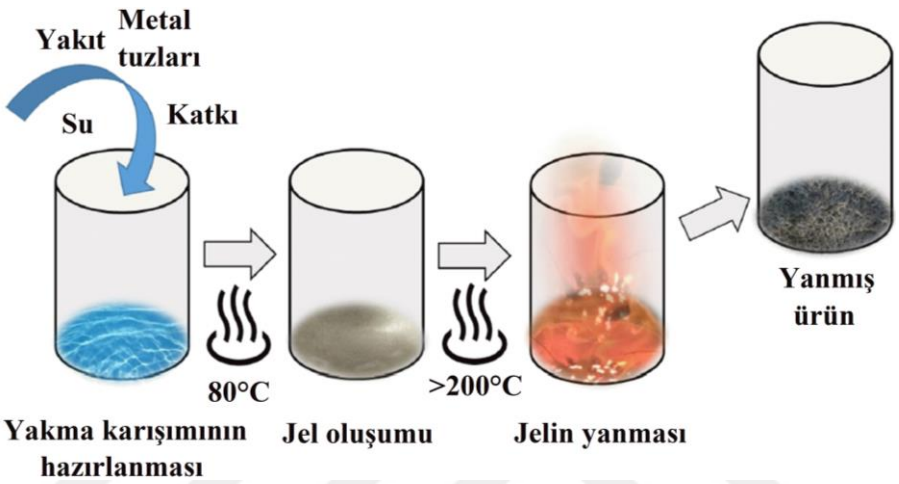


Şekil 3.7 Sol-jel prosesini içeren farklı basamaklar [73].

3.5.6 Yanma Sentez Yöntemi

Geleneksel yöntemlerle karşılaştırıldığında yanma sentez yöntemi, ürün kalitesi, basitliği ve düşük maliyet açısından tercih edilen, zaman ve enerjiden tasarruf sağlayan etkili bir sentez metodudur [75]. Metal tuzları ve karbon bazlı yanabilen malzemeler arasında gerçekleşen ekzotermik indirgenme-yükseltgenme reaksiyonu sonucu, yüksek yüzey alanına ve dar parçacık boyutuna sahip ince parçacıklar hazırlanmaktadır [75-77]. Lityum iyon bataryalarında kullanılan $LiMn_2O_4$, $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$, $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ gibi katot malzemelerinin sentezinde de başarıyla kullanılmıştır [77]. Bu yöntemde sentezlenen parçacıklar nano-boyuttadır ve boyutundan dolayı, yüksek

elektrokimyasal performans sergilemektedir [75, 77]. Yanabilen malzemeler olarak, glikoz, alkol, üre, sükroz, jelatin ve mannitol gibi farklı karbonlu bileşikler de kullanılmaktadır [75-77]. Yanma sentez yöntemi üç aşamadan oluşmaktadır. Bunlar, yanma karışımı hazırlanması, jel oluşumu ve jelin yakılmasıdır. Yakma işlemi, ağzı kapalı ve yanma ürünü gazların belirli bir noktadan tahliye edildiği bir sistemde gerçekleştirilmektedir [75]. Proses ait şematik gösterim Şekil 3.8'de verilmiştir.



Şekil 3.8 Yanma sentez yöntemi için işlem adımları [75].

4
LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

Lityum ile ilgili yapılan ilk elektrokimyasal çalışmalar, 1913'te Gilbert N. Lewis tarafından gerçekleştirilmiştir. Ancak, pil uygulamaları için lityuma olan ilgi en çok 1960 ve 1970'lerde ortaya çıkmıştır. 1979/1980'lerde, John B. Goodenough ve Oxford Üniversitesi'ndeki iş arkadaşları tarafından, Li_xCoO_2'nin bir katot malzemesi olarak kullanılabileceği keşfedilmiştir. Li_xCoO_2'nin teorik kapasitesi 150 mAh/g'dir ve 1990'larda çok fazla araştırılan katot malzemesi olmuştur [4]. 2001-2008 yılları arasında, yapıdaki Co'nun yerine farklı geçiş metalleri (Ni, Mn ve Al vs.) denenerek, kapasitenin 180 mAh/g'ye yükseldiği tespit edilmiş olup, bu katot malzemesine Li-NMC/NCA katot malzemesi adı verilmiştir. 2006-2020 yılları arasında, geçiş metallerinin miktarının azaltılıp, yerine lityumun ilave edilmesi ile Li-zengin NMC katot malzemeleri keşfedilmiş olup, bu malzemelerin yaklaşık kapasitesi, 240 mAh/g'nin üzerindedir. Lityum iyon bataryalarında katot elektrotu olarak kullanılan malzemeler ile ilgili, son dönemde yapılan çalışmalar, aşağıda özetlenmiştir.

Lityum hidroksit, kobalt nitrat ve hidrojen peroksidin reaksiyonuyla, sürekli hidrotermal yöntem kullanılarak, $LiCoO_2$ katot materyali sentezlenmiştir. Deneyler, süperkritik su ve süperkritik altı şartlarında, 300-411°C'de, 1 dakikadan daha az reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sıcaklığının suyun kritik sıcaklığının üzerinde olması, aşırı miktarda lityum hidroksit ve hidrojen peroksidin kullanılması, yan ürünlerin oluşmadan, tek-fazlı $LiCoO_2$ sentezini sağlamıştır. Süperkritik altı şartlarında Co_3O_4 üretilirken, süperkritik su şartlarında $LiCoO_2$ sentezlenmiştir. Elde edilen $LiCoO_2$ numunesinin ortalama parçacık boyutu 550 nm olarak hesaplanmıştır. Süperkritik su şartlarında, sıcaklık ve sürenin değişiminin, elde edilen $LiCoO_2$'nin ortalama parçacık boyutu, parçacık boyut dağılımı ve morfolojisi üzerine önemli bir etkiye sahip olmadığı belirlenmiştir [17].

Süperkritik su şartlarında, tekrar şarj edilebilen lityum iyon bataryalarında katot materyali olarak kullanılan $LiCoO_2$ kristallerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Reaktan olarak LiOH ve $Co(NO_3)_2$ kullanılmış olup, hidrojen peroksidin parçalanması ile elde edilen O_2, Co(II)'nin Co(III)'e yükseltgenmesi için kullanılmıştır. Kesikli sistemde elde edilen parçacıkların boyutu 2-3 mikron aralığındayken, sürekli sistemde elde edilen numunelerin parçacık boyutu 0,5-1,0 mikrondur. 30 MPa ve 400°C'de $LiCoO_2$ kristalleri elde edilirken düşük sıcaklıkta ise Co_3O_4 elde edilmiştir. Başlangıçta $LiCoO_2$'nin elektrokimyasal kapasitesi 120 $mAh.g^{-1}$ olarak belirlenmiş olup, 10 döngü sonunda kapasite ise, 110 $mAh.g^{-1}$ olarak belirlenmiştir [78].

Li-zengin NMC katot malzemesinin ($Li_{1.2}Mn_{0.52}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$) sentezi, ortak-çöktürme yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürüne K^+ katkılaması yapılmış olup, katkısız ve katkılı ürünlerin elektrokimyasal kapasitesi ve döngü performansı araştırılmıştır. K^+ katkılı numunenin deşarj kapasitesi (0,5C'de 280,4 mAh/g) ve çevrim kararlılığı (200 döngüden sonra %93,4 kararlılık), katkısız numuneninkinden (0,5C'de 222,1 mAh/g ve 200 döngüden sonra %85,3 kararlılık) yüksek olduğu belirlenmiştir. K^+ katkılamasıyla, tabakalı yapının (Li^+ difüzyonunu kolaylaştırır) spinel yapıya geçişinin engellendiği, bu durumla da katot malzemesinin elektrokimyasal yapısının korunduğu rapor edilmiştir. 303 K'de katkılı numunenin lityum difüzyon katsayısı $2,93 \cdot 10^{-13}$ $cm^2.s^{-1}$'ken, katkısız numuneninki $1,57 \cdot 10^{-13}$ $cm^2.s^{-1}$'olarak belirlenmiştir. Sıcaklık 353 K'ya çıkarıldığında katkılı numunenin lityum difüzyon katsayısı $2,84 \cdot 10^{-10}$ $cm^2.s^{-1}$'e, katkısız numuneninki $1,56 \cdot 10^{-10}$ $cm^2.s^{-1}$'e yükselmiştir. Elektrokimyasal reaksiyon için, katkılı numunenin aktivasyon enerjisi 53,5 kJ/mol'ken, katkısız numunenin aktivasyon enerjisi 61,1 kJ/mol olarak bulunmuştur. K^+ katkılı numunenin difüzyon katsayısının yüksek ve aktivasyon enerjisinin düşük olması, numunenin elektrokimyasal performansına yansımıştır ve burada elektrokimyasal reaksiyon, katı-hal iyonik difüzyonu ile kontrol edilmiştir [16]. Bataryalarda şarj etme hızı önemlidir ve doğrudan difüzyon sabiti ile ilişkilidir. Bu çalışmada elde edilen değer, ticari $LiCoO_2$ materyalinin difüzyon sabitinden ($\approx 5 \cdot 10^{-9}$ $cm^2.s^{-1}$) düşüktür [47]. Çalışmada, K^+ katkılamasının difüzyon sabitini arttırarak, bataryanın

sadece elektrokimyasal performansını geliştirmediği aynı zamanda şarj etme hızını da artırdığı sonucu çıkarılabilir.

Potasyum permanganattan üretilen α-MnO_2 ve LiOH başlangıç malzemeleri kullanılarak, $Li_{1.2}Mn_{0.54}Co_{0.13}Ni_{0.13}O_2$ katot malzemesi sentezlenmiştir. Bununla birlikte, farklı sinterleme sıcaklığında (800-950°C) üretilen numunelerin elektrokimyasal kapasiteleri ve döngü kararlılıkları araştırılmıştır. 850, 900 ve 950°C'de üretilen katot malzemelerinin başlangıç deşarj kapasiteleri, 20 mA/g akım yoğunluğunda, sırasıyla, 238, 315 ve 269 mA/g olarak bulunmuştur. 110 döngü sonunda başlangıç kapasitesinin (315 mAh/g) %85'ini koruduğu hesaplanmıştır. 900°C'de sinterlenmiş numunenin lityum difüzyon katsayısı $1{,}26 \cdot 10^{-15}$ $cm^2.s^{-1}$'ken, katkısız numuneninki $7{,}01 \cdot 10^{-16}$ $cm^2.s^{-1}$ olarak belirlenmiş olup, K^+ katkılamasının lityumun difüzyonunu kolaylaştırmıştır. K^+ katkılamasının, tabakalı yapının spinel yapıya dönüşümünü sınırlandırdığını, neticesinde elektrokimyasal kapasiteyi ve döngü performansını önemli derecede koruduğu gözlemlenmiştir [65].

Li-zengin NMC ($Li_{1.2-x}Ti_xMn_{0.54}Co_{0.13}Ni_{0.13}O_2$) katot malzemeleri Pechini yöntemi ile sentezlenerek, x=0, 0.025, 0.05, 0.10, 0.20 ve 0.50 titanyum ile katkılanmıştır. Li katmanındaki Li^+ iyonları, kısmen Ti^{+4} iyonlarıyla yer değiştirmiştir. Ti katkılamasının tabakalı yapıdan, $LiMn_2O_4$ benzeri spinel yapıya dönüşümünü engelleyemediğini, fakat Li katmanındaki Ti katkılmasının lityumca zengin malzemenin yapısını stabilize ettiğini ve tabakayı spinel benzeri yapıya geçişini ertelediği saptanmıştır. 0.025 Ti katkılamasının, 0,2C'de, ilk döngü için 320 mAh/g deşarj kapasitesi sergilerken, 300 döngü sonunda ise deşarj kapasitesi, 229 mAh/g (%70 kapasite tutma) olarak hesaplanmıştır. 5C'de, 0.025 Ti katkılı numunenin elektrokimyasal kapasitesi 136 mAh/g'ken katkısız numunenin kapasitesi 81 mAh/g olarak belirlenmiştir. Elektrokimyasal sonuçlara göre, Ti katkılamasının Li^+ iyon difüzyonunu, faz arası yük transferini, döngü kararlığını ve hız performansını geliştirdiği belirlenmiştir [14].

Kesikli bir reaktörde ve süperkritik su ortamında, katot materyali olarak kullanılan $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ ve $LiCoO_2$ malzemelerinin sentezi, 10 dakika gibi kısa bir reaksiyon süresinde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürünlerin

karakterizasyonu XRD, SEM ve ICP analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, ürünlerin şarj/deşarj döngü testleri gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen ürünlerin, kristalin yapılı, geniş parçacık boyutu aralığına (0,3-1 mikron) ve kübik şekle sahip olduğu saptanmıştır. ICP analizi ile Li/Co mol oranının 1.072:0.931 ve Li/Co/Ni/Mn mol oranının ise 1.020:0.329:0.325:0.340 olduğu belirlenmiş olup, bu yapıların sırasıyla $Li_{1.15}CoO_2$ ve $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ olduğu tespit edilmiştir. 2,5-4,5 V ve 0,24 mA/cm^2 akım yoğunluğunda, $Li_{1.15}CoO_2$ ve $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$'nin deşarj etme kapasiteleri, sırasıyla, 149 ve 180 mAh/g olarak belirlenmiştir ve tersinmez kapasite kaybı ise 20 ve 17 mAh/g'dir. 30 döngü sonunda, deşarj etme kapasiteleri 108 ve 154 mAh/g'ye düşmüştür, bu da başlangıç kapasitelerinin %79 ve %89'una denk gelmektedir. Sonuç olarak, $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ katot malzemesi, $Li_{1.15}CoO_2$'ye göre daha iyi elektrokimyasal performans sergilemiştir [7].

Sun ve ark. [79] yaptıkları çalışmada, sol jel yöntemi ile düşük kalsinasyon sıcaklıklarında, Ag-katkılı LiV_3O_8 katot malzemesinin sentezini gerçekleştirmiştir. Empedans sonuçlarına göre, yük transfer direnci (Rct, 36,7 Ω) ve çözüm direnci (Rs, 3,92 Ω) en düşük olan örnek $Ag_{0.04}Li_{0.96}V_3O_8$ katot malzemesine aittir. 50 döngüden sonra, 0,5C'de (1C=300 mAh/g), katkısız LiV_3O_8'in elektrokimyasal kapasitesi 252,7 mAh/g'ken, Ag-katkılı $Ag_{0.04}Li_{0.96}V_3O_8$ örneğinin kapasitesi 328 mAh/g olarak belirlenmiştir (yaklaşık %23 kapasite artışı). Ayrıca, Ag katkılamanın kanallarda Li^+ difüzyonunu kolaylaştırdığı da rapor edilmiştir [79].

Bir başka çalışmada, Ag katkılı-$LiCo_{0.5}Ni_{0.45}Ag_{0.05}O_2$ katot malzemesinin sentezi yanma sentez reaksiyonu ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmada, sadece sentezlenen ürünün karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Ürünün yapısal ve bileşim analizine göre, yapıda Ag^+ bulunmasıyla, ürünün yüksek kristalin ve iyi tanımlanmış bileşimlere sahip tabakalı yapı oluşturduğu rapor edilmiştir. EDS analizi ile de, yapı içerisindeki elementel mol değerlerinin deneysel olarak hesaplanan değerlere yakın olduğu saptanmıştır. SEM ve parçacık boyutu analizlerine göre, örneklerin parçacık boyutu 5-70 nm aralığında olduğu gözlemlenmiştir. Sentezlenen malzemenin, lityum iyon pillerinde enerji depolama uygulaması için potansiyel bir aday olduğu düşünülmektedir [80].

Ag katkılı-$LiFePO_4$ katot malzemesi katı hal reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Sentezlenen Ag katkılı-$LiFePO_4$ parçacıkları homojen olarak dağılmış olup, parçacık boyut dağılımı ise 0,5-2,0 mikron arasındadır. Ag katkılamanın katot malzemesinin elektrokimyasal kapasitesini önemli derecede geliştirdiği, başlangıç deşarj kapasitesi ve 50. döngü sonunda sırasıyla, 138,2 ve 130,1 mAh/g (kapasite kaybı %5,86) olarak belirlendiği rapor edilmiştir. Empedans ölçümü ile katkılı katot malzemesinin Li^+ difüzyon katsayısı $8,94 \cdot 10^{-15}$ $cm^2.s^{-1}$ olarak hesaplanmıştır [81].

Lityum iyon bataryalarından anot olarak kullanılan $Li_4Ti_5O_{12}$ malzemesine, Ag katkılaması ve Ag kaplaması yapılmıştır. SEM resimleriyle, parçacıkların boyutu 0,5–1,5 mikron arasında olduğu gözlemleniş olup, düzensiz parçacık şekline sahiptir. Ag katkılaması (ağırlıkça 0,1; 0,25; 0,5 ve 1) yapılan ürünlerin sergilediği başlangıç deşarj kapasiteleri, sırasıyla, 136,8; 135,5; 140,4 ve 155,6 mAh/g olarak bulunmuştur. Ag kaplaması (ağırlıkça 3,0; 5,0; 8,0 ve 10) için, bu değerler, 170,74; 175,31; 191,61 ve 192,06 mAh/g olarak belirlenmiştir. Kaplama işlemi ve katkılama işlemi karşılaştırıldığında, kaplama işlemi ile daha iyi deşarj kapasite değerleri elde edilmiştir [82].

$Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.8}O_2$ katot malzemesi ortak çöktürme yöntemiyle sentezlenmiş olup, Sn katkılama işlemi, %0,5-3,0 mol aralığında gerçekleştirilmiştir. %1 mol Sn içeren numunenin 50 döngüden sonra, 0,2C'de kapasite kaybı %3,8'dir. 2 mol Sn içeren numunenin 160 döngüden sonra, 0,2C'de kapasite kaybı %1,5'dir. 3 mol Sn içeren numunede, Sn^{+4} elektrokimyasal reaksiyon gerçekleşmediği için deşarj kapasitesinde ciddi düşüş gözlemlenmiştir. Sn katkılamanın iletkenliğin geliştirilmesinin yanı sıra, elektrokimyasal kapasiteyi ve döngü kararlılığını arttırdığı belirlenmiştir [83].

Katkılı-$Li(Li_{0.17}Ni_{0.25}Mn_{0.58-x}Sn_x)O_2$ (x=0.00; 0.01; 0.03 ve 0.05) katot malzemesi, püskürtmeli kurutma yöntemi ile sentezlenmiştir. Başlangıç şarj/deşarj eğrilerinden, Sn^{+4}'lü numunelerinin 4,5 V'de (Li/Li^+) daha kısa bir şarj platosu oluşturduğu belirlenmiştir. Buda, O^{-2} iyonunun O^2'ye oksidasyonunun, Sn^{+4} ikamesi ile engellendiği ve küçük yapısal değişikliklere yol açtığı bulunmuştur. Katkılı numunenin kapasite kaybı, 0,1C hızında 400 döngüden sonra %14, 1C'de

200 döngüden sonra %8 olarak belirlenmiştir. Sn^{+4}'ün büyük iyonik yarıçapa sahip olması, katkılama işlemi ile Li iyon difüzyon kanalının genişlemesine, neticesinde, elektrokimyasal performansın iyileşmesi sağlanmıştır [31].

Basit iki adımlı metot ile kübik ve spiral $LiCoO_2$ katot malzemesi sentezlenmiştir. Kübik ve spiral $LiCoO_2$ parçacıkları, 10-15 mikron boyut aralığında değişmektedir. Kübik-$LiCoO_2$ ve spiral $LiCoO_2$, 150 mAh/g deşarj kapasitesinin üstünde, benzer kapasiteye sahip olduğu bulunmuştur. 100 döngü sonunda kapasite kaybı kübik malzeme için %92,1'ken, spiral malzeme için %90,6 olarak hesaplanmıştır. 300 döngüden sonra, kübik ve spiral $LiCoO_2$ katot malzemesinde değişiklik gözlemlenmemiştir. Dolayısıyla, katot malzemesinin iyi elektrokimyasal özelliğe sahip olduğu anlamı taşımaktadır [84].

Katkısız ve Cr katkılı $LiMn_{1-x}Cr_xO_2$ katot malzemeleri pechini yöntemiyle sentezlenmiş olup, tabakalı α-$NaFeO_2$ kristal yapısına sahiptir. Pechini yönteminde etilen glikol miktarı arttıkça, tabakalı numunelerin homojenizasyonu artmış, neticesinde, parçacık boyutu azalmıştır. Bundan dolayı, ürünlerin döngü performansı ve hız kapasitesi, Cr katkısı ile önemli ölçüde geliştirilmiştir. %5 ve %10 Cr katkılı numunelerde monoklinik faz bulunurken, katkısız $LiMnO_2$'de ise ortorombik faz tespit edilmiştir. XANES sonuçları, Cr-katkılı numunelerde 2,5 ve 5,1 V kesme gerilimleri içinde, döngü esnasında, Cr^{+6}'nın oluşmadığını göstermiştir [85].

Al katkılı-$Li_{1.5-x}Al_xMn_{0.675}Ni_{0.1675}Co_{0.1675}O_2$ sentezi gerçekleştirilmiş olup, katot malzemesinin 0,1C ve 20C'de, 323,7 ve 120 mAh/g gibi yüksek deşarj kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir. Al=0.05 katkılamasının döngü kararlılığını ve hız performansını önemli derecede arttırdığı rapor edilmiştir. Kapasite artışının, kristal yapıya Al^{+3}'ün katkılanmasından kaynaklı olduğu ve bunun sonucunda tabakalı lityumca zengin malzemenin elektron iletkenliğinin artmasına neden olduğu sonucuna varılmıştır. Katkılama miktarının artmasıyla, spinel fazı temsil eden safsızlık piki oluşmuş olup, bu pik XRD grafiklerinde görülmüştür. Raman analiziyle de, katkılanmamış numunenin raman pikleri 372 ve 422 cm^{-1}'de oluşmuş olup, katkılama miktarı arttıkça da bu pikler kaybolmuştur [86].

Katkısız $Li[Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}]O_2$ ve Al katkılı $Li[Ni_{0.78}Co_{0.1}Mn_{0.1}Al_{0.02}]O_2$ katot malzemeleri ortak çöktürme yöntemi ile sentezlenmiştir. XRD sonuçları, sentezlenen numunelerin, çok iyi oluşmuş tabakalı yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Ayrıca, numunelerin küresel şekle sahip olduğu ve EDS analizi ile Al'in, tabakalı yapıya homojen olarak dağıldığı bulunmuştur. 20°C'de yürütülen deneylerde, 100 döngüden sonra, katkısız numunenin deşarj kapasite kaybı %26,41'ken, Al katkılı numunenin deşarj kapasite kaybı, %3,85 olarak hesaplanmıştır. 60°C'de yürütülen deneylerde, 50 döngüden sonra, katkısız numunenin deşarj kapasite kaybı %12,68'ken, Al katkılı numunenin deşarj kapasite kaybı, %5,62 olarak belirlenmiştir. Al katkılama işleminin, termal ve yapısal özellikleri geliştirdiği de rapor edilmiştir [87].

Ni-zengin tabakalı $Li[Ni_{0.76}Co_{0.09}Mn_{0.15}]O_2$ katot materyaline %2 mole kadar Al katkılamanın döngü karalılığını arttırdığı bulunmuştur. Pil hücresinde anot olarak grafit kullanılarak tam hücreler hazırlanmıştır. Elektrikli araç pil hücresinde katot malzemesi olarak kullanılan Al katkılı numune, 1000 döngü sonunda, kapasitesinin %95'ini korurken, katkısız örnek için bu değer %88'dir. Al katkılamanın, mikro çatlak oluşumunu baskıladığı ve katot parçacıklarının mekanik bütünlüğünün korunduğu saptanmıştır [88].

$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ katot malzemesi, ortak çöktürme yöntemi ile sentezlenmiş olup, numunelere Al katkılaması ($0 \leq x \leq 0.09$) da yapılmıştır. Elektrokimyasal test sonuçları, az miktarda Al katkılamanın, $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$'ün hız kapasitesini geliştirilebileceğini göstermiştir. Al katkılı ($x=0.06$) numune, yüksek hızda (20C) uzun bir çevrim ömrü sağlamıştır. Performans artışı, yüksek voltajda (~4,7 V) elektrolit ile daha kararlı bir ara yüzey sağlayan Al ile zenginleştirilmiş yüzey oluşumuna bağlanmıştır. $0.06 \leq x \leq 0.09$ Al konsantrasyonunda elde edilen örneklerin, 10C'deki döngü performansı ve hız performansı, Al katkılama ile önemli ölçüde iyileştirildiği tespit edilmiştir. Al katkılı ($x=0.06$) örneğin 20C'deki deşarj kapasitesi, 0,5C'deki deşarj kapasite değerinin %87'si olarak bulunmuş olup, 600 döngüden sonra kapasite kaybı %16 olarak hesaplanmıştır. Al katkılı ($x=0.06$) numunenin yüksek hız kapasiteye sahip olması, katyon düzensiz bir yapının stabilizasyonuna, lityum difüzyonunun gelişmesine ve kalın

SEI (katı elektrolit ara faz) tabakasının oluşumunun bastırılmasına neden olmuştur [89].

Ni-zengin NMC katot malzemelerinin döngü kararlılığını ve yapısının bozunmasını azaltmak için bor ile katkılama işlemi yapılmıştır. B-katkılı $Li[Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}]O_2$ (x=0.013, 0.023, 0.033 ve 0.043, NCM811) katot malzemesi ortak çöktürme yöntemi ile sentezlenmiştir. 0.023 B-katkılı $Li[Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}]O_2$ ve katkısız örneklerin başlangıç şarj değerleri, sırasıyla, 191 ve 188 mAh/g olarak bulunmuştur. Düşük C hızlarında, benzer deşarj kapasite değerleri elde edilirken, yüksek hızlarda, katkısız örneğin deşarj kapasiteleri, 0.023 B-katkılı $Li[Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}]O_2$ örneğinkinden yüksek çıkmıştır. Bunun nedeni bor elementinin düşük iyonik iletkenliğinden ve bordan kaynaklı katyon düzensizliğinden kaynaklandığı rapor edilmiştir. Bu durumun tam tersi, 120 döngü performans testinde yaşanmıştır. 0.023 B-katkılı $Li[Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}]O_2$ ve katkısız örneklerin, 120 döngü sonundaki kapasite tutma değerleri, sırasıyla, %87 ve %53 olarak bulunmuştur [90].

Kesikli reaktör içerisinde, ortak çöktürme yöntemi uygulanarak, bor katkılı $Li[Ni_{0.90}Co_{0.05}Mn_{0.05}]O_2$ katot malzemesi sentezlenmiştir. Yoğunluk fonksiyonel teorisi, %1 mol kadar düşük seviyede bor katkılamanın, katot yüzeyinde, yüksek dokulu bir mikro yapı oluşturmuştur. Yüzey enerjilerini değiştiren bu yapı, $Li[Ni_{0.90}Co_{0.05}Mn_{0.05}]O_2$'nin şarjı sırasında meydana gelen gerilimi kısmen azalttığı rapor edilmiştir. %1 mol bor katkılı-$Li[Ni_{0.90}Co_{0.05}Mn_{0.05}]O_2$ katot malzemesi, 55°C'de, 100 döngüden sonra %91 kapasite tutma özelliği ve 4,3V'de 237 mAh/g deşarj kapasitesi sergilemiştir. Rapor edilen bulgular, elektrikli araç uygulamalarında karşılaşılan yetersiz döngü kararlılığına sahip olan Ni-zengin NCM katotlarının döngü performansını arttırmak için mikro yapının oluşması gerekliliğini ortaya koymaktadır [91].

$Li_{1.2+x}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13-x-y}Al_yO_2$ ($0.03 \leq x \leq 0.08$ ve $0.03 \leq y \leq 0.05$) katot malzemesine Al katkılaması ve yapıdaki lityum miktarının arttırılması sol jel yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Co'nun, Li ve Al ile birlikte yer değiştirmesi yapısal ve morfolojik özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. $Li_{1.2+x}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13-x-y}Al_yO_2$ yapısındaki kobalt içeriğinin azaltılarak, lityum

ilavesinin Al ile birlikte yapılması ile elde edilen katot malzemesi yüksek elektrokimyasal performans sağlamıştır. Örnekler, 200-400 nm aralığında boyut dağılımına sahiptir ve aglomerasyondan dolayı kümelenmeler oluşmuştur. En iyi elektrokimyasal performans, $Li_{1.28}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.02}Al_{0.03}O_2$ örneğinden elde edilmiş olup, başlangıç deşarj kapasite değeri 204 mAh/g olarak bulunmuştur. 200 döngü sonunda ise, ilginç bir şekilde, kapasite artışı gözlemlenmiştir (223 mAh/g). Bu artışın, Co'nun Li ile yer değiştirmesinden kaynaklandığı rapor edilmiştir [92].

5
DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 Kullanılan Malzemeler

Basınçlı CO_2 ve pechini yöntemi ile üretilen $Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Sn_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.000, 0.005, 0.010, 0.015 ve 0.020) ve $Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Al_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.00, 0.02, 0.04, 0.06 ve 0.08) tüm katot malzemelerinin sentezinde, bu malzemelerden elde edilen tüm düğme pillerin hazırlanmasında ve elektrokimyasal testlerin gerçekleştirilmesinde kullanılan kimyasalların ve ekipmanların özellikleri Tablo 5.1 ve 5.2 verilmiştir.

Tablo 5.1 Katkılı ve katkısız örneklerin sentezinde ve elektrokimyasal testlerin gerçekleştirilmesinde kullanılan kimyasalların özellikleri.

Kimyasal adı	Kullanım amacı	Firma Adı	Saflık
$LiNO_3$	Katot malzeme sentezi	Merck	+98
$Mn(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$	Katot malzeme sentezi	Sigma-aldrich	>98,5
$Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$	Katot malzeme sentezi	Kimetsan	>97,6
$Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$	Katot malzeme sentezi	Kimetsan	>99,1
$SnCl_2$	Katkılama işlemi	Merck	>97,0
$Al(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$	Katkılama işlemi	Acros organics	%+99,0
CO_2	Katot malzeme sentezi	Habaş	%99
$C_6H_8O_7{\cdot}H_2O$	Katot malzeme sentezi	Isolab chemicals	>99,7
$C_2H_6O_2$	Katot malzeme sentezi	Sigma-aldrich	>%99,0
Karbon siyahı	Katot elektrotu hazırlanması	MTI Corporation	-
N-Metil-2-Pirrolidon	Katot elektrotu hazırlanması	Scharlau	min. %99
PVDF ($-(C_2H_2F_2)_{n-}$)	Katot elektrotu hazırlanması	MTI Corporation	-
Lityum heksaflorofosfat çözeltisi, 1 M LiPF6 in EC/DEC=50/50 (v/v)	Pil hazırlama	Sigma-aldrich	-
CR2032 pil hücresi	Pil hazırlama	TMAX battery equipments	-

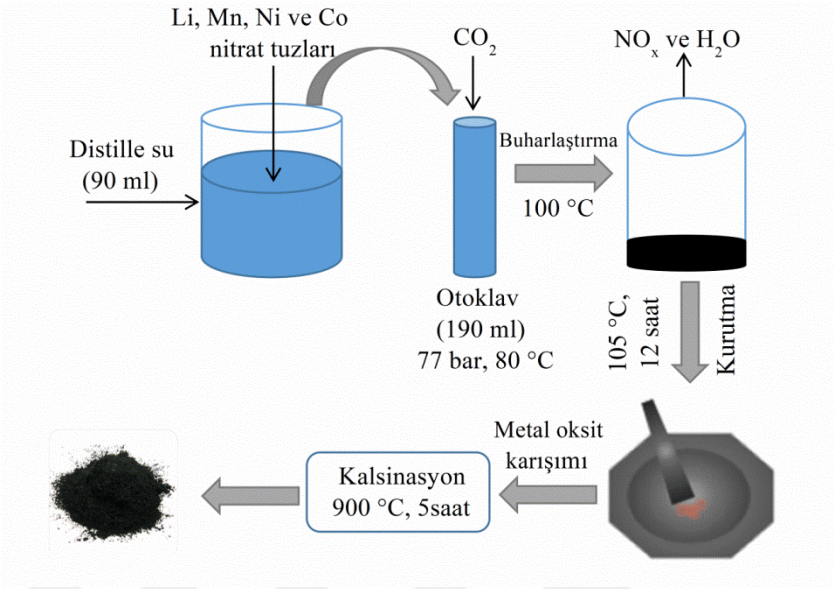
Tablo 5.2 Katkılı ve katkısız örneklerin sentezinde ve elektrokimyasal testlerin gerçekleştirilmesinde kullanılan ekipmanların özellikleri.

Cihaz Adı	Kullanım amacı	Firma Adı
Yüksek basınca dayanıklı otoklav	Katot malzemesi hazırlama	-
Manyetik karıştırıcı, Wise Stir MSH-20D	Katot malzemesi hazırlama	Wisd Laboratory instruments
Kül fırını, PLF 120/5	Kalsinasyon işlemi	Protherm furnaces
Etüv	Kurutma işlemi	JeioTech
Parr reaktör 5500	Katot elektrotu hazırlama	Parr Instrument Company
Kaplama cihazı	Katot elektrotu hazırlama	MatTek Materials Technologies
Kesme, MSK-T-10 Disc Cutter	Katot elektrotu hazırlama	MTI Corporation
Presleme, MSK-160D2	Pil hazırlama	Tob New Energy Limited
Labmaster pro sp glove box	Pil hazırlama	Mbraun
Neware, BTS4000	Pil ölçüm testleri	Neware battery

5.2 Basınçlı CO_2 Yöntemi

0,03 mol (2,56 gram) $Li_{1.2}Mn_{0.52}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ elde etmek için stokiyometrik miktarda Li-Ni-Co-Mn nitrat tuzları tartılarak, 250 ml beher içerisinde, 90 ml distile suda çözündürülmüştür. Hazırlanan çözelti yüksek basınçlı otoklav reaktörüne (190 ml) aktarılıp kapağı kapatılmıştır. Reaktöre istenilen basınç (77 bar, Peng-Robinson eşitliği ile hesaplanmıştır) sağlanacak kadar CO_2 beslenmiştir. Otoklav, sıcaklık ve karıştırma kontrolü sağlayan manyetik karıştırıcı üzerindeki su banyosuna yerleştirilmiştir. Karıştırma hızı (300 rpm) ve sıcaklık (80°C) kontrolü, ısıtmalı manyetik karıştırıcı ile sağlanmaktadır. 2 saatlik ön işlem süresi sonunda, 100-105°C'de çözücü buharlaştırılarak katı ara ürün elde edilmiştir. Elde edilen nemli ara ürün etüvde 105°C'de, 24 saat boyunca kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra, homojen boyut dağılımının sağlanması için, numune, havana aktarılarak öğütülmüştür. Elde edilen bu ürün, krozeye konularak, kül fırını içerisinde Tablo 5.3'te belirtilen kalsinasyon şartlarında kalsine edilmiştir. Kalsinasyon işleminden sonra, homojen boyut dağılımının sağlanması için, krozedeki numune havana tekrar aktarılarak

öğütülmüştür. Son ürün, numune kabına aktarılıp, etiketlenerek desikatörde analiz ve elektrokimyasal testler için bekletilmiştir [20, 93]. Basınçlı CO_2 yöntemini temsil eden prosesin akım şeması Şekil 5.1'de gösterilmiştir.



Şekil 5.1 Basınçlı CO_2 deneyi için uygulanan deneysel akım şeması.

Basınçlı CO_2 yönteminden sonra elde edilen metal oksit numuneleri, farklı kalsinasyon sıcaklıklarına ve farklı kalsinasyon sürelerine maruz bırakılarak, farklı elektrokimyasal özelliklere sahip $Li_{1.2}Mn_{0.52}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ katot malzemeleri sentezlenmiştir. Kalsinasyon işleminde uygulanan deneysel parametreler Tablo 5.3'te gösterilmiştir.

Tablo 5.3 Basınçlı CO_2 yöntemi için deneysel şartlar.

Kalsinasyon parametreleri	1. Nokta	2. Nokta	3. Nokta	4. Nokta
Kalsinasyon sıcaklığı (°C)	600	700	800	900
Kalsinasyon süresi (saat)	3	4	5	6

5.3 Pechini Yöntemi

0,03 mol (2,56 gram) $Li_{1.2}Mn_{0.52}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ elde etmek için stokiyometrik oranda Ni, Co ve Mn nitrat tuzları ve %5 fazla Li nitrat tuzu tartılarak, 70 ml

distile suda çözündürülmüştür. Çözeltideki toplam metal mol miktarı kadar sitrik asit tartılmıştır (toplam metal/sitrik asit mol oran 1:1). Etilen glikol (EG)/sitrik asit (SA) molar oranı 4:1 olacak şekilde etilen glikol tartılıp, sitrik asitle karıştırılmıştır. EG ve SA karışımı manyetik karıştırıcıda, 200 dev/dk. karıştırma hızında 95°C'ye ısıtılmıştır. Bu sıcaklıkta, metal çözeltisi de damla damla (yaklaşık olarak 10 ml/dk.) EG ve SA çözeltisinin içerisine aktarılmıştır. Bu sıcaklıkta, önce metal sitratlarının oluşumu ve ardından etilen glikol ile esterleşme reaksiyonunun gerçekleşmesi yaklaşık 1 saat sürmektedir. Karışım içerisindeki çözücüler buharlaştıktan sonra, jelatine benzer vizkozitesi yüksek sıvı ürün elde edilmiştir. Ürün içerisindeki fazla etilen glikol ve suyun buharlaştırılması için, sıvı petri kabına aktarılıp sıvının yüzeyi genişletilerek, kül fırın içerisinde 170°C'de 1 saat ısıl işleme maruz bırakılmıştır. Isıl işlem sonunda aşırı konsantre ürün elde edilmiş olup, bu ürün behere aktarılarak 480°C'de 1 saat sinterlenmiştir. Sinterleme işlemi ile konsantre ürün şişerek, hacmi büyük kompozit yapı elde edilmiştir. Bu yapı, agat havanda öğütülerek, alümina kroze içerisine aktarılmış olup, numune 900°C'de farklı kalsinasyon süresine (8, 9, 10 ve 11 saat) maruz bırakılmıştır. Kalsinasyon işleminden sonra, homojen bir karışım elde etmek için, ürün, agat havanda tekrar öğütülerek, son ürün, numune kabına aktarılmıştır ve etiketlenerek desikatörde analiz için bekletilmiştir. [21, 94]. Pechini yöntemi için uygulanan akım şeması, Şekil 3.4'te gösterilmiştir.

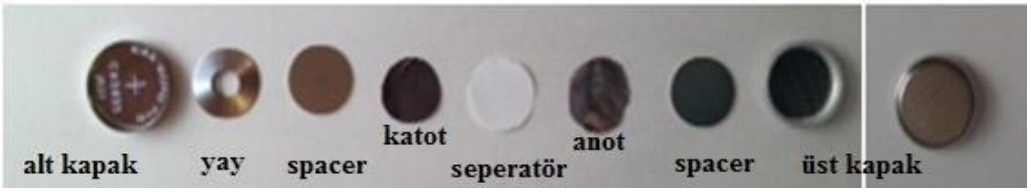
5.4 Katkılama İşlemi

Basınçlı CO_2 ve pechini yöntemi ile sentezlenen $Li_{1.2}Mn_{0.52}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ katot malzemesine, Sn ve Al katkılama işlemi reaksiyon ortamında gerçekleştirilmiştir. 0,03 mol (2,56 gram) $Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Sn_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.000, 0.005, 0.010, 0.015 ve 0.020) ve $Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Al_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.00, 0.02, 0.04, 0.06 ve 0.08) ürün elde etmek için stokiyometrik oranda nitrat tuzları deneysel çalışmalarda kullanılmıştır. Katkılı-$Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Sn_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.000, 0.005, 0.010, 0.015 ve 0.020) ve katkılı-$Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Al_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.00, 0.02, 0.04, 0.06 ve 0.08) yapısındaki azaltılan Mn mol miktarı kadar, sırasıyla, Sn ve Al katkı ilavesi yapılmıştır. Katkısız numunede belirlenen optimum şartlar kullanılarak, katkılı-$Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Sn_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ ve katkılı-$Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Al_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ katot malzemeleri

sentezlenmiştir. Basınçlı CO_2 ve pechini yöntemi için ayrı ayrı uygulanan deneysel akım şemaları, Şekil 5.1 ve Şekil 3.4'te gösterilmektedir.

5.5 Elektrokimyasal Testler

Her iki yöntem ile üretilen tüm ürünler (katkılı ve katkısız ürünler) şarj/deşarj testlerine tabi tutulmuştur. Elektrokimyasal testlerin yapılabilmesi için Şekil 5.2'deki gibi düğme piller hazırlanmıştır. Pil kapatma işlemi 0,2 ppm'in altında oksijen ve neme sahip kontrollü argon ortamı içerisinde yapılmıştır. Piller yarım hücre olarak düğme pil boyutunda kapatılmıştır. Üretilen katot malzemesinin %83'i; %7 PVDF $(-C_2H_2F_2)_n$, %10 karbon siyahı ve az miktardaki N-Metil-2-Pirrolidon, NMP (yaklaşık olarak 7,3 ml) çözücüsü ile karıştırılarak siyah çamur elde edilmiştir. Bu çamur, alüminyum folyo üzerine aktarılıp kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. NMP'nin yapıdan tamamen uzaklaşması için, kaplanmış katot elektrotu, etüvde 80°C'de 24 saat bekletilmiştir. Katot elektrotu, Disc Cutter ile kesilerek, 19 mm çapa sahip daireler oluşturulmuştur. Katot elektrotu dışındaki diğer ana bileşenler; anot için lityum folyo, elektrolit için lityum heksaflorofosfat çözeltisi (1M $LiPF_6$ EC/DEC=50/50 (v/v)), ayırıcı için ise Celgrad 2400 kullanılmıştır. Elektrolit hem katot ile ayırıcı arasına hem de anot ile ayırıcı arasına damlatılmıştır. Pil bileşenleri içerisinde, pil kasası olarak CR2032 düğme hücre kasası, paslanmaz çelik yayı ve spacer kullanılmıştır [14, 16, 25].



Şekil 5.2 Pil bileşenleri [25].

Tüm elektrokimyasal testler belirli bir voltaj aralığında yapılmıştır. Hız testleri C/20-3C akım yoğunluğu aralığında gerçekleştirilmiştir. Düğme pillerine 120 çevrim uygulanarak pillerin performansı tespit edilmiştir. Elektrokimyasal empedans testleri (EIS, Gamry Instruments) 10 mV pertürbasyon genliği ile 10 kHz-10 MHz arasındaki frekanslarında, oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Çevrimsel voltametri (CV, CH Instruments Inc.) ölçümleri, 2-4,8 V aralığında,

0,1 $mV \cdot s^{-1}$ tarama hızında, 5 çevrim olarak oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Tüm elektrokimyasal testler, Neware BTS4000 batarya test cihazı ile oda sıcaklığında, 2-4,8 V aralığında yapılmıştır [25]. Gerçekleştirilen hız testleri ve çevrim sayıları Tablo 5.4'te gösterilmiştir.

Tablo 5.4 Düğme pillerine uygulanan hız testleri ve çevrim sayıları [93].

Uygulanan akım yoğunluğu (Şarj)	Uygulanan akım yoğunluğu (Deşarj)	Uygulanan çevirim sayısı
C/20	C/20	3
C/10	C/10	5
C/5	C/5	5
C/3	C/3	5
C/3	1C	5
C/3	2C	5
C/3	3C	5
C/3	C/3	120

5.6 Karakterizasyon Çalışmaları

Taramalı elektron mikroskobu (SEM/EDS), sentezlenen numunelerin SEM/EDS ve EDS haritalama analizleri, Philips XL 30S FEG cihazı ile yapılmış olup, elde edilen SEM görüntüleri, sentezlenen Li-zengin NMC'nin yüzey morfolojisini incelemek için kullanılmıştır. İnce bir tabaka ile serpilmeden önce, partikülleri numune tutucusuna sabitlemek için çift taraflı bant kullanılmıştır. Örneklerin iletkenliğini arttırmak için numuneler Pt/Au ile sputtering tekniği kullanılarak kaplanmıştır.

Kristal yapının analizi (XRD), Elde edilen katı ürünlerin kristal kafes yapıları, pik veya yan ürün oluşumu, XRD analizi ile tespit edilmiştir. X-ışını toz difraksiyon ölçümleri, CuKα (λ=1,54 Å, 40 mA, 45 kV) radyasyonunda, X-ışını toz difraktometresi ile elde edilmiştir. Toz halindeki numuneler, analiz edilmek üzere plastik kaplarda saklanmıştır. Analiz edilecek numuneler özel numune tutuculara konulup, XRD cihazının örnek tutucusuna yerleştirilmiştir. Tüm

örneklerin XRD çekimleri, 10-80° 2θ aralığında yapılmış olup, XRD analizi için Bruker D8 Advance Twin-Twin cihazı kullanılmıştır.

İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES), ICP-OES cihazı ile 70 civarında elementin eser, minör ve majör konsantrasyonları belirlenmektedir. Elde edilen katı ürünlerin yapısındaki elementlerin kendine özgü enerji düzeylerine sahip olması, dolayısıyla, bu enerji düzeylerinde emisyon yapabilecekleri dalga boyları belirlenerek, dalga boyu ve emisyon şiddeti verileriyle, elementlerin miktarları saptanmaktadır. Dolayısıyla, sentezlenen Li-zengin NMC'nin kimyasal kompozisyonu, Perkin Elmer Optima 2100 DV ICP-OES cihazından elde edilen veriler ile belirlenmiştir.

Parçacık boyutu analizi (ZetaSizer), sentezlenen katı ürünlerin parçacık boyutu ve dağılımı, Zetasizer Malvern Nano ZS kullanarak tespit edilmiştir. Zetasizer Nano ZS modelinin parçacık boyutu için ölçüm aralığı 0,3 nm-6 mikrondur. Dinamik ışık saçılımı (DLS) tekniği ile makro, mikro ve nano parçacıkların boyutları belirlenebilmektedir.

BET yüzey alanı ölçümü, Quantachrome Quadrosorb SI cihazı kullanılarak, numunelerin yüzey alanları belirlenmiştir. Toz numuneler, 150°C'de, 12 saat vakum altında tutulmuştur. Brunauer, Emmet ve Teller (BET) metoduyla 77 K'deki sıvı azot ortamında, azot (N_2) gazı adsorpsiyonu tekniğine göre yüzey alanı tespit edilmiştir.

X-ray fotoelektron spektroskopisi (XPS), sentezlenen Li-zengin NMC'lerin kimyasal yapısındaki katyonlarının değerlik durumları, monokromatik Al Kα anot kaynağına sahip X-ışını fotoelektron spektroskopisi cihazı (Specs-Flex) ile analiz edilmiştir. Cihazın bağlanma enerjisi, C 1s spektrumu (284,6 eV) kullanılarak kalibre edilmiştir. Numunelerin yüzeyleri, X-ışınlarına maruz bırakılarak, yüzeydeki atomlardan fotoelektronlar elde edilmiştir. Bu elektronlar, analizörde ölçülerek elektronların bağlanma enerjileri tespit edilmiştir.

6
BULGULAR

Katkısız-$Li_{1.2}Mn_{0.52}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$, Sn katkılı-$Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Sn_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.005, 0.010, 0.015 ve 0.020) ve Al katkılı-$Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Al_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.02, 0.04, 0.06 ve 0.08) katot malzemelerinin sentezi, basınçlı CO_2 ve pechini yöntemleri kullanılarak, başarılı bir şekilde, gerçekleştirilmiştir. Basınçlı CO_2 yönteminin uygulanması sırasında, metal tuzlarının çözünürlüğü sulu fazda CO_2'nin pH düşürücü etkisiyle arttırılmıştır. Metal tuzlarının suda çözünerek sulu faza dönüşmesi ve CO_2 varlığında asidik ortamdan dolayı çökelme reaksiyonu gerçekleşmemiştir. Diğer taraftan, CO_2'nin suda çözünmesiyle oluşan karbonik asit, çözeltinin buharlaşması sırasında yapıdaki nitratların bozunmasını (Nitratların bozunması olayına denitratasyon denilmektedir [95]) kolaylaştırmıştır. Metal katyonları sulu fazda bir kompleks oluşturduğundan, sulu fazdaki homojen reaksiyon ortamı, buharlaştırma işlemi ile tek tip mikro altı küresel ara ürün parçacıklarının oluşumuna neden olmuştur. Bu metal katyonlarının oluşturduğu katı ara ürün, katı hal reaksiyonunda $Li_{1.2}Mn_{0.52}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ metal oksit üretmek için, kısa bir sürede hızlı bir reaksiyon vermiştir [93]. Pechini yönteminde ise, metal tuzları sitrik asit ve etilen glikol karışımı içerisinde reaksiyona girerek, jelleşmiş ve viskozitesi yüksek homojen sıvı elde edilmiştir. Isıl işlem ile bu sıvı içerisindeki metaller kristalleşerek ince tozlar elde edilmiş olup, bu ara ürünün kalsine edilmesiyle katot malzemeleri başarılı bir şekilde hazırlanmıştır.

6.1 Basınçlı CO_2 Yönteminde Kalsinasyon Şartlarının Belirlenmesi

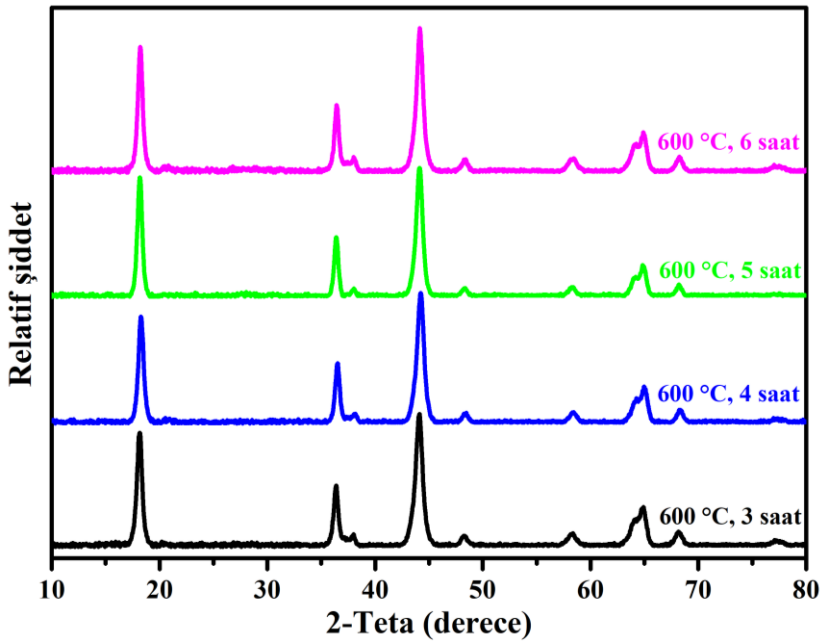
6.1.1 Kalsinasyon Sıcaklığı ve Süresinin Parçacık Oluşumu Üzerine Etkisi

$Li_{1.2}Mn_{0.52}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ kimyasal formülüne sahip katot malzemesinin sentezi için elde edilen ara ürün farklı kalsinasyon sıcaklıklarına (600, 700, 800 ve 900°C) ve kalsinasyon sürelerine (3, 4, 5 ve 6 saat) tabi tutularak farklı elektrokimyasal özellikte katot malzemeleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bu örneklerin karakterizasyon ve elektrokimyasal çalışmaları aşağıda detaylı bir şekilde ele

alınmıştır. En iyi karakterizasyon ve elektrokimyasal özellik sergileyen örneğin kalsinasyon şartları belirlenerek, Sn ve Al katkılama işlemleri bu şartlarda gerçekleştirilmiştir.

6.1.1.1 Sentezlenen katot malzemelerinin XRD grafikleri

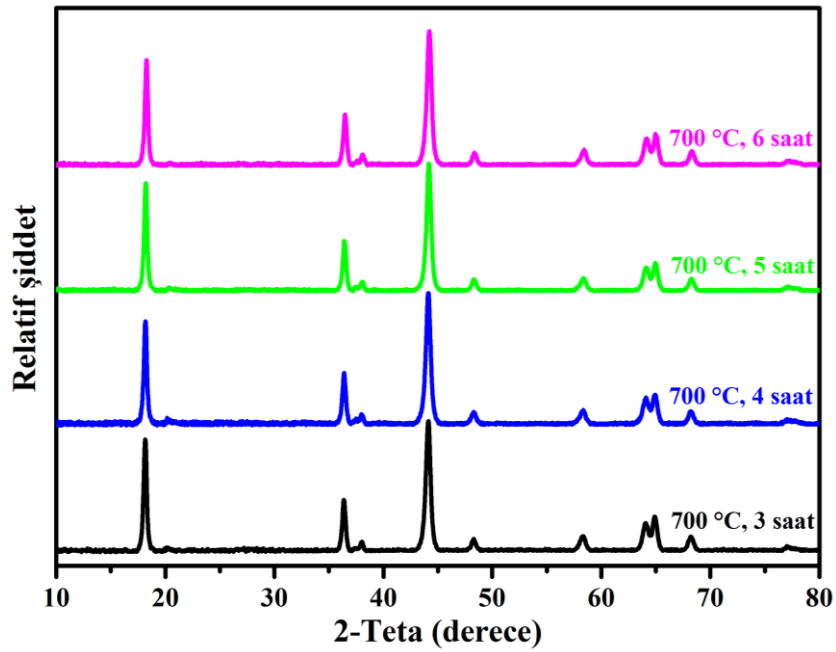
$Li_{1.2}Mn_{0.52}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ katot malzemesinin XRD kristalin kırınım pikleri, hegzagonal α-$NaFeO_2$ yapısı (uzay grup:R$\bar{3}$m, No. 166) olarak tanımlanmıştır. 20−25°'de gözlemlenen zayıf piklerin, geçiş metal tabakasındaki katyon düzenini (Li^+/Mn^{+4}) ve monoklinik Li_2MnO_3 faz karakteristiğini temsil ettiği belirlenmiştir [16, 23, 96]. Ayrıca, (006)/(102) ve (018)/(110)'un farklı bölmesi, örneklerin iyi gelişmiş altıgen katmanlı bir yapı oluşturduğunu göstermektedir [24]. Şekil 6.1, 6.2, 6.3 ve 6.4, farklı kalsinasyon sıcaklığı (600-900°C) ve farklı kalsinasyon süresi (3-6 saat) şartlarında sentezlenen örneklerin XRD grafiklerini göstermektedir. Sentezlenen tüm numunelerin kırınım pikleri, hegzagonal α-$NaFeO_2$ yapısının kırınım pikleri ile benzer olduğu görülmektedir.



Şekil 6.1 600°C ve 3, 4, 5 ve 6 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen örneklerin XRD grafikleri.

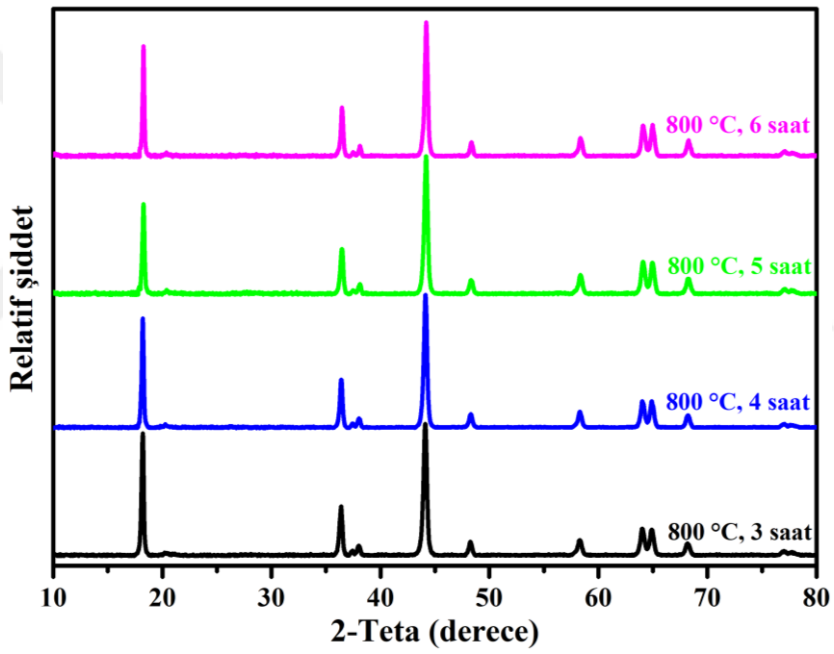
Düşük kalsinasyon sıcaklığından dolayı, 600°C'de, geniş pikler (örneğin, 42,32°-45,11°) oluşmuştur (Şekil 6.1). Sıcaklık, 600°C'den 900°C'ye arttırıldığında, farklı kalsinasyon süreleri dikkate alındığında bile, geniş pikler daralmaya

başlamıştır (Şekil 6.1, 6.2, 6.3 ve 6.4). Geniş pikler, malzemenin kristal boyutu ile ilişkilidir ve kristal boyutu Scherrer Denklemi ile hesaplanmaktadır. Düşük sıcaklıklarda geniş piklerin oluşması, sentezlenen örneklerin kristal boyutunun küçük olduğu, yüksek sıcaklıklarda ise dar piklerin oluşması sentezlenen örneklerin kristal boyutunun büyük olduğu anlamı taşımaktadır [97]. 600°C'de kalsine edilen numunenin 64,39°'daki, kırınım piki düşük sıcaklıktan dolayı oluşmamıştır. Kalsinasyon sıcaklığının arttırılmasıyla, bu pik oluşmaya başlamıştır. Bileşiğin yapısındaki safsızlıklar ile birlikte, XRD deseninde görülen geniş pikler, katot malzemesinin elektrokimyasal kapasitesini olumsuz yönde etkilemektedir. Genellikle, katot malzemeleri yüksek saflığa ve kristal yapıya (elektrokimyasal kapasiteyi pozitif yönde etkiler) sahip olması istenen bir durumdur [16]. Kalsinasyon sıcaklığının, yüksek saflığa ve kristalin bir yapıya sahip $Li_{1.2}Mn_{0.52}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ katot malzemesinin sentezi üzerine, önemli bir etkiye sahip olduğu söylenebilir. Dolayısıyla, kalsinasyon sıcaklığının etkisi dikkate alındığı, 900°C'de sentezlenen örneklerin elektrokimyasal özelliklerinin, 600, 700 ve 800°C'de sentezlenen örneklerinkinden daha iyi olacağı öngörülebilir.



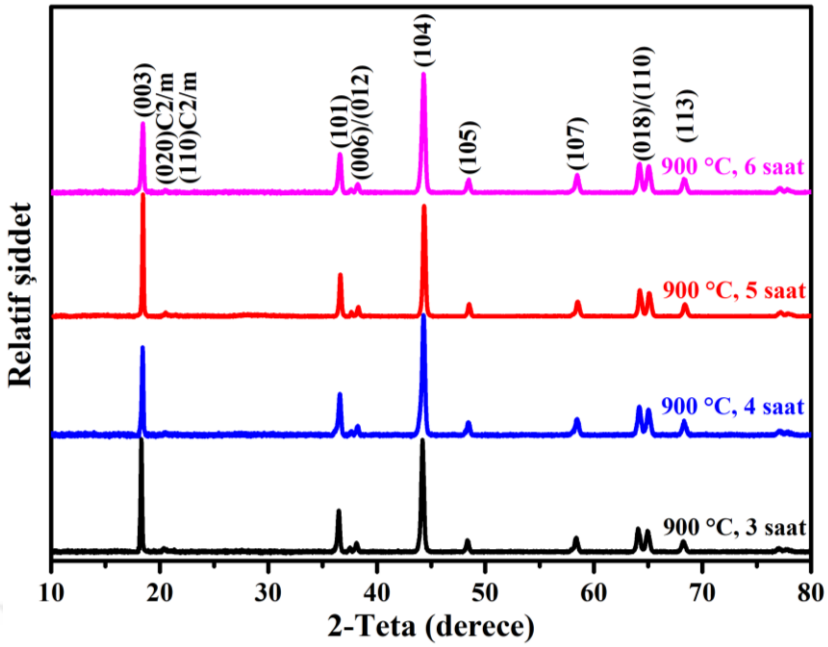
Şekil 6.2 700°C ve 3, 4, 5 ve 6 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen örneklerin XRD grafikleri.

900°C'de ve farklı kalsinasyon sürelerinde (3, 4, 5 ve 6 saat) sentezlenen örneklerin XRD kırınım pikleri arasında tek ve en belirgin fark (Şekil 6.4), literatürde katyon karışımı derecesi olarak bilinen I(003)/I(104) oranıdır. Bu oranın yüksek olması (>1,0) düşük katyon karışımı anlamı taşır ve bu da, daha iyi elektrokimyasal performans ile sonuçlanır [98]. Li-zengin NMC katot malzemesinin kristal kafesindeki kristalografik 3b bölgesindeki lityum ve nikel iyonları arasındaki katyon karışımı derecesi, bataryanın elektrokimyasal performansına zarar vermektedir. Li^{+}'nın (0,76 Å) iyonik yarıçapı, Ni^{+2} (0,69 Å) yarıçapına yakın olduğu için, Ni^{+2} kafes bölgelerinin Li^{+} tarafından kısmen işgal edilmesi sonucu, yapıda lityum difüzyon yolunu bloke eden bir katyon karışımı oluşturmaktadır [99].



Şekil 6.3 800°C ve 3, 4, 5 ve 6 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen örneklerin XRD grafikleri.

900°C'de, farklı kalsinasyon süreleri dikkate alındığında, 3, 4, 5 ve 6 saatte sentezlenen örneklerin I(003)/I(104) pik şiddeti oranı, sırasıyla, 1,00; 0,74; 1,10 ve 0,53'tür (Şekil 6.4). En yüksek I(003)/I(104) pik şiddeti oranı 1,10'dur. 900°C ve 5 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen örnek, düşük katyon karışımı derecesine sahiptir ve diğer örnekler arasında en iyi elektrokimyasal performans sergileyeceği öngörülebilir.



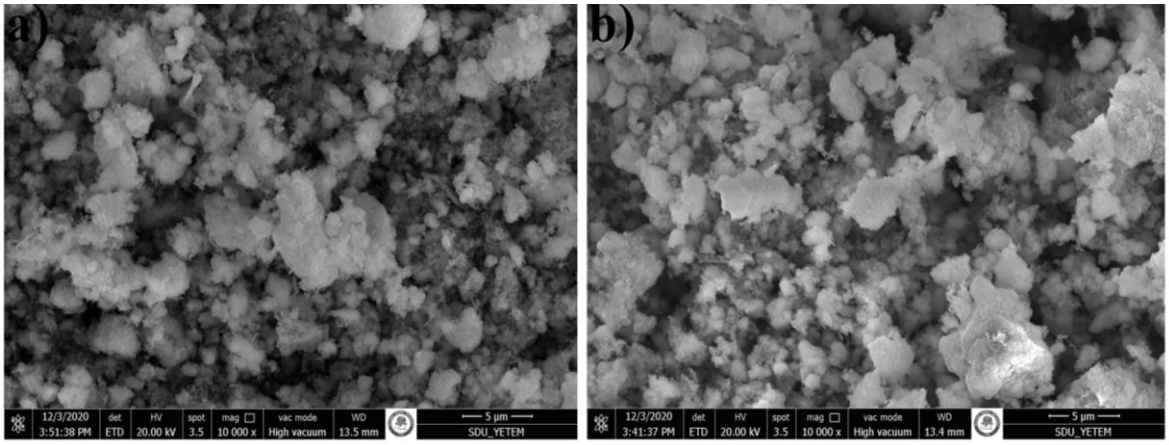
Şekil 6.4 900°C ve 3, 4, 5 ve 6 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen örneklerin XRD grafikleri.

6.1.1.2 Sentezlenen katot malzemelerinin SEM görüntüleri

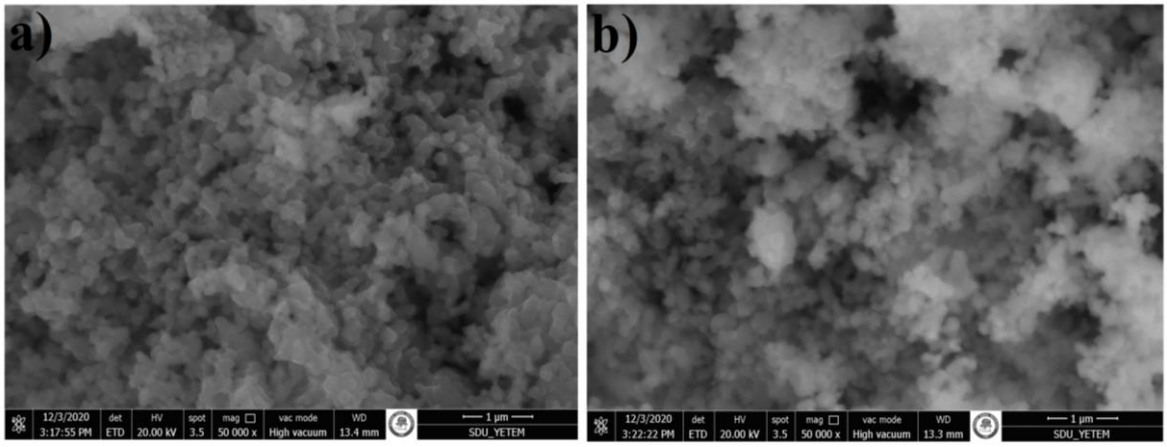
Şekil 6.5, 6.6 ve 6.7, 700°C 4-5 saat, 800°C 5-6 saat ve 900°C 4-5 saat kalsinasyon işleminden sonra elde edilen örneklerin SEM resimlerini göstermektedir. Şekil 6.5 ve 6.6'daki sentezlenen parçacıklar homojen olarak dağılım göstermemiştir ve parçacıkların şekli birbirinden farklıdır. 700°C 4-5 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen parçacıkların ortalama boyutları 1 ve 5 mikron arasında değişirken, 800°C 5-6 saatte sentezlenen örneklerin ortalama parçacık boyutları, 0,5 ve 1 mikron arasında değişmektedir. 900°C'de kalsine edilen numunelerin parçacık şekli neredeyse küreseldir ve birbiri ile paketlenmiş makro yapıların oluştuğu görülmektedir (Şekil 6.7). Her bir parçacığın boyutu ise 100-300 nm arasındadır.

Kalsinasyon sıcaklığı sabitken, kalsinasyon süresinin arttırılmasıyla tüm numunelerin parçacık boyutunda değişim olmadığı görülmektedir. Ancak, kalsinasyon sıcaklığı arttırıldığında, parçacık morfolojisi önemli ölçüde değişim göstermiştir. Homojen dağılım, düşük parçacık boyutu ve benzer parçacık şekli sergileyen yapıların elde edildiği sonucu çıkarılabilir. Dolayısıyla, düşük parçacık boyutundan ve homojen dağılımdan dolayı, 900°C'de kalsine edilen numunelerin

elektrokimyasal performansının, 700°C ve 800°C'de kalsine edilen numunelerinkinden yüksek çıkması beklenmektedir. Dolayısıyla, 600°C ve düşük kalsinasyon sıcaklıklarında sentezlenen numunelerin, SEM analizlerinin yapılmasına gerek görülmemiştir.



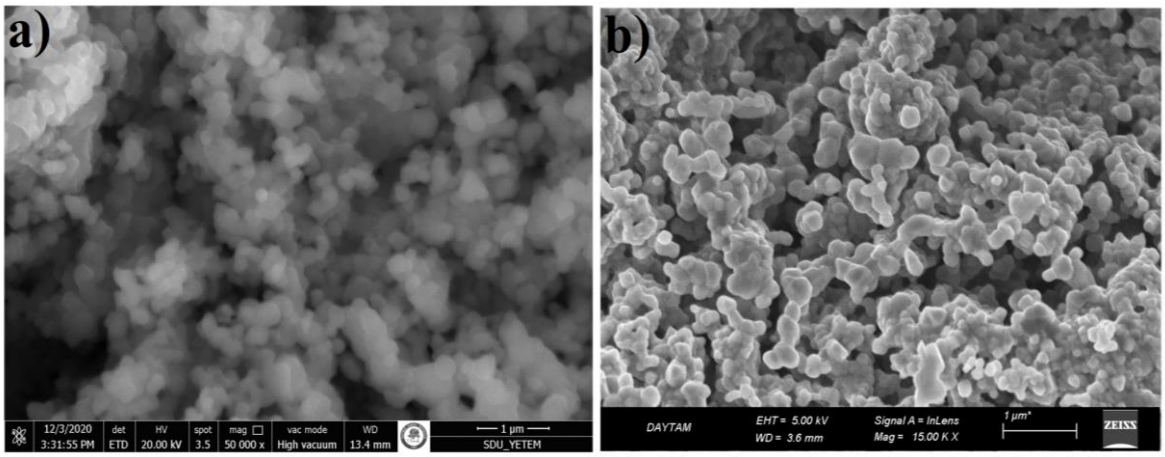
Şekil 6.5 700°C'de, a) 4 ve b) 5 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen örneklerin SEM görüntüleri.



Şekil 6.6 800°C'de, a) 5 ve b) 6 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen örneklerin SEM görüntüleri.

Sürekli hidrotermal sentez yöntemi [100], pechini yöntemi [101], sol-jel yöntemi [102], iyon değişim yöntemi [103], ortak-çöktürme yöntemi [104], püskürtmeli kurutucu [105] ve yanma sentez yöntemi [106] gibi geleneksel yöntemler ile Li-zengin NMC katot malzemeleri sentezlenmektedir. Bu katot malzemelerinin sentezi için uygulanan geleneksel yöntemler ve tez kapsamında

uygulanan basınçlı CO_2 yöntemi, sentezlenen ürünlerin parçacık boyutunu ve dağılımını, parçacık şeklini ve yüzey alanını doğrudan etkilemektedir.



Şekil 6.7 900°C'de, a) 4 ve b) 5 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen örneklerin SEM görüntüleri.

Basınçlı CO_2 yöntemi ile sentezlenen ürünlerin morfolojisi (Şekil 6.7), literatürde geleneksel yöntemler ile sentezlenen ürünlerinki ile benzerlik göstermektedir. Bahsedilen bu yöntemlerin hepsindeki amaç, kalsinasyon prosesi öncesinde, katot malzemelerinin sentezi için kullanılan metal tuzlarının yapısındaki NO_x, SO_x ve CO_2 gibi yapıların uzaklaştırılarak, metallarin oksitlerini içeren farklı morfolojiye ve kompozisyona sahip ara ürünler elde etmektir. Kalsinasyon öncesi farklı morfolojiye sahip bu ürünlerin, kalsinasyon sonrasında da farklı morfolojiye sahip olması beklenilen bir durumdur. Lityum iyon bataryalarında kullanılan katot malzemelerinin ortalama parçacık boyutu ve dağılımı, parçacık şekli ve yüzey morfolojisi çok önemlidir. Bu özellikler ayarlanarak, katot malzemelerinin elektrokimyasal kapasitesi geliştirilebilmektedir.

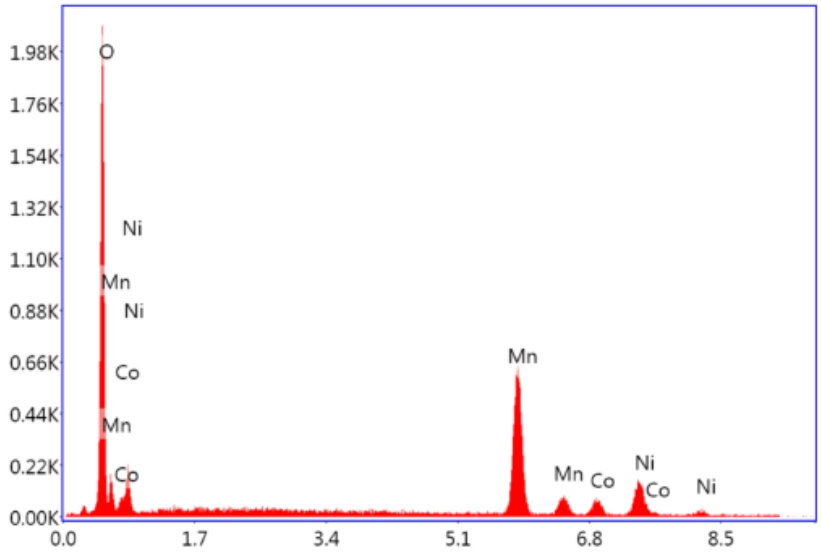
6.1.1.3 Sentezlenen katot malzemelerinin bileşim kompozisyon değerleri

700°C 4-5 saat, 800°C 5-6 saat ve 900°C 4-5 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen örneklerin elementel bileşim değerleri Tablo 6.1'de verilmiştir. Li elementinin atom ağırlığı düşük olduğundan dolayı, EDS ile bileşen tespiti yapılamamaktadır. Dolayısıyla, Li referans element alınarak, EDS analizi ile elde edilen diğer elementlerin bileşim değerleri düzeltilmiştir.

Tablo 6.1 Farklı kalsinasyon şartlarında sentezlenen numunelerin elementel bileşim değerleri.

Kalsinasyon Şartları	Li	Mn	Ni	Co	O	Kimyasal Yapı
Teorik	1.200	0.520	0.200	0.080	2.000	$Li_{1.20}Mn_{0.52}Ni_{0.20}Co_{0.08}O_{2.00}$
900°C, 4 saat	-	0.590	0.220	0.080	1.670	$Mn_{0.590}Ni_{0.220}Co_{0.080}O_{1.670}$
900°C, 5 saat	-	0.520	0.188	0.071	1.920	$Mn_{0.520}Ni_{0.188}Co_{0.071}O_{1.920}$
800°C, 5 saat	-	0.800	0.230	0.080	0.930	$Mn_{0.800}Ni_{0.230}Co_{0.080}O_{0.930}$
800°C, 6 saat	-	0.520	0.190	0.080	2.050	$Mn_{0.520}Ni_{0.190}Co_{0.080}O_{2.050}$
700°C, 4 saat	-	0.550	0.210	0.080	1.840	$Mn_{0.550}Ni_{0.210}Co_{0.080}O_{1.840}$
700°C, 5 saat	-	0.730	0.240	0.090	1.050	$Mn_{0.730}Ni_{0.240}Co_{0.090}O_{1.050}$

Tablo 6.1 incelendiğinde, 900°C 5 saat, 900°C 4 saat, 800°C 6 saat ve 700°C 4 saat kalsinasyon şartlarında sinterlenen numunelere ait hesaplanan bileşim değerleri, teorik olarak hesaplanan bileşim değerlerine ($Li_{1.20}Mn_{0.52}Ni_{0.20}Co_{0.08}O_{2.00}$) yakın olduğu görülmektedir. Şekil 6.8 900°C, 5 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen numunenin EDS grafiğini göstermektedir. $Li_{1.20}Mn_{0.52}Ni_{0.20}Co_{0.08}O_{2.00}$ kimyasal formülüne sahip katot malzemesinin yapısında, kütlesel miktar olarak, sırasıyla, en fazla O, Mn, Ni ve Co elementleri mevcuttur ve Şekil 6.8'deki, eğrinin altında kalan alanda, miktarı en fazla olan O ve Mn, en az olan ise Ni ve Co elementinde olduğu görülmektedir.



Şekil 6.8 900°C ve 5 saatte kalsine edilen numunenin EDS grafiği.

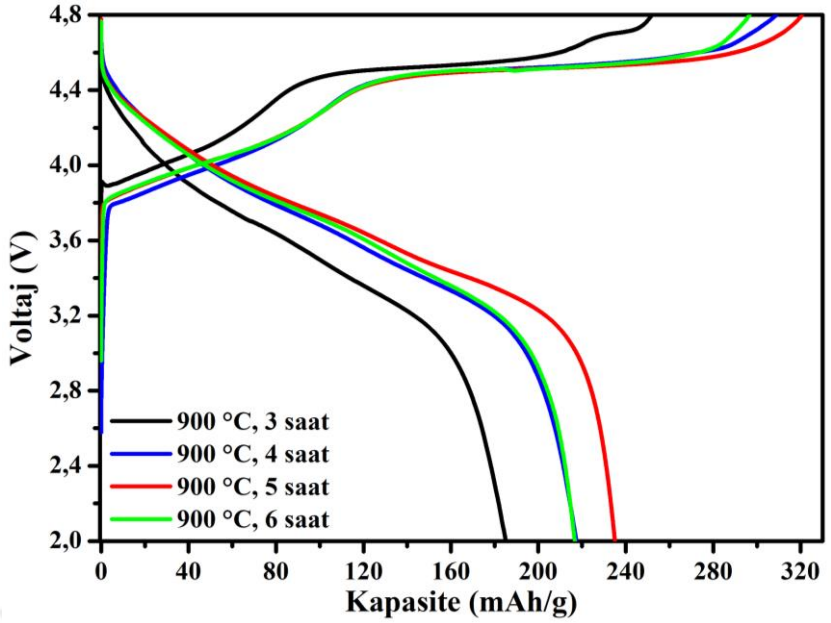
Literatürde, $Li_{1.20}Mn_{0.52}Ni_{0.20}Co_{0.08}O_2$ numunesinin sentezi ortak çöktürme yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. EDS analizi elde edilen veriler aracılığıyla, yapının $Li_{1.20}Mn_{0.52}Ni_{0.18}Co_{0.08}O_2$ olduğu tespit edilmiştir [16]. Başka bir çalışmada, $LiCo_{0.5}Ni_{0.45}Ag_{0.05}O_2$ numunesinin teorik bileşim değerleri, EDS analizi ile hesaplanan $LiCo_{0.5}Ni_{0.44}Ag_{0.042}O_2$'ın bileşim değerleri ile aynıdır [80]. Farklı bir çalışma da ise, Li-zengin NMC katot malzemesinin kimyasal bileşiminde, Ni:Mn:Co metallerinin mol miktarlarının sırasıyla, 0.40:0.36:0.24 olduğu rapor edilmiştir [107]. Tez kapsamında 900°C ve 5 saatte sentezlenen örneğin EDS elementel bileşim değerleri, literatürdeki katot malzemeleri gibi, teorik değerlere yakın çıkmıştır.

6.1.2 Kalsinasyon Sıcaklığı ve Süresinin Pilin Elektrokimyasal Özelliklerine Etkisi

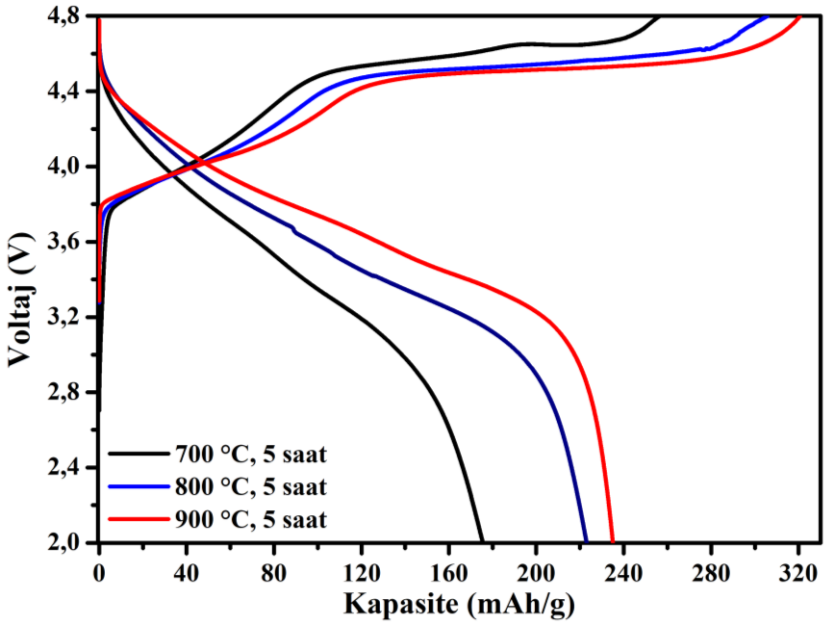
6.1.2.1 Sentezlenen katot malzemelerinin başlangıç şarj/deşarj testleri

Şekil 6.9, 900°C sabit kalsinasyon sıcaklığı ve farklı kalsinasyon süreleri (3, 4, 5 ve 6 saat) şartlarında sentezlenen numunelerin, C/20 akım yoğunluğundaki, başlangıç şarj/deşarj eğrilerini göstermektedir. Bu numunelerin başlangıç şarj/deşarj profilleri, 3,7 V'den 4,4 V'ye uzun bir plato ve 4,8 V'den 4,4 V'ye hızlı (omik potansiyel) bir IR düşüşü sergilemektedir, bu da lityumca zengin katot malzemelerinin sergilediği davranış olarak bilinmektedir [93]. Birinci plato, katot malzemesinin kafes yapısındaki, geçiş iyonlarının ($Ni^{+2}/Co^{+3} \rightarrow Ni^{+4}/Co^{+4}$) oksidasyon reaksiyonu ile birlikte, Li^+'nın ekstraksiyonu ile ilişkilidir. İkinci plato ise, Li_2MnO_3'ten, Li_2O'nun tersinmez oluşumudur [108]. Gerçekleşen bu reaksiyon tersinmez olduğu için, ikinci plato diğer şarj testlerinde görülmemektedir.

900°C ve 3, 4, 5 ve 6 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen örneklerin C/20'deki, başlangıç şarj değerleri, sırasıyla, 252,02; 296,60; 320,66 ve 308,85 mAh/g'ken, başlangıç deşarj kapasite değerleri ise 185,14; 216,68; 235,06 ve 217,39 mAh/g'dir (Şekil 6.9). 900°C kalsinasyon sıcaklığında ve farklı 3, 4, 5 ve 6 saat kalsinasyon süreleri dikkate alındığında, 900°C, 5 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen örnek, en iyi başlangıç şarj/deşarj profilleri sergilediği anlaşılmaktadır.



Şekil 6.9 900°C ve 3, 4, 5 ve 6 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen örneklerin C/20 akım yoğunluğundaki başlangıç şarj/deşarj eğrileri.



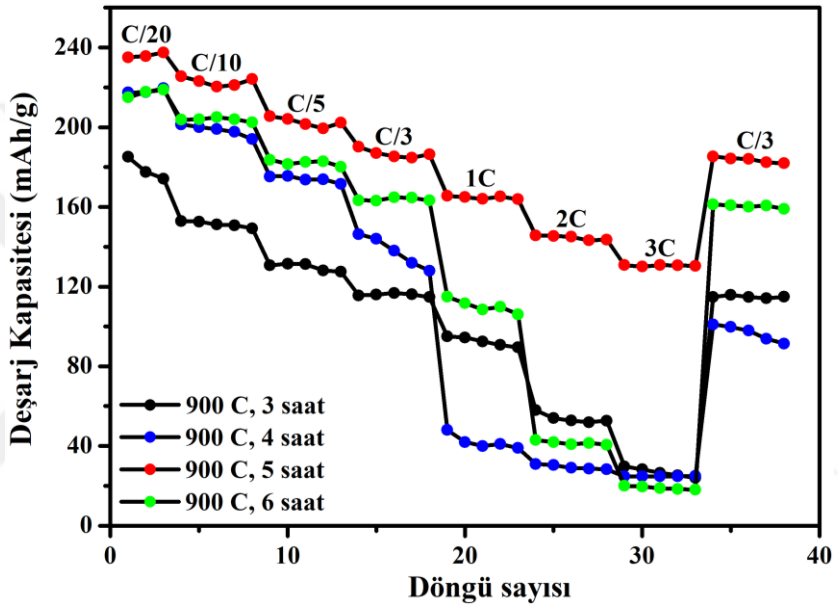
Şekil 6.10 5 saat ve 700-900°C, kalsinasyon şartlarında sentezlenen örneklerin C/20 akım yoğunluğundaki başlangıç şarj/deşarj eğrileri.

Şekil 6.10, 5 saat sabit kalsinasyon süresi ve farklı kalsinasyon sıcaklığı (700-900°C) şartlarında sentezlenen numunelerin, C/20 akım yoğunluğundaki, başlangıç şarj/deşarj eğrilerini göstermektedir. 5 saat ve 700-900°C, kalsinasyon şartlarında sentezlenen örneklerin C/20'deki, başlangıç şarj değerleri, sırasıyla,

256,43; 305,74 ve 320,66 mAh/g'ken, başlangıç deşarj kapasite değerleri ise 175,57; 223,03 ve 235,06 mAh/g'dir. 5 saat ve 700-900°C kalsinasyon şartları dikkate alındığında, 900°C, 5 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen örnek, en iyi başlangıç şarj/deşarj profilleri sergilediği görülmektedir.

6.1.2.2 Sentezlenen katot malzemelerinin farklı hızlardaki performans testleri

900°C sabit kalsinasyon sıcaklığı ve farklı kalsinasyon süresi (3, 4, 5 ve 6 saat) şartlarında sentezlenen numunelerin, farklı C/20-3C hızlarında, ayrıntılı şarj/deşarj hız performansları Şekil 6.11'de sunulmuştur.

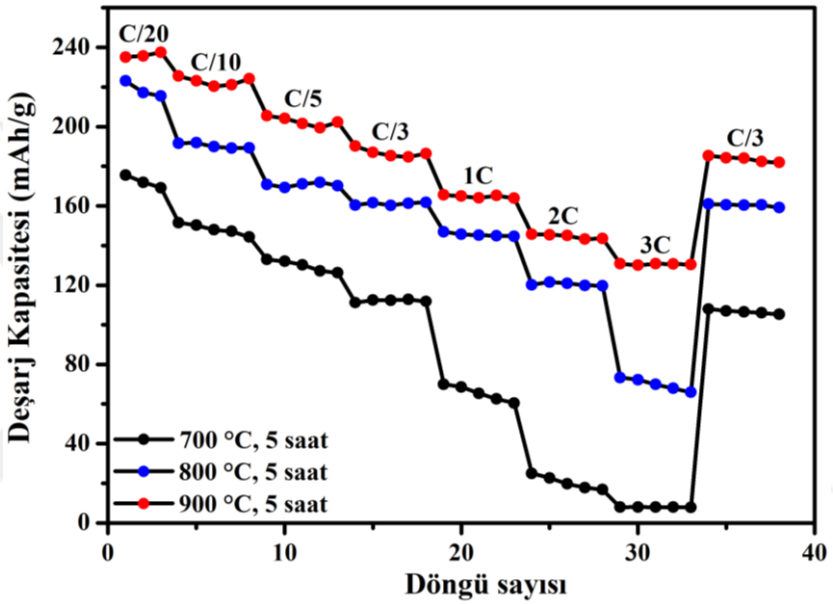


Şekil 6.11 900°C ve 3, 4, 5 ve 6 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen örneklerin farklı akım yoğunluklarındaki (C/20-3C) hız performans eğrileri.

Görüldüğü gibi, 900°C ve 6 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen numunenin tersine çevrilebilir deşarj kapasitesi, C/10'da yaklaşık 206,55 mAh/g'ken, akım yoğunluğu arttırıldığında, 3C'de 19,65 mAh/g olarak ölçülmüştür. 900°C ve 5 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen numunenin tersine çevrilebilir deşarj kapasitesi ise, C/10'da yaklaşık 221,15 mAh/g'ken, akım yoğunluğu arttırıldığında, 3C'de 130,15 mAh/g olarak belirlenmiştir. 900°C ve 4 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen numunenin tersine çevrilebilir deşarj kapasitesi ise, C/10'da yaklaşık 200,00 mAh/g'ken, akım yoğunluğu arttırıldığında, 3C'de 4,79 mAh/g olarak ölçülmüştür. 900°C ve 3 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen numunenin tersine çevrilebilir deşarj

kapasitesi ise, C/10'da yaklaşık 150,60 mAh/g'ken, akım yoğunluğu arttırıldığında, 3C'de 26,77 mAh/g olarak belirlenmiştir. Ölçülen bu değerler kullanılarak, 900°C ve 3, 4, 5 ve 6 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen örneklerin kapasite tutma değerleri, sırasıyla, %17,78; %2,40; %58,8 ve %9,51 olarak hesaplanmıştır.

5 saat sabit kalsinasyon süresi ve farklı kalsinasyon sıcaklıkları (700-900°C) şartlarında sentezlenen numunelerin, farklı C/20-3C hızlarında, ayrıntılı şarj/deşarj hız performansları Şekil 6.12'de sunulmuştur.



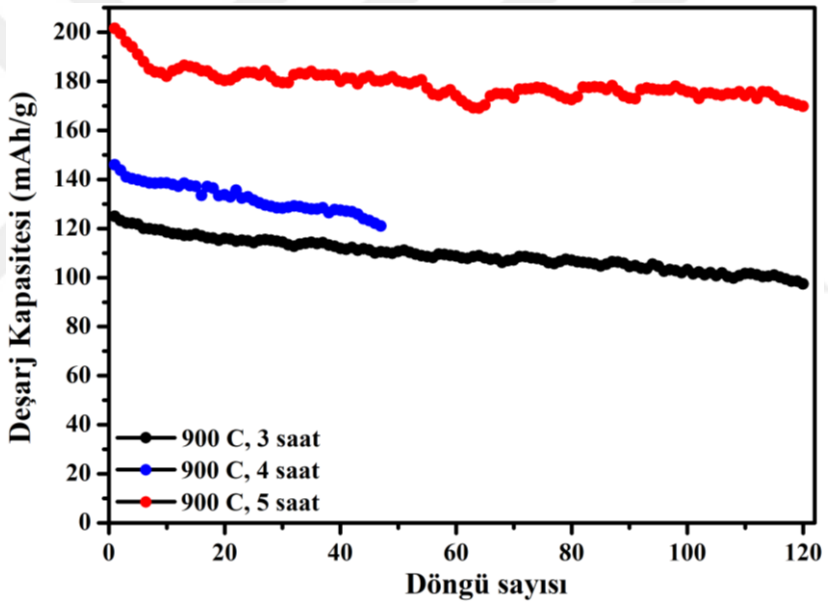
Şekil 6.12 5 saat ve 700-900°C kalsinasyon şartlarında sentezlenen örneklerin farklı akım yoğunluğundaki (C/20-3C) hız performans eğrileri.

Görüldüğü gibi, 700°C ve 5 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen numunenin tersine çevrilebilir deşarj kapasitesi, C/10'da yaklaşık 148,25 mAh/g'ken, akım yoğunluğu arttırıldığında, 3C'de 7,93 mAh/g olarak ölçülmüştür. 800°C ve 5 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen numunenin tersine çevrilebilir deşarj kapasitesi, C/10'da yaklaşık 191,18 mAh/g'ken, akım yoğunluğu arttırıldığında, 3C'de 69,21 mAh/g olarak ölçülmüştür. 900°C ve 5 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen numunenin tersine çevrilebilir deşarj kapasitesi ise, C/10'da yaklaşık 221,15 mAh/g'ken, akım yoğunluğu arttırıldığında, 3C'de 130,15 mAh/g olarak belirlenmiştir. Ölçülen bu değerler kullanılarak, 5 saat ve 700-900°C kalsinasyon şartlarında sentezlenen örneklerin kapasite tutma değerleri, sırasıyla, %5,35;

%36,20 ve %58,8 olarak hesaplanmıştır. 700-900°C farklı kalsinasyon sıcaklığı ve 3, 4, 5 ve 6 saat farklı kalsinasyon süreleri dikkate alındığında, 900°C ve 5 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen numunenin, yüksek C-hızlarında daha yüksek deşarj kapasitelerine ve kapasite tutma özelliğine sahip olduğu tespit edilmiştir. 900°C, 5 saatte sentezlenen numune, diğer örneklere göre daha iyi elektrokimyasal performans sergilemesi, katot elektrotu ile elektrolit arasındaki düşük dirençten kaynaklanıyor olabilir [109].

6.1.2.3 Sentezlenen katot malzemelerinin çevrim ömrü testleri

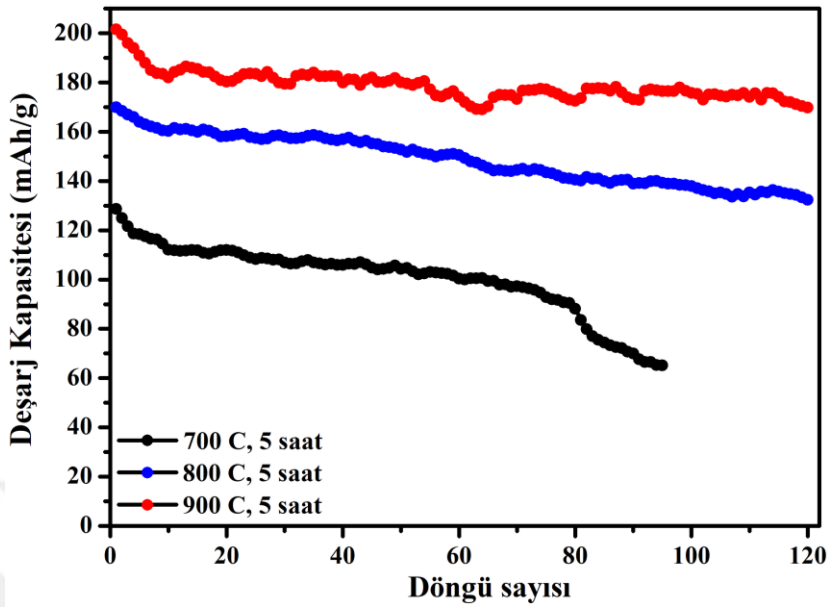
Şekil 6.13, 900°C sabit kalsinasyon sıcaklığı ve farklı kalsinasyon süresi (3, 4 ve 5 saat) şartlarında sentezlenen numunelerin, C/3 akım yoğunluğundaki, döngü performanslarını göstermektedir.



Şekil 6.13 900°C ve 3, 4 ve 5 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen örneklerin C/3 akım yoğunluğundaki döngü performansları.

900°C ve 3 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen numune, 120 döngü boyunca, yaklaşık olarak %83,61'lik kapasite tutma oranı sergilemiştir. 900°C ve 4 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen numune için kapasite tutma değeri ise, 46 döngü sonunda, yaklaşık olarak %82,91 olarak hesaplanmıştır. 900°C ve 5 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen numune, 120 döngü boyunca ise, yaklaşık olarak %86,37'lik kapasite tutma oranı sergilemiştir. 900°C ve 6 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen numunenin, 120 döngü boyunca kapasite

tutma değerinin düşük çıkacağı tahmin edildiği için döngü performans test ölçümü yapılmamıştır.



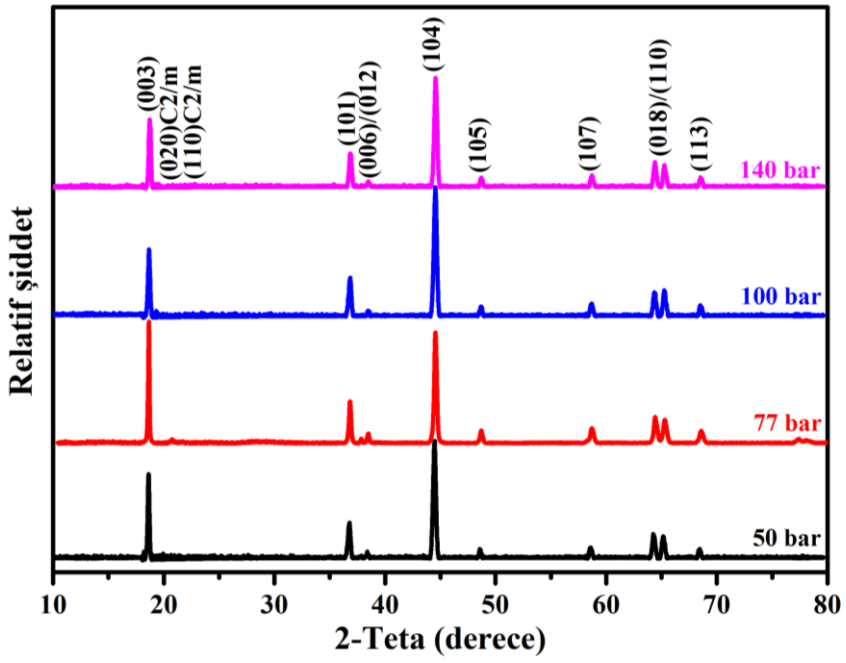
Şekil 6.14 5 saat ve 700-900°C kalsinasyon şartlarında sentezlenen örneklerin C/3 akım yoğunluğundaki döngü performansları.

5 saat sabit kalsinasyon süresi ve farklı kalsinasyon sıcaklığı (700-900°C) şartlarında sentezlenen numunelerin, C/3 akım yoğunluğundaki, döngü performansı Şekil 6.14'te sunulmuştur. 700°C ve 5 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen numune, 95 döngü boyunca, yaklaşık olarak %57,02'lik kapasite tutma oranı sergilemiştir. 800°C ve 5 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen numune için kapasite tutma değeri ise, 120 döngü sonunda, yaklaşık olarak %77,88 olarak hesaplanmıştır. 900°C ve 5 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen numune, 120 döngü boyunca, yaklaşık olarak %86,37'lik kapasite tutma oranı sergilemiştir. Başlangıç şarj/deşarj, hız performansı ve döngü özellikleri dikkate alındığında, en iyi elektrokimyasal performansın 900°C ve 5 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen numuneye (Li-NMC-900-5) ait olduğu saptanmış olup, sentezlenen katot malzemesinin optimum kalsinasyon sıcaklığı ve süresinin, sırasıyla, 900°C ve 5 saat olduğu belirlenmiştir.

6.1.3 Basınçlı CO_2 Yönteminde Ön İşlem Basıncının Tespiti

Kalsinasyon sıcaklığının ve süresinin etkisi belirlendikten sonra, deneylerde uygulanan CO_2 basıncının parçacık oluşumu üzerine etkisi de araştırılmıştır.

Kalsinasyon öncesinde, ön işlem sırasında sıvı fazda çözünen CO_2 miktarı, basınca bağlı olarak ayarlanmaktadır ve yukarıda gerçekleştirilen tüm deneylerde 77 bar CO_2 basıncı kullanılmıştır. CO_2 basıncının, ürün karakterizasyonu üzerine etkisini araştırmak için 50, 77, 100 ve 140 bar farklı basınçlarda 3 deney daha yapılmıştır. 50, 77, 100 ve 140 bar CO_2 basıncı uygulanarak elde edilen ürünlerin XRD grafikleri Şekil 6.15'te verildiği gibidir. Farklı CO_2 basıncı (50, 77, 100 ve 140 bar) ve sabit 900°C, 5 saat kalsinasyon şartları sonunda sentezlenen tüm numunelerin kırınım pikleri, hegzagonal α-$NaFeO_2$ yapısının kırınım pikleri ile aynı olduğu tespit edilmiştir (Şekil 6.15) [65]. Örnekler arasındaki tek ve en belirgin fark, katyon karışımı derecesidir. 50, 77, 100 ve 140 bar farklı CO_2 basıncı sonucunda sentezlenen ürünlerin I(003)/I(104) pik şiddeti oranı, sırasıyla, 0,71; 1,10; 0,51 ve 0,60'dir. En yüksek I(003)/I(104) pik şiddeti oranı 1,10'dur ve 900°C ve 5 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen numune düşük katyon karışımı derecesi sergilemektedir. En iyi elektrokimyasal performans ve reaksiyon basıncı etkisi dikkate alındığında, Sn ve Al katkılaması 900°C ve 5 kalsinasyon şartlarında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.15 Farklı CO_2 basıncı uygulanarak elde edilen örneklerin XRD diyagramları.

6.1.4 CO_2 Kullanılarak/Kullanılmadan Sentezlenen Ürünlerin Karakterizasyon Çalışmaları

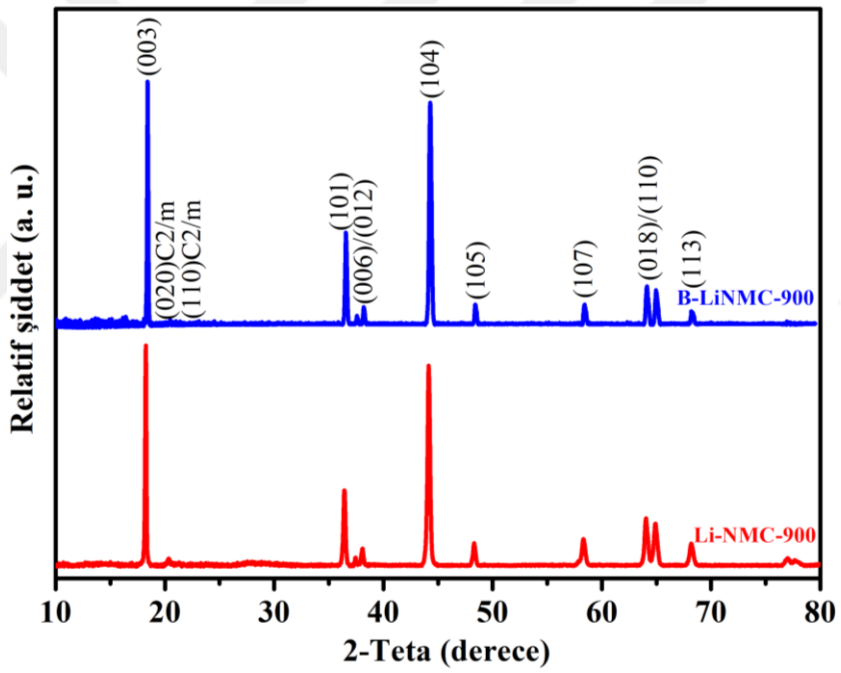
Basınçlı CO_2 yöntemini avantajlı hale getiren en önemli unsurlardan biri de, buharlaşma işleminden sonra ara ürünün asidik ortamdan kristalleşme sürecidir. Bilindiği gibi, kristalizasyonu etkileyen faktörler, çözücü tipi, ortamın pH'ı, aşırı doygunluk derecesi, kristalleşme sıcaklığı, soğutma hızı, safsızlıklar/katkı maddeleri, çalkalama, asılı parçacıklar, kristalizasyon kabının yüzeyi, tohumlama ve akış rejimidir [110]. Bu faktörler kristalizasyon sırasında malzemenin kristal şeklini, boyutunu ve dağılımını, sertliğini, gözenekliliğini, gözenek hacmini ve yüzey alanını doğrudan etkilemektedir [110-113]. Basınçlı CO_2 yönteminin uygulanması esnasında oluşan karbonik asit ve düşük pH, kristalizasyon işleminden sonra, kristalleşen parçacıkların morfolojisine (gözenekli yapı, homojen parçacık şekli ve dağılımı, artan yüzey alanı vs.) pozitif olarak katkı sağlamıştır. Aynı zamanda, buharlaştırma işlemi ile kristalleşen ara ürünün yapısında karbonik asitten kaynaklı safsızlıkların (buharlaştırma işlemi ile CO_2'nin doğal olarak yapıdan uzaklaşması) bulunmaması, sentezlenecek katot malzemesinin saflığının yüksek olacağı anlamı taşımaktadır. Ma ve ark. [111] tarafından yürütülen bir çalışmada, ortam asitliğinin düşmesi yani pH'ın artmasıyla, daha düzensiz parçacıklar elde edildiği, düşük pH'ta ise daha düzenli eşkenar dörtgen morfolojiye sahip parçacıkların oluştuğu rapor edilmiştir [111]. Bataryanın elektrokimyasal performansı, kristal yapıya, katodun bileşimine, parçacık boyutu ve morfoloji gibi çeşitli faktörlere bağlıdır ve bunlar, lityum iyon bataryasındaki enerji yoğunluğunun, kapasite değerinin, döngü performansının ve pilin güvenliğinin belirlenmesinde kilit rol oynamaktadır [6].

Şekil 5.1'de anlatıldığı gibi, reaksiyon ortamında CO_2 (77 bar) kullanılarak elde edilen ara ürün, 900°C ve 5 saatte kalsine edilerek, en iyi elektrokimyasal performansa sahip katot malzemesi (Li-NMC-900) elde edilmişti. CO_2'nin etkisini tespit etmek için, reaksiyon ortamında CO_2 kullanılmadan blank deneyi de gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ara ürün 900°C ve 5 saat kalsinasyon şartlarında kalsine edilerek B-Li-NMC-900 (CO_2'nin kullanılmadığı blank numune) numunesi sentezlenmiştir. Bu iki örneğin karakterizasyon çalışmaları ve

elektrokimyasal performans testleri aşağıda, detaylı bir şekilde, aşağıda karşılaştırılmıştır.

6.1.4.1 Li-NMC-900 ve B-Li-NMC-900 örneklerinin XRD diyagramları

Basınçlı CO_2 yönteminde, CO_2 kullanılarak ya da kullanılmadan elde edilen ara ürünler, 900°C ve 5 saat kalsinasyon şartlarında sinterlenmiştir. Kalsinasyon işlemi sonucu üretilen B-Li-NMC-900 ve Li-NMC-900 numunelerinin XRD diyagramları Şekil 6.16'da gösterilmiştir. Bu numunelerin kırınım pikleri, hegzagonal α-$NaFeO_2$ yapısının kırınım pikleri ile benzerdir. Her iki örneğin, tüm XRD kırınım desenleri birbiri ile aynıdır (Şekil 6.16). B-Li-NMC-900 ve Li-NMC-900 numunelerinin katyon karışımı derecesi, sırasıyla, 1,09 ve 1,10'dur ve bu numunelerinin kristal kafes yapısının birbirine benzer olduğu söylenebilir.



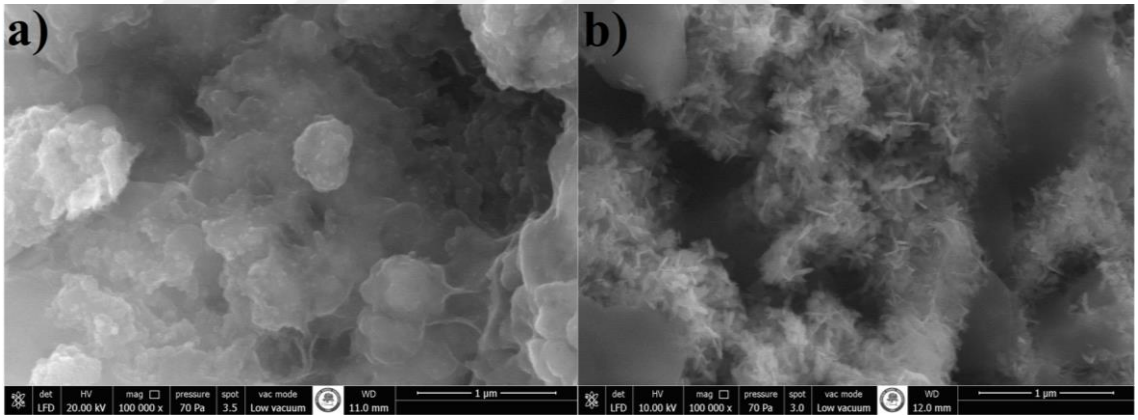
Şekil 6.16 900°C ve 5 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen B-Li-NMC-900 ve Li-NMC-900 numunelerinin XRD diyagramları.

Literatürde, farklı kimyasal formüle sahip $Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2$ [114], $Li_{1.2}Ni_{0.17}Mn_{0.56}Co_{0.07}O_2$ [115], $Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O_2$ [116], $Li_{1.2}Ni_{0.2}Co_{0.08}Mn_{0.52}O_2$ [16] ve $Li[Li_{0.11}Mn_{0.57}Ni_{0.32}]O_2$ [117] katot malzemelerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu katot malzemelerinin tüm güçlü XRD kırınım pikleri, hegzagonal α-$NaFeO_2$ yapısı (uzay grup: $R\bar{3}m$, No. 166) olarak tanımlanmıştır. Şekil 6.16'daki örneklerin XRD kırınım pikleri, literatürde sentezlenen farklı formülasyonlu

katot malzemelerinin XRD kırınım pikleri ile uyumlu olduğu, herhangi bir safsızlık pikinin olmadığı da görülmektedir.

6.1.4.2 Li-NMC-900 ve B-Li-NMC-900 örneklerinin SEM görüntüleri

B-Li-NMC-900 ve Li-NMC-900 numunelerinin kristal kafes yapısının benzer olması, CO_2 kullanılarak ya da kullanılmadan elde edilen ara ürünlerin ve bu ara ürünlerden (Her iki örnek, 900°C'de, 5 saat boyunca kalsine edilmiştir.) elde edilen son ürünlerin yüzey morfolojilerinin detaylı bir şekilde araştırılması gerçeğini ortaya çıkarmıştır. Şekil 6.17, CO_2 kullanılarak ya da kullanılmadan elde edilen ara ürünlerin SEM görüntülerini göstermektedir. pH'ın (deney sırasında ölçülen pH=5,53) yüksek olduğu sulu fazda kristalleşen ara ürünün yüzeyi düz ve pürüzsüzken (Şekil 6.17a), pH'ın (deney sırasında ölçülen pH=3,73) düşük olduğu sulu fazda kristalleşen ara ürünün yüzeyi iğneli bir yapıya sahiptir (Şekil 6.17b). Bu da, asidik ortamda kristalleşen ara ürünün yüzey alanının, pH'ın yüksek olduğu sulu fazda kristalleşen ürününkinden yüksek olduğu anlamı taşımaktadır.

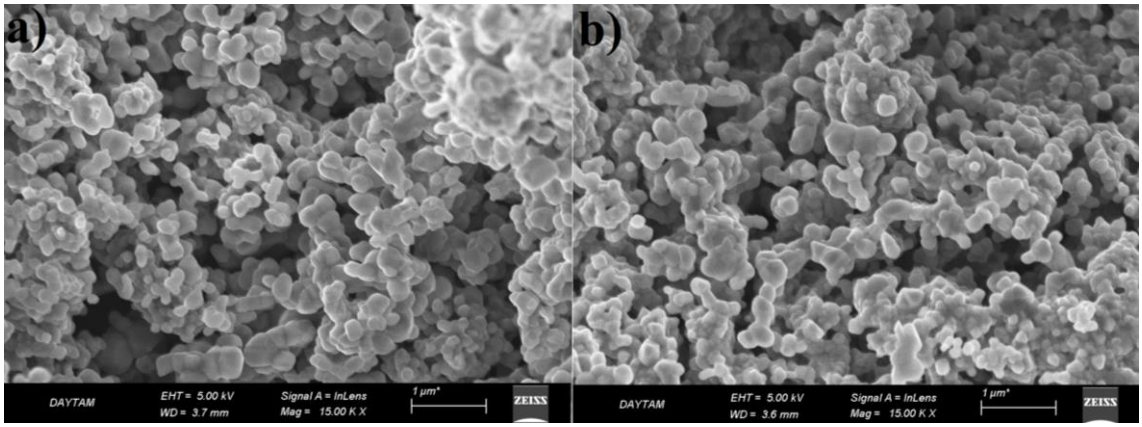


Şekil 6.17 Buharlaştırma işlemi sonunda kristallenen a) CO_2 kullanılmayan ve b) CO_2 kullanılan örneklerin SEM görüntüleri.

CO_2 kullanılarak ya da kullanılmadan hazırlanan ara ürünler, 900°C ve 5 saat kalsinasyon şartlarına maruz bırakılarak elde edilen B-Li-NMC-900 ve Li-NMC-900 numunelerinin SEM görüntüleri Şekil 6.18'de verilmiştir. Şekil 6.18a ve 6.18b'de görüldüğü gibi, her iki numunelerin yüzey morfolojisi ve parçacık boyutu neredeyse bir birine çok yakındır. Her iki malzeme de kaya-benzeri küresel morfolojiye benzemektedir. Küresel parçacıkların üst üste dağılmasıyla

makro kümeler oluşmuştur. Her bir parçacık 100-300 nm aralığında dağılım sergilemiştir. Küçük parçacık boyutu ile birlikte küresel morfoloji, metal iyonlarının redoks reaksiyonuna dâhil edilmesini teşvik etmek için elektrolit ve elektrot malzemesi arasında yeterli temas için çok avantajlıdır [118, 119].

Lityumca zengin $Li_{1+x}(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$ katot malzemesi ortak çöktürme yöntemi ile sentezlenmiş olup, örnekler dar bir parçacık boyutuna sahiptir. Parçacıkların şekli küreseldir ve homojen olarak dağılım sergilemiştir [120]. $Li[Li_{(1-x)/3}Mn_{(x+2)/3}]O_2$ (x=0.0, 0.1, 0.3 and 0.5) kompozit malzemeleri, sol jel yöntemi ile sentezlenmiş olup, örnekler plaka benzeri nano yapılı morfolojiye sahiptir. Parçacıkların ortalama boyutları 300-450 nm aralığındadır ve parçacıklar çok az kümelenme ile dağılmış mikro yapılara sahip olduğu rapor edilmiştir [121]. Katı hal reaksiyonuyla sentezlenen $Li_{1.2}Mn_{0.56}Ni_{0.16}Co_{0.08}O_2$ katot malzemesi, 200–400 nm arasında değişen tek tip parçacık boyutuna sahiptir. Çalışmada, parçacıkların keskin uçlara sahip olmasının nedeni, yüksek oranda kristalize olmasına bağlanmıştır [122]. Küresel morfolojiye sahip Li-NMC katot malzemesi ($0.5Li_2MnO_3–LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$), düşük sıcaklık yakma sentez yöntemi ile sentezlenmiştir. Sentezlenen parçacıklar homojen olmayan mikro yapılara sahiptir ve parçacık boyutları 1-5 mikron arasında değişmektedir [123].

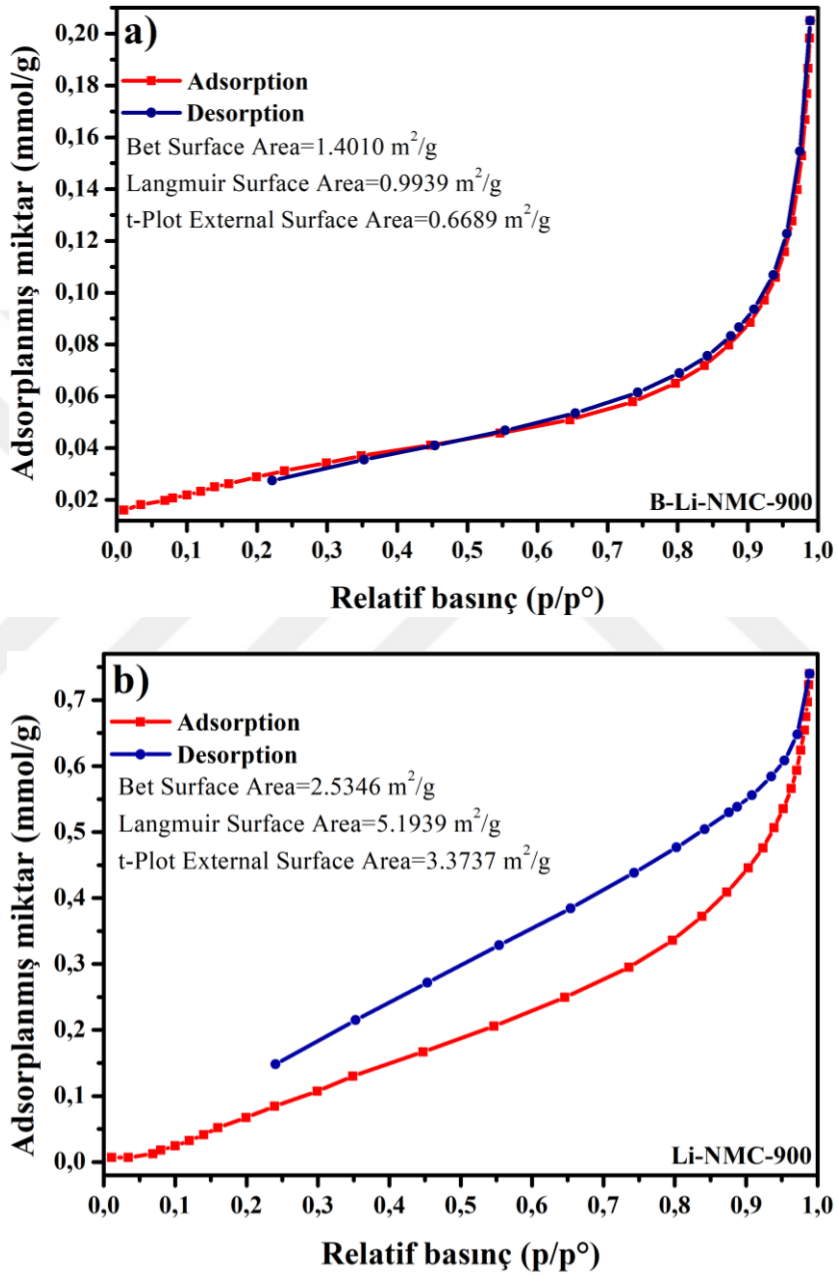


Şekil 6.18 900°C ve 5 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen B-Li-NMC-900 ve Li-NMC-900 numunelerin SEM görüntüleri.

6.1.4.3 Li-NMC-900 ve B-Li-NMC-900 örneklerinin BET yüzey alanı ölçümleri

Şekil 6.19, B-Li-NMC-900 ve Li-NMC-900 örneklerinin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermlerini göstermektedir ve bu eğriler tipik Li-zengin NMC katot

malzemelerini temsil etmektedir [124, 125]. İzoterm hesaplamalarına dayalı olarak, BET yüzey alanlarının B-Li-NMC-900 ve Li-NMC-900 için sırasıyla 1,40 ve 2,53 m^2/g olarak belirlenmiş olup, basınçlı CO_2 yönteminin, sentezlenen Li-zengin NMC'nin yüzeyinin modifikasyonu için faydalı olduğunu düşündürmektedir.



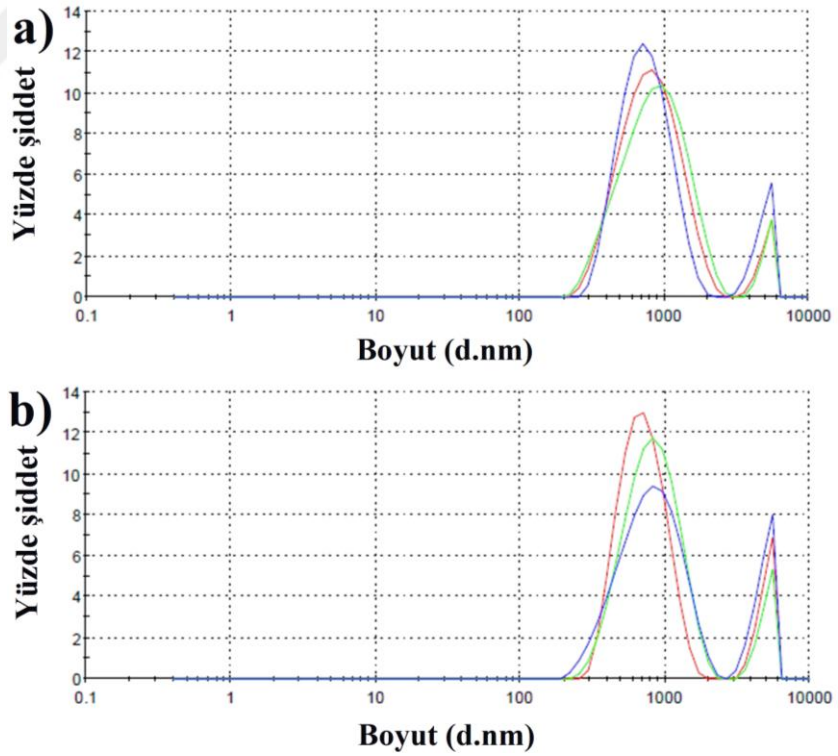
Şekil 6.19 a) B-Li-NMC-900 ve b) Li-NMC-900 numunelerinin adsorpsiyon ve desorpsiyon izoterm eğrileri.

$Li_{1.130}Ni_{0.174}Mn_{0.435}Co_{0.261}O_2$ [126], $LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$ [127], $Li_{1.16}Ni_{0.167}Mn_{0.50}Co_{0.167}O_2$ [128] ve $Li_{1.143}Ni_{0.143}Mn_{0.429}Co_{0.285}O_2$ [126] katot

malzemelerinin yüzey alanlarının, elektrokimyasal özellikleri üzerine etkisi araştırılmış olup, bu örneklerin BET yüzey alanları, sırasıyla, 3; 1,59; 1,23 ve 1,09 m^2/g olarak bulunmuştur. Tez kapsamında, 900°C ve 5 saatte sentezlenen Li-NMC-900 örneğinin BET yüzey alanının literatürdeki Li-zengin NMC katot malzemelerinin BET yüzey alanlarının değer aralıkları içerisinde olduğu görülmektedir.

6.1.4.4 Li-NMC-900 ve B-Li-NMC-900 örneklerinin parçacık boyut dağılımları

B-Li-NMC-900 ve Li-NMC-900 örneklerinin parçacık boyut dağılımı Şekil 6.20'de gösterilmiştir. Her iki örnek için 2 farklı piklerin varlığı tespit edilmiştir. Li-NMC-900'ün parçacık boyut dağılımının B-Li-NMC-900'kinden daha küçük olduğu görülmektedir. Li-NMC-900'ün ortalama parçacık boyut dağılımı 0,2-1,1 mikron arasında değiştiği Şekil 6.20'de görülmektedir. Parçacık boyut dağılımı verileri, BET yüzey analizi ve SEM görüntüleri ile uyuşmaktadır. Bu da, düşük pH'dan dolayı, asidik ortamda kristalleşen parçacıkların yüzey alanının arttığı anlamı taşımaktadır.

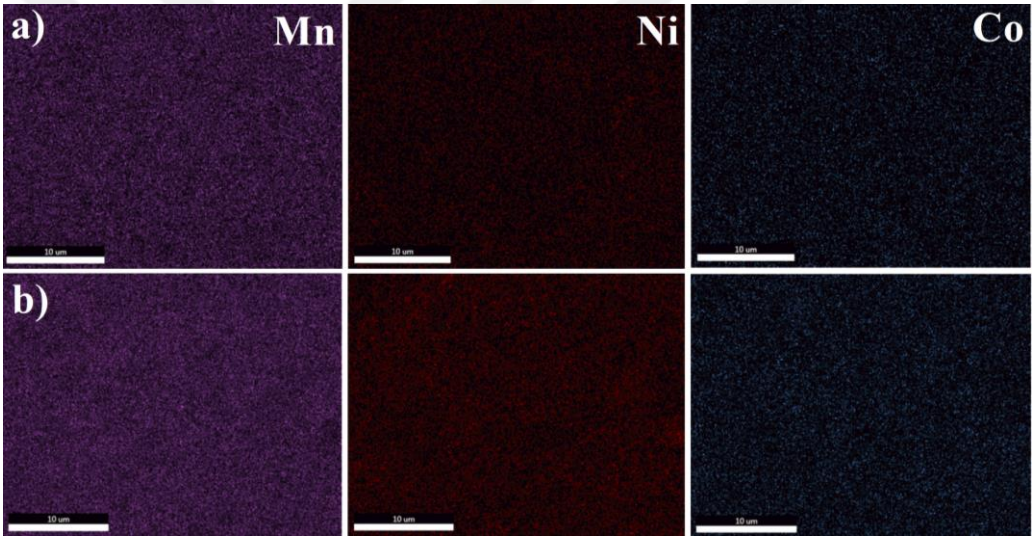


Şekil 6.20 a) Li-NMC-900 ve b) B-Li-NMC-900 numunelerinin parçacık boyut dağılım eğrileri.

Literatürde sentezlenen $LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$ [127], $Li_{1.2}Ni_{0.13}Co_{0.13}Mn_{0.54}O_2$ [129] ve $Li_{1.2}Mn_{0.525}Ni_{0.175}Co_{0.1}O_2$ [130] katot malzemelerinin ortalama parçacık boyutları, sırasıyla, 0,3-10; 0,3-0,8 ve 4-20 mikron aralığı olarak rapor edilmiş olup, 900°C ve 5 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen Li-NMC-900'ün ortalama parçacık boyut dağılımı ile tutarlı olduğu görülmektedir.

6.1.4.5 Li-NMC-900 ve B-Li-NMC-900 örneklerinin EDS haritalama görüntüleri

B-Li-NMC-900 ve Li-NMC-900'ün EDS haritalama analizleri, Şekil 6.18'deki partikül yüzeyindeki Mn, Ni ve Co elementlerinin homojen dağılımını tespit etmek için yapılmıştır. Şekil 6.21a ve 6.21b'deki EDS haritalama görüntülerinde, B-Li-NMC-900 ve Li-NMC-900 numunelerinin yüzeyi boyunca Mn, Ni ve Co'nun homojen bir şekilde dağılım sergiledikleri görülmektedir.

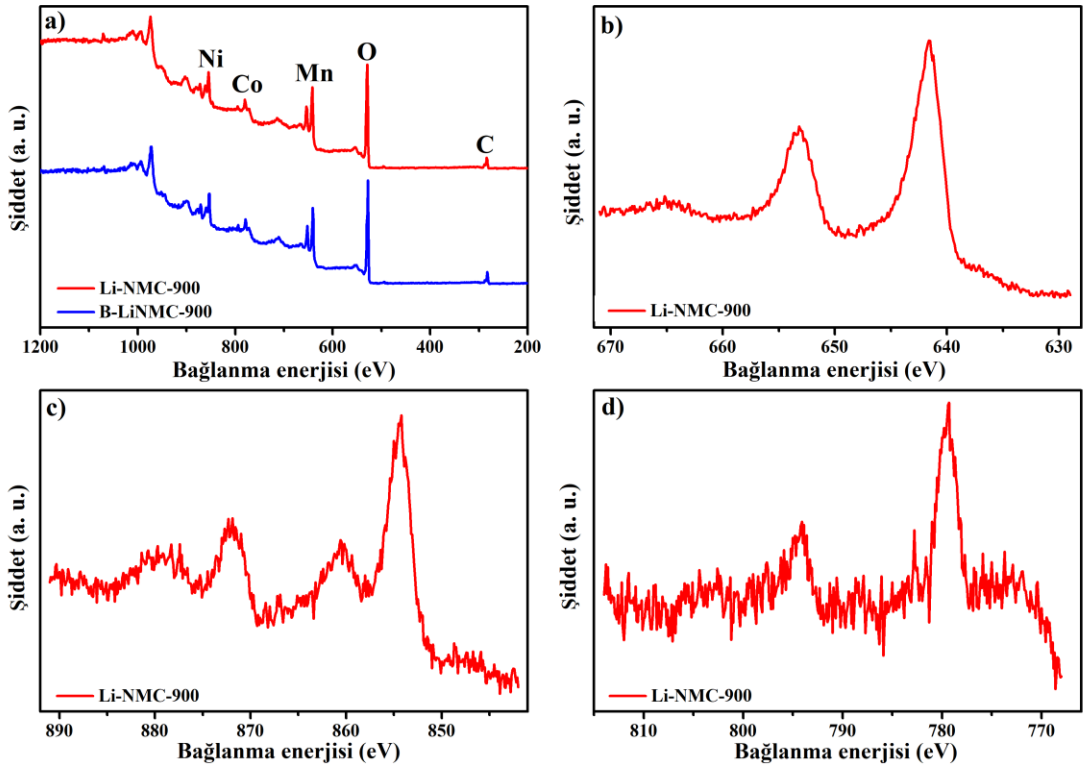


Şekil 6.21 a) B-Li-NMC-900 ve b) Li-NMC-900 numunelerinin yapısındaki elementel dağılım haritası.

6.1.4.6 Li-NMC-900 ve B-Li-NMC-900 örneklerinin yapısındaki elementlerinin değerlik durumlarının tespiti

B-Li-NMC-900 ve Li-NMC-900 numunelerinin kimyasal yapısında bulunan Mn, Ni ve Co elementlerinin kimyasal değerlik durumlarını tespit etmek için, X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.22a, B-Li-NMC-900 ve Li-NMC-900 numunelerinin kimyasal yapısında bulunan Mn, Ni ve Co elementlerinin değerliklerine karşılık gelen spektrumlarını göstermektedir. Şekil 6.22b'deki Li-NMC-900'ün Mn 2p3/2 ve Mn 2p1/2 piklerinin bağlanma

enerjisi, 641,11 eV ve 652,83 eV'dir ve bu pikler Li-NMC-900'ün kimyasal yapısındaki Mn^{+4}'ün fotoelektron pikini temsil etmektedir [131]. Literatürdeki Mn^{+4}'ün fotoelektron piki ile uyumlu olduğu görülmektedir [132]. Şekil 6.22c'deki Ni2p'nin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları, 872,12 ve 879,11'de bulunan ana pikler ile temsil edilmektedir. 872,12'deki bu pik Ni 2p1/2'ye karşılık gelirken, 855,13'deki başka bir ana pik, Ni 2p3/2 spektral piklerine aittir. Bu piklerin bir arada bulunması, Li-NMC-900-5 örneğinin kimyasal yapısında Ni^{+2} ve Ni^{+3} değerliklerinin var olduğunu göstermektedir [132]. Şekil 6.22d'de görüldüğü gibi, 780,98 eV'deki pik Co 2p3/2'yi ve 795,89 eV'deki pik ise Co 2p1/2'yi temsil etmektedir. Bu pikler, Co^{+3} ve Co^{+2} katyonlarının Li-NMC-900-5 örneğinin kimyasal yapısında bir arada bulunduğunu göstermektedir [133]. XPS analizine göre, Li-NMC-900-5 numunesindeki Mn, Ni ve Co elementlerinin, Li-NMC-900-5 örneğinin kimyasal yapısı içerisinde, ideal bir kimyasal değerlik yapısına sahiptir.



Şekil 6.22 B-Li-NMC-900 ve Li-NMC-900 numunelerinin a) XPS spektrum eğrileri b) Mn 2p, c) Ni 2p ve d) Co 2p elementleri.

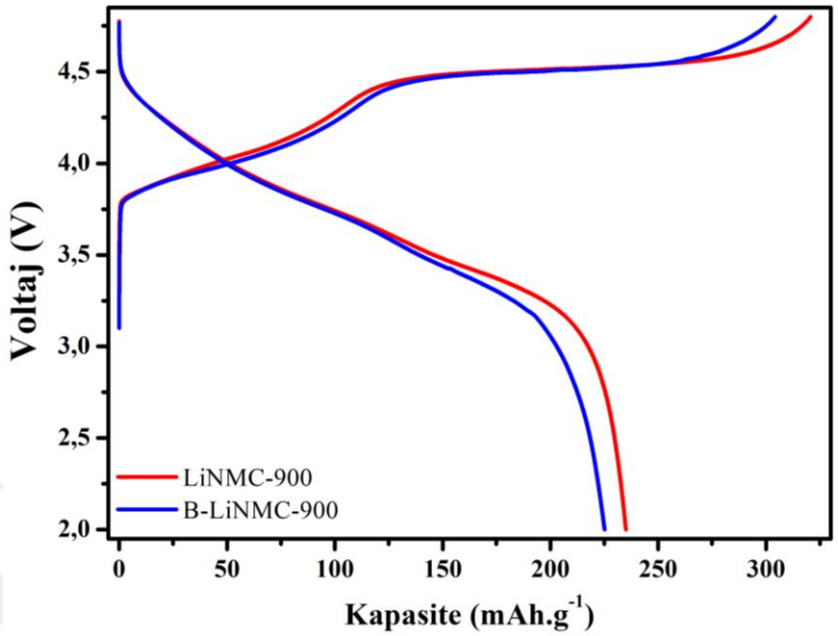
$Li_{1.2}Mn_{0.56}Ni_{0.16}Co_{0.08}O_2$ numunesinin yapısındaki Mn2p1/2 ve Mn2p3/2'nin bağlanma enerjisi, sırasıyla, 642,80 ve 654,42 eV'ken, Ni2p3/2 ve Ni2p1/2 için 854,93 ve 872,78 eV olup, Co2p3/2 ve Co2p1/2 için bu değerler, 780,45 ve 795,46 eV olarak rapor edilmiştir [134]. $Li_{1.2}Mn_{0.52}Ni_{0.20}Co_{0.08}O_2$ numunesinin yapısındaki Mn2p1/2 ve Mn2p3/2'nin bağlanma enerjisi, sırasıyla, 642,3 ve 653,9 eV'ken, Ni2p3/2 ve Ni2p1/2 için 855,0 ve 872,1 eV olup, Co2p3/2 ve Co2p1/2 için bu değerler, 780,2 ve 795,6 eV olarak tespit edilmiştir [26]. $Li(Li_{0.2}Ni_{0.13}Co_{0.13}Mn_{0.54})O_2$ numunesinin yapısındaki Mn2p1/2 ve Mn2p3/2'nin bağlanma enerjisi, sırasıyla, 641,50 ve 644,60 eV'ken, Ni2p3/2 ve Ni2p1/2 için 855,00 ve 872,65 eV olup, Co2p3/2 ve Co2p1/2 için bu değerler, 780,5 ve 796,2 eV olarak tespit edilmiştir [135]. 900°C ve 5 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen Li-NMC-900 ($Li_{1.2}Mn_{0.52}Ni_{0.20}Co_{0.08}O_2$) numunesinin kimyasal yapısındaki Mn, Ni ve Co elementlerinin değerlik durumlarına karşılık gelen bağlanma enerjileri, literatürde, sentezlenen numunelerin bağlanma enerjilerine yakın olduğu saptanmıştır. 900°C ve 5 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen $Li_{1.2}Mn_{0.52}Ni_{0.20}Co_{0.08}O_2$ örneğinin kimyasal kompozisyonu, yukarıda bahsedilen Li-zengin NMC'lerin kompozisyonundan farklı olmasına rağmen, yapıdaki Mn, Ni ve Co'nun değerlikleri aynı olduğu sonucu çıkmaktadır. Bunun nedeni, $xLi_2MnO_3.(1-x)LiMO_2$ ($0<x<1$, M=Ni, Co ve Mn vs.) genel gösterime sahip farklı kimyasal kompozisyonlardaki Li-zengin NMC'lerin yapıda aynı değerlik durumlarına sahip olmasına rağmen, kompozit yapıdaki Li_2MnO_3 ve $LiMO_2$ ($0<x<1$, M=Ni, Co ve Mn vs.) gibi yapıların farklı mol miktarlarına sahip olmasından kaynaklanmaktadır.

6.1.5 CO_2 Kullanılarak/Kullanılmadan Sentezlenen Ürünlerin Elektrokimyasal Özelliklerinin Tespiti

6.1.5.1 Li-NMC-900 ve B-Li-NMC-900 örneklerinin başlangıç şarj/deşarj testleri

B-Li-NMC-900 ve Li-NMC-900 numunelerinin, C/20 akım yoğunluğunda, başlangıç şarj/deşarj eğrileri Şekil 6.23'te sunulmuştur. B-Li-NMC-900 ve Li-NMC-900'ün başlangıç şarj kapasiteleri, sırasıyla, 304,26 ve 320,66 mAh/g olarak hesaplanırken, deşarj kapasiteleri 225,14 ve 235,06 mAh/g olarak bulunmuştur. Elde edilen verilerden, başlangıç kulombik verimleri ise, B-Li-

NMC-900 ve Li-NMC-900 örnekleri için sırasıyla, %74,00 ve %73,31 olarak hesaplanmıştır.



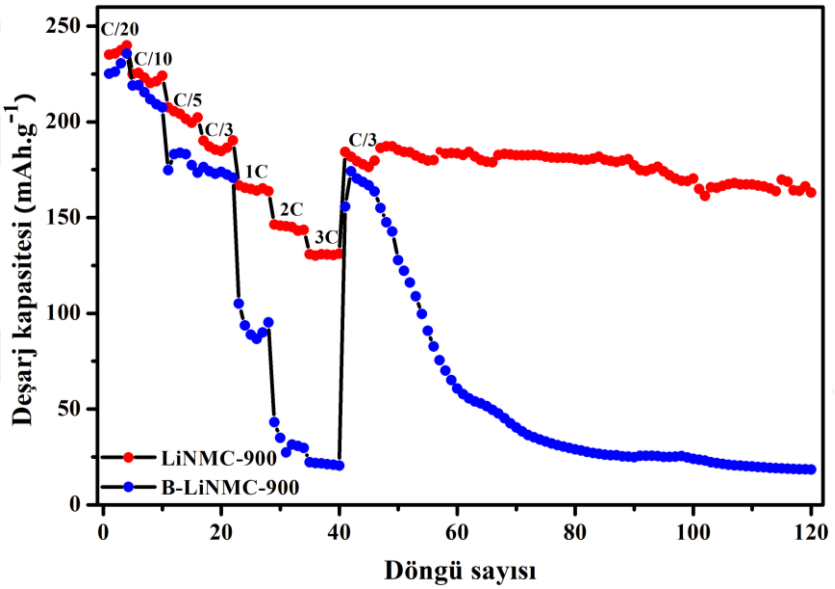
Şekil 6.23 B-Li-NMC-900 ve Li-NMC-900 numunelerinin C/3 akım yoğunluğundaki başlangıç şarj/deşarj eğrileri.

$Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.8}O_2$ katot malzemesinin 0,05C'de, başlangıç şarj/deşarj değerleri, sırasıyla, 326,1 ve 245,9 mAh/g olarak bulunmuştur [83]. $Li_{1.2}Mn_{0.56}Ni_{0.16}Co_{0.08}O_2$ numunesi için, bu değerler, 0,2C'de, 220,3 ve 164,4 mAh/g'dir [136]. $Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2$ numunesinin de, 12,5 mAh/g akım yoğunluğundaki, başlangıç şarj/deşarj değerleri, sırasıyla, 323,6 ve 247,3 mAh/g olarak bulunduğu rapor edilmiştir [114]. Tez kapsamında, 900°C ve 5 saatte sentezlenen örneğin başlangıç şarj/deşarj değerleri, literatürdeki katot malzemelerinin kapasite değer aralıkları içerisinde olduğu söylenebilir.

6.1.5.2 Li-NMC-900 ve B-Li-NMC-900 örneklerinin farklı hızlardaki performans testleri

Farklı C hızlarında B-Li-NMC-900 ve Li-NMC-900 numunelerinin ayrıntılı şarj/deşarj hız performansları Şekil 6.24'te sunulmuştur. Görüldüğü gibi, Li-NMC-900'ün tersine çevrilebilir deşarj kapasitesi, C/10'da yaklaşık 221 mAh/g'ken akım yoğunluğu arttırıldığında 3C'de 130 mAh/g olarak belirlenmiştir. B-Li-NMC-900 örneğinin, tersine çevrilebilir deşarj kapasitesi ise,

C/10'da 210 mAh/g'den, 3C'de 21 mAh/g'ye hızlıca düştüğü görülmektedir. C/10'dan 3C'ye yükseltilen hız kapasitesi sonuçlarına göre, B-Li-NMC-900'ün yaklaşık olarak %10,00 kapasite tutma özelliği gösterdiği, Li-NMC-900'ün ise yaklaşık olarak %58,82'lik kapasite tutma sergilediği hesaplanmıştır. B-Li-NMC-900 örneğinin düşük kapasite tutma sergilemesinin nedeni, düşük iyonik difüzivitenin yanı sıra yavaş faz sınır kinetiğinden veya elektrot/elektrolit ara yüzeyinde artan yük transfer direncinden kaynaklanıyor olabilir. Diğer taraftan, Li-NMC-900 numunesinin, B-Li-NMC-900'e göre yüksek C-hızlarında daha yüksek deşarj kapasitelerine ve kapasite tutma özelliğine sahiptir, bu da hız performansında dikkate değer bir iyileşme olduğunu göstermektedir.



Şekil 6.24 B-Li-NMC-900 ve Li-NMC-900 numunelerinin, C/20-3C akım yoğunluğundaki hız performans eğrileri.

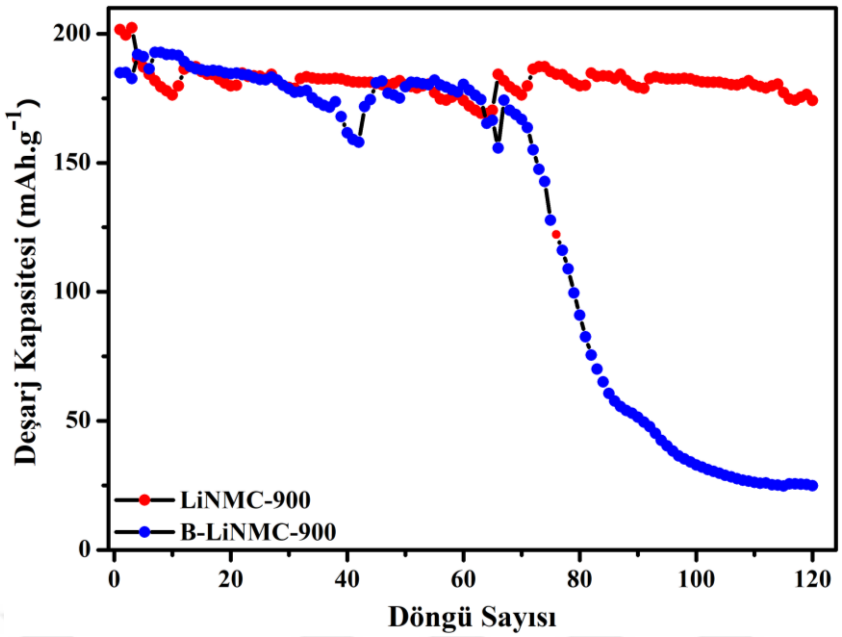
$Li_{1.20}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2$ katot malzemesinin tersine çevrilebilir deşarj kapasitesi, 20 mAh/g akım yoğunluğunda, yaklaşık olarak 236 mAh/g'ken, akım yoğunluğu 1000 mAh/g arttırıldığında, 102 mAh/g olarak belirlenmiştir. Akım yoğunluğu arttırıldığında, kapasite tutma değeri %43 olarak hesaplanmıştır [137]. Diğer bir çalışmada, $Li_{1.23}[Ni_{0.2464}Mn_{0.462}Co_{0.0616}]O_2$ katot malzemesinin tersine çevrilebilir deşarj kapasitesi ise 0,1C'de, yaklaşık olarak 185,5 mAh/g'ken, akım yoğunluğu 2C'ye arttırıldığında, 121,9 mAh/g olarak ölçülmüştür. Akım yoğunluğu arttırıldığında, kapasite tutma değeri %65,7 olarak hesaplanmıştır [138]. $Li_{1.20}Mn_{0.52}Ni_{0.20}Co_{0.08}O_2$ katot malzemesinin tersine çevrilebilir deşarj kapasitesi

ise, 0,2C'de, yaklaşık olarak 150,3 mAh/g'ken, akım yoğunluğu 3C'ye arttırıldığında, 87,3 mAh/g olarak ölçülmüştür. Akım yoğunluğu arttırıldığında, kapasite tutma değeri %43,7 olarak hesaplanmıştır [139]. Tez kapsamında, 900°C ve 5 saatte sentezlenen örneğin farklı C'lerdeki hız performans ölçümleri, literatürdeki Li-zengin NMC katot malzemelerinin sergiledikleri hız performans değer aralıkları içerisinde olduğu söylenebilir.

6.1.5.3 Li-NMC-900 ve B-Li-NMC-900 örneklerinin çevrim ömrü testleri

Şekil 6.25, B-Li-NMC-900 ve Li-NMC-900 numunelerinin, 120 çevrim boyunca C/3 akım yoğunluğunda sergiledikleri döngü performansını göstermektedir. B-Li-NMC-900'ün kapasitesinin, artan şarj-deşarj süreci ile 70. döngüden sonra hızla düştüğü, Li-NMC-900'ün ise 120 döngüde az bir kapasite kaybı yaşadığı görülmüştür. 120 döngü boyunca, Li-NMC-900, yaklaşık olarak %86,37'lik kapasite tutma oranına sahipken, B-Li-NMC-900, yaklaşık olarak %13,50'lik kapasite tutma sergilemiştir. B-Li-NMC-900 örneğindeki hızlı kapasite azalmasının nedeni, yapısal istikrarsızlık veya kararsız katı elektrolit ara yüzeyinin (SEI) oluşmasından kaynaklanıyor olabilir.

$Li_{1.2}Mn_{0.6}Ni_{0.2}O_2$ katot malzemesinin 1C akım yoğunluğundaki, başlangıç deşarj kapasitesi 147,6 mAh/g'dir. 100 döngü sonundaki bu deşarj kapasite değeri ise, 120,3 mAh/g'dir ve bu numune, %81,5 kapasite tutma özelliği göstermiştir [140]. Başka bir çalışmada, $Li_{1.20}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2$ katot malzemesinin 0,2C akım yoğunluğundaki, başlangıç deşarj kapasitesi 231,3 mAh/g'dir. 100 döngü sonundaki bu deşarj kapasite değeri ise, 163,4 mAh/g'dir ve bu numune, %70,6 kapasite tutma özelliği göstermiştir [135]. $LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$ katot malzemesinin 40 mAh/g akım yoğunluğundaki, başlangıç deşarj kapasitesi 188,6 mAh/g'dir. 150 döngü sonundaki bu deşarj kapasite değeri ise, 154,3 mAh/g'dir ve bu numune, %81,8 kapasite tutma özelliği göstermiştir [141]. Tez kapsamında, 900°C ve 5 saatte sentezlenen örneğin döngü performans ölçümlerinden hesaplanan kapasite tutma değerleri, literatürdeki Li-zengin NMC katot malzemelerinin sergiledikleri kapasite tutma değer aralıkları içerisinde olduğu söylenebilir.



Şekil 6.25 B-Li-NMC-900 ve Li-NMC-900 numunelerinin C/3 akım yoğunluğundaki döngü performansları.

6.1.5.4 Li-NMC-900 ve B-Li-NMC-900 örneklerinin empedans ölçüm testleri

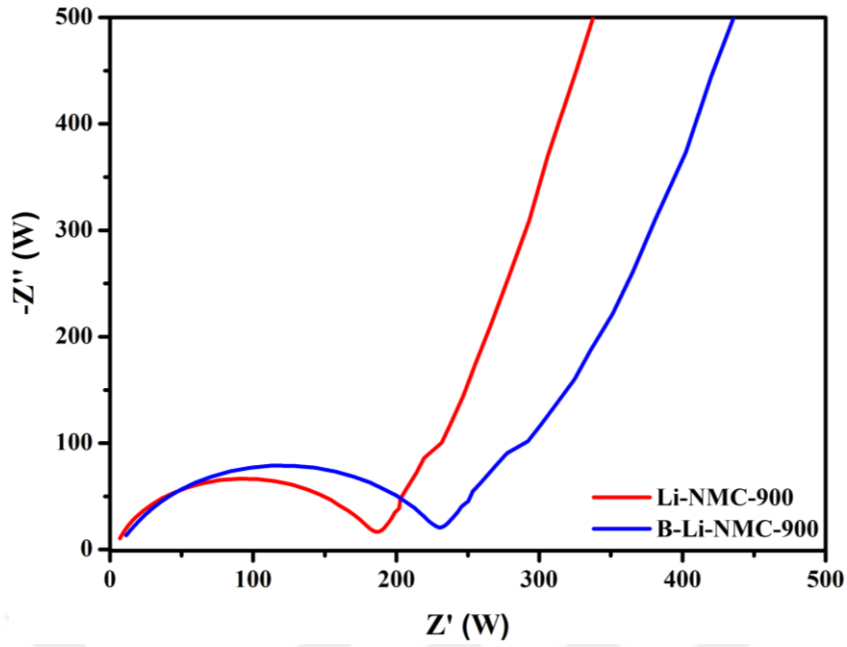
Şekil 6.26, değişken yük ve deşarj durumlarında yarım hücre konfigürasyon sisteminde gerçekleştirilen Li-NMC-900 ve B-Li-NMC-900 örneklerinin, 120 döngü sonundaki EIS eğrilerini göstermektedir. Hücre, 2 mV/h azalan voltaj hızı ile üç saat boyunca açık devre voltajı (OCV) altında tutulmuştur. B-Li-NMC-900 ve Li-NMC-900 numunelerinin ölçülen Nyquist grafikleri aşağıdaki özelliklerden oluşmaktadır.

(1) Yüksek frekanslı bir kesişme, SEI katmanının az katkısıyla birlikte elektrolitin iyonik direncini göstermektedir.

(2) Lityum/elektrolit ara yüzeyindeki yük transferi direnci ile birlikte malzemenin elektronik iletkenliğini gösteren orta-yüksek frekanstaki ilk yarım daire.

(3) B-Li-NMC-900/elektrolit ve Li-NMC-900/elektrolit ara yüzeyindeki yük transfer reaksiyonunu temsil eden orta düşük frekanstaki ikinci bir yarım daire.

(4) Eğrilerin daha düşük frekans bölgesinde bir Warburg tepkisi sunulmaktadır.



Şekil 6.26 B-Li-NMC-900 ve Li-NMC-900 numunelerinin empedans eğrisi.

6.1.5.5 Li-NMC-900 örneğinin literatürde sentezlenen katot malzemeleriyle karşılaştırılması

Literatürde sentezlenen Li-zengin NMC katot malzemeleri ile bu çalışmada sentezlenen Li-NMC-900 malzemesinin karşılaştırılması Tablo 6.2'de sunulmuştur. Tablo 6.2 incelendiğinde, basınçlı CO_2 yöntemi ile sentezlenen Li-NMC-900 malzemesinin parçacık boyutu (100-300 nm), literatürde geleneksel yöntemler ile sentezlenen ürünlerin boyutuna yakındır. Sentezlenen $Li_{1.2}Mn_{0.52}Ni_{0.20}Co_{0.08}O_2$ (Li-NMC-900) malzemesinin, literatürdeki farklı kimyasal kompozisyona sahip katot malzemelerinin başlangıç şarj/deşarj değerlerinin arasında olduğu görülmektedir. Li-NMC-900 katot malzemesinin deşarj kapasitesi, $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ (151,49 mAh/g) ve $LiNi_{0.76}Co_{0.10}Mn_{0.14}O_2$ (210,00 mAh/g) kimyasal formülüne sahip numunelerin başlangıç şarj/deşarj değerlerinden büyükken, $Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2$ (260,6 mAh/g), $Li_{1.17}Mn_{0.54}Ni_{0.21}Co_{0.08}O_2$ (251,0 mAh/g) ve $Li_{1.2}Mn_{0.52}Ni_{0.20}Co_{0.08}O_2$ (264,0 mAh/g)'nin kapasitesinden küçüktür (Tablo 6.2). Morfolojideki bu farklılık yöntemden kaynaklanırken, deşarj kapasitesindeki farklılık, ürünlerin bileşim kompozisyonundan, morfolojiden uygulanan akım yoğunluğundan ve uygulanan voltaj aralığından kaynaklanmaktadır. Bu çalışmada sentezlenen Li-NMC-900

katot malzemesinin, literatürdeki katot malzemelerinin sergiledikleri elektrokimyasal performans kapasite aralıklarında olduğu söylenebilir.

Tablo 6.2 Li-zengin NMC katot malzemelerinin karşılaştırılması.

Katot malzemesi	Sentez yöntemi	Morfoloji	Voltaj	Hız	Kapasite (mAh/g)	Referans
$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$	Ortak çöktürme	500 nm	2,8-4,25	0,1C	151,49	[142]
$Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2$	Sol gel	200 nm	2,5-4,8	0,1C	110,05	[143]
$LiNi_{0.76}Co_{0.10}Mn_{0.14}O_2$	Ortak çöktürme	4-6 mikron	2,7-4,5	0,1C	210,00	[144]
$Li_{1.2}Mn_{0.52}Ni_{0.20}Co_{0.08}O_2$	Katı hal	100–300 nm	2-4,8	0,1C	235,50	[26]
$LiMn_{0.56}Ni_{0.16}Co_{0.08}O_2$	Ortak çöktürme	200–400 nm	2,5–4,6	0,5C	240,15	[145]
$Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2$	Sol gel	200 nm	2-4,8	0,1C	260,4	[146]
$Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2$	Ortak çöktürme	10 mikron	2-4,6	0,1C	260,6	[147]
$Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2$	Katı hal	200-500 nm	2-4,6	0.05 C	255,3	[148]
$Li_{1.17}Mn_{0.54}Ni_{0.21}Co_{0.08}O_2$	Ortak çöktürme	157 nm	2-4,8	0,1C	251,0	[149]
$Li_{1.2}Mn_{0.52}Ni_{0.20}Co_{0.08}O_2$	Ortak çöktürme	200-700 nm	2-4,8	0,1C	264,0	[24]
$Li_{1.2}Mn_{0.52}Ni_{0.20}Co_{0.08}O_2$	Ortak çöktürme	500-800 nm	2,5-4,6	0,1C	248,2	[16]
$Li_{1.2}Mn_{0.52}Ni_{0.20}Co_{0.08}O_2$ (Li-NMC-900)	Basınçlı CO_2	100-300 nm	2-4,8	0.05 C	235,08	Bu çalışma

6.2 Basınçlı CO_2 Yönteminde Optimum Sn Katkılama Miktarının Tespiti

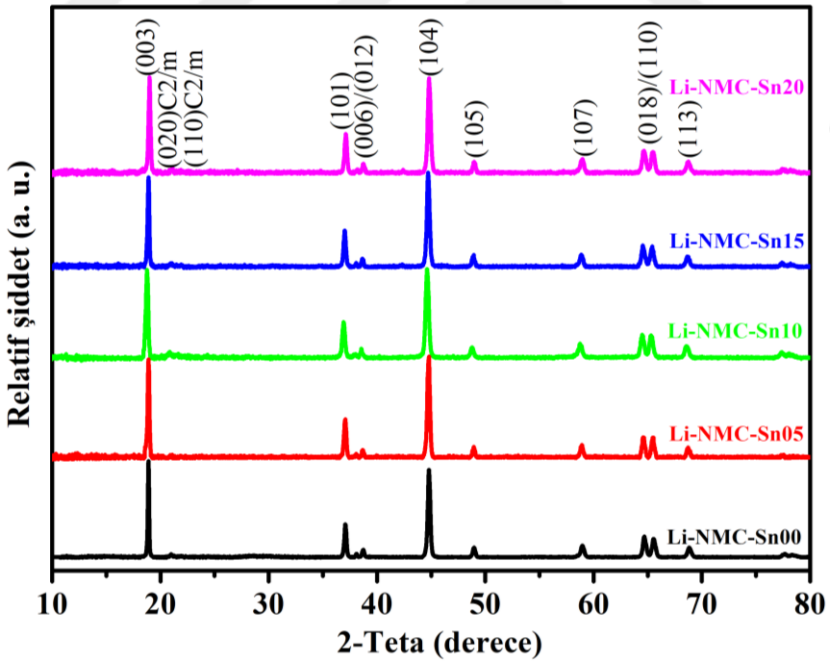
6.2.1 Sn Katkılama Miktarının Parçacık Oluşumu Üzerine Etkisi

Basınçlı CO_2 yöntemi uygulanırken, Sn katkılaması reaksiyon ortamına ilave edilmiştir. $Li_{1.2}Mn_{0.52}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ katot malzemesinin sentezi için belirlenen optimum kalsinasyon şartları (900°C, 5 saat), Sn katkılı örneklerin kalsinasyonu için uygulanmıştır ve farklı elektrokimyasal özellikte $Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Sn_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.000, 0.005, 0.010, 0.015 ve 0.020) katot malzemeleri sentezlenmiştir.

Sentezlenen bu örneklerin karakterizasyonu ve elektrokimyasal çalışmaları aşağıda detaylı bir şekilde ele alınmıştır.

6.2.1.1 Sn katkılı-$Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Sn_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ örneklerinin XRD diyagramları

Basınçlı CO_2 yönteminde, Sn katkılama işlemi ile, azalan Mn mol miktarı kadar, Sn reaksiyon ortamına ilave edilmiştir. Buharlaşma işlemi sonunda elde edilen ara ürün, 900°C'de 5 saat kalsine edilerek Sn katkılı-$Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Sn_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.005, 0.010, 0.015 ve 0.020) katot malzemeleri sentezlenmiştir. Bu 5 örnek, sırasıyla, Li-NMC-Sn00 (Li-NMC-900), Li-NMC-Sn05, Li-NMC-Sn10, Li-NMC-Sn15 ve Li-NMC-Sn20 etiketleri ile kodlanmıştır ve numunelerin XRD desenleri Şekil 6.27'de gösterilmiştir. Sn katkılı-$Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Sn_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ katot malzemelerinin tüm güçlü kırınım pikleri, hegzagonal α-$NaFeO_2$ yapısı (uzay grup: $R\bar{3}m$, No. 166) olarak tanımlanmıştır. (006)/(102) ve (018)/(110)'un farklı bölmesi, örneklerin iyi gelişmiş altıgen katmanlı bir yapı oluşturduğunu göstermektedir [24].



Şekil 6.27 Sn katkılı-$Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Sn_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.000, 0.005, 0.010, 0.015 ve 0.020) numunelerinin XRD diyagramları.

Az miktardaki Sn'nin, Mn ile başarılı bir şekilde yer değiştirdiği, XRD desenlerinden anlaşılmaktadır. Şekil 6.27'deki, katkısız Li-NMC-Sn00 örneğinin XRD pikleri, katkılı diğer ürünlerin pikleri ile aynıdır ve hegzagonal α-$NaFeO_2$

yapısının kırınım pikleri ile de benzerdir (Şekil 6.27). Ayrıca, katkılı tüm örneklerin XRD piklerinde, her hangi bir safsızlık piki görülmemektedir. Bu da, katkılanan örneklerde, 35°'de XRD ana pikini [129] veren SnO_2 gibi yapıların oluşmadığı, Sn'nin hegzagonal yapıya başarılı bir şekilde katıldığı anlamı taşımaktadır. Örnekler arasında tek ve en belirgin fark, katyon karışımı derecesi, I(003)/I(104) oranıdır. Sn katkılama mol miktarlarına göre (x=0.000, 0.005, 0.010, 0.015 ve 0.020) ürünlerin I(003)/I(104) pik şiddeti oranı, sırasıyla, 1,11; 1,01; 0,97; 0,94 ve 0,99'dur. Katyon karışımı derecesi elektrokimyasal performansı etkilediği için, katkılama miktarının etkisi elektrokimyasal test sonuçlarına göre değerlendirilmiştir.

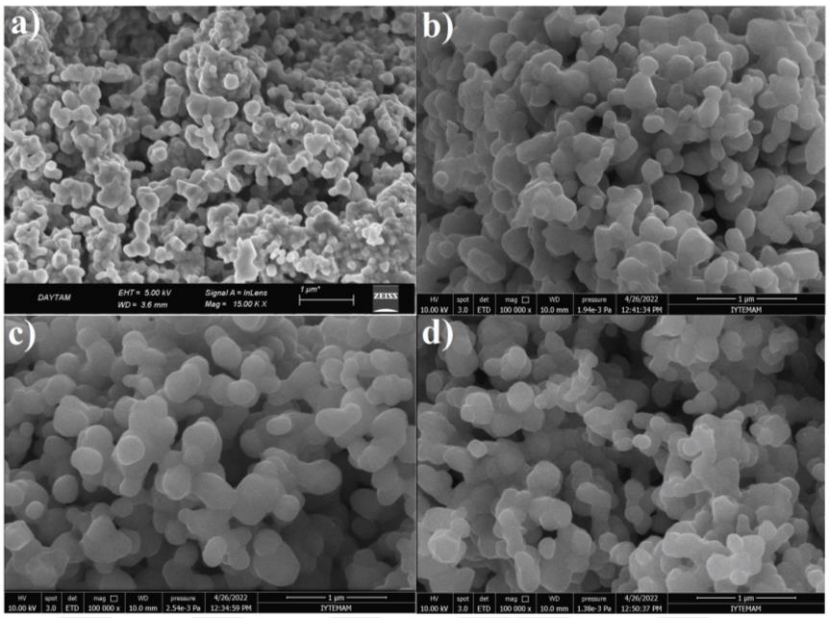
Sn-katkılı $Li_{1.2}Ni_{0.13}Co_{0.13}Mn_{0.54-x}Sn_xO_2$ (x=0, 0.027, 0.054, 0.108 ve 0.54) numuneleri ortak-çöktürme yöntemi ile sentezlenmiştir. Düşük katkılama oranlarında üretilen katot malzemelerinin, literatürdeki Li-zengin NMC katot malzemelerinin sahip olduğu hegzagonal α-$NaFeO_2$ yapısına benzediği, 0.054 ve üstündeki Sn katkılama değerlerinde ise belirgin safsızlık piklerinin oluştuğu rapor edilmiştir [129]. Bir başka çalışmada, $Li(Li_{0.17}Ni_{0.25}Mn_{0.58-x}Sn_x)O_2$ (x=0, 0.01, 0.03 ve 0.05) katot malzemeleri içerisinden sadece, 0.05 Sn katkılanan numunede, SnO_2'nin safsızlık pikine rastlanmıştır [31].

$Li_{1.20}Mn_{0.568}Ni_{0.2}Sn_{0.032}O_2$ numunesinin [150] ve tez kapsamında sentezlenen, Sn katkılı-$Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Sn_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.000, 0.005, 0.010, 0.015 ve 0.020) örneklerinin XRD kırınım piklerinde herhangi bir safsızlık olmadığı Sn'nin hegzagonal yapıya başarılı bir şekilde dahil edildiği sonucu çıkarılabilir.

6.2.1.2 Sn katkılı-$Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Sn_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ örneklerinin SEM görüntüleri

Şekil 6.28, Li-NMC-Sn00, Li-NMC-Sn05, Li-NMC-Sn10 ve Li-NMC-Sn15 numunelerinin SEM resimlerini göstermektedir. Dört örneğin parçacık boyutu ve dağılımı gibi yüzey morfolojisinin birbirine benzer olduğu, Şekil 6.28'deki SEM görüntülerinden anlaşılmaktadır. Parçacıkların ortalama boyutları 100 ve 300 nanometre arasında değişmektedir. Bu dört örnek için, kalsinasyon sıcaklığı ve süresi (900°C ve 5 saat) aynıdır. Değişen tek özellik yapıdaki Sn katkılama miktarının artmasıdır. Sn katkılama miktarı artsa bile, parçacıkların morfolojileri birbirine benzemektedir ve tüm numunelerin parçacık boyutunda değişim

olmadığı tespit edilmiştir [119]. Bu örneklerin yüzey morfolojisinden kaynaklı elektrokimyasal özellikleri üzerine etkisinin benzer olacağı ön görülebilir. Ama elektrokimyasal performansı etkileyen en önemli parametre katkılama miktarı olduğu için, burada yüzey morfolojisin etkisini öngörebilmek anlamsız olacaktır.



Şekil 6.28 a) Li-NMC-Sn00, b) Li-NMC-Sn05, c) Li-NMC-Sn10 ve d) Li-NMC-Sn15 numunelerinin SEM görüntüleri.

$Li_{1.2}M_{1-x}Sn_xO_2$ (M=$(Ni_{0.2}Mn_{0.6})$ x=0, 0.005, 0.010, 0.015, 0.020, 0.030) katot malzemeleri içerisinden, Sn katkısız örneğinin morfolojisinin, diğer katkılı örneklerin morfolojileri ile karşılaştırıldığında, belirgin farklar olduğu görülmüştür. Tüm örneğin kümelenmiş parçacık boyutunun 5-10 mikron arasında değiştiği ve küresel parçacıkların homojen olarak dağılım sergilediği rapor edilmiştir. 0.03 Sn katkılamayla, küresel yapının bozulduğu parçacık boyutunda azda olsa artış görüldüğü tespit edilmiştir [83]. Sn katkılı $Li(Li_{0.17}Ni_{0.25}Mn_{0.58-x}Sn_x)O_2$ (x=0, 0.01, 0.03 ve 0.05) numuneler, 100-200 nm çapına sahip küre benzeri parçacıklardan bir araya gelmiştir. Mn^{+4} ile Sn^{+4}'ün düşük miktarlarda yer değiştirmesiyle, morfoloji ve parçacık boyutlarında hiçbir değişiklik görülmemiştir. Ancak, aşırı Sn katkılı $Li(Li_{0.17}Ni_{0.25}Mn_{0.53}Sn_{0.05})O_2$ numunesinin yüzeyinde, aglomerasyondan kaynaklı parçacıkların birleşmesi görülmüştür. Bu aglomerasyon, hegzagonal kristal örgüye giremeyen SnO_2 ve NiO safsızlıklarından kaynaklandığı bildirilmiştir [31]. Benzer bir durum, Sn

katkılı $Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2$ (x=0, 0.005, 0.01, 0.015 ve 0.02) katot malzemelerinin morfolojilerinde de görülmüştür. Katkısız örneğin parçacık boyutu, 100-400 nm aralığında değişen küre benzeri mikroparçacıklardan oluşmuştur. 0-0.015 Sn katkılama aralığında, Sn katkılamanın, sentezlenen ürünlerin morfolojisi üzerine bir etkisi olmamıştır. Ancak, 0.02 Sn katkılamayla, daha büyük parçacık boyutuna sahip kaya benzeri parçacıkların oluşumu gözlemlenmiştir [108]. Tez kapsamında, 900°C ve 5 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen Sn katkılı-$Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Sn_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.000, 0.005, 0.010, 0.015 ve 0.020) örneklerinin sergiledikleri yüzey morfolojileri, literatürde karşılaşılan morfolojilere benzediği söylenebilir.

6.2.1.3 Snkatkılı-$Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Sn_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ örneklerinin bileşim kompozisyonları

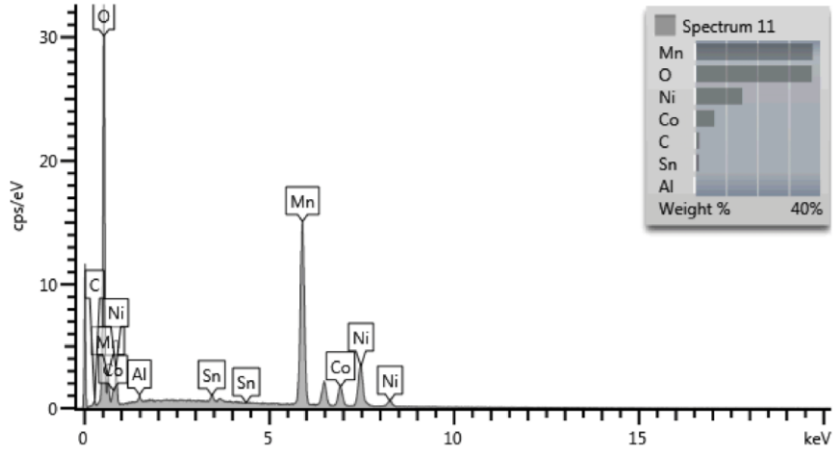
Li-NMC-Sn00, Li-NMC-Sn05, Li-NMC-Sn10 ve Li-NMC-Sn15 numunelerinin yapısındaki elementel bileşim değerleri Tablo 6.3'te verilmiştir. Li elementinin atom ağırlığı düşük olduğundan dolayı, EDS ile bileşen tespiti yapılamamıştır. Dolayısıyla, Li referans element alınarak, EDS analizi ile elde edilen verilerden diğer elementlerin bileşim değerleri hesaplanmıştır. Tablo 6.3 incelendiğinde, Li-NMC-Sn00, Li-NMC-Sn05, Li-NMC-Sn10 ve Li-NMC-Sn15 katkılı numunelere ait bileşim değerleri, teorik bileşim değerlerine yakın olduğu görülmektedir.

Tablo 6.3 Li-NMC-Sn00, Li-NMC-Sn05, Li-NMC-Sn10 ve Li-NMC-Sn15 numunelerinin yapısındaki elementel bileşim değerleri.

Katkılama miktarları	Li	Mn	Sn	Ni	Co	O	Kimyasal Yapı
Teorik	1.200	0.52-x	x	0.200	0.080	2.000	$Li_{1.200}Mn_{0.520-x}Sn_xNi_{0.200}Co_{0.080}O_{2.000}$
0.000 Sn	-	0.520	0.000	0.188	0.071	1.920	$Mn_{0.520}Sn_{0.000}Ni_{0.188}Co_{0.071}O_{1.920}$
0.005 Sn	-	0.513	0.005	0.199	0.081	1.905	$Mn_{0.513}Sn_{0.005}Ni_{0.199}Co_{0.081}O_{1.905}$
0.010 Sn	-	0.517	0.009	0.195	0.079	1.895	$Mn_{0.517}Sn_{0.009}Ni_{0.195}Co_{0.079}O_{1.895}$
0.015 Sn	-	0.519	0.015	0.202	0.082	1.968	$Mn_{0.519}Sn_{0.015}Ni_{0.202}Co_{0.082}O_{1.968}$

Şekil 6.29, Li-NMC-Sn05 numunesinin EDS grafiğini göstermektedir. Bu örneğin ve diğer örneklerin yapısında miktar olarak en fazla Mn ve O varken, Ni, Co ve Sn miktarları ise az bulunmaktadır. Şekil 6.29'deki EDS grafiğinin altındaki,

elementlerin miktarlarını temsil eden alanın büyüklüğü, Mn, Sn, Ni, Co ve O miktarları ile paralellik göstermektedir.



Şekil 6.29 Li-NMC-Sn05 numunesinin EDS grafiği.

ICP-OES analizi ile elde edilen verilerden, Li-NMC-Sn00 ve Li-NMC-Sn05 örneklerinin kimyasal kompozisyonunun (molar bileşiminin), sırasıyla, $Li_{1.020}Mn_{0.520}Sn_{0.000}Ni_{0.200}Co_{0.080}$ ve $Li_{1.080}Mn_{0.505}Sn_{0.005}Ni_{0.210}Co_{0.081}$ olduğu tespit edilmiştir. Yapıdaki Mn, Sn, Ni ve Co elementlerinin molar bileşimi, teorik bileşim değerlerine yakındır. Ancak, Li'nin, 900°C'den yüksek sıcaklıklarda, buharlaşmasından dolayı [93], yapıdaki molar bileşim değerinin, düşük olduğu görülmektedir.

Literatürde, ICP analizinden elde edilen veriler aracılığıyla, Sn katkılı $Li_{1.201}Ni_{0.199}Mn_{0.581}Sn_{0.017}O_2$ [83], $Li_{1.16}Ni_{0.24}Mn_{0.48}Sn_{0.02}O_2$ [31], $Li_{1.16}Mn_{0.59}Ni_{0.21}Sn_{0.03}O_2$ [150] ve $Li_{1.222}Mn_{0.530}Ni_{0.136}Co_{0.139}Sn_{0.011}O_2$ [108] katot malzemelerinin kimyasal kompozisyonu belirlenmiştir. 900°C ve 5 saatte sentezlenen $Li_{1.080}Mn_{0.505}Sn_{0.005}Ni_{0.210}Co_{0.081}$ katot malzemesinin hesaplanan kimyasal kompozisyonu, teorikteki bileşim değerleri ile yakın olduğu ve literatürde sentezlenen örneklerle de benzer durumların olduğu söylenebilir

6.2.2 Sn Katkılama Miktarının Pilin Elektrokimyasal Özellikleri Üzerine Etkisi

6.2.2.1 Sn katkılı-$Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Sn_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ örneklerinin başlangıç şarj/deşarj testleri

Şekil 6.30'daki, $Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Sn_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.000, 0.005, 0.010, 0.015 ve 0.020) numunelerinin şarj eğrileri birbirine benzerdir ve iki redoks potansiyeli

ile ilgili iki platodan oluşmaktadır. Her bir örneğin şarj eğrisindeki ilk plato, Denklem 6.1 ile ifade edilen $xLi_2MnO_3.(1-x)LiMO_2$ bileşeninden lityum iyonunun yapıdan çıkarılması ile ilgilidir. İkinci plato ile oluşan bölge, Denklem 6.2'deki, Li_2MnO_3 bileşeninin aktivasyonundan kaynaklanmaktadır. Şekil 6.30'daki, $Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Sn_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.000, 0.005, 0.010, 0.015 ve 0.020) numunelerinin deşarj kapasiteleri Denklem 6.3 ile oluşmaktadır [151].

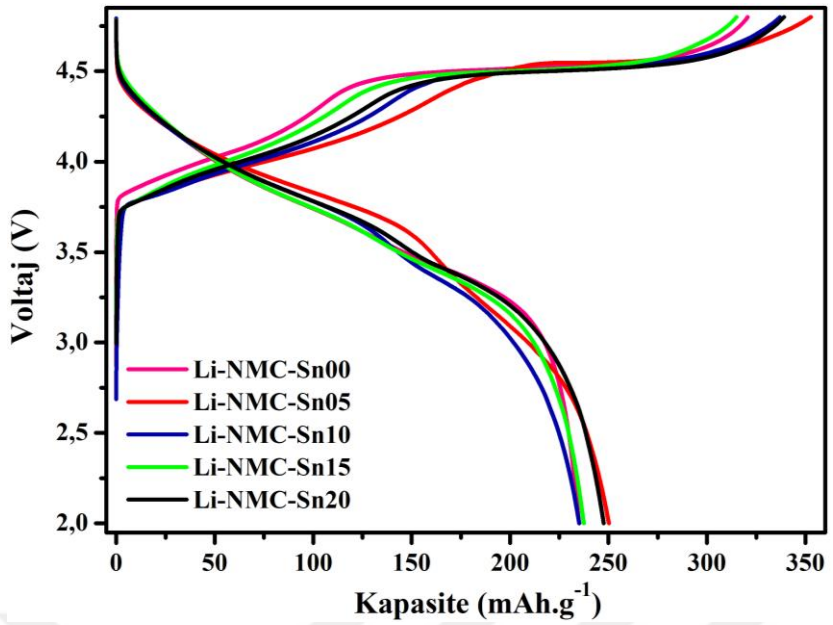
$$xLi_2MnO_3.(1-x)LiMO_2 \rightarrow xLi_2MnO_3.(1-x)MO_2 + (1-x)Li^+ + (1-x)e^- \quad (6.1)$$

$$xLi_2MnO_3.(1-x)MO_2 \rightarrow xMnO_2.(1-x)MO_2 + xO_2 + 2xLi^+ + 2xe^- \quad (6.2)$$

$$xMnO_2.(1-x)MO_2 + Li + e^- \rightarrow xLiMnO_2.(1-x)LiMO_2 \quad (6.3)$$

Şekil 6.30'da, Li-NMC-Sn00, Li-NMC-Sn05, Li-NMC-Sn10, Li-NMC-Sn15 ve Li-NMC-Sn20 numunelerinin, C/20 akım yoğunluğundaki, başlangıç şarj/deşarj kapasite değerleri gösterilmektedir. Bu örnekler için başlangıç şarj kapasite değerleri, C/20 akım yoğunluğunda, sırasıyla, 320,66; 352,78; 337,06; 314,98 ve 339,13 mAh/g'ken, yine aynı akım yoğunluğunda, başlangıç deşarj değerleri, 235,06; 250,21; 235,16; 237,48 ve 247,59 mAh/g olarak ölçülmüştür. Örnekler arasında, en iyi başlangıç şarj/deşarj profilleri sergileyen örnek, 0.005 Sn katkısı içeren Li-NMC-Sn05 örneğine aittir. Katkılama miktarı arttıkça genellikle başlangıç şarj/deşarj değerlerinin azaldığı Şekil 6.30'da görülmektedir.

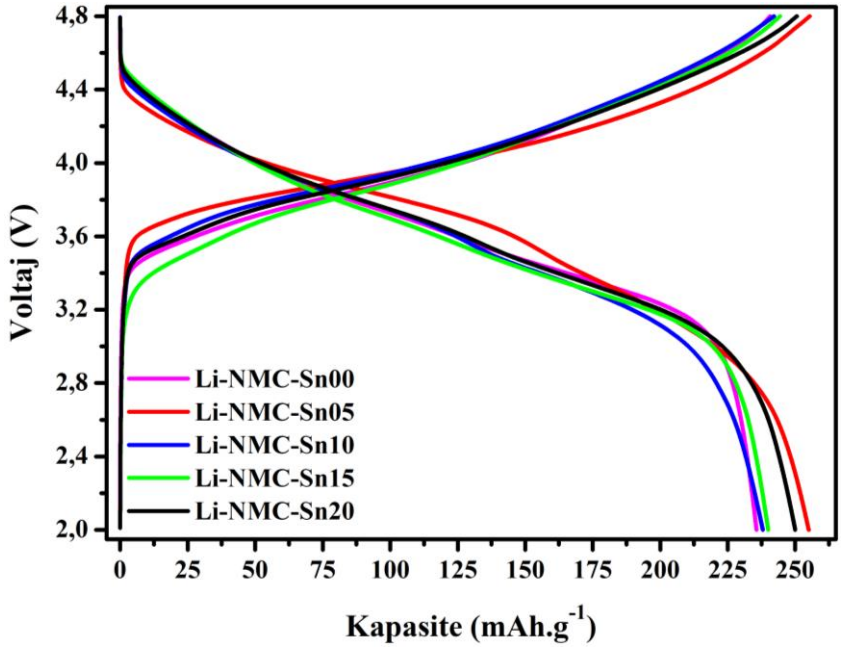
$LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.15}Sn_{0.05}O_2$ katot malzemesinin 0,1C'de, başlangıç şarj/deşarj değerleri, sırasıyla, 176,3 ve 160,8 mAh/g olarak bulunmuştur [152]. $Li(Li_{0.17}Ni_{0.25}Mn_{0.55}Sn_{0.03})O_2$ numunesi için, bu değerler, 0,1C'de, 298,5 ve 232,2 mAh/g'dir [31]. $Li_{1.2}Mn_{0.535}Ni_{0.13}Co_{0.13}Sn_{0.005}O_2$ numunesinin de, 0,1C'de, başlangıç şarj/deşarj değerleri, sırasıyla, 340,2 ve 252,1 mAh/g olarak bulunduğu rapor edilmiştir [108]. Tez kapsamında, 900°C ve 5 saatte sentezlenen $Li_{1.2}Mn_{0.515}Sn_{0.005}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ örneğinin başlangıç şarj/deşarj değerleri (352,78 ve 250,21 mAh/g), literatürdeki katot malzemelerinin kapasite değer aralıkları içerisinde olduğu söylenebilir.



Şekil 6.30 $Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Sn_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.000, 0.005, 0.010, 0.015 ve 0.020) numunelerinin başlangıç şarj/deşarj eğrileri.

6.2.2.2 Snkatkılı-$Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Sn_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ örneklerinin ikinci şarj/deşarj testleri

Li-NMC-Sn00, Li-NMC-Sn05, Li-NMC-Sn10, Li-NMC-Sn15 ve Li-NMC-Sn20 numunelerinin, C/20 akım yoğunluğundaki, ikinci şarj/deşarj kapasite değerleri, Şekil 6.31'de gösterilmiştir.



Şekil 6.31 $Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Sn_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.000, 0.005, 0.010, 0.015 ve 0.020) numunelerinin ikinci şarj/deşarj eğrileri.

Bu örneklerin ilk şarj kapasite değerleri sırasıyla, 320,66; 352,78; 337,06; 314,98 ve 339,13 mAh/g'ken, ikinci şarj kapasitesi değerleri, 240,72; 255,39; 242,14; 244,42 ve 250,61 olarak ölçülmüştür. İkinci şarj kapasite değerlerinin düşük çıkmasının nedeni, 4,4-4,8 V'deki (Şekil 6.30), ikinci platonun, 1. şarj sırasında, Li_2MnO_3 tersinmez aktivasyonundan dolayı kaybolarak, ikinci şarj/deşarj eğrisinde tekrar oluşmamasıdır. 2. döngüden sonraki tüm döngülerde, şarj ve deşarj değerleri birbirine yakındır ve kolombik verimleri yüksektir. Bahsedilen bu plato 1. şarjdan sonraki tüm şarj eğrilerinde, Şekil 6.31'deki gibi gözlemlenmemiştir.

Literatürdeki, Li-zengin NMC katot malzemelerinde, Li_2MnO_3'ün tersinmez aktivasyonundan ve oksijen kaybından dolayı, yukarıda bahsedilen 2. şarj platosunun, oluşmadığı da görülmektedir. $Li_{1.2}Ni_{0.13}Co_{0.13}Mn_{0.513}Sn_{0.027}O_2$ katot malzemesi, 5. döngü sonundaki şarj/deşarj değerleri, sırasıyla, 156,7 ve 155,8 mAh/g olarak bulunmuştur [129]. $Li_{1.2}Mn_{0.53}Ni_{0.13}Co_{0.13}Sn_{0.01}O_2$ numunesi için 0,1C'de, 10. döngü sonundaki şarj/deşarj değerleri, 253,2 ve 238,2 mAh/g'dir [108]. $Li_{1.16}Mn_{0.59}Ni_{0.21}Sn_{0.03}O_2$ örneği için 0,1C'de, 3. döngü sonundaki şarj/deşarj değerleri, 225,9 ve 224,8 mAh/g olarak rapor edilmiştir [31]. Tez kapsamında, 900°C ve 5 saatte sentezlenen $Li_{1.2}Mn_{0.515}Sn_{0.005}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ örneğinin 2. şarj/deşarj değerleri (255,92 ve 254,75 mAh/g), literatürdeki katot malzemelerinin kapasite değer aralıkları içerisinde olduğu söylenebilir.

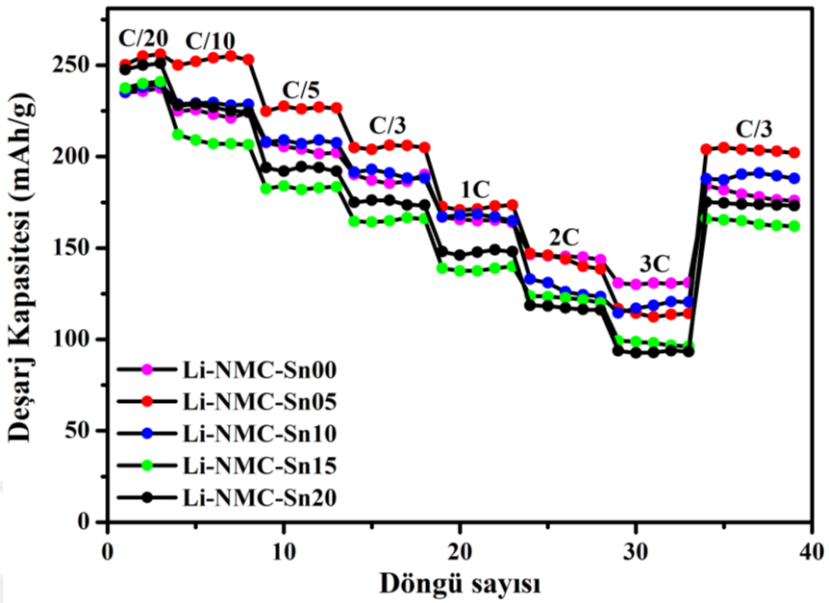
6.2.2.3 Sn katkılı-$Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Sn_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ örneklerinin farklı hızlardaki performans testleri

Şekil 6.32'de, Li-NMC-Sn00, Li-NMC-Sn05, Li-NMC-Sn10, Li-NMC-Sn15 ve Li-NMC-Sn20 numunelerinin, farklı C/20-3C akım yoğunluklarında sergiledikleri, ayrıntılı hız performans deşarj kapasite değerleri sunulmuştur. Li-NMC-Sn00 numunesinin tersine çevrilebilir deşarj kapasitesi, C/10'da yaklaşık olarak 223,15 mAh/g'ken, akım yoğunluğu arttırıldığında 3C'de 130,86 mAh/g olarak belirlenmiştir. Li-NMC-Sn05 Sn numunesinin tersine çevrilebilir deşarj kapasitesi ise, C/10'da yaklaşık olarak 253,12 mAh/g'ken, akım yoğunluğu arttırıldığında 3C'de 114,20 mAh/g olarak belirlenmiştir. Li-NMC-Sn10 numunesinin tersine çevrilebilir deşarj kapasitesi ise, C/10'da yaklaşık olarak 228,82 mAh/g'ken,

akım yoğunluğu arttırıldığında 3C'de 118,27 mAh/g olarak belirlenmiştir. Li-NMC-Sn15 numunesinin tersine çevrilebilir deşarj kapasitesi ise, C/10'da yaklaşık olarak 208,30 mAh/g'ken, akım yoğunluğu arttırıldığında 3C'de 97,77 mAh/g olarak belirlenmiştir. Li-NMC-Sn20 numunesinin tersine çevrilebilir deşarj kapasitesi ise, C/10'da yaklaşık olarak 226,60 mAh/g'ken, akım yoğunluğu arttırıldığında 3C'de 93,24 mAh/g olarak belirlenmiştir. Bununla birlikte, C/10'dan 3C'ye yükseltilen hız kapasitesi sonuçlarına göre, Li-NMC-Sn00, Li-NMC-Sn05, Li-NMC-Sn10, Li-NMC-Sn15 ve Li-NMC-Sn20 numunelerinin kapasite tutma özelliği, sırasıyla, %58,64; %45,12; %51,69; %46,94 ve %41,15 olarak hesaplanmıştır. Li-NMC-Sn05 örneğinin, C/10 akım yoğunluğunda 253,12 mAh/g'lik yüksek bir deşarj kapasitesi sergilemesi ve diğer örnekler gibi 3C'de birbirine yakın deşarj kapasitesi göstermesi, C/10-3C aralığında düşük bir kapasite tutma özelliği sergilemiştir. Li-NMC-Sn05 örneğinin dışındaki tüm örnekler, farklı C hızlarında deşarj değerlerinin düşük olmasından dolayı, birbirine yakın kapasite tutma özelliği sergilemiştir. Bu numunelerin düşük kapasite tutma sergilemesinin nedeni, SEI tabakasının oluşumu, düşük iyonik difüzyonu, yavaş faz sınır kinetiği veya elektrot/elektrolit ara yüzeyinde artan yük transfer direncinden kaynaklanıyor olabilir [109].

$LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.15}Sn_{0.05}O_2$ katot malzemesinin tersine çevrilebilir deşarj kapasitesi, 0,1C'de, yaklaşık olarak 160,8 mAh/g'ken, akım yoğunluğu arttırıldığında, 5C'de, 110,9 mAh/g olarak belirlenmiştir. Akım yoğunluğu arttırıldığında, kapasite tutma değeri ise %68,97 olarak hesaplanmıştır [152]. Diğer bir çalışmada, $Li_{1.2}Mn_{0.53}Ni_{0.13}Co_{0.13}Sn_{0.01}O_2$ katot malzemesinin tersine çevrilebilir deşarj kapasitesi ise, 0,2C'de, yaklaşık olarak 225,6 mAh/g'ken, akım yoğunluğu 5C'ye arttırıldığında, 83,5 mAh/g olarak ölçülmüştür. Akım yoğunluğu arttırıldığında, kapasite tutma değeri %37,0 olarak hesaplanmıştır [108]. $Li(Li_{0.17}Ni_{0.25}Mn_{0.55}Sn_{0.03})O_2$ katot malzemesinin tersine çevrilebilir deşarj kapasitesi, 30 mAh/g akım yoğunluğunda, yaklaşık olarak 228,6 mAh/g'ken, akım yoğunluğu 1500 mAh/g arttırıldığında, 123,9 mAh/g olarak belirlenmiştir. Akım yoğunluğu arttırıldığında, kapasite tutma değeri %54,2 olarak hesaplanmıştır [31]. Tez kapsamında, 900°C ve 5 saatte sentezlenen $Li_{1.2}Mn_{0.515}Sn_{0.005}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ örneğinin farklı C'lerdeki hız performans ölçümleri,

literatürdeki Li-zengin NMC katot malzemelerinin sergiledikleri hız performans değer aralıkları içerisinde olduğu söylenebilir.



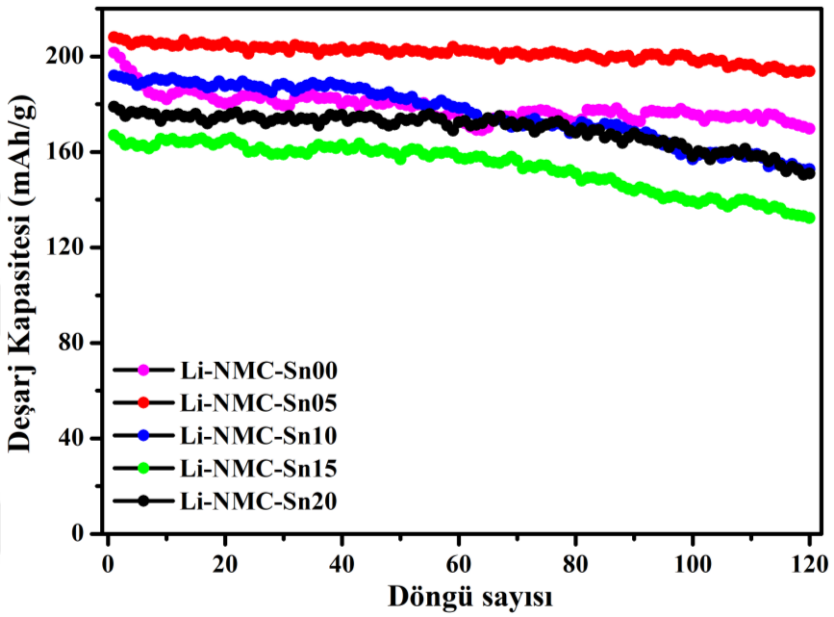
Şekil 6.32 $Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Sn_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.000, 0.005, 0.010, 0.015 ve 0.020) numunelerinin hız performans eğrileri.

6.2.2.4 Sn katkılı-$Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Sn_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ örneklerinin çevrim ömrü testleri

Li-NMC-Sn00, Li-NMC-Sn05, Li-NMC-Sn10, Li-NMC-Sn15 ve Li-NMC-Sn20 numunelerinin, C/3 akım yoğunluğundaki, çevrim performansı Şekil 6.33'te gösterilmiştir. 120 döngü boyunca, sırasıyla, %86,37; %93,17; %79,58; %79,22 ve %84,36'dır. En iyi elektrokimyasal performansın Li-NMC-Sn05 numunesine ait olduğu saptanmış olup, 900°C ve 5 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen bu örnek en iyi başlangıç şarj-deşarj, farklı C'lerde hız performansı ve döngü performansı sergilediği belirlenmiştir.

$Li[Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.18}Sn_{0.02}]O_2$ katot malzemesinin 1C akım yoğunluğundaki, başlangıç deşarj kapasitesi 138,2 mAh/g'dir. 150 döngü sonundaki bu deşarj kapasite değeri ise, 111,3 mAh/g'dir ve bu numune, %80,5 kapasite tutma özelliği göstermiştir [152]. Başka bir çalışmada, $Li_{1.16}Mn_{0.59}Ni_{0.21}Sn_{0.03}O_2$, katot malzemesinin 100 mAh/g akım yoğunluğundaki, başlangıç deşarj kapasitesi 125 mAh/g'dir. 100 döngü sonundaki bu deşarj kapasite değeri ise, 123 mAh/g'dir ve bu numune, %98,4 kapasite tutma özelliği göstermiştir [150]. $Li[Ni_{0.897}Co_{0.05}Mn_{0.05}Sn_{0.003}]O_2$ katot malzemesinin 0,5C akım yoğunluğundaki,

başlangıç deşarj kapasitesi 224,34 mAh/g'dir. 150 döngü sonundaki bu deşarj kapasite değeri ise, 197,2 mAh/g'dir ve bu numune, %87,9 kapasite tutma özelliği göstermiştir [153]. Tez kapsamında, 900°C ve 5 saatte sentezlenen $Li_{1.2}Mn_{0.515}Sn_{0.005}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ örneğinin döngü performans ölçümlerinden hesaplanan kapasite tutma değerleri, literatürdeki Li-zengin NMC katot malzemelerinin sergiledikleri kapasite tutma değer aralıkları içerisinde olduğu söylenebilir.

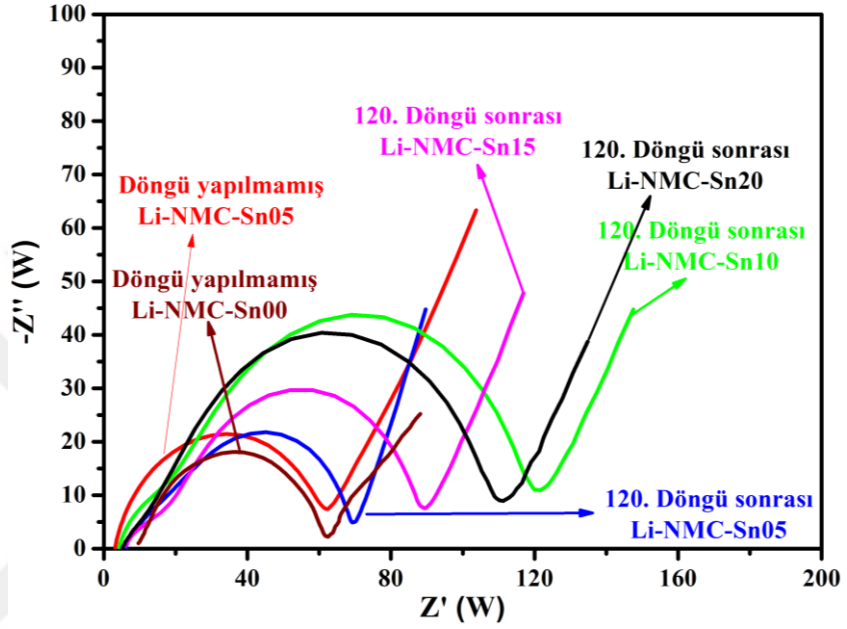


Şekil 6.33 $Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Sn_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.000, 0.005, 0.010, 0.015 ve 0.020) numunelerinin döngü performansları.

6.2.2.5 Sn katkılı-$Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Sn_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ örneklerinin empedans ölçüm testleri

Li-NMC-Sn00, Li-NMC-Sn05, Li-NMC-Sn10, Li-NMC-Sn15 ve Li-NMC-Sn20 numunelerinin empedans ölçüm eğrileri, Şekil 6.34'te verilmiştir. Burada, Li-NMC-Sn00 ve Li-NMC-Sn05 numunelerinden yapılmış, hiç şarj/deşarj edilmemiş pil hücreleri ile birlikte, 120 kez şarj/deşarj edilmiş Li-NMC-Sn05, Li-NMC-Sn10, Li-NMC-Sn15 ve Li-NMC-Sn20 numunelerinden hazırlanan yarım hücrelerin empedans eğrileri mevcuttur. Yüksek/orta frekans aralığındaki yarım daireli eğri ile birlikte, katı elektrot/elektrolit ara yüzeyindeki yük transfer direncini (Rct) ve tabakalı oksit yapısındaki Li^+'nın difüzyonunu temsil eden Warburg empedansını (Wo) gösteren düşük frekans bölgesindeki eğimli çizgiyi, tüm örnekler

sergilemektedir. Yüksek frekans bölgesindeki, yarım daire ve gerçek eksen arasındaki kısa bir kesişme, çözüm direncini (Rs) temsil etmektedir [26]. Hiç şarj/deşarj edilmemiş Li-NMC-Sn05 numunesinin Rs değeri 3,00'ken, 120 döngü sonunda bu değer 6,12'ye yükselmiştir. (Tablo 6.4 ve Şekil 6.34). Aynı örnek için 120 döngü sonunda Rct değeri ise, çok az bir artışla 63,05'ten, 69,89'a yükselmektedir.



Şekil 6.34 $Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Sn_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.000, 0.005, 0.010, 0.015 ve 0.020) numunelerinin döngü yapılmamış ve 120. döngü sonrası empedans eğrileri.

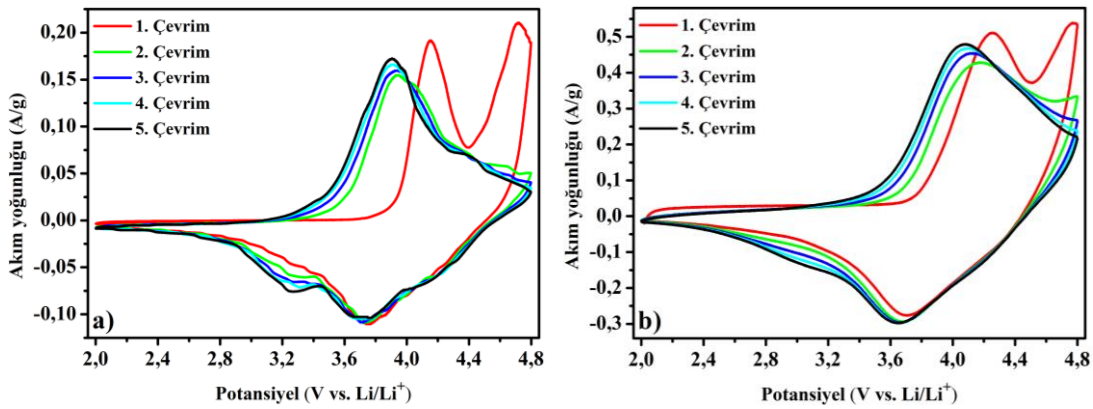
Katkılama miktarı arttıkça, $Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Sn_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ elektrot/elektrolit ara yüzeyindeki yük transfer direnci de, 120 döngü sonunda genellikle artmaktadır (Tablo 6.4 ve Şekil 6.34). 0.005 Sn katkılı Li-NMC-Sn05 örneğinin, diğer örneklere göre, yarım hücre içerisinde, daha az dirençlere maruz kalması, şarj/deşarj işlemi süresince, katot elektrotunun yapısındaki Li^+'nın katot ve anot elektrotları arasındaki difüzyonunun diğer örneklere göre daha kolay gerçekleştiği anlamı taşımaktadır ve elde edilen bu empedans ölçümleri elektrokimyasal test sonuçlar ile de uyuşmaktadır. Literatürde gerçekleştirilen bir çalışmada, $Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2$ örneğine 0.01 mol Sn katkılımanın, yük transferi direncini azalttığı, bu katot malzemesinin elektriksel iletkenliğini iyileştirdiği ve böylece döngü performansını ve hız kapasitesini olumlu yönde etkilediği rapor edilmiştir [108].

Tablo 6.4 $Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Sn_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ numunelerinin Rs ve Rct değerleri.

Numuneler	Rs (Ω)		Rct (Ω)	
	0. Döngü	120. Döngü	0. Döngü	120. Döngü
Li-NMC-Sn00	9,67	-	63,8	-
Li-NMC-Sn05	3,00	6,12	63,05	69,89
Li-NMC-Sn10	-	4,13	-	122,8
Li-NMC-Sn15	-	6,08	-	89,85
Li-NMC-Sn20	-	3,88	-	114,2

6.2.2.6 Sn katkılı-$Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Sn_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ örneklerinin çevrimsel voltametre ölçüm testleri

Li-NMC-Sn00 ve Li-NMC-Sn05 numunelerinin çevrimsel voltametre analizleri (CV) Şekil 6.35'te gösterilmiştir. Bu numuneler, 1. şarjda 3,75-4,80 V arasında iki oksidasyon piki sergilemiştir. Bu pikler, Co^{+3} ve Ni^{+2}'nin oksidasyon reaksiyonlarını ve Li_2MnO_3 bileşeninin geri döndürülemez aktivasyonunu temsil etmektedir [16, 154]. 4,35 ve 3,75 civarındaki iki indirgeme tepe noktası, Ni^{+3} ve Co^{+4}'ün indirgenmesine karşılık gelmektedir (Şekil 6.35a). 3,25 V civarındaki zayıf pik, Mn^{+4}'ün indirgenmesini temsil etmektedir ve bu da, 1. şarj işlemi sırasında tersinmez oksijen kaybından kaynaklanan şarj kaybı buradan karşılanmaktadır (Denklem 6.3 ve Şekil 6.35a) [154, 155]. Li_2MnO_3 bileşeninin aktivasyonu tersinmez olduğundan, ilk şarjda meydana gelen ~4,72 V'deki pik, ikinci şarjda kaybolmaktadır (Şekil 6.35a ve 6.35b). Li-zengin NMC katot malzemeleri genellikle yüksek döngüden sonra voltaj kaybı yaşamaktadır. İlk döngüden sonraki çevrimsel voltametre eğrileri, $Li_{1.2}Mn_{0.52}Ni_{0.20}Co_{0.08}O_2$'nin zayıf döngü kararlılığı [154] ve tabakalıdan spinel faza dönüşüm [16] nedeniyle üst üste örtüşmesinde dalgalanmalar gözlemlenmektedir. Şekil 6.33'te görüldüğü gibi, Sn katkısız Li-NMC-Sn00 numunesi, 0.005 Sn katkılama ile döngü kararlılığı arttırılmıştır. Bu da, Şekil 6.35b'deki çevrimsel voltametre analizleri ile örtüşmektedir. Li-NMC-Sn05 numunesi, ilk 5 çevrim için çevrimsel voltametre eğrilerinin, daha düzenli bir şekilde, üst üste örtüştüğü görülmektedir.



Şekil 6.35 a) Li-NMC-Sn00 ve b) Li-NMC-Sn05 numunelerinin CV eğrileri.

Literatürde, aynı çalışmada sentezlenen $Li_{1.2}Mn_{0.53}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2$ ve $Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}Sn_{0.01}O_2$ örnekleri, ilk şarj profilinde iki platoyu temsil eden, iki oksidasyon piki sergilemiştir. 4,1 V'deki, 1. pik, geçiş metali iyonlarının oksidasyonunu ($Ni^{+2}/Co^{+3} \rightarrow Ni^{+4}/Co^{+4}$) temsil ederken, 4,7 V'deki 2. pik, Li_2MnO_3'ten geri döndürülemez aktivasyonunu temsil etmektedir. 2. döngüden sonra, 4,7 V'deki, bu ikinci pikin kaybolduğu rapor edilmiştir. Bahsedilen bu çevrim voltametre profilleri, tez kapsamında, 900°C ve 5 saatte sentezlenen $Li_{1.2}Mn_{0.515}Sn_{0.005}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ örneğinin çevrim voltametre eğrileri ile benzer olduğu görülmektedir [108].

6.3 Basınçlı CO_2 Yönteminde Optimum Al Katkılama Miktarının Tespiti

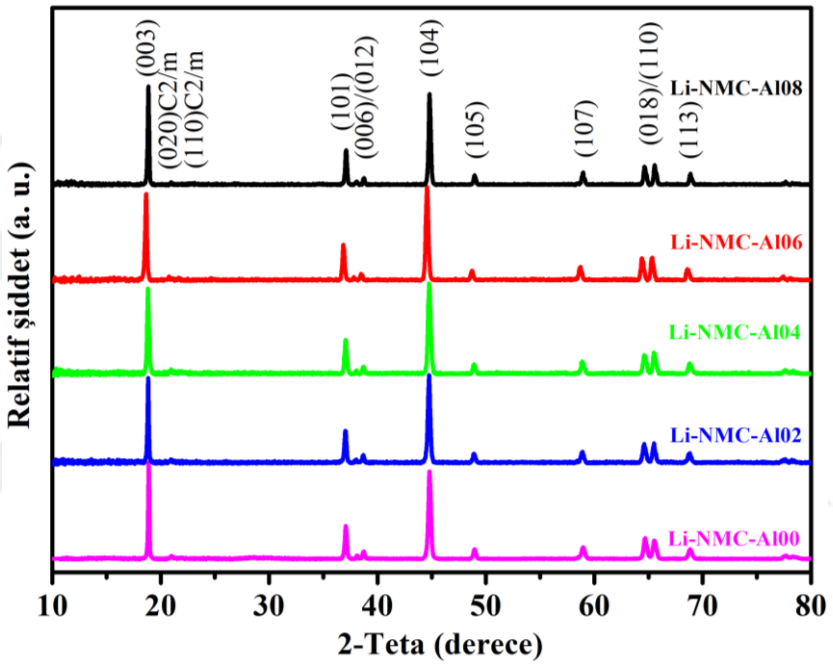
6.3.1 Al Katkılama Miktarının Parçacık Oluşumu Üzerine Etkisi

Basınçlı CO_2 yöntemi uygulanırken, Al katkılaması reaksiyon ortamına ilave edilmiştir. $Li_{1.2}Mn_{0.52}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ katot malzemesinin sentezi için belirlenen optimum kalsinasyon şartları (900°C, 5 saat), Al katkılı örneklerin kalsinasyonu için uygulanmıştır ve farklı elektrokimyasal özellikte $Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Al_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.00, 0.02, 0.04, 0.06 ve 0.08) katot malzemeleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bu örneklerin karakterizasyonu ve elektrokimyasal çalışmaları aşağıda detaylı bir şekilde ele alınmıştır.

6.3.1.1 Al katkılı-$Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Al_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ örneklerinin XRD diyagramları

Basınçlı CO_2 yönteminde, Al katkılama işlemi ile, azalan Mn mol miktarı kadar, Al reaksiyon ortamına ilave edilmiştir. Buharlaşma işlemi sonunda elde edilen

ara ürün 900°C'de, 5 saat kalsine edilerek Al katkılı-$Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Al_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.02, 0.04, 0.06 ve 0.08) katot malzemeleri sentezlenmiştir. Bu 5 örnek, sırasıyla, Li-NMC-Al00 (Li-NMC-900), Li-NMC-Al02, Li-NMC-Al04, Li-NMC-Al06 ve Li-NMC-Al08 etiketleri ile kodlanmıştır. Al katkılı-$Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Al_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.00, 0.02, 0.04, 0.06 ve 0.08) örneklerinin XRD desenleri Şekil 6.36'da gösterilmiştir ve örneklerin tüm XRD güçlü kırınım pikleri, hegzagonal α-$NaFeO_2$ yapısı (uzay grup: R$\bar{3}$m, No. 166) olarak tanımlanmıştır. Az miktardaki Al'in, Mn ile başarılı bir şekilde yer değiştirdiği, XRD desenlerinden anlaşılmaktadır.



Şekil 6.36 Al katkılı-$Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Al_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.00, 0.02, 0.04, 0.06 ve 0.08) numunelerinin XRD diyagramları.

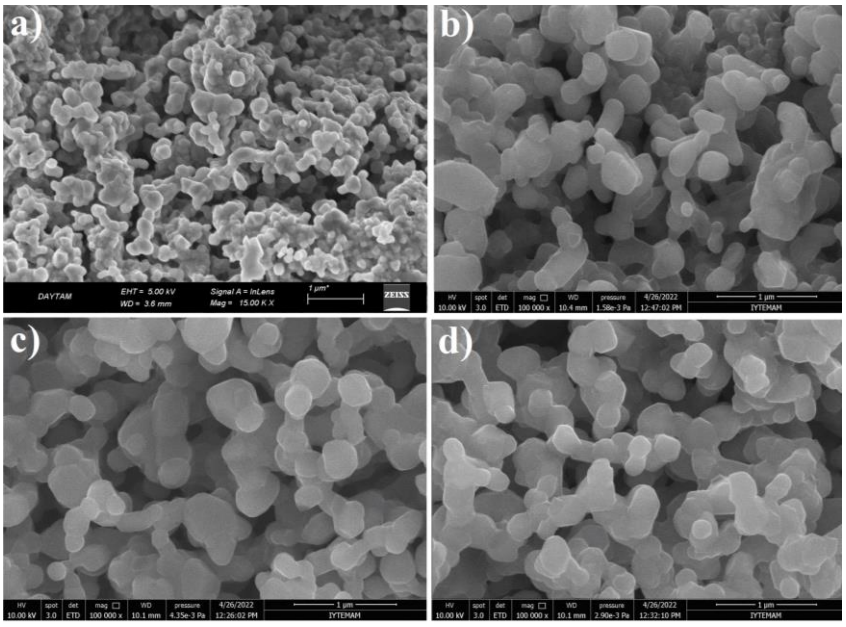
Şekil 6.36'da, katkısız 0.00 Al örneklerinin XRD kırınım pikleri, katkılı diğer ürünlerin pikleri ile aynıdır ve hegzagonal α-$NaFeO_2$ yapısının kırınım pikleri ile de benzerdir. Ayrıca, katkılı tüm örneklerin XRD piklerinde, her hangi bir safsızlık piki görülmemektedir. Bu da, katkılanan örneklerde, 35,45° ve 57,79°'de, XRD ana piklerini [156] veren Al_2O_3 gibi yapıların oluşmadığı, Al'in hegzagonal yapıya başarılı bir şekilde katıldığı anlamı taşımaktadır. Örnekler arasında tek ve en belirgin fark, katyon karışımı derecesi, I(003)/I(104) oranıdır. Al katkılama mol miktarlarına göre (0.00, 0.02, 0.04, 0.06 ve 0.08) ürünlerin I(003)/I(104) pik şiddeti oranları, sırasıyla, 1,11; 0,98; 0,96; 0,93 ve 1.09'dur.

Katyon karışımı derecesi elektrokimyasal performansı etkilediği için, katkılama miktarının etkisi elektrokimyasal test sonuçlarına göre değerlendirilmiştir.

Al-katkılı $Li[Li_{0.2}Ni_{0.15}Mn_{0.55}Co_{0.1-x}Al_x]O_2$ numuneleri sol jel yöntemi ile sentezlenmiştir. Düşük katkılama oranlarında üretilen bu katot malzemelerinin, literatürdeki Li-zengin NMC katot malzemelerinin sahip olduğu hegzagonal α-$NaFeO_2$ yapısına benzediği belirlenmiştir [157]. Al'in iyon çapının, Sn'nin çapından küçük olduğu için, hegzagonal kristal örgüye Al'in katkılanması Sn'ye göre daha kolaydır ve literatürdeki Al katkılı Li-NMC katot malzemelerinin XRD grafiklerinde Al_2O_3'e ait ekstra piklere rastlanmamıştır [118, 128, 157, 158]. Tez kapsamında, 900°C ve 5 saatte sentezlenen Al katkılı $Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Al_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.00, 0.02, 0.04, 0.06 ve 0.08) örneklerinin XRD kırınım piklerinde herhangi bir safsızlık olmadığı, literatürdeki çalışmalarla da, Al'nin hegzagonal yapıya dâhil edildiği sonucu çıkarılabilir.

6.3.1.2 Al katkılı-$Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Al_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ örneklerinin SEM görüntüleri

Şekil 6.37, Li-NMC-Al00, Li-NMC-Al02, Li-NMC-Al04 ve Li-NMC-Al06 numunelerinin SEM resimlerini göstermektedir. Dört örneğin parçacık boyutu ve dağılımı gibi yüzey morfolojisinin birbirine benzer olduğu, Şekil 6.37'deki SEM görüntülerinden anlaşılmaktadır.



Şekil 6.37 a) Li-NMC-Al00, b) Li-NMC-Al02, c) Li-NMC-Al04 ve d) Li-NMC-Al06 numunelerinin SEM görüntüleri.

Parçacıkların ortalama boyutları 100 ve 300 nanometre arasında değişmektedir. Bu dört örnek için, kalsinasyon sıcaklığı ve süresi (900°C ve 5 saat) aynıdır. Değişen tek özellik yapıdaki Al katkılama miktarının artmasıdır. Al katkılama miktarı artsa bile, parçacıkların morfolojileri birbirine benzemektedir ve tüm numunelerin parçacık boyutunda değişim olmadığı görülmektedir. Bu örneklerin yüzey morfolojisinden kaynaklı elektrokimyasal özellikleri üzerine etkisinin benzer olacağı ön görülebilir. Ama elektrokimyasal performansı etkileyen en önemli parametre katkılama miktarı olduğu için, burada yüzey morfolojisin etkisini öngörebilmek anlamsız olacaktır.

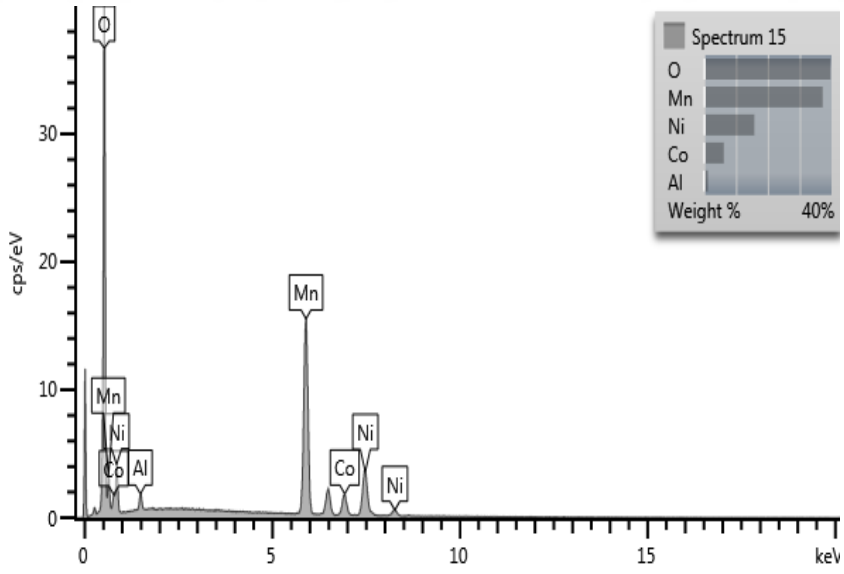
$Li_{1.16}Ni_{0.167}Mn_{0.50-x}Al_xCo_{0.167}O_2$ (x=0, 0.01 ve 0.02) katot malzemelerinin parçacık boyutları 0,1-0,5 mikron arasında değişmekte olup, düzensiz parçacıklardan oluşmaktadır. Bu parçacıklar arasındaki morfolojilerdeki benzerlikler göz önüne alındığında, elektrokimyasal performansa olan etkilerin parçacık boyutu ile bağdaştırılamayacağı rapor edilmiştir [128]. Bir diğer çalışmada, $Li_{1.2}Mn_{0.56}Ni_{0.16}Co_{0.08-x}Al_xO_2$ ($0 \leq x \leq 0.08$) katot malzemelerinin morfolojileri birbirine benzemekte ve tek tip parçacık dağılımı gösterdiği saptanmıştır. Tüm örneklerin parçacık boyutu yaklaşık olarak 200-300 nm'dir ve Al katkılama ile morfolojide bir değişiklik gözlenmemiştir [136]. $Li[Li_{0.2}Ni_{0.15}Mn_{0.55}Co_{0.1-x}Al_x]O_2$ (x=0, 0.025, 0.050, 0.075) katot malzemelerinin benzer morfolojiye sahip olduğu, pürüzsüz yüzey, düzgün boyut ve düzgün dağılıma sahip olduğu saptanmıştır [157]. Li zengin NMC katot malzemelerinde, küçük parçacık boyutu, malzemenin daha büyük bir spesifik yüzey alana ve elektrolit ile daha büyük bir temas alanı oluşturma anlamına gelmektedir. Böylece, elektrot polarizasyonunu etkili bir şekilde azaltmak için elektrokimyasal reaksiyona, daha fazla metal iyonunun katılması sağlanabilir. Bu da, elektrokimyasal özelliklerin iyileştirilmesi ve bunun sonucunda iyi bir hız performansı ve çevrim performansı sağlar [157]. Tez kapsamında, 900°C ve 5 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen Al katkılı-$Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Al_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.00, 0.02, 0.04, 0.06 ve 0.08) örneklerinin sergiledikleri yüzey morfolojileri, literatürde karşılaşılan morfolojilere benzediği görülmektedir.

6.3.1.3 Al katkılı-$Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Al_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ örneklerinin bileşim kompozisyonları

Li-NMC-Al00, Li-NMC-Al02 ve Li-NMC-Al04 numunelerinin yapısındaki elementel bileşim değerleri, Tablo 6.5'te verilmiştir. Li elementinin atom ağırlığı düşük olduğundan dolayı, EDS ile bileşen tespiti yapılamamıştır. Dolayısıyla, Li referans element alınarak, EDS analizi ile elde edilen verilerden diğer elementlerin bileşim değerleri hesaplanmıştır. Tablo 6.5 incelendiğinde, Li-NMC-Al00, Li-NMC-Al02 ve Li-NMC-Al04 katkılı numunelere ait bileşim değerleri, teorik bileşim değerlerine yakın olduğu görülmektedir.

Tablo 6.5 Li-NMC-Al00, Li-NMC-Al02 ve Li-NMC-Al04 numunelerinin yapısındaki elementel bileşim değerleri.

Katkılama miktarları	Li	Mn	Al	Ni	Co	O	Kimyasal Yapı
Teorik	1.200	0.52-x	x	0.200	0.080	2.000	$Li_{1.200}Mn_{0.520-x}Al_xNi_{0.200}Co_{0.080}O_{2.000}$
0.00 Al	-	0.520	0.000	0.188	0.071	1.920	$Mn_{0.520}Al_{0.000}Ni_{0.188}Co_{0.071}O_{1.920}$
0.02 Al	-	0.502	0.024	0.202	0.083	1.921	$Mn_{0.502}Al_{0.024}Ni_{0.202}Co_{0.083}O_{1.921}$
0.04 Al	-	0.485	0.038	0.208	0.085	1.915	$Mn_{0.515}Al_{0.038}Ni_{0.208}Co_{0.085}O_{1.915}$



Şekil 6.38 Li-NMC-Al04 numunesinin EDS grafiği.

Şekil 6.38, Li-NMC-Al04 numunesinin EDS grafiğini göstermektedir. Bu örneğin ve diğer örneklerin yapısında miktar olarak en fazla Mn ve O varken, Ni, Co ve Sn miktarları ise az bulunmaktadır. Şekil 6.38'deki EDS grafiğinin altındaki,

elementlerin miktarlarını temsil eden alanın büyüklüğü, Mn, Sn, Ni, Co ve O miktarları ile paralellik göstermektedir.

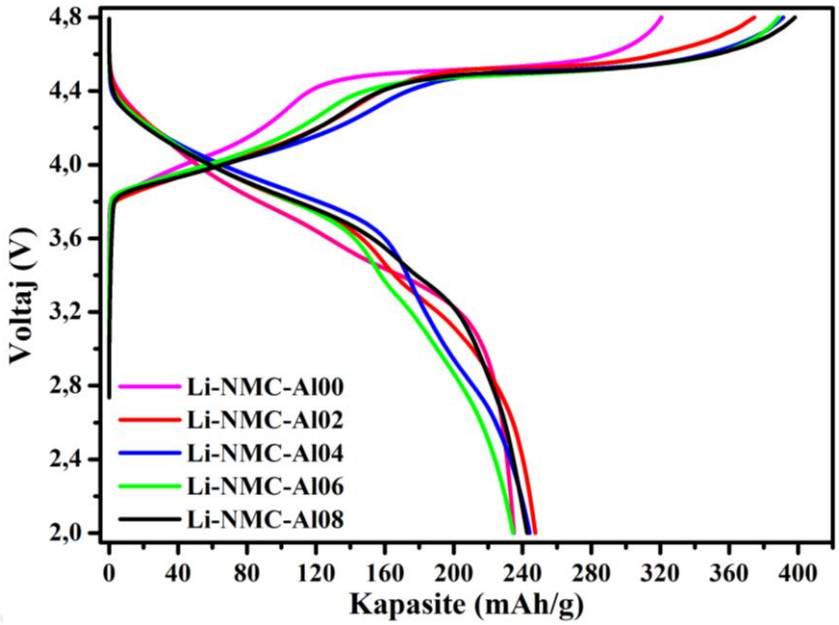
ICP-OES analizi ile elde edilen verilerden, Li-NMC-Al00 ve Li-NMC-Al04 örneklerinin kimyasal kompozisyonunun (molar bileşiminin), sırasıyla, $Li_{1.020}Mn_{0.520}Al_{0.000}Ni_{0.200}Co_{0.080}$ ve $Li_{1.090}Mn_{0.462}Al_{0.037}Ni_{0.208}Co_{0.082}$ olduğu tespit edilmiştir. Yapıdaki Mn, Al, Ni ve Co elementlerinin molar bileşimi, teorik bileşim değerlerine yakındır. Ancak, Li'nin, 900°C'den yüksek sıcaklıklarda, buharlaşmasından dolayı [93], yapıdaki molar bileşim değerinin, düşük olduğu görülmektedir.

Literatürde, ICP analizinden elde edilen veriler aracılığıyla, Al katkılı $Li_{1.01}(Ni_{0.39}Mn_{0.40}Co_{0.15}Al_{0.06})_{0.99}O_2$ [32], $Li_{0.95}Ni_{0.92}Co_{0.06}Al_{0.02}O_{2-\delta}$ [159], $LiNi_{0.79}Co_{0.15}Mn_{0.05}Al_{0.01}O_2$ [160] ve $Li_{1.25}Mn_{0.548}Ni_{0.132}Co_{0.024}Al_{0.031}O_2$ [92] katot malzemelerinin kimyasal kompozisyonu belirlenmiştir. 900°C ve 5 saatte sentezlenen $Li_{1.080}Mn_{0.505}Sn_{0.005}Ni_{0.210}Co_{0.081}$ katot malzemesinin hesaplanan kimyasal kompozisyonu, teorikteki bileşim değerleri ile yakın olduğu ve literatürde sentezlenen örneklerle de benzer durumların olduğu söylenebilir.

6.3.2 Al Katkılama Miktarının Pilin Elektrokimyasal Özellikleri Üzerine Etkisi

6.3.2.1 Al katkılı-$Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Al_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ örneklerinin başlangıç şarj/deşarj testleri

Li-NMC-Al00, Li-NMC-Al02, Li-NMC-Al04, Li-NMC-Al06 ve Li-NMC-Al08 numunelerinin, C/20 akım yoğunluğundaki, başlangıç şarj/deşarj kapasite değerleri Şekil 6.39'da gösterilmektedir. Bu örnekler için başlangıç şarj kapasite değerleri, C/20 akım yoğunluğunda, sırasıyla, 320,66; 374,57; 391,36; 388,77 ve 398,07 mAh/g'ken, yine aynı akım yoğunluğunda, başlangıç deşarj değerleri, 235,06; 247,46; 244,13; 234,51 ve 242,76 mAh/g olarak ölçülmüştür. Örnekler arasında, en iyi başlangıç şarj/deşarj profilleri sergileyen örnekler, 0.02 Al ve 0.04 Al katkısı içeren Li-NMC-Al02 ve Li-NMC-Al04 numunelerine aittir. Katkılama miktarı arttıkça, genellikle başlangıç şarj/deşarj değerlerinin azaldığı, Şekil 6.39'da görülmektedir.



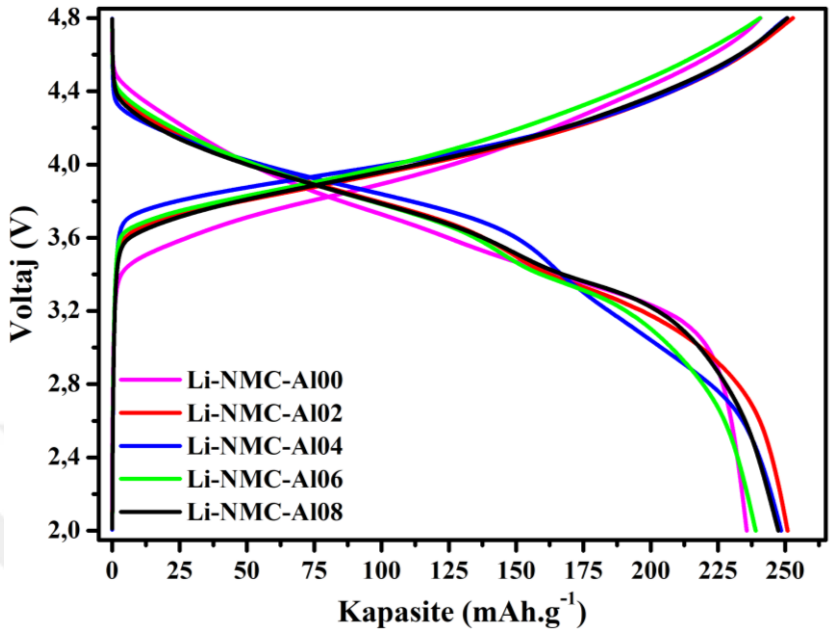
Şekil 6.39 $Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Al_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.00, 0.02, 0.04, 0.06 ve 0.08) numunelerinin başlangıç şarj/deşarj eğrileri.

$LiNi_{0.79}Co_{0.15}Mn_{0.05}Al_{0.01}O_2$ katot malzemesinin 0,1C'de, başlangıç şarj/deşarj değerleri, sırasıyla, 217,6 ve 208,1 mAh/g olarak bulunmuştur [160]. $Li[Li_{0.2}Ni_{0.15}Mn_{0.55}Co_{0.05}Al_{0.05}]O_2$ numunesi için, bu değerler, 0,1C'de, 328,1 ve 231,7 mAh/g'dir [157]. $Li_{1.16}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}Al_{0.04}O_2$ numunesinin de, 0,1C'de, başlangıç şarj/deşarj değerleri, sırasıyla, 372,3 ve 271,0 mAh/g olarak bulunduğu rapor edilmiştir [118]. Tez kapsamında, 900°C ve 5 saatte sentezlenen Al katkılı $Li_{1.2}Mn_{0.50}Al_{0.02}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ ve $Li_{1.2}Mn_{0.48}Al_{0.04}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ örneklerinin başlangıç şarj/deşarj değerleri (247,46/374,57 ve 244,13/391,36 mAh/g), literatürdeki katot malzemelerinin kapasite değer aralıkları içerisinde olduğu söylenebilir.

6.3.2.2 Al katkılı-$Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Al_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ örneklerinin ikinci şarj/deşarj testleri

Li-NMC-Al00, Li-NMC-Al02, Li-NMC-Al04, Li-NMC-Al06 ve Li-NMC-Al08 numunelerinin, C/20 akım yoğunluğundaki, ikinci şarj/deşarj kapasite değerleri, Şekil 6.40'da gösterilmiştir. Bu örneklerin ikinci şarj kapasite değerleri sırasıyla, 320,66; 374,57; 391,36; 388,77 ve 398,07 mAh/g'ken, ikinci şarj kapasitesi değerleri, 240,72; 252,85; 250,68; 240,64 ve 250,71 olarak ölçülmüştür. İkinci şarj kapasite değerlerinin düşük çıkmasının nedeni, 4,4-4,8 V'deki (Şekil 6.39), ikinci platonun, 1. şarj sırasında, Li_2MnO_3 tersinmez aktivasyonundan dolayı

kaybolarak, ikinci şarj/deşarj eğrisinde tekrar oluşmamasıdır. Bahsedilen bu plato 1. şarjdan sonraki tüm şarj eğrilerinde, Şekil 6.40'daki gibi gözlemlenmemiştir.



Şekil 6.40 $Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Al_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.00, 0.02, 0.04, 0.06 ve 0.08) numunelerinin ikinci şarj/deşarj eğrileri.

Li-zengin NMC katot malzemelerinde, Li_2MnO_3'ün tersinmez aktivasyonundan ve oksijen kaybından dolayı, yukarıda bahsedilen 2. şarj platosunun oluşmadığı, literatürdeki bazı çalışmalarda da görülmektedir. $Li_{1.2}Ni_{0.16}Mn_{0.51}Al_{0.05}Co_{0.08}O$ katot malzemesi, 2. döngü sonundaki C/10'daki, şarj/deşarj değerleri, sırasıyla, 222,8 ve 220,2 mAh/g olarak bulunmuştur [161]. Tez kapsamında, 900°C ve 5 saatte sentezlenen $Li_{1.2}Mn_{0.50}Al_{0.02}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ ve $Li_{1.2}Mn_{0.48}Al_{0.04}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ örneklerin 2. şarj/deşarj değerleri (C/20'deki, 374,57/252,85 ve 391,36/250,68 mAh/g), literatürdeki katot malzemelerinin kapasite değer aralıkları içerisinde olduğu söylenebilir.

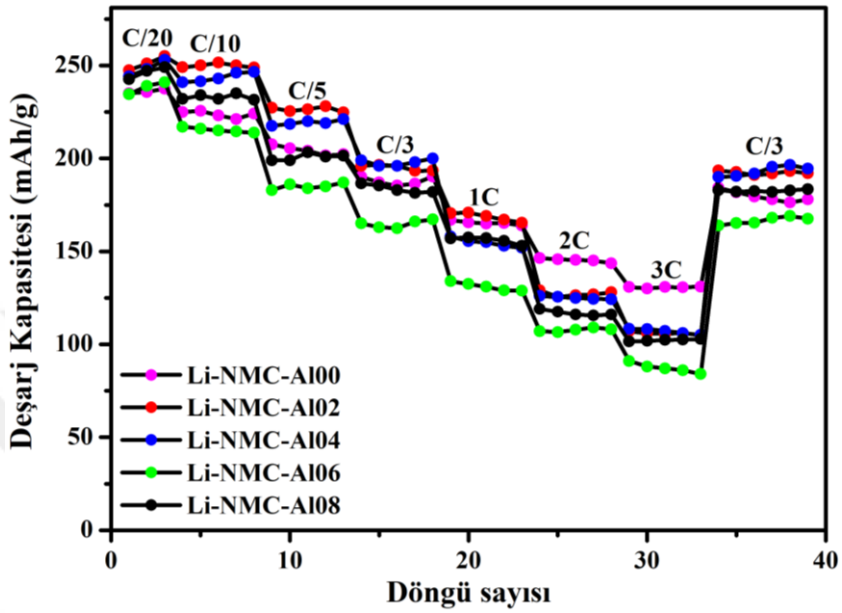
6.3.2.3 Al katkılı-$Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Al_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ örneklerinin farklı hızlardaki performans testleri

Li-NMC-Al00, Li-NMC-Al02, Li-NMC-Al04, Li-NMC-Al06 ve Li-NMC-Al08 numunelerinin, farklı C/20-3C akım yoğunluklarında sergiledikleri, ayrıntılı hız performans deşarj kapasite değerleri, Şekil 6.41'de sunulmuştur. Li-NMC-Al00

numunesinin tersine çevrilebilir deşarj kapasitesi, C/10'da yaklaşık olarak 223,15 mAh/g'ken, akım yoğunluğu arttırıldığında 3C'de 130,86 mAh/g olarak belirlenmiştir. Li-NMC-Al02 numunesinin tersine çevrilebilir deşarj kapasitesi ise, C/10'da yaklaşık olarak 249,88 mAh/g'ken, akım yoğunluğu arttırıldığında 3C'de 105,84 mAh/g olarak belirlenmiştir. Li-NMC-Al04 numunesinin tersine çevrilebilir deşarj kapasitesi ise, C/10'da yaklaşık olarak 243,60 mAh/g'ken, akım yoğunluğu arttırıldığında 3C'de 106,95 mAh/g olarak belirlenmiştir. Li-NMC-Al06 numunesinin tersine çevrilebilir deşarj kapasitesi ise, C/10'da yaklaşık olarak 215,26 mAh/g'ken, akım yoğunluğu arttırıldığında 3C'de 87,20 mAh/g olarak belirlenmiştir. Li-NMC-Al08 numunesinin tersine çevrilebilir deşarj kapasitesi ise, C/10'da yaklaşık olarak 232,90 mAh/g'ken, akım yoğunluğu arttırıldığında 3C'de 102,19 mAh/g olarak belirlenmiştir. Bununla birlikte, C/10'dan 3C'ye yükseltilen hız kapasitesi sonuçlarına göre, Li-NMC-Al00, Li-NMC-Al02, Li-NMC-Al04, Li-NMC-Al06 ve Li-NMC-Al08 numunelerinin kapasite tutma özelliği, sırasıyla, %58,64; %42,36; %43,90; %40,51 ve %43,88 olarak hesaplanmıştır. Li-NMC-Al02 ve Li-NMC-Al04 örneklerinin, C/10 akım yoğunluğunda sırasıyla 249,88 ve 243,60 mAh/g'lık yüksek bir deşarj kapasitesi sergilemesi ve diğer örnekler gibi 3C'de birbirine yakın deşarj kapasitesi göstermesi, C/10-3C aralığında düşük bir kapasite tutma özelliği sergilemiştir. Bu iki örnek dışındaki tüm örnekler, farklı C hızlarında deşarj değerlerinin düşük olmasından dolayı, birbirine yakın kapasite tutma özelliği sergilemiştir.

%1 Al katkılı $LiNi_{0.76}Mn_{0.14}Co_{0.10}O_2$ katot malzemesinin tersine çevrilebilir deşarj kapasitesi, 0,2C'de, yaklaşık olarak 212,5 mAh/g'ken, akım yoğunluğu arttırıldığında, 5C'de, 175,8 mAh/g olarak belirlenmiştir. Akım yoğunluğu arttırıldığında, kapasite tutma değeri ise %82,7 olarak hesaplanmıştır [144]. Diğer bir çalışmada, $Li(Li_{0.2}Ni_{0.13}Co_{0.13}Mn_{0.52}Al_{0.02})O_2$ katot malzemesinin tersine çevrilebilir deşarj kapasitesi ise, 0,2C'de, yaklaşık olarak 224,8 mAh/g'ken, akım yoğunluğu 5C'ye arttırıldığında, 126,9 mAh/g olarak ölçülmüştür. Akım yoğunluğu arttırıldığında, kapasite tutma değeri %56,5 olarak hesaplanmıştır [135]. $LiNi_{0.92}Co_{0.06}Al_{0.02}O_2$ katot malzemesinin tersine çevrilebilir deşarj kapasitesi, 1C'de, yaklaşık olarak 203,4 mAh/g'ken, akım yoğunluğu 20C'ye arttırıldığında, 142,3 mAh/g olarak belirlenmiştir. Akım yoğunluğu

arttırıldığında, kapasite tutma değeri %70,0 olarak hesaplanmıştır [159]. Tez kapsamında, 900°C ve 5 saatte sentezlenen $Li_{1.2}Mn_{0.50}Al_{0.02}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ ve $Li_{1.2}Mn_{0.48}Al_{0.04}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ örneklerinin farklı C'lerdeki hız performans ölçümleri, literatürdeki Li-zengin NMC katot malzemelerinin sergiledikleri hız performans değer aralıkları içerisinde olduğu söylenebilir.



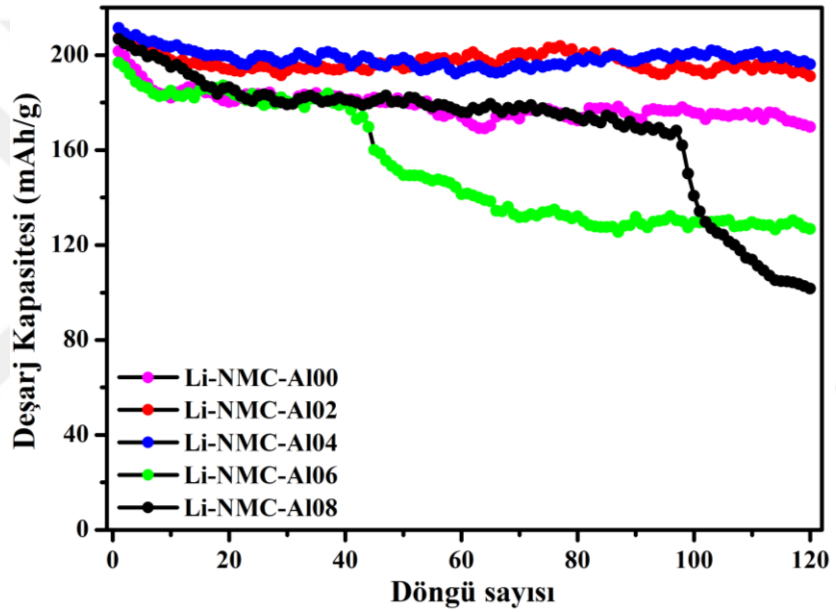
Şekil 6.41 $Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Al_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.00, 0.02, 0.04, 0.06 ve 0.08) numunelerinin hız performans eğrileri.

6.3.2.4 Al katkılı-$Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Al_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ örneklerinin çevrim ömrü testleri

Li-NMC-Al00, Li-NMC-Al02, Li-NMC-Al04, Li-NMC-Al06 ve Li-NMC-Al08 numunelerinin, C/3 akım yoğunluğundaki, çevrim performansı Şekil 6.42'de gösterilmiştir. 120 döngü boyunca, sırasıyla, %86,37; %92,32; %92,79; %64,60 ve %49,21'dir. En iyi elektrokimyasal performansın Li-NMC-Al02 ve Li-NMC-Al04 numunelerine ait olduğu tespit edilmiş olup, 900°C ve 5 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen bu örnekler en iyi başlangıç şarj-deşarj, farklı C'lerde hız performansı ve döngü performansı sergilediği belirlenmiştir.

$Li_{1.252}Mn_{0.557}Ni_{0.123}Co_{0.126}Al_{0.0142}O_2$ katot malzemesinin C/5 akım yoğunluğundaki, başlangıç deşarj kapasitesi 233 mAh/g'dir. 50 döngü sonundaki bu deşarj kapasite değeri ise, 156 mAh/g'dir ve bu numune, %66,9 kapasite tutma özelliği göstermiştir [162]. Başka bir çalışmada, $Li_{1.14}(Ni_{0.136}Co_{0.10}Al_{0.03}Mn_{0.544})O_2$ katot malzemesinin 0,2C akım yoğunluğundaki, başlangıç deşarj kapasitesi 211

mAh/g'dir. 100 döngü sonundaki bu deşarj kapasite değeri ise, 200 mAh/g'dir ve bu numune, %94,7 kapasite tutma özelliği göstermiştir [158]. $Li[Ni_{0.78}Co_{0.1}Mn_{0.1}Al_{0.02}]O_2$ katot malzemesinin 1C akım yoğunluğundaki, başlangıç deşarj kapasitesi 177,95 mAh/g'dir. 100 döngü sonundaki bu deşarj kapasite değeri ise, 171,1 mAh/g'dir ve bu numune, %96,15 kapasite tutma özelliği göstermiştir [87]. Tez kapsamında, 900°C ve 5 saatte sentezlenen $Li_{1.2}Mn_{0.50}Al_{0.02}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ ve $Li_{1.2}Mn_{0.48}Al_{0.04}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ örneklerinin döngü performans ölçümlerinden hesaplanan kapasite tutma değerleri, literatürdeki Li-zengin NMC katot malzemelerinin sergiledikleri kapasite tutma değer aralıkları içerisinde olduğu söylenebilir.

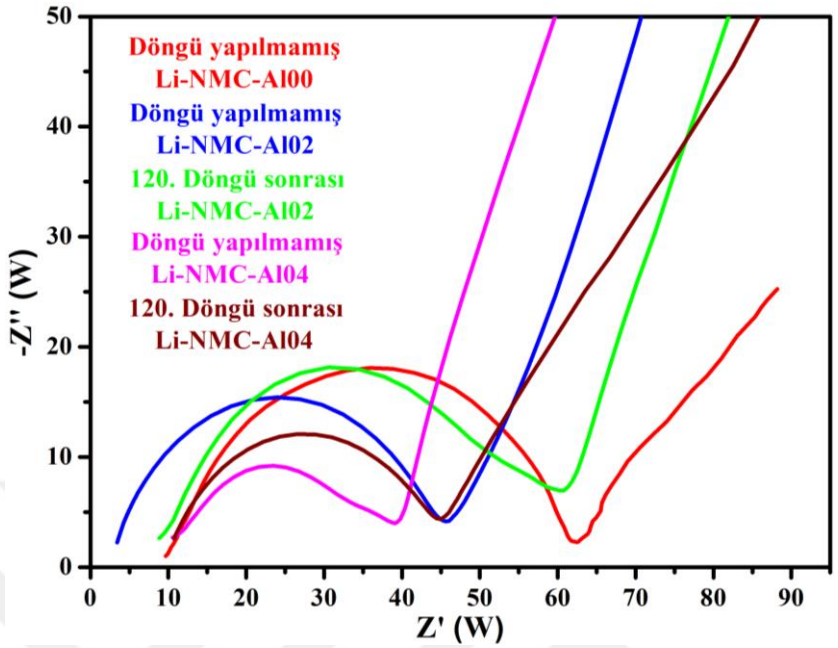


Şekil 6.42 $Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Al_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.00, 0.02, 0.04, 0.06 ve 0.08) numunelerinin döngü performansları.

6.3.2.5 Al katkılı-$Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Al_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ örneklerinin empedans ölçüm testleri

Li-NMC-Al00, Li-NMC-Al02 ve Li-NMC-Al04 numunelerinin empedans ölçüm eğrileri, Şekil 6.43'te verilmiştir. Burada, Li-NMC-Al00, Li-NMC-Al02 ve Li-NMC-Al04 numunelerinden yapılmış, hiç şarj/deşarj edilmemiş pil hücreleri ile birlikte, 120 kez şarj/deşarj edilmiş Li-NMC-Al02 ve Li-NMC-Al04 numunelerinden hazırlanan yarım hücrelerin empedans eğrileri mevcuttur. Şekil 6.43'teki, yarım daire, eğimli çizgi ve yarım daire/gerçek eksen arasındaki kesişme, sırasıyla, katı elektrot/elektrolit ara yüzeyindeki yük transfer direncini

(Rct), tabakalı oksit yapısındaki Li^+'nın difüzyonunu temsil eden Warburg empedansını (Wo) ve çözüm direncini (Rs) temsil etmektedir [26].



Şekil 6.43 $Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Al_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.00, 0.02, 0.04, 0.06 ve 0.08) numunelerinin döngü yapılmamış ve 120. döngü sonrası empedans eğrileri.

Tablo 6.6 $Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Al_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ numunelerinin Rs ve Rct değerleri.

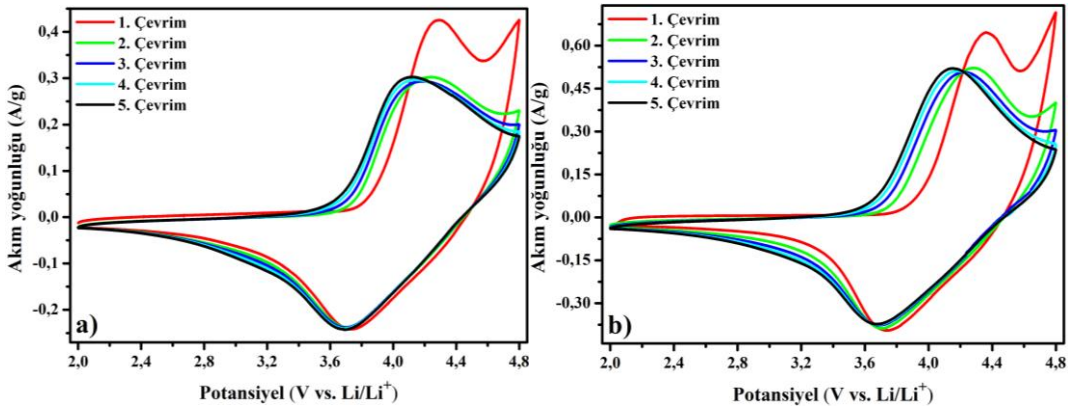
Numuneler	Rs (Ω)		Rct (Ω)	
	0. Döngü	120. Döngü	0. Döngü	120. Döngü
Li-NMC-Al00	9,67	-	63,80	-
Li-NMC-Al02	3,44	8,82	45,65	60,21
Li-NMC-Al04	10,52	10,72	39,10	44,80

Hiç şarj/deşarj edilmemiş Li-NMC-Al02 numunesinin Rs değeri 3,44'ken, 120 döngü sonunda bu değer 8,82'ye yükselmiştir. (Tablo 6.6 ve Şekil 6.43). Aynı örnek için 120 döngü sonunda Rct değeri ise, 45,65'ten, 60,21'e yükselmektedir. Hiç şarj/deşarj edilmemiş Li-NMC-Al04 numunesinin Rs değeri 10,52'ken, 120 döngü sonunda bu değer 10,72'ye yükselmiştir. (Tablo 6.6 ve Şekil 6.43). Aynı örnek için 120 döngü sonunda Rct değeri ise, 39,10'dan, 44,80'e yükselmektedir. Katkılanmamış Li-NMC-Al00 örneği için, Rct değeri 63,80'dir ve bu değer Al katkılaması ile azalmıştır. Li-NMC-Al02 ve Li-NMC-Al04 numuneleri 120 döngü

süresince yarım hücre içerisinde, daha az dirençlere maruz kalması, katot elektrotunun yapısındaki Li^{+}'nın katot ve anot elektrotları arasındaki difüzyonunun hızlandığı anlamı taşımaktadır ve elde edilen bu empedans ölçümleri elektrokimyasal test sonuçlar ile de uyuşmaktadır.

6.3.2.6 Al katkılı-$Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Al_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ örneklerinin çevrimsel voltametre empedans ölçüm testleri

Li-NMC-Al02 ve Li-NMC-Al04 numunelerinin çevrimsel voltametre analizleri (CV) Şekil 6.44'te gösterilmiştir. Bu numuneler, 1. şarjda 4,0-4,8 V arasında iki oksidasyon piki sergilemiştir. Bu pikler, Co^{+3} ve Ni^{+2}'nin oksidasyon reaksiyonlarını ve Li_2MnO_3 bileşeninin geri döndürülemez aktivasyonunu temsil etmektedir [16, 154]. 4,35 ve 3,75 civarındaki iki indirgeme tepe noktası, Ni^{+3} ve Co^{+4}'ün indirgenmesine karşılık gelmektedir (Şekil 6.44a). 3,25 V civarındaki zayıf pik, Mn^{+4}'ün indirgenmesini temsil etmektedir ve bu da, 1. şarj işlemi sırasında tersinmez oksijen kaybından kaynaklanan şarj kaybı buradan karşılanmaktadır (Denklem 6.3 ve Şekil 6.44a) [154, 155]. Li_2MnO_3 bileşeninin aktivasyonu tersinmez olduğundan, ilk şarjda meydana gelen ~4,72 V'deki pik, ikinci şarjda kaybolmaktadır (Şekil 6.44a ve 6.44b).



Şekil 6.44 a) Li-NMC-Al02 ve b) Li-NMC-Al04 numunelerinin CV eğrileri.

Li-zengin NMC katot malzemeleri genellikle yüksek döngüden sonra voltaj kaybı yaşamaktadır. İlk döngüden sonraki çevrimsel voltametre eğrileri, $Li_{1.2}Mn_{0.52}Ni_{0.20}Co_{0.08}O_2$'nin zayıf döngü kararlılığı [154] ve tabakalıdan spinel faza dönüşüm [16] nedeniyle üst üste örtüşmesinde dalgalanmalar gözlemlenmektedir. Şekil 6.35'de görüldüğü gibi, Al katkısız Li-NMC-Al00

numunesi, 0.02 Al ve 0.04 Al katkılama ile döngü kararlılığı arttırılmıştır. Bu da, Şekil 6.44a ve 6.44b'deki çevrimsel voltametre analizleri ile örtüşmektedir. Li-NMC-Al02 ve Li-NMC-Al04 numunelerinin, ilk 5 çevrim için çevrimsel voltametre eğrilerinin, daha düzenli bir şekilde, üst üste örtüştüğü görülmektedir.

Literatürde, $Li_{1.23}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.07}Al_{0.03}O_2$ katot numunesinin çevrim voltametre analizi gerçekleştirilmiş olup, yaklaşık 4,2 ve 4,7 V'de, ilk şarj profilinde iki platoyu temsil eden, iki oksidasyon piki sergilemektedir. Düşük voltajdaki, 1. pik, geçiş metali iyonlarının oksidasyonunu ($Ni^{+2}/Co^{+3} \rightarrow Ni^{+4}/Co^{+4}$) temsil ettiği rapor edilmiştir. 1. Şarj sırasında, Co miktarının azaldıkça, 2. pik şiddetinin düştüğü gözlemlenmiş olup, bunun nedeninin oksijen salınımı ile ilişkili olduğu bildirilmiştir. Bahsedilen bu çevrim voltametre profilleri, tez kapsamında, 900°C ve 5 saatte sentezlenen $Li_{1.2}Mn_{0.48}Al_{0.04}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ örneğinin çevrim voltametre eğrileri ile benzer olduğu görülmektedir [92].

6.4 Pechini Yönteminde Kalsinasyon Şartlarının Belirlenmesi

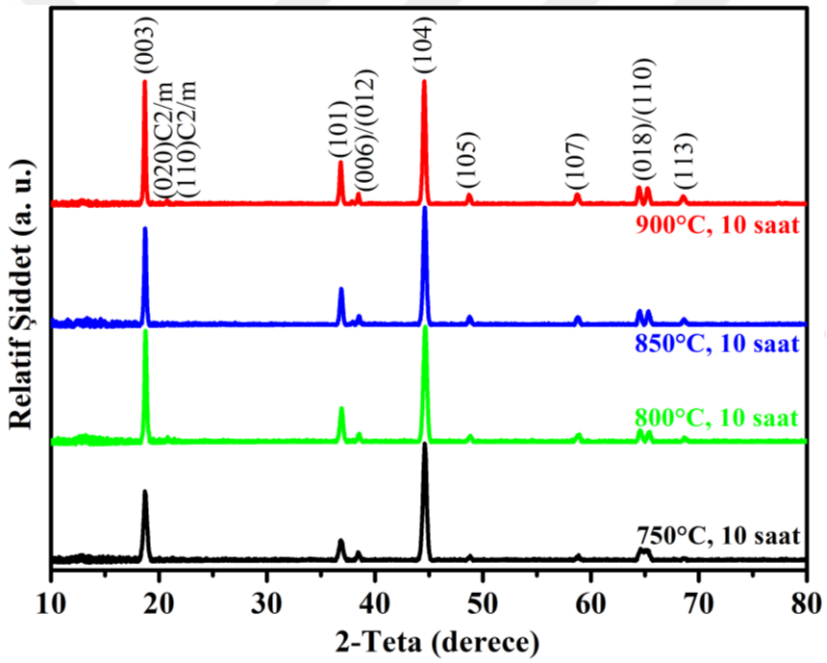
6.4.1 Kalsinasyon Süresinin Parçacık Oluşumu Üzerine Etkisi

$Li_{1.2}Mn_{0.52}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ kimyasal formülüne sahip katot malzemesinin sentezi için pechini yöntemi ile elde edilen ara ürün, farklı kalsinasyon sıcaklıklarına (750, 800, 850 ve 900°C) ve farklı kalsinasyon sürelerine (8, 9, 10 ve 11 saat) tabi tutularak farklı elektrokimyasal özellikte katot malzemeleri sentezlenmiştir. Pechini yöntemi ile sentezlenen örneklerin karakterizasyon ve elektrokimyasal çalışmaları aşağıda detaylı bir şekilde ele alınmıştır. En iyi karakterizasyon ve elektrokimyasal özellik sergileyen örneğin kalsinasyon şartları belirlenerek, Sn ve Al katkılama işlemleri bu şartlarda gerçekleştirilmiştir.

6.4.1.1 Sentezlenen katot malzemelerinin XRD grafikleri

Şekil 6.45 ve 6.46, farklı kalsinasyon sıcaklıklarında (750, 800, 850 ve 900°C) ve farklı kalsinasyon sürelerinde (8, 9, 10 ve 11 saat) sentezlenen örneklerin XRD grafiklerini göstermektedir. Sentezlenen tüm numunelerin güçlü kırınım pikleri, hegzagonal α-$NaFeO_2$ yapısı (uzay grup: $R\bar{3}m$, NO. 166) olarak tanımlanmıştır [24]. Kalsinasyon süresi sabitken, farklı kalsinasyon sıcaklıklarında (750-900°C) sentezlenen tüm numunelerin kırınım pikleri birbirine benzemektedir (Şekil

6.45). Düşük kalsinasyon sıcaklığında, 750°C'de, bazı pikler (örneğin, 64,50° ve 65,32°) düşük şiddette hemen hemen oluşmaya başlamıştır. Sıcaklık, 750°C'den 900°C'ye yükseldiğinde, yeni oluşan bu pikler daha da belirginleşmiştir. Kalsinasyon süresi (10 saat) sabitken, farklı kalsinasyon sıcaklığında (750, 800, 850 ve 900°C) sentezlenen örneklerin, I(003)/I(104) pik şiddeti oranı, sırasıyla, 0,59; 0,97; 0,82 ve 1,00'dir (Şekil 6.45). En yüksek I(003)/I(104) pik şiddeti oranı 1,00'dır. 900°C, 10 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen örneğin daha dar ve keskin piklere sahip olması ile birlikte, katyon karışımı değerinin yüksek olması elektrokimyasal özelliklerinin iyi sonuçlar vereceği anlamı taşımaktadır. Dolayısıyla, kalsinasyon süresinin etkisini belirlemek için 900°C kalsinasyon sıcaklığı dikkate alınmıştır.

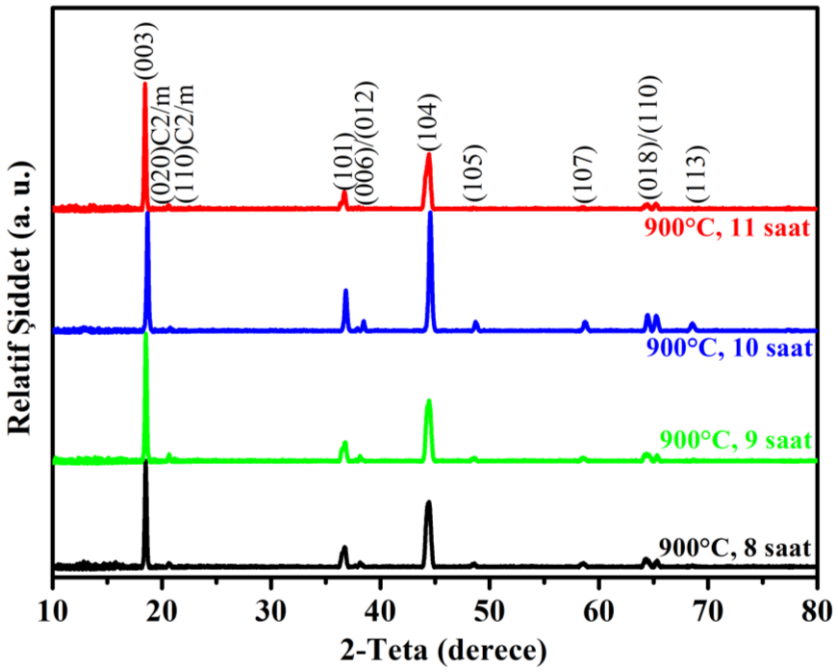


Şekil 6.45 10 saat ve 750, 800, 850 ve 900°C kalsinasyon şartlarında sentezlenen örneklerin XRD grafikleri.

Kalsinasyon süresinin etkisini belirlemek için, kalsinasyon sıcaklığı (900°C) sabitken farklı kalsinasyon sürelerinde (8, 9 ve 11 saat) üç örnek daha pechini yöntemi ile üretilerek, kalsine edilmiştir. Kalsinasyon işleminden sonra elde edilen numunelerin XRD desenleri Şekil 6.46'da gösterilmiştir. Sabit kalsinasyon sıcaklığında (900°C), 8, 9, 10 ve 11 farklı kalsinasyon süresinde sentezlenen ürünlerin I(003)/I(104) pik şiddeti oranı, sırasıyla, 1,64; 2,13; 1,00 ve 2,29'dur

(Şekil 6.46). Numuneler birbirinden çok farklı katyon karışımı dereceleri sergilemiştir. Li-zengin NMC katot malzemelerindeki en önemli pik 44,44°'deki dar, uzun ve keskin piktir. Bu pikin düşük ve yüksek kalsinasyon sürelerinde belirgin bir şekilde oluşmaması, I(003)/I(104) pik şiddeti oranının yüksek çıkmasına neden olmuştur. Li-zengin NMC katot malzemelerinin XRD grafiklerinde bulunan 36,82; 37,83; 38,44; 48,70; 58,60; 64,41, 65,21 ve 68,49°'deki pikler, 8, 9 ve 11 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen numunelerde tam olarak oluşmamıştır. Benzer şekilde, 11 saat gibi yüksek kalsinasyon sürelerine çıkılması ile kararlı bir yapıya sahip olmayan bu numune zaman ilerledikçe, kristal yapıda değişimlere maruz kaldığı söylenebilir.

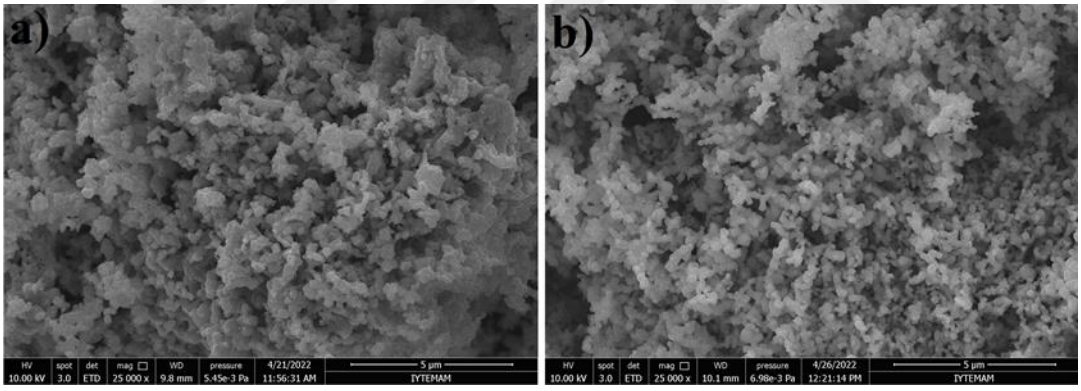
Genellikle, katot malzemeleri yüksek saflığa ve kristal yapıya (elektrokimyasal kapasiteyi pozitif yönde etkiler) sahip olması istenen bir durumdur [16]. Kalsinasyon sıcaklığının ve süresinin, yüksek saflığa ve kristalin bir yapıya sahip $Li_{1.2}Mn_{0.52}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ katot malzemesinin sentezi üzerine önemli bir etkiye sahip olduğu söylenebilir. Dolayısıyla, Şekil 6.45 ve 6.46'daki XRD sonuçlarına göre, 900°C, 10 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen numunenin elektrokimyasal performansının diğer örneklere göre daha iyi olacağı öngörülmüştür. Bu öngörü numunelerden elde edilen elektrokimyasal test verileri ile de uyuşmaktadır.



Şekil 6.46 900°C ve 8, 9, 10 ve 11 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen örneklerin XRD grafikleri.

6.4.1.2 Sentezlenen katot malzemelerinin SEM görüntüleri

Şekil 6.47, 850 ve 900°C kalsinasyon sıcaklıklarında, 10 saat boyunca kalsine edilerek, sentezlenen örneklerin SEM resimlerini göstermektedir. 850°C, 10 saatte sentezlenen parçacıklarda aglomerasyondan kaynaklı kümelenmeler görülmektedir (Şekil 6.47a). 900°C'deki parçacıklarla karşılaştırıldığında, homojen olarak dağılım sergilememiştir ve parçacıkların şekli birbirinden farklıdır. Sıcaklık 900°C'ye arttırıldığında, parçacıklar daha homojen olarak dağılmıştır. 900°C ve 10 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen parçacıkların ortalama boyutları 100-300 nanometre arasında değişmektedir ve parçacık şekli neredeyse küreseldir (Şekil 6.47b). 10 saat, 750 ve 800°C düşük kalsinasyon sıcaklığında sentezlenen örneklerin parçacık boyutunun, 900°C ve 10 saatte sentezlenen örneğinkinden büyük olacağı ve daha kötü elektrokimyasal performans sergileyecekleri öngörüldüğü için, SEM analizleri yapılmamıştır. Benzer durum, Şekil 6.5 ve 6.6'daki basınçlı CO_2 yöntemi ile düşük sıcaklıklarda sentezlenen örneklerde de tespit edilmiştir.



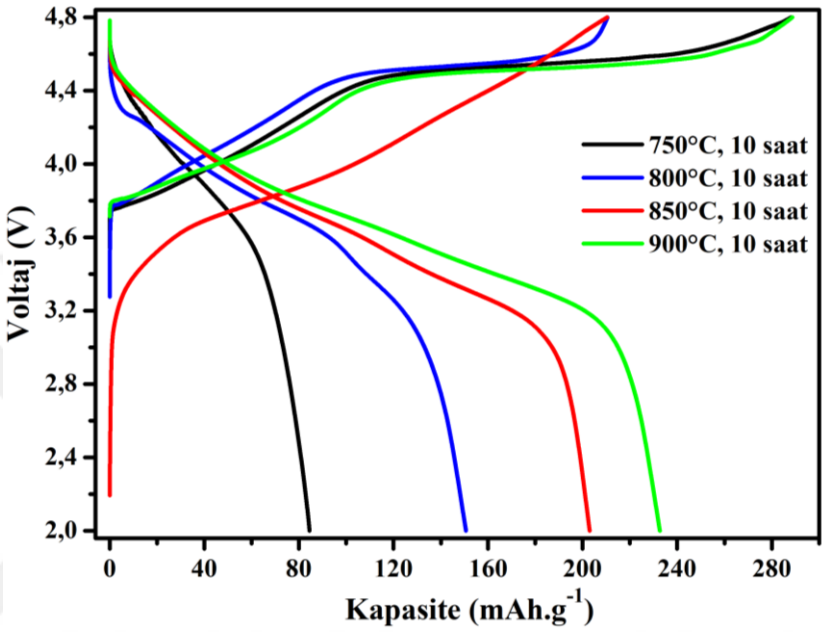
Şekil 6.47 a) 850 ve b) 900°C, 10 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen örneklerin SEM görüntüleri.

6.4.2 Kalsinasyon Sıcaklığı ve Süresinin Pilin Elektrokimyasal Özelliklerine Etkisi

6.4.2.1 Sentezlenen katot malzemelerinin başlangıç şarj/deşarj testleri

Şekil 6.48, 10 saat ve farklı kalsinasyon sıcaklıklarında (750, 800, 850 ve 900°C) sentezlenen numunelerin, C/20 akım yoğunluğundaki, başlangıç şarj/deşarj eğrilerini göstermektedir. Kalsinasyon sıcaklığı arttıkça, C/20 akım yoğunluğundaki, başlangıç şarj değerleri, sırasıyla, 288,20; 210,54; 210,41 ve

288,70 mAh/g'ken, başlangıç deşarj değerleri, 84,47; 150,64; 202,99 ve 232,66 olarak ölçülmüştür. Bu örneklerin başlangıç kulombik verimleri ise, sırasıyla, %29,31; %71,55; %96,47 ve %80,59 olarak hesaplanmıştır. 10 saat kalsinasyon süresi ve 750, 800, 850 ve 900°C kalsinasyon sıcaklıkları dikkate alındığında, 10 saat ve 900°C kalsinasyon şartlarında sentezlenen örnek, en iyi başlangıç şarj/deşarj profilleri sergilediği anlaşılmaktadır.

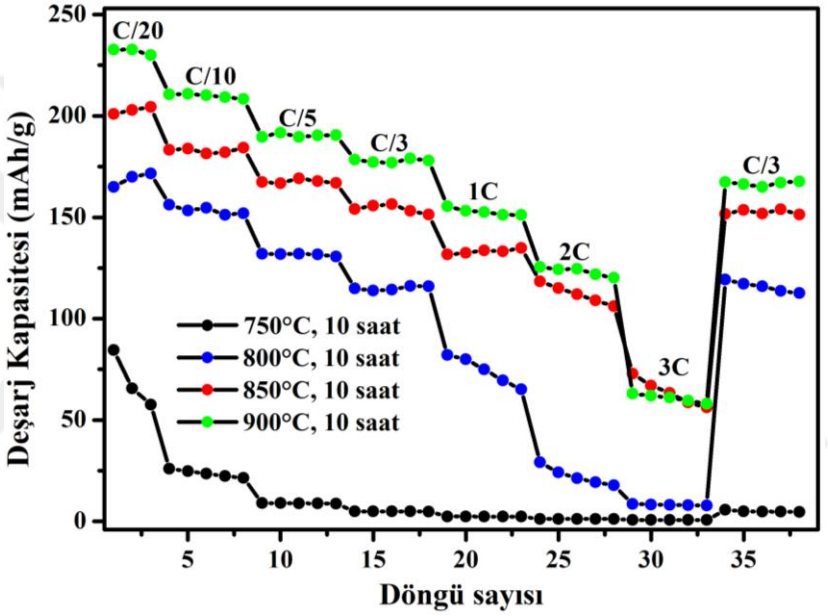


Şekil 6.48 10 saat ve 750, 800, 850 ve 900°C kalsinasyon şartlarında sentezlenen örneklerin C/20 akım yoğunluğundaki başlangıç şarj/deşarj eğrileri.

6.4.2.2 Sentezlenen katot malzemelerinin farklı hızlardaki performans testleri

10 saat ve 750, 800, 850 ve 900°C kalsinasyon şartlarında sentezlenen numunelerin farklı C akım yoğunluklarındaki (C/20-3C), ayrıntılı şarj/deşarj hız performans testleri Şekil 6.49'da sunulmuştur. Görüldüğü gibi, 750°C ve 10 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen numunenin tersine çevrilebilir deşarj kapasitesi, C/10'da yaklaşık olarak 23,48 mAh/g'ken, akım yoğunluğu arttırıldığında 3C'de 0,70 mAh/g'ye hızlıca düştüğü görülmektedir. 800°C ve 10 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen numunenin tersine çevrilebilir deşarj kapasitesi ise, C/10'da yaklaşık olarak 154,69 mAh/g'ken, akım yoğunluğu arttırıldığında 3C'de 8,15 mAh/g olarak ölçülmüştür. Aynı şekilde, 850°C ve 10 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen numunenin tersine çevrilebilir deşarj kapasitesi ise, C/10'da yaklaşık olarak 181,49 mAh/g'ken, akım yoğunluğu

arttırıldığında 3C'de 63,35 mAh/g olarak belirlenmiştir. 900°C ve 10 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen numunenin tersine çevrilebilir deşarj kapasitesi ise, C/10'da yaklaşık olarak 210,16 mAh/g'ken, akım yoğunluğu arttırıldığında 3C'de 55,43 mAh/g olarak ölçülmüştür. Kalsinasyon süresi (10 saat) sabitken, kalsinasyon sıcaklığı arttıkça, tüm C akım hızlarında, deşarj kapasite ölçüm değerlerinin de arttığı görülmektedir. C/10'dan 3C'ye yükseltilen hız kapasitesi sonuçlarına göre, 750, 800, 850 ve 900°C kalsinasyon sıcaklığında sentezlenen numunelerin kapasite tutma özelliği, sırasıyla, %2,98; %5,27; 34,91 ve %26,38 olarak hesaplanmıştır.

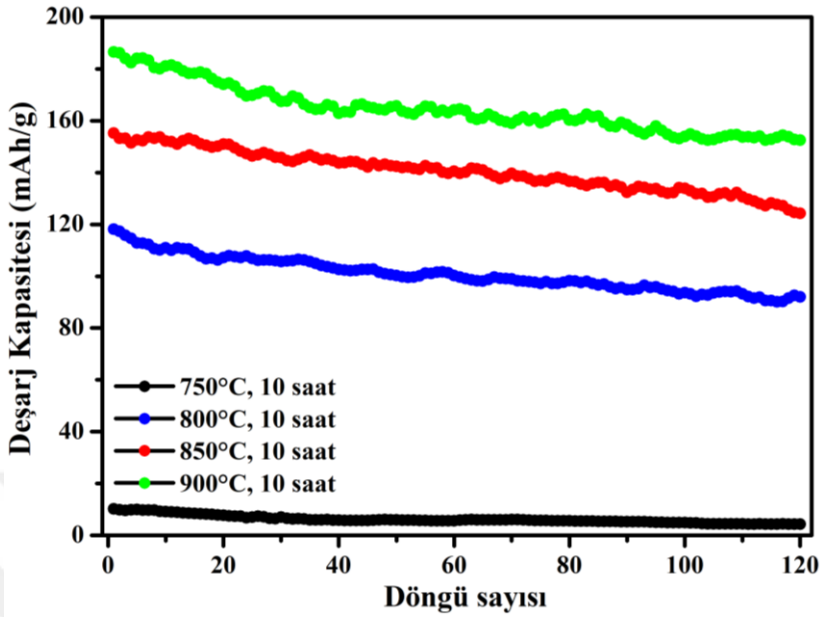


Şekil 6.49 10 saat ve 750, 800, 850 ve 900°C kalsinasyon şartlarında sentezlenen örneklerin farklı akım yoğunluklarındaki (C/20-3C) hız performans eğrileri.

6.4.2.3 Sentezlenen katot malzemelerinin çevrim ömrü testleri

Şekil 6.50, 10 saat ve 750, 800, 850 ve 900°C kalsinasyon şartlarında sentezlenen örneklerin, C/3 akım yoğunluğundaki, döngü performanslarını göstermektedir. Bu örnekler, 120 döngü boyunca, sırasıyla, %46,78; %77,14; %81,14 ve %88,65 kapasite tutma oranı sergilemiştir. Başlangıç şarj/deşarj, hız kapasite ve döngü performansı testleri dikkate alındığında, en iyi elektrokimyasal performansın 900°C, 10 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen numuneye ait olduğu saptanmıştır. Tüm katkılama deneylerinde, Sn ve Al

katkılama miktarının belirlenmesi için optimum 900°C, 10 saat kalsinasyon şartları uygulanmıştır.



Şekil 6.50 900°C ve 3, 4 ve 5 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen örneklerin C/3 akım yoğunluğundaki döngü performansları.

6.5 Pechini Yönteminde Optimum Sn Katkılama Miktarının Tespiti

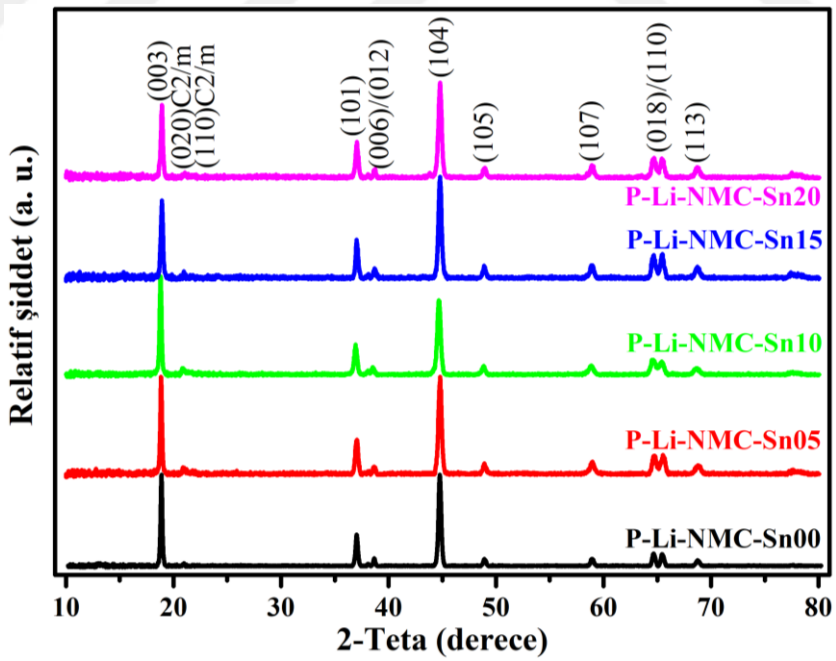
6.5.1 Sn Katkılama Miktarının Parçacık Oluşumu Üzerine Etkisi

Pechini yöntemi uygulanırken, Sn katkılaması reaksiyon ortamına ilave edilmiştir. $Li_{1.2}Mn_{0.52}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ katot malzemesinin sentezi için belirlenen optimum kalsinasyon şartları (900°C ve 10 saat), Sn katkılı örneklerin kalsinasyonu için uygulanmıştır ve farklı elektrokimyasal performansa sahip $Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Sn_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.000, 0.005, 0.010, 0.015 ve 0.020) katot malzemeleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bu örneklerin karakterizasyon ve elektrokimyasal çalışmaları aşağıda detaylı bir şekilde ele alınmıştır.

6.5.1.1 Sn katkılı-$Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Sn_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ örneklerinin XRD diyagramları

Pechini yönteminde, Sn katkılama işlemi ile, azalan Mn mol miktarı kadar, Sn reaksiyon ortamına ilave edilmiştir. Yöntemin uygulanmasından sonra elde edilen ara ürünler, 900°C'de 10 saat kalsinasyon işlemine tabi tutulamasıyla, Sn katkılı-$Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Sn_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.005, 0.010, 0.015 ve 0.020) katot malzemeleri sentezlenmiştir. Bu 5 örnek, sırasıyla, P-Li-NMC-Sn00, P-Li-NMC-

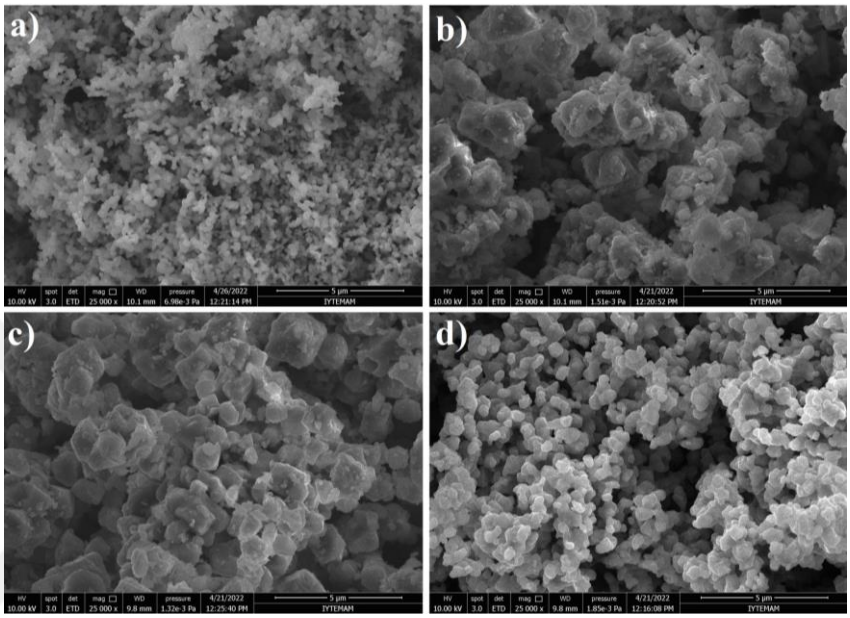
Sn05, P-Li-NMC-Sn10, P-Li-NMC-Sn15 ve P-Li-NMC-Sn20 etiketleri ile kodlanmıştır ve numunelerin XRD desenleri Şekil 6.51'de gösterilmiştir. Sn katkılı-$Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Sn_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ katot malzemelerinin tüm güçlü kırınım pikleri, hegzagonal α-$NaFeO_2$ yapısı (uzay grup: $R\bar{3}m$, No. 166) olarak tanımlanmıştır. Az miktardaki Sn'nin, Mn ile başarılı bir şekilde yer değiştirdiği, XRD desenlerinden anlaşılmaktadır. Şekil 6.51'deki, katkısız P-Li-NMC-Sn00 örneğinin XRD pikleri, katkılı diğer ürünlerin pikleri ile aynıdır (Şekil 6.51). Ayrıca, katkılı tüm örneklerin XRD piklerinde, her hangi bir safsızlık piki görülmemektedir. Bu da, katkılanan örneklerde, 35°'de XRD ana pikini [129] veren SnO_2 gibi yapıların oluşmadığı, Sn'nin hegzagonal yapıya başarılı bir şekilde katkılandığı anlamı taşımaktadır. Örnekler arasında tek ve en belirgin fark, katyon karışımı derecesi, I(003)/I(104) oranıdır. Sn katkılama mol miktarlarına göre (x=0.000, 0.005, 0.010, 0.015 ve 0.020) ürünlerin I(003)/I(104) pik şiddeti oranı, sırasıyla, 1,00; 0,99; 1,32; 0,77 ve 0,77'dir. Katyon karışımı derecesi elektrokimyasal performansı etkilediği için, katkılama miktarının etkisi elektrokimyasal test sonuçlarına göre değerlendirilmiştir.



Şekil 6.51 Sn katkılı-$Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Sn_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.000, 0.005, 0.010, 0.015 ve 0.020) numunelerinin XRD diyagramları.

6.5.1.2 Sn katkılı-$Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Sn_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ örneklerinin SEM görüntüleri

Şekil 6.52, P-Li-NMC-Sn00, P-Li-NMC-Sn05, P-Li-NMC-Sn10 ve P-Li-NMC-Sn15 numunelerinin SEM resimlerini göstermektedir. Örneklerin parçacık boyutu ve dağılımı, şekli gibi yüzey morfolojileri birbirine benzememektedir ve Sn katkılama işlemi, $Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Sn_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ parçacıklarının morfolojisini değiştirmiştir.



Şekil 6.52 a) P-Li-NMC-Sn00, b) P-Li-NMC-Sn05, c) P-Li-NMC-Sn10 ve d) P-Li-NMC-Sn15 numunelerinin SEM görüntüleri.

Katkısız P-Li-NMC-Sn00 örneği, homojen olarak dağılım göstermiş olup, parçacık şekli neredeyse küreseldir. Parçacıkların ortalama boyutları, 100-300 nanometre arasında değişmektedir (Şekil 6.52a). P-Li-NMC-Sn05 örneği ise, homojen olarak dağılım göstermemiş olup, parçacıklar makro-kümelenmeler şeklinde oluşmuştur. Parçacıkların ortalama boyutları, 2-5 mikron arasında değişmektedir (Şekil 6.52b). P-Li-NMC-Sn10 örneği de, homojen olarak dağılım göstermemiş olup, bu örnekteki parçacıklar da makro-kümelenmeler şeklinde oluşmuştur. Parçacıkların ortalama boyutları, 1-4 mikron arasında değişmektedir (Şekil 6.52c). P-Li-NMC-Sn15 örneği ise, homojen olarak dağılım göstermiş olup, parçacık şekli neredeyse küreseldir. Parçacıkların ortalama boyutları, 1-2 mikron arasında değişmektedir (Şekil 6.52d). Dolayısıyla, katkılama miktarları parçacıkların morfolojilerini önemli derecede etkilemiştir. Az miktardaki

katkılama ile daha büyük parçacıklar sentezlenmiştir. Katkılama miktarı arttıkça parçacıkların boyutları küçülmüş ve daha düzenli yapılar oluşmuştur. Lityum iyon bataryalarında kullanılan katot malzemelerinin ortalama parçacık boyutu ve dağılımı, parçacık şekli ve yüzey morfolojisi çok önemlidir [119].

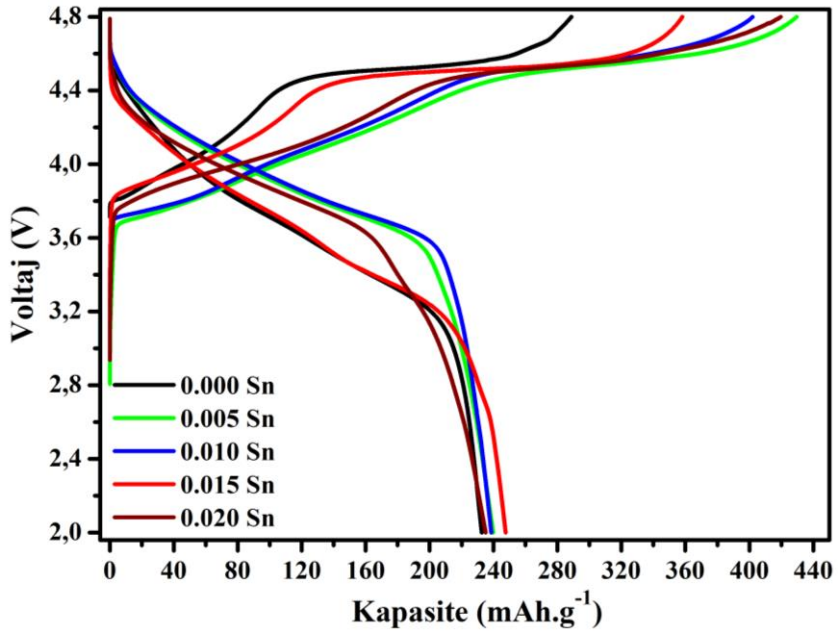
6.5.1.3 P-Li-NMC-Sn00 ve P-Li-NMC-Sn15 örneklerinin bileşim kompozisyonları

ICP-OES analizi ile elde edilen verilerden, Li-NMC-Sn00 ve Li-NMC-Sn15 örneklerinin kimyasal kompozisyonunun (molar bileşiminin), sırasıyla, $Li_{1.215}Mn_{0.513}Sn_{0.000}Ni_{0.209}Co_{0.082}$ ve $Li_{1.217}Mn_{0.492}Sn_{0.014}Ni_{0.207}Co_{0.081}$ olduğu tespit edilmiştir. Yapıdaki Li, Mn, Sn, Ni ve Co elementlerinin molar bileşimi, teorik bileşim değerlerine yakın olduğu görülmektedir.

6.5.2 Sn Katkılama Miktarının Pilin Elektrokimyasal Özellikleri Üzerine Etkisi

6.5.2.1 Sn katkılı-$Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Sn_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ örneklerinin başlangıç şarj/deşarj testleri

P-Li-NMC-Sn00, P-Li-NMC-Sn05, P-Li-NMC-Sn10, P-Li-NMC-Sn15 ve P-Li-NMC-Sn20 numunelerinin, C/20 akım yoğunluğundaki, başlangıç şarj/deşarj kapasite değerleri, Şekil 6.53'te gösterilmiştir.

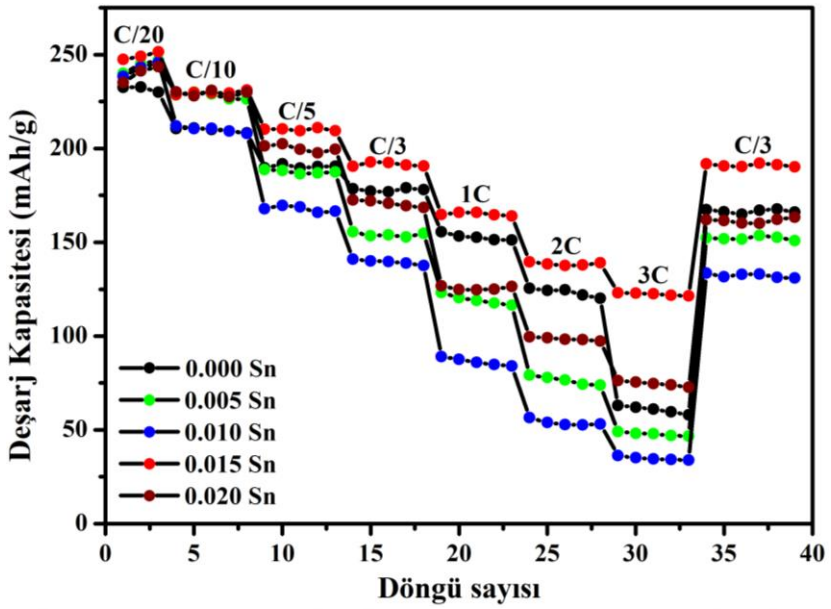


Şekil 6.53 $Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Sn_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.000, 0.005, 0.010, 0.015 ve 0.020) numunelerinin başlangıç şarj/deşarj eğrileri.

Bu örnekler için başlangıç şarj kapasite değerleri, C/20 akım yoğunluğunda, sırasıyla, 288,70; 429,61; 402,08; 358,10 ve 419,69 mAh/g'ken, yine aynı akım yoğunluğunda, başlangıç deşarj değerleri, 232,66; 239,80; 238,62; 247,59 ve 235,09 mAh/g olarak ölçülmüştür. Örnekler arasında, en iyi başlangıç şarj/deşarj profilleri sergileyen, 0.015 Sn katkısı içeren P-Li-NMC-Sn15 örneğine aittir.

6.5.2.2 Sn katkılı-$Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Sn_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ örneklerinin farklı hızlardaki performans testleri

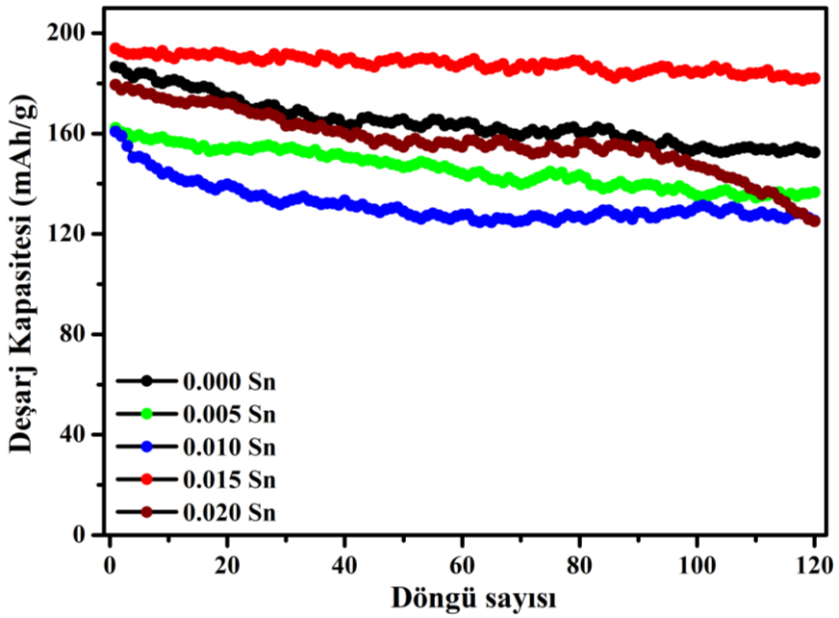
Şekil 6.54'te, P-Li-NMC-Sn00, P-Li-NMC-Sn05, P-Li-NMC-Sn10, P-Li-NMC-Sn15 ve P-Li-NMC-Sn20 numunelerinin, farklı C/20-3C akım yoğunluklarında sergiledikleri, ayrıntılı hız performans deşarj kapasite değerleri sunulmuştur. Katkısız P-Li-NMC-Sn00 numunesinin tersine çevrilebilir deşarj kapasitesi, C/10'da yaklaşık olarak 209,86 mAh/g'ken, akım yoğunluğu arttırıldığında 3C'de 60,70 mAh/g olarak belirlenmiştir. P-Li-NMC-Sn05 numunesinin tersine çevrilebilir deşarj kapasitesi ise, C/10'da yaklaşık olarak 228,04 mAh/g'ken, akım yoğunluğu arttırıldığında 3C'de 47,72 mAh/g olarak belirlenmiştir. P-Li-NMC-Sn10 numunesinin tersine çevrilebilir deşarj kapasitesi ise, C/10'da yaklaşık olarak 210,14 mAh/g'ken, akım yoğunluğu arttırıldığında 3C'de 34,76 mAh/g olarak belirlenmiştir. P-Li-NMC-Sn15 numunesinin tersine çevrilebilir deşarj kapasitesi ise, C/10'da yaklaşık olarak 229,76 mAh/g'ken, akım yoğunluğu arttırıldığında 3C'de 122,32 mAh/g olarak belirlenmiştir. P-Li-NMC-Sn20 numunesinin tersine çevrilebilir deşarj kapasitesi ise, C/10'da yaklaşık olarak 229,34 mAh/g'ken, akım yoğunluğu arttırıldığında 3C'de 74,58 mAh/g olarak belirlenmiştir. Bununla birlikte, C/10'dan 3C'ye yükseltilen hız kapasitesi sonuçlarına göre, katkısız 0.000 Sn ve katkılı 0.005 Sn, 0.010 Sn, 0.015 Sn ve 0.020 Sn örneklerinin numunelerinin kapasite tutma oranları, sırasıyla, %28,92; %20,93; %16,54; %53,23 ve %32,52 olarak hesaplanmıştır. Örnekler arasında, farklı hızlarda (C/20-3C) en iyi hız performansı sergileyen numune, 0.015 Sn katkısı içeren P-Li-NMC-Sn15 numunesine aittir.



Şekil 6.54 $Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Sn_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.000, 0.005, 0.010, 0.015 ve 0.020) numunelerinin hız performans eğrileri.

6.5.2.3 Sn katkılı-$Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Sn_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ örneklerinin çevrim ömrü testleri

P-Li-NMC-Sn00, P-Li-NMC-Sn05, P-Li-NMC-Sn10, P-Li-NMC-Sn15 ve P-Li-NMC-Sn20 numunelerinin, C/3 akım yoğunluğundaki, çevrim performansı Şekil 6.55'te gösterilmiştir.

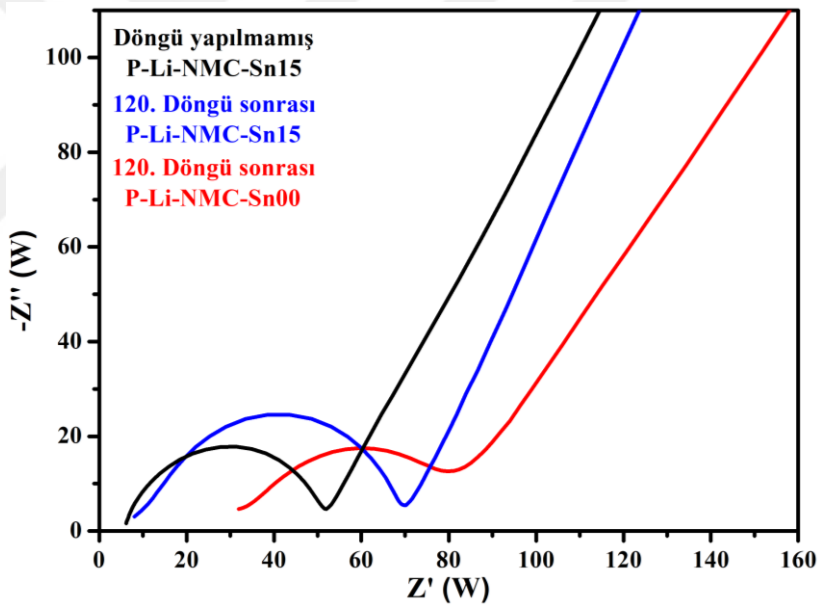


Şekil 6.55 $Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Sn_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.000, 0.005, 0.010, 0.015 ve 0.020) numunelerinin döngü performansları.

Bu örnekler 120 döngü boyunca, sırasıyla, %81,77; %84,29; %77,95; %93,88 ve %69,69 kapasite tutma özelliği sergilemiştir. En iyi elektrokimyasal performansın 0.015 Sn katkılı P-Li-NMC-Sn15 örneğine ait olduğu saptanmış olup, en iyi başlangıç şarj/deşarj, farklı C'lerde hız performansı ve döngü performansı sergilediği tespit edilmiştir.

6.5.2.4 Sn katkılı-$Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Sn_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ örneklerinin empedans ölçüm testleri

P-Li-NMC-Sn00 ve P-Li-NMC-Sn15 numunelerinin empedans ölçüm eğrileri, Şekil 6.56'da verilmiştir. Burada, P-Li-NMC-Sn15 numunesinden yapılmış, hiç şarj/deşarj edilmemiş pil hücreleri ile birlikte, 120 kez şarj/deşarj edilmiş P-Li-NMC-Sn00 ve P-Li-NMC-Sn15 numunelerinden hazırlanan yarım hücrelerin empedans eğrileri mevcuttur.



Şekil 6.56 $Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Sn_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.000 ve 0.015) numunelerinin döngü yapılmamış ve 120. döngü sonrası empedans eğrileri.

Şekil 6.56'daki, yarım daire, eğimli çizgi ve yarım daire/gerçek eksen arasındaki kesişme, sırasıyla, katı elektrot/elektrolit ara yüzeyindeki yük transfer direncini (Rct), tabakalı oksit yapısındaki Li^+'nın difüzyonunu temsil eden Warburg empedansını (Wo) ve çözüm direncini (Rs) temsil etmektedir [26]. Hiç şarj/deşarj edilmemiş P-Li-NMC-Sn15 numunesinin Rs değeri 6,15'ken, 120 döngü sonunda bu değer 8,02'ye yükselmiştir. (Tablo 6.7 ve Şekil 6.56). Aynı

örnek için 120 döngü sonunda Rct değeri ise, 52,00'dan, 69,81'e artmıştır. Katkılanmamış P-Li-NMC-Sn00 örneği için, Rct değeri 79,68'dir ve bu değer Al katkılaması ile azalmıştır. P-Li-NMC-Sn15 örneği, P-Li-NMC-Sn00 numunesine göre, 120 döngü boyunca yarım hücre içerisinde, daha az dirençlere maruz kalmıştır. Katot elektrotunun yapısındaki Li^{+}'nın katot ve anot elektrotları arasındaki difüzyonunun hızlandığı anlamı taşımaktadır ve elde edilen bu empedans ölçümleri elektrokimyasal test sonuçlar ile de uyuşmaktadır.

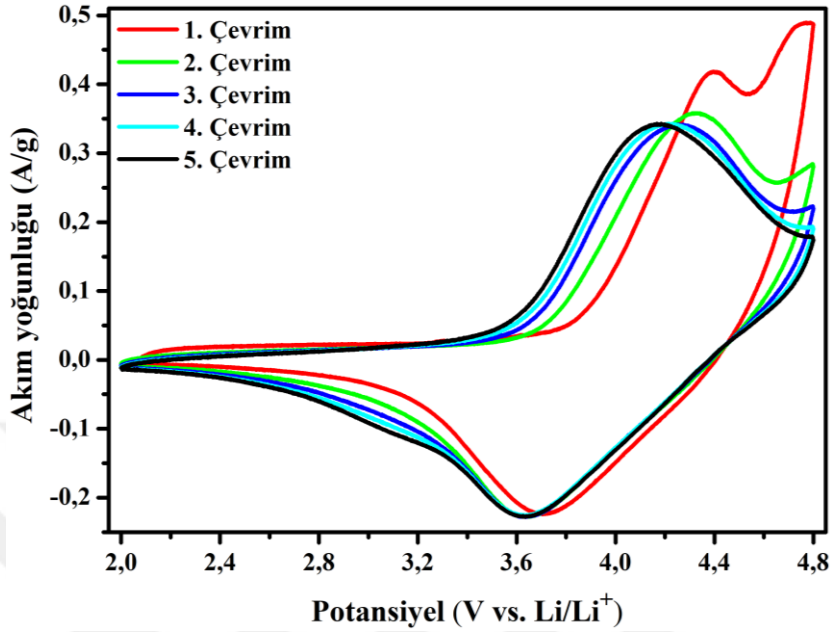
Tablo 6.7 $Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Sn_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.000 ve 0.015) numunelerinin Rs ve Rct değerleri.

Numuneler	Rs (Ω)		Rct (Ω)	
	0. Döngü	120. Döngü	0. Döngü	120. Döngü
P-Li-NMC-Sn00	-	31,93	-	79,68
P-Li-NMC-Sn15	6,15	8,02	52,00	69,81

6.5.2.5 Sn katkılı-$Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Sn_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ örneklerinin çevrimsel voltametre ölçüm testleri

P-Li-NMC-Sn15 numunesinin, 5 döngü için, çevrimsel voltametre eğrileri Şekil 6.57'de gösterilmiştir. Bu numune, 1. şarjda 3,75-4,80 V arasında iki oksidasyon piki sergilemiştir. Bu pikler, Co^{+3} ve Ni^{+2}'nin oksidasyon reaksiyonlarıyla birlikte, Li_2MnO_3 bileşeninin geri döndürülemez aktivasyonunu temsil etmektedir [16, 154]. 4,52 ve 3,62 civarındaki iki indirgeme tepe noktası, Ni^{+3} ve Co^{+4}'ün indirgenmesine karşılık gelmektedir (Şekil 6.57). 3,00 V civarındaki zayıf pik, Mn^{+4}'ün indirgenmesini temsil etmektedir ve bu da, 1. şarj işlemi sırasında tersinmez oksijen kaybından kaynaklanan şarj kaybı buradan karşılanmaktadır (Denklem 6.3 ve Şekil 6.57) [154, 155]. Li_2MnO_3 bileşeninin aktivasyonu tersinmez olduğundan, ilk şarjda meydana gelen ~4,74 V'deki pik, ikinci şarjda kaybolmaktadır (Şekil 6.57). Li-zengin NMC katot malzemeleri genellikle yüksek döngüden sonra voltaj kaybı yaşamaktadır. Literatürde, ilk döngüden sonraki çevrimsel voltametre eğrilerinde, zayıf döngü kararlılığı [154] ve tabakalıdan spinel faza dönüşüm [16] nedeniyle, üst üste örtüşmesinde dalgalanmalar gözlemlenmektedir. Şekil 6.57'de görüldüğü gibi, 0.015 Sn katkılı P-Li-NMC-

Sn15 numunesinin döngü kararlılığının arttırıldığı, ilk 5 çevrim için çevrimsel voltametre eğrilerinin, daha düzenli bir şekilde, üst üste örtüşmesinden anlaşılmaktadır.



Şekil 6.57 P-Li-NMC-Sn15 numunesinin CV eğrisi.

6.6 Pechini Yönteminde Optimum Al Katkılama Miktarının Tespiti

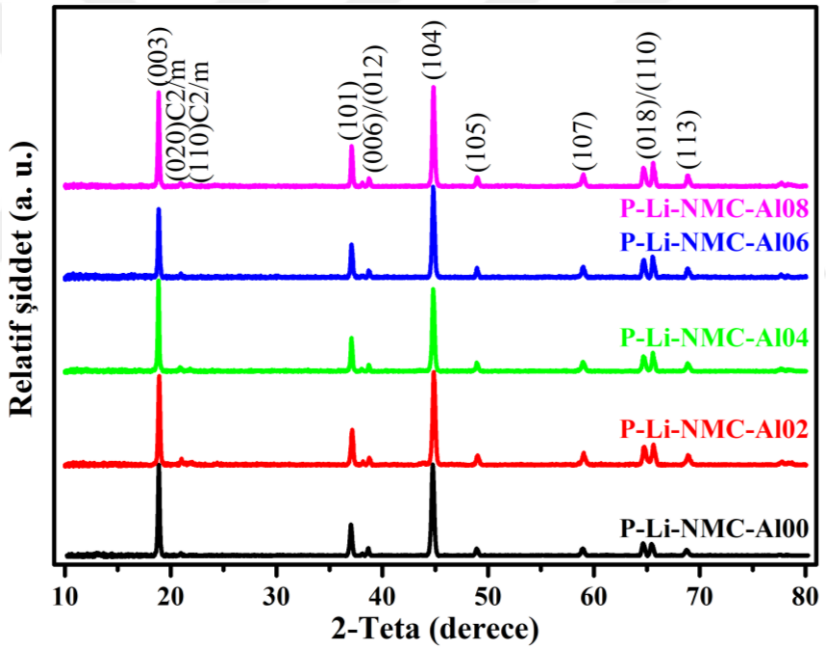
6.6.1 Al Katkılama Miktarının Parçacık Oluşumu Üzerine Etkisi

Pechini yöntemi uygulanırken, Al katkılaması reaksiyon ortamına ilave edilmiştir. $Li_{1.2}Mn_{0.52}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ katot malzemesinin sentezi için belirlenen optimum kalsinasyon şartları (900°C, 10 saat), Al katkılı örneklerin kalsinasyonu için uygulanmıştır ve farklı elektrokimyasal özellikte $Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Al_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.00, 0.02, 0.04, 0.06 ve 0.08) katot malzemeleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bu örneklerin karakterizasyonu ve elektrokimyasal çalışmaları aşağıda detaylı bir şekilde ele alınmıştır.

6.6.1.1 Al katkılı-$Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Al_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ örneklerinin XRD diyagramları

Pechini yönteminde, Al katkılama işlemi, azalan Mn mol miktarı kadar, Al reaksiyon ortamına ilave edilmiştir. Yöntemin uygulanmasından sonra elde edilen ara ürünler 900°C'de, 10 saat kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur ve farklı kompozisyona sahip Al katkılı-$Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Al_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.00, 0.02, 0.04, 0.06 ve 0.08) katot malzemeleri sentezlenmiştir. Şekil 6.58'deki XRD

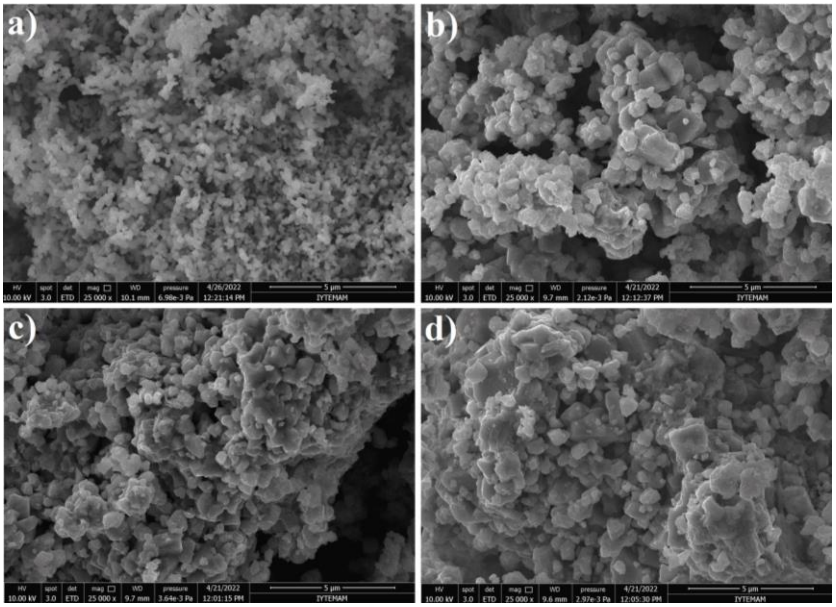
desenleri, Al katkılı-$Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Al_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.00, 0.02, 0.04, 0.06 ve 0.08) örneklerinin kırınım piklerini göstermektedir. Numunelerin tüm XRD güçlü kırınım pikleri, hegzagonal α-$NaFeO_2$ yapısı (uzay grup: $R\bar{3}m$, NO. 166) olarak tanımlanmıştır. Az miktardaki Al'in, Mn ile başarılı bir şekilde yer değiştirdiği, XRD desenlerinden anlaşılmaktadır. Şekil 6.58'de, katkısız 0.00 Al örneklerinin XRD kırınım pikleri, katkılı diğer ürünlerin pikleri ile aynıdır ve Al'in hegzagonal yapıya başarılı bir şekilde katıldığı anlamı taşımaktadır. Örnekler arasında tek ve en belirgin fark, katyon karışımı derecesi, I(003)/I(104) oranıdır. Al katkılama mol miktarlarına göre (0.00, 0.02, 0.04, 0.06 ve 0.08), ürünlerin I(003)/I(104) pik şiddeti oranı, sırasıyla, 1,00; 0,96; 1,10; 0,76 ve 0,94'tür. Katyon karışımı derecesi elektrokimyasal performansı etkilediği için, katkılama miktarının etkisi elektrokimyasal test sonuçlarına göre değerlendirilmiştir.



Şekil 6.58 Al katkılı-$Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Al_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.00, 0.02, 0.04, 0.06 ve 0.08) numunelerinin XRD diyagramları.

6.6.1.2 Al katkılı-$Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Al_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ örneklerinin SEM görüntüleri

Şekil 6.59, P-Li-NMC-Al00, P-Li-NMC-Al02, P-Li-NMC-Al04 ve P-Li-NMC-Al06 örneklerinin SEM görüntülerini gösterilmektedir. Dört örneğin parçacık boyutu ve dağılımı gibi yüzey morfolojileri birbirine benzememektedir ve Al katkılama işlemi, $Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Al_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ parçacıklarının morfolojisini değiştirmiştir.



Şekil 6.59 a) P-Li-NMC-Al00, b) P-Li-NMC-Al02, c) P-Li-NMC-Al04 ve d) P-Li-NMC-Al06 numunelerinin SEM görüntüleri.

Katkısız P-Li-NMC-Al00 örneğinin parçacıkları, homojen olarak dağılım sergilemiştir ve parçacıkların şekli neredeyse küreseldir. Parçacıkların ortalama boyutları, 100-300 nanometre arasında değişmektedir (Şekil 59a). P-Li-NMC-Al02 örneği ise, homojen olarak dağılım göstermemiş olup, parçacıklar makro-kümelenmeler şeklinde oluşmuştur. Parçacıkların ortalama boyutları, 1-4 mikron arasında değişmektedir (Şekil 59b). P-Li-NMC-Al04 örneği de, homojen olarak dağılım göstermemiş olup, bu örnekte küçük bireysel parçacıklar bulunmasına rağmen, makro-kümelenmelerden oluşmuştur. Parçacıkların ortalama boyutları, 2-5 mikron arasında değişmektedir (Şekil 59c). P-Li-NMC-Al06 Al örneği de, homojen olarak dağılım göstermemiş olup, bu örnekte de küçük bireysel parçacıklar bulunmasına rağmen, makro-kümelenmelerden oluşmuştur. Parçacıkların ortalama boyutları, 1-6 mikron arasında değişmektedir (Şekil 59d). Dolayısıyla, katkısız P-Li-NMC-Al00 örneği daha küçük parçacıklardan oluşurken, farklı katkılama miktarları ile parçacıkların morfolojileri önemli derecede değişmiştir. Katkılama miktarı arttıkça parçacıkların boyutları artmış ve daha düzensiz yapılar oluşmuştur.

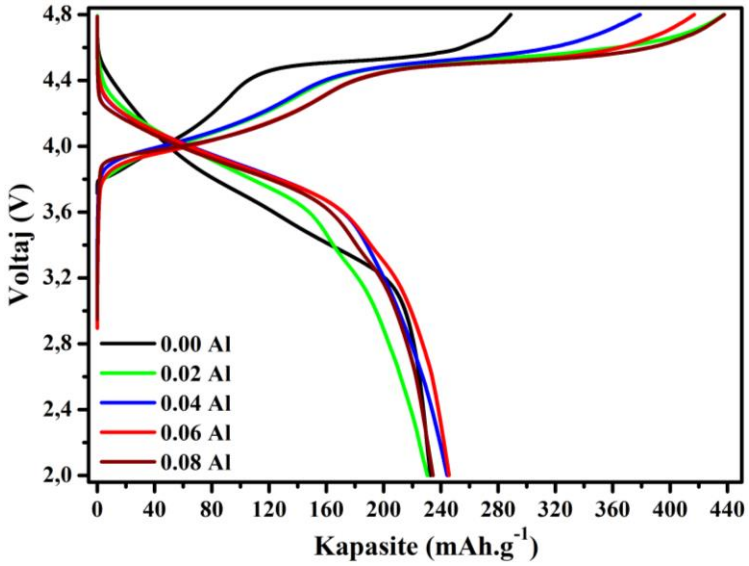
6.6.1.3 P-Li-NMC-Al00, P-Li-NMC-Al04 ve P-Li-NMC-Al06 örneklerinin bileşim kompozisyonları

ICP-OES analizi ile elde edilen verilerden, P-Li-NMC-Al00, P-Li-NMC-Al04 ve P-Li-NMC-Al06 numunelerinin kimyasal kompozisyonunun (molar bileşiminin), sırasıyla, $Li_{1.215}Mn_{0.513}Al_{0.000}Ni_{0.209}Co_{0.082}$, $Li_{1.219}Mn_{0.477}Al_{0.039}Ni_{0.208}Co_{0.082}$ ve $Li_{1.223}Mn_{0.448}Al_{0.057}Ni_{0.201}Co_{0.080}$ olduğu tespit edilmiştir. Yapıdaki Li, Mn, Al, Ni ve Co elementlerinin molar bileşimi, teorik bileşim değerlerine yakın olduğu görülmektedir.

6.6.2 Al Katkılama Miktarının Pilin Elektrokimyasal Özellikleri Üzerine Etkisi

6.6.2.1 Al katkılı-$Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Al_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ örneklerinin başlangıç şarj/deşarj testleri

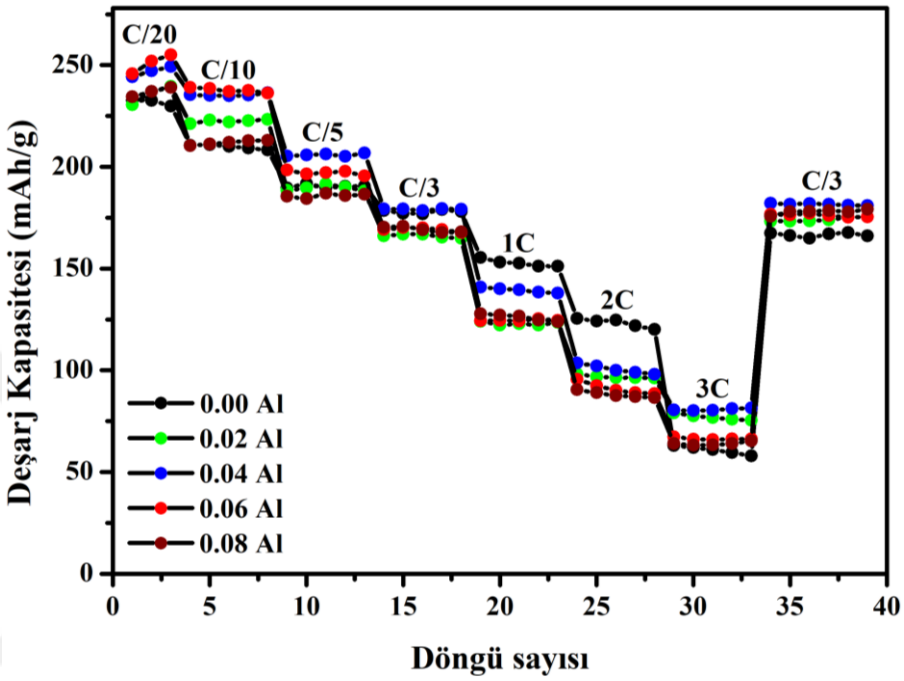
P-Li-NMC-Al00, P-Li-NMC-Al02, P-Li-NMC-Al04, P-Li-NMC-Al06 ve P-Li-NMC-Al08 numunelerinin, C/20 akım yoğunluğundaki, başlangıç şarj/deşarj kapasite değerleri, Şekil 6.60'ta gösterilmiştir. Bu örnekler için başlangıç şarj kapasite değerleri, C/20 akım yoğunluğunda, sırasıyla, 288,70; 437,28; 379,02; 416,87 ve 437,92 mAh/g'ken, yine aynı akım yoğunluğunda, başlangıç deşarj değerleri, 232,66; 230,59; 244,44; 245,71 ve 234,43 mAh/g olarak ölçülmüştür. Örnekler arasında, en iyi başlangıç şarj/deşarj profilleri sergileyen örnekler, 0.04 Al ve 0.06 Al katkısı içeren Li-NMC-Al04 ve Li-NMC-Al06 numunelerine aittir.



Şekil 6.60 $Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Al_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.00, 0.02, 0.04, 0.06 ve 0.08) numunelerinin başlangıç şarj/deşarj eğrileri.

6.6.2.2 Al katkılı-$Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Al_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ örneklerinin farklı hızlardaki performans testleri

P-Li-NMC-Al00, P-Li-NMC-Al02, P-Li-NMC-Al04, P-Li-NMC-Al06 ve P-Li-NMC-Al08 örneklerinin, farklı C/20-3C akım yoğunluklarında sergiledikleri, ayrıntılı deşarj hız performans deşarj kapasite ölçümleri Şekil 6.61'de sunulmuştur.



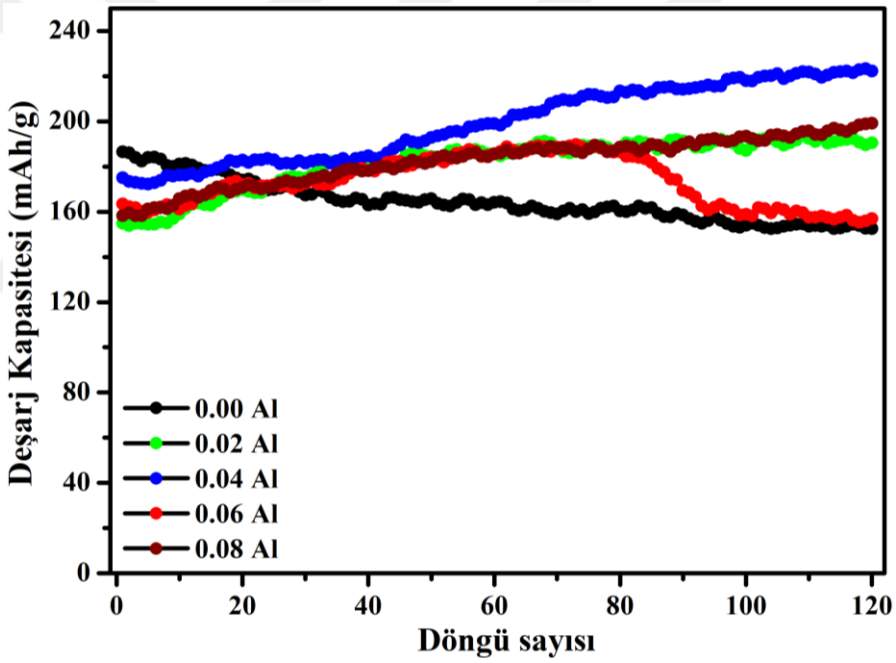
Şekil 6.61 $Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Al_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.00, 0.02, 0.04, 0.06 ve 0.08) numunelerinin hız performans eğrileri.

Katkısız P-Li-NMC-Al00 numunesinin tersine çevrilebilir deşarj kapasitesi, C/10'da yaklaşık olarak 209,86 mAh/g'ken, akım yoğunluğu arttırıldığında 3C'de 60,70 mAh/g olarak belirlenmiştir. P-Li-NMC-Al02 numunesinin tersine çevrilebilir deşarj kapasitesi ise, C/10'da yaklaşık olarak 222,47 mAh/g'ken, akım yoğunluğu arttırıldığında 3C'de 76,98 mAh/g olarak belirlenmiştir. P-Li-NMC-Al04 numunesinin tersine çevrilebilir deşarj kapasitesi ise, C/10'da yaklaşık olarak 235,40 mAh/g'ken, akım yoğunluğu arttırıldığında 3C'de 80,70 mAh/g olarak belirlenmiştir. P-Li-NMC-Al06 numunesinin tersine çevrilebilir deşarj kapasitesi ise, C/10'da yaklaşık olarak 237,66 mAh/g'ken, akım yoğunluğu arttırıldığında 3C'de 66,37 mAh/g olarak belirlenmiştir. P-Li-NMC-Al08 numunesinin tersine çevrilebilir deşarj kapasitesi ise, C/10'da yaklaşık olarak 211,92 mAh/g'ken, akım yoğunluğu arttırıldığında 3C'de 63,96 mAh/g olarak

belirlenmiştir. Bununla birlikte, C/10'dan 3C'ye yükseltilen hız kapasitesi sonuçlarına göre, P-Li-NMC-Al00, P-Li-NMC-Al02, P-Li-NMC-Al04, P-Li-NMC-Al06 ve P-Li-NMC-Al08 örneklerinin kapasite tutma oranları, sırasıyla, %28,92; %34,60; %34,28; %27,93 ve %30,18 olarak hesaplanmıştır. Tüm örnekler, C/20-3C'de, birbirine yakın kapasite tutma özelliği sergilemiştir. Örnekler arasında, farklı hızlarda en iyi hız performansı sergileyen örnek, 0.04 Al katkısı içeren numuneye aittir.

6.6.2.3 Al katkılı-$Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Al_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ örneklerinin çevrim ömrü testleri

Li-NMC-Al00, Li-NMC-Al02, Li-NMC-Al04, Li-NMC-Al06 ve Li-NMC-Al08 örneklerinin, 120 döngü boyunca C/3'teki çevrim performansı, Şekil 6.62'de sunulmuştur.



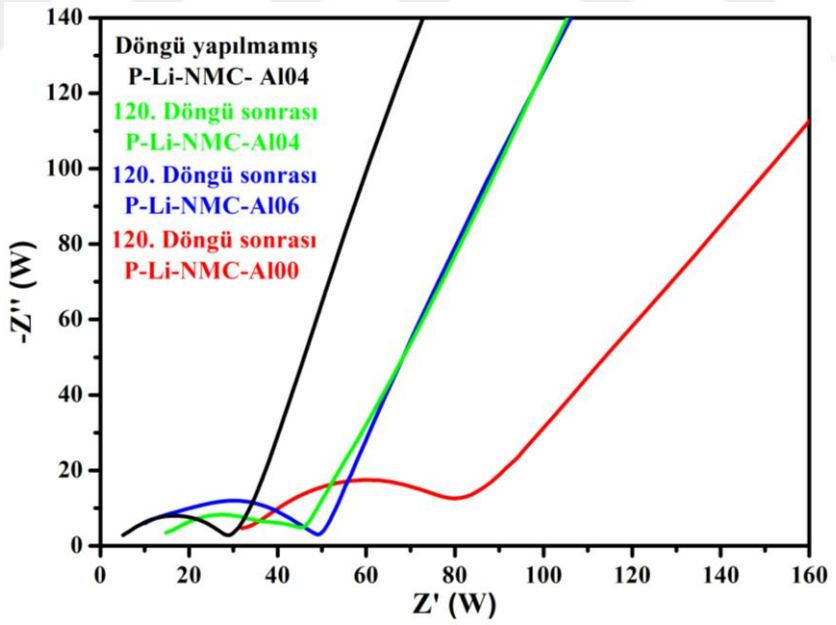
Şekil 6.62 $Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Al_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.00, 0.02, 0.04, 0.06 ve 0.08) numunelerinin döngü performansları.

Li-NMC-Al00 örneğinin, 120 döngü boyunca deşarj değerinde sürekli azalmalar görülmüştür. Bunun tam tersi katkılı diğer örneklerde, ilginç bir şekilde, 120 döngü sonuna kadar, deşarj kapasitesinde artışlar görülmektedir. Bunun nedeni, katkılı Li-NMC-Al02, Li-NMC-Al04, Li-NMC-Al06 ve Li-NMC-Al08 örneklerinin yüzey morfolojisinden kaynaklanıyor olabilir. Çünkü bu örneklerin parçacık boyutu, 1-6 mikron arasında dağılım sergilerken, katkısız 0.00 Al örneğinin her

bir parçacığı 100-300 nanometre arasında değişim göstermektedir. Katkılı örneklerin yüzey alanının düşük olmasından dolayı, elektrot/elektrolit ara yüzeyinde, Li^+'nın difüzyonu ilk döngüde zorlaşmaktadır. Benzer bir durum ile literatürde de karşılaşılmıştır. Al katkılı-$Li_{1.28}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.02}Al_{0.03}O_2$ örneği, 1C'de, 1. döngü sonunda 204,25 mAh/g deşarj kapasitesi sergilerken, 200. döngü sonunda deşarj kapasitesi artarak 223,25 mAh/g'a ulaşmıştır [92]. Diğer bir çalışmada da benzer bir durum söz konusudur [128].

6.6.2.4 Al katkılı-$Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Al_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ örneklerinin empedans ölçüm testleri

P-Li-NMC-Al00, P-Li-NMC-Al04 ve P-Li-NMC-Al06 numunelerinin empedans ölçüm eğrileri, Şekil 6.63'te verilmiştir. Burada, P-Li-NMC-Al04 numunesinden yapılmış, hiç şarj/deşarj edilmemiş pil hücreleri ile birlikte, 120 kez şarj/deşarj edilmiş P-Li-NMC-Al00, P-Li-NMC-Al04 ve P-Li-NMC-Al06 numunelerinden hazırlanan yarım hücrelerin empedans eğrileri mevcuttur. Hiç şarj/deşarj edilmemiş P-Li-NMC-Al04 numunesinin Rs değeri 5,14'ken, 120 döngü sonunda bu değer 10,02'ye yükselmiştir. (Tablo 6.8 ve Şekil 6.63).



Şekil 6.63 $Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Al_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.00, 0.04 ve 0.06) numunelerinin döngü yapılmamış ve 120. döngü sonrası empedans eğrileri.

Aynı örnek için 120 döngü sonunda Rct değeri ise, 28,91'den, 49,11'e yükselmektedir. Katkılanmamış P-Li-NMC-Al00 örneğinin 120 döngü sonundaki

Rct değeri ise 79,68'ken, 0.06 Al katkılı P-Li-NMC-Al06 örneğinin Rct değeri 45,05'dir. P-Li-NMC-Al04 ve P-Li-NMC-Al06 örnekleri, P-Li-NMC-Al00 numunesine göre, 120 döngü boyunca yarım hücre içerisinde, daha az dirençlere maruz kalmıştır. Dolayısıyla, katot elektrotunun yapısındaki Li^{+}'nın katot ve anot elektrotları arasındaki difüzyonunun hızlandığı anlamı taşımaktadır ve elde edilen bu empedans ölçümleri elektrokimyasal test sonuçlar ile de örtüşmektedir.

Tablo 6.8 $Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Al_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.00, 0.04 ve 0.06) numunelerinin Rs ve Rct değerleri

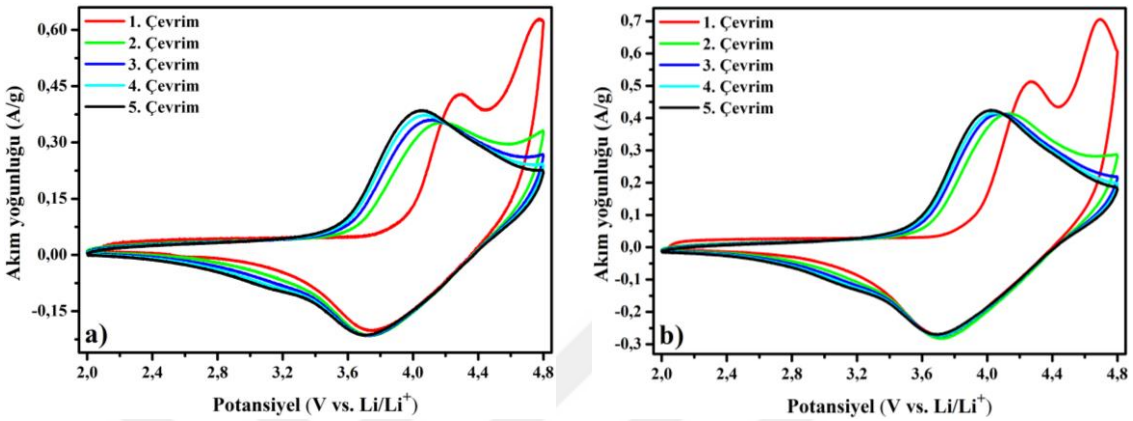
Numuneler	Rs (Ω)		Rct (Ω)	
	0. Döngü	120. Döngü	0. Döngü	120. Döngü
P-Li-NMC-Al00	-	31,93	-	79,68
P-Li-NMC-Al04	5,14	28,91	10,02	49,11
P-Li-NMC-Al06	-	14,83	-	45,05

6.6.2.5 Al katkılı-$Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Al_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ örneklerinin çevrimsel voltametre ölçüm testleri

P-Li-NMC-Al04 ve P-Li-NMC-Al06 numunelerinin, 5 döngü için, çevrimsel voltametre eğrileri Şekil 6.64'te gösterilmiştir. Bu numuneler, 1. şarjda 3,75-4,80 V arasında iki oksidasyon piki sergilemiştir. Bu pikler, Co^{+3} ve Ni^{+2}'nin oksidasyon reaksiyonlarıyla birlikte, Li_2MnO_3 bileşeninin geri döndürülemez aktivasyonunu temsil etmektedir [16, 154]. 4,44 ve 3,72 civarındaki iki indirgeme tepe noktası, Ni^{+3} ve Co^{+4}'ün indirgenmesine karşılık gelmektedir (Şekil 6.64). 2,92 V civarındaki zayıf pik, Mn^{+4}'ün indirgenmesini temsil etmektedir ve bu da, 1. şarj işlemi sırasında tersinmez oksijen kaybından kaynaklanan şarj kaybı buradan karşılanmaktadır (Denklem 6.3 ve Şekil 6.64) [154, 155]. Li_2MnO_3 bileşeninin aktivasyonu tersinmez olduğundan, ilk şarjda meydana gelen ~4,74 V'deki pik, ikinci şarjda kaybolmaktadır (Şekil 6.64).

Li-zengin NMC katot malzemeleri genellikle yüksek döngüden sonra voltaj kaybı yaşamaktadır. İlk döngüden sonraki çevrimsel voltametre eğrilerinde, zayıf

döngü kararlılığı [154] ve tabakalıdan spinel faza dönüşüm [16] nedeniyle üst üste örtüşmesinde dalgalanmalar meydana gelmektedir. Şekil 6.64'te görüldüğü gibi, P-Li-NMC-Al04 ve P-Li-NMC-Al06 numunelerinin döngü kararlılığının arttırıldığı, ilk 5 çevrim için çevrimsel voltametre eğrilerinin, daha düzenli bir şekilde, üst üste örtüşmesinden anlaşılmaktadır.



Şekil 6.64 P-Li-NMC-Al04 ve P-Li-NMC-Al06 numunesinin CV eğrisi.

6.7 Basınçlı CO_2 ve Pechini Yöntemi İle Sentezlenen Sn ve Al Katkılı Malzemelerin Elektrokimyasal Performans Sonuçlarının Karşılaştırılması

Basınçlı CO_2 yöntemi sonunda elde edilen ara ürünlerin kalsinasyon şartlarının optimizasyonu yapılarak, en iyi kalsinasyon sıcaklığının ve süresinin, 900°C ve 5 saat olduğu belirlenmişti. En iyi elektrokimyasal performansa sahip $Li_{1.20}Mn_{0.52}Ni_{0.20}Co_{0.08}O_{2.00}$ (Li-NMC-900, Li-NMC-Sn00 ve Li-NMC-Al00 ile kısaltılmıştır.) katot malzemesine, Sn ve Al katkılama işlemi, reaksiyon ortamında katılarak ara ürünler elde edilmişti. Bu ara ürünler, 900°C'de, 5 saat kalsine edilip, optimum katkılama miktarının tespiti de gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen Sn ve Al katkılı örneklerin elektrokimyasal performansını gösteren veriler, Tablo 6.9'da gösterilmiştir.

Tablo 6.9 incelendiğinde, basınçlı CO_2 yöntemi ile sentezlenen malzemelerin yüzey morfolojisinin birbirine benzer olduğu görülmektedir. Sn ve Al katkılama ile örneklerin parçacık boyut dağılımlarında herhangi bir değişiklik gözlemlenmemiştir. $Li_{1.20}Mn_{0.52}Ni_{0.20}Co_{0.08}O_{2.00}$ malzemesine, Sn ve Al katkılanmasıyla, elektrokimyasal performansında önemli değişiklikler olduğu

görülmektedir. Diğer Sn katkılı örnekler ile karşılaştırıldığında, 0.005 Sn içeren örneğin C/20'deki başlangıç deşarj kapasitesi, C/10'daki deşarj kapasitesi, 3C'deki deşarj kapasitesi ve çevrim ömrü, sırasıyla, 250,21; 253,12; 114,20 mAh/g ve %93,17 olup, en yüksek elektrokimyasal performansa sahip katot malzemesi olduğu görülmektedir. Diğer Al katkılı örnekler ile karşılaştırıldığında, 0.02 Al ve 0.04 Al içeren örneklerin C/20'deki başlangıç deşarj kapasitesi, C/10'daki deşarj kapasitesi, 3C'deki deşarj kapasitesi ve çevrim ömrü, sırasıyla, 247,46-244,13; 249,88-243,60; 105,84-106,95 mAh/g ve %92,32-92,79 olup, en yüksek elektrokimyasal performansa sahip katot malzemeleri olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 6.9 Basınçlı CO_2 yöntemi ile sentezlenen Sn ve Al katkılı numunelerin elektrokimyasal özelliklerinin karşılaştırılması.

Numune Adı	Parçacık boyut dağılımı	Başlangıç şarj kapasitesi (mAh/g)	Başlangıç deşarj kapasitesi (mAh/g)	C/10'daki deşarj kapasitesi	3C'deki deşarj kapasitesi	Çevrim Ömrü (%)
Li-NMC-Sn00	100-300 nm	320,66	235,06	223,15	130,86	86,37
Li-NMC-Sn05	**100-300 nm**	**352,78**	**250,21**	**253,12**	**114,20**	**93,17**
Li-NMC-Sn10	100-300 nm	337,06	235,16	228,82	118,27	79,58
Li-NMC-Sn15	100-300 nm	314,98	237,48	208,30	97,77	79,22
Li-NMC-Sn20	-	339,13	247,59	226,60	93,24	84,36
Li-NMC-Al00	100-300 nm	320,66	235,06	223,15	130,86	86,37
Li-NMC-Al02	**100-300 nm**	**374,57**	**247,46**	**249,88**	**105,84**	**92,32**
Li-NMC-Al04	**100-300 nm**	**391,36**	**244,13**	**243,60**	**106,95**	**92,79**
Li-NMC-Al06	100-300 nm	388,77	234,51	215,26	87,20	64,60
Li-NMC-Al08	-	398,07	242,76	232,90	102,19	49,21

Pechini yöntemi sonunda elde edilen ara ürünlerin kalsinasyon şartlarının optimizasyonu yapılarak en iyi kalsinasyon sıcaklığının ve süresinin 900°C ve 10 saat olduğu belirlenmişti. En iyi elektrokimyasal performansa sahip

$Li_{1.20}Mn_{0.52}Ni_{0.20}Co_{0.08}O_{2.00}$ (P-Li-NMC-Sn00 ve P-Li-NMC-Al00 ile kısaltılmıştır.) katot malzemesine, Sn ve Al katkılama işlemi, reaksiyon ortamında katılarak ara ürünler elde edilmişti. Bu ara ürünler, 900°C'de, 10 saat kalsine edilip, optimum katkılama miktarının tespiti de gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen Sn ve Al katkılı örneklerin elektrokimyasal performansını gösteren veriler, Tablo 6.10'da gösterilmiştir.

Tablo 6.10 Pechini yöntemi ile sentezlenen Sn ve Al katkılı numunelerin elektrokimyasal özelliklerinin karşılaştırılması.

Numune Adı	Parçacık boyut dağılımı	Başlangıç şarj kapasitesi (mAh/g)	Başlangıç deşarj kapasitesi (mAh/g)	C/10'daki deşarj kapasitesi	3C'deki deşarj kapasitesi	Çevrim Ömrü (%)
P-Li-NMC-Sn00	100-300 nm	288,70	232,66	209,86	60,70	%81,77
P-Li-NMC-Sn05	2-5 μ	429,61	239,80	228,04	47,72	%84,29
P-Li-NMC-Sn10	1-4 μ	402,08	238,62	210,14	34,76	%77,95
P-Li-NMC-Sn15	**1-2 μ**	**358,10**	**247,59**	**229,76**	**122,32**	**%93,88**
P-Li-NMC-Sn20	-	419,69	235,09	229,34	74,58	%69,69
P-Li-NMC-Al00	100-300 nm	288,70	232,66	209,86	60,70	%81,77
P-Li-NMC-Al02	1-4 μ	437,28	230,59	222,47	76,98	*
P-Li-NMC-Al04	**2-5 μ**	**379,02**	**244,44**	**235,40**	**80,70**	*****
P-Li-NMC-Al06	**1-6 μ**	**416,87**	**245,71**	**237,66**	**66,37**	*****
P-Li-NMC-Al08	-	437,92	234,43	211,92	63,96	*

* Parçacık boyutundan kaynaklı, 120 döngü boyunca kapasite artışı gözlemlenmiştir.

Tablo 6.10 incelendiğinde, pechini yöntemi ile sentezlenen malzemelerin yüzey morfolojilerinde katkılama ürünlerinin miktarlarına göre değişiklikler olduğu tespit edilmiştir. Sn katkılama miktarı arttıkça, parçacık boyutunda küçülmeler olurken, Al katkılama miktarı arttıkça ise, bu ürünlerin parçacık boyutunda artışlar olduğu görülmektedir. $Li_{1.20}Mn_{0.52}Ni_{0.20}Co_{0.08}O_{2.00}$ malzemesine, Sn ve Al katkılanması, ürünlerin yüzey morfolojisini ve elektrokimyasal performansını önemli derecede değiştirmiştir. Diğer Sn katkılı örnekler ile karşılaştırıldığında, 0.015 Sn içeren örneğin C/20'deki başlangıç deşarj kapasitesi, C/10'daki deşarj

kapasitesi, 3C'deki deşarj kapasitesi ve çevrim ömrü, sırasıyla, 247,59; 229,76; 122,32 mAh/g ve %93,88 olup, en yüksek elektrokimyasal performansa sahip katot malzemesi olduğu görülmektedir. Diğer Al katkılı örnekler ile karşılaştırıldığında, 0.04 Al ve 0.06 Al içeren örneklerin C/20'deki başlangıç deşarj kapasitesi, C/10'daki deşarj kapasitesi ve 3C'deki deşarj kapasitesi, sırasıyla, 244,44-245,71; 235,40-237,66 ve 80,70-66,37 mAh/g olup, en yüksek elektrokimyasal performansa sahip katot malzemeleri olduğu tespit edilmiştir. Bu örneklerde, parçacık boyutundan kaynaklı, 120 döngü boyunca kapasite artışı gözlemlenmiştir.

7
SONUÇ VE ÖNERİLER

Katkısız-$Li_{1.2}Mn_{0.52}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$, Sn katkılı-$Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Sn_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.005, 0.010, 0.015 ve 0.020) ve Al katkılı-$Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Al_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ (x=0.02, 0.04, 0.06 ve 0.08) Li-zengin NMC katot malzemeleri, basınçlı CO_2 ve pechini yöntemleri ile başarılı bir şekilde üretilmiştir. İlk önce, $Li_{1.2}Mn_{0.52}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ katot malzemesinin sentezi sırasında uygulanan kalsinasyon şartlarının, bu örneğin elektrokimyasal özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Basınçlı CO_2 ve pechini yöntemleri için optimum kalsinasyon sıcaklığı ve kalsinasyon süresi, sırasıyla, 900°C-5 saat ve 900°C-10 saat olarak bulunmuştur. Her iki yöntem ile sentezlenen tüm katot malzemelerinin karakterizasyon ve elektrokimyasal performans test sonuçları aşağıda sıralanmıştır.

A) Basınçlı CO_2 yönteminde optimum kalsinasyon sıcaklığı ve kalsinasyon süresi, sırasıyla, 900°C ve 5 saat olarak bulunmuş olup, bu yöntem ile sentezlenen tüm katot malzemelerinin karakterizasyon ve elektrokimyasal performans test sonuçları aşağıda sıralanmıştır.

- 900°C ve 5 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen $Li_{1.2}Mn_{0.52}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$, katot malzemesinin tüm XRD kırınım piklerinin, α-$NaFeO_2$'nin hegzagonal (uzay grup:$R\bar{3}m$, No. 166) kristal yapısına benzer olduğu ve literatürde bilinen Li-zengin NMC katot malzemelerinin XRD kırınım pikleri ile uyumlu olduğu saptanmıştır.
- 600°C'de sentezlenen örneklerde geniş XRD kırınım pikleri oluşmuştur. Düşük sıcaklıklarda sentezlenen örneklerin kristal boyutunun küçük olduğu tespit edilmiştir. Kalsinasyon sıcaklığının arttırılmasıyla boyutunun büyüdüğü, yüksek saflığa ve daha iyi kristalin yapıya sahip katot malzemeleri elde edilmiştir.
- Sem görüntüleri, düşük sıcaklıklarda sentezlenen örneklerin parçacık boyutunun büyük olduğu, sıcaklık arttıkça, daha düzgün ve homojen küresel parçacıkların oluştuğu bir arada paketlenmiş yapıların oluştuğu tespit

edilmiştir. 900°C ve 5 saatte sentezlenen her bir parçacık boyutunun 100-300 nm arasında olduğu saptanmıştır.

- EDS analizi ile, 900°C, 5 saatte sentezlenen örneğin, hesaplanan bileşim kompozisyonu ($Li_nMn_{0.520}Ni_{0.188}Co_{0.071}O_{1.920}$), teorik olarak hesaplanan bileşim değerlerine ($Li_{1.20}Mn_{0.52}Ni_{0.20}Co_{0.08}O_{2.00}$) yakın olduğu belirlenmiştir.
- 900°C, 5 saatte sentezlenen örneğin, C/20'deki, başlangıç şarj/deşarj kapasite değerleri, sırasıyla, 320,66 ve 235,06 mAh/g olarak ölçülmüştür. Bu şartlarda sentezlenen örneğin başlangıç şarj/deşarj kapasite sonuçları, diğer kalsinasyon şartlarında sentezlenen örneklerinkinden daha iyi olduğu saptanmıştır.
- 900°C, 5 saatte sentezlenen örneğin, C/10'daki deşarj kapasitesi 221,15 mAh/g'ken, akım yoğunluğu arttırıldığında, 3C'de 130,15 mAh/g olarak belirlenmiş olup, bu hız artışı için, kapasite tutma değeri %58,8 olarak hesaplanmıştır. Akım yoğunluğunun arttırılmasıyla, 900°C, 5 saatte sentezlenen örneğin farklı hızlardaki performans kapasite sonuçları, diğer kalsinasyon şartlarında sentezlenen örneklerinkinden daha iyi olduğu tespit edilmiştir.
- 900°C, 5 saatte sentezlenen örneğin, 120 döngü boyunca, C/3'teki kapasite tutma değeri, %86,37 olarak hesaplanmış olup, diğer kalsinasyon şartlarında sentezlenen örneklerin kapasite tutma değerlerinden daha iyi olduğu saptanmıştır.
- 50, 77, 100 ve 140 bar farklı CO_2 basıncı uygulanarak sentezlenen örnekler arasında, düşük katyon karışımı derecesine sahip numune, 77 barda sentezlenen örneğe ait olduğu saptanmıştır.

Basınçlı CO_2 yönteminde, CO_2'nin etkisini saptamak için, reaksiyon ortamında CO_2 kullanılmadan blank deneyi yapılmış olup, 900°C ve 5 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen Li-NMC-900 ve B-Li-NMC-900 katot malzemelerinin karakterizasyon ve elektrokimyasal performans test sonuçları aşağıda özetlenmiştir.

- Li-NMC-900 ve B-Li-NMC-900 örneklerinin tüm XRD kırınım piklerinin, α-$NaFeO_2$'nin hegzagonal (uzay grup:$R\bar{3}m$, No. 166) kristal yapısının kırınım pikleri ile benzer olduğu belirlenmiştir.
- CO_2 kullanılarak ya da kullanılmadan elde edilen ara ürünlerin (Li-NMC-900 ve B-Li-NMC-900 örneklerinin kalsinasyon öncesi toz halleri) SEM görüntülerinin birbirinden farklı olduğu gözlemlenmiştir. CO_2 kullanılmadan pH=5,53'teki sulu fazda kristalleşen ara ürünün yüzeyi düz ve pürüzsüzken, pH=3,73'teki asidik sulu fazda kristalleşen ara ürünün yüzeyi iğneli bir yapıya sahip olduğu saptanmıştır.
- CO_2 kullanılarak ya da kullanılmadan elde edilen ara ürünlerin, 900°C ve 5 saat kalsinasyonu sonucu sentezlenen Li-NMC-900 ve B-Li-NMC-900 örneklerinin BET yüzey alanları, sırasıyla, 2,53 ve 1,40 m^2/g olarak bulunmuştur. Asidik ortamda (pH=3,73) kristalleşen ürünün yüzey alanının, sulu fazda (pH=5,53) kristalleşen numunenin yüzey alanından fazla olduğu sonucuna varılmıştır.
- Li-NMC-900 numunelerinin parçacık boyut dağılımının B-Li-NMC-900'kinden daha küçük olduğu tespit edilmiştir. Li-NMC-900'ün ortalama parçacık boyut dağılımı, 0,2-1,1 mikron arasında değiştiği saptanmıştır. Asidik ortamda (pH=3,73) kristalleşen ürünün parçacık boyutu, sulu fazda (pH=5,53) kristalleşen numuneninkinden daha küçük olduğu tespit edilmiştir.
- EDS haritalama analiziyle, Li-NMC-900 ve B-Li-NMC-900 numunesinin yüzeyindeki, Mn, Ni ve Co elementlerinin homojen olarak dağılım sergilediği görülmüştür.
- Li-NMC-900 ve B-Li-NMC-900 numunelerinin kimyasal yapısında bulunan Mn, Ni ve Co elementlerinin kimyasal değerlik durumu XPS ile belirlenmiş olup, bu elementlerin bağlanma enerjilerinin literatürdeki bağlanma enerjileri ile tutarlı olduğu saptanmıştır.
- Li-NMC-900 ve B-Li-NMC-900'ün C/20'deki, başlangıç şarj kapasiteleri, sırasıyla, 320,66 ve 304,26 mAh/g olarak hesaplanırken, deşarj kapasiteleri 235,06 ve 225,14 mAh/g olarak bulunmuştur. Li-NMC-900 örneğinin

başlangıç şarj/deşarj kapasite değerlerinin, B-Li-NMC-900'ünkinden daha iyi olduğu saptanmıştır.

- Farklı C hızlarında, Li-NMC-900 örneğinin hız kapasite performansı, B-Li-NMC-900'ünkinden daha iyi olduğu tespit edilmiştir.
- Li-NMC-900 örneğinin 120 döngü boyunca, C/3'teki kapasite tutma değeri, %86,37'ken, B-Li-NMC-900'ün kapasite tutma değeri %13,50 olarak hesaplanmıştır.
- 120 döngü sonunda, Li-NMC-900 örneği, B-Li-NMC-900 örneğine göre daha az yük transfer direncine maruz kaldığı saptanmıştır. Bu sonuçların elektrokimyasal test sonuçları ile tutarlı olduğu belirlenmiştir.
- Sentezlenen $Li_{1.2}Mn_{0.52}Ni_{0.20}Co_{0.08}O_2$ (Li-NMC-900) örneğinin karakterizasyonu ve elektrokimyasal performans ölçüm verileri, literatürdeki verilerle karşılaştırılmış olup, literatürde rapor edilen veriler arasında olduğu sonucuna varılmıştır.

Sn katkılama işlemi reaksiyon ortamında yapılmıştır. Basınçlı CO_2 yöntemi ile elde edilen ara ürünler, 900°C ve 5 saat kalsinasyon şartlarında sinterlenerek, Sn katkılı-$Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Sn_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ katot malzemeleri sentezlenmiştir. Sentezlenen ürünlerin karakterizasyonu ve elektrokimyasal performans test sonuçları aşağıda sıralanmıştır.

- Sn katkılı-$Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Sn_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$, katot malzemelerinin tüm XRD kırınım pikleri, α-$NaFeO_2$'nin hegzagonal (uzay grup:$R\bar{3}m$, No. 166) kristal yapısına benzer olduğu ve literatürde bilinen Sn katkılı Li-zengin NMC katot malzemelerinin XRD kırınım pikleri ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir.
- SEM görüntüleri, Sn katkılı-$Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Sn_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ örneklerinin yüzey morfolojilerinin, $Li_{1.2}Mn_{0.52}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ örneğinki ile benzer olduğu görülmüştür. $Li_{1.2}Mn_{0.515}Sn_{0.005}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ katot malzemesi, düzgün ve homojen küresel parçacıklara benzeyen, bir arada paketlenmiş halde bulunan küçük tabakalar şeklinde oluştuğu görülmüştür. Her bir parçacığın ortalama boyutları 100 ve 300 nanometre arasında olduğu saptanmıştır.

- EDS analizi ile, 0.005 Sn katkılı örneğinin hesaplanan bileşim kompozisyonu ($Li_nMn_{0.513}Sn_{0.005}Ni_{0.199}Co_{0.081}O_{1.905}$), teorik olarak hesaplanan bileşim değerlerine ($Li_{1.20}Mn_{0.515}Sn_{0.005}Ni_{0.20}Co_{0.08}O_{2.00}$) yakın olduğu belirlenmiştir.
- ICP/OES analizi ile, 0.005 Sn katkılı örneğinin hesaplanan bileşim kompozisyonu ($Li_{1.080}Mn_{0.505}Sn_{0.005}Ni_{0.210}Co_{0.081}$), teorik olarak hesaplanan bileşim değerlerine ($Li_{1.20}Mn_{0.515}Sn_{0.005}Ni_{0.20}Co_{0.08}O_{2.00}$) yakın olduğu görülmüştür.
- $Li_{1.20}Mn_{0.515}Sn_{0.005}Ni_{0.20}Co_{0.08}O_{2.00}$ örneğinin, C/20'deki, başlangıç şarj/deşarj kapasite değerleri, sırasıyla, 352,78 ve 250,21 mAh/g olarak ölçülmüştür. 0.005 Sn katkılı numunenin, C/20'deki başlangıç şarj/deşarj kapasite değerleri, diğer Sn katkılı örneklerinkinden daha iyi olduğu saptanmıştır.
- $Li_{1.20}Mn_{0.515}Sn_{0.005}Ni_{0.20}Co_{0.08}O_{2.00}$ örneğinin, C/20'deki, ikinci deşarj kapasite değeri, 255,00 mAh/g olarak ölçülmüştür. 0.005 Sn katkılı numunenin, C/20'deki ikinci deşarj kapasite değeri, diğer Sn katkılı örneklerinkinden daha iyi olduğu saptanmıştır.
- $Li_{1.20}Mn_{0.515}Sn_{0.005}Ni_{0.20}Co_{0.08}O_{2.00}$ örneğinin, C/10'daki deşarj kapasitesi 253,12 mAh/g'ken, akım yoğunluğu arttırıldığında, 3C'de 114,20 mAh/g olarak belirlenmiş olup, bu hız artışı için, kapasite tutma değeri %45,12 olarak hesaplanmıştır.
- $Li_{1.20}Mn_{0.515}Sn_{0.005}Ni_{0.20}Co_{0.08}O_{2.00}$ örneğinin, 120 döngü boyunca, C/3'teki kapasite tutma değeri, %93,17 olarak hesaplanmıştır. 0.005 Sn katkılı numunenin, 120 döngü sonundaki kapasite tutma değerinin, diğer Sn katkılı örneklerinkinden daha iyi olduğu tespit edilmiştir.
- Katkısız $Li_{1.20}Mn_{0.52}Ni_{0.20}Co_{0.08}O_{2.00}$ örneğinin, şarj/deşarj işlemine tabi tutulmadan önceki yük transfer direnci, Sn katkılı $Li_{1.20}Mn_{0.515}Sn_{0.005}Ni_{0.20}Co_{0.08}O_{2.00}$ örneğinkinden yüksek olduğu saptanmıştır.
- 120 döngü sonunda, $Li_{1.20}Mn_{0.515}Sn_{0.005}Ni_{0.20}Co_{0.08}O_{2.00}$ örneği, diğer Sn katkılı örneklerin yük transfer dirençleri ile karşılaştırıldığında, şarj/deşarj sırasında, daha az dirençlere maruz kaldığı görülmüştür.

- $Li_{1.20}Mn_{0.52}Ni_{0.20}Co_{0.08}O_{2.00}$ ve $Li_{1.20}Mn_{0.515}Sn_{0.005}Ni_{0.20}Co_{0.08}O_{2.00}$ katot malzemelerinin çevrim voltametre analiz ölçümlerinin, literatürdeki verilerle uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır. İlk 5 döngü için, 0.005 Sn katkılı örneğin CV eğrileri, katkısız $Li_{1.20}Mn_{0.52}Ni_{0.20}Co_{0.08}O_{2.00}$ örneğinkinden daha düzenli bir şekilde, üst üste örtüştüğü saptanmıştır.

Al katkılama işlemi reaksiyon ortamında yapılmıştır. Basınçlı CO_2 yöntemi ile elde edilen ara ürünler, 900°C ve 5 saat kalsinasyon şartlarında sinterlenerek, Al katkılı-$Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Al_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ katot malzemeleri sentezlenmiştir. Sentezlenen ürünlerin karakterizasyonu ve elektrokimyasal performans test sonuçları aşağıda sıralanmıştır.

- Al katkılı $Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Al_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$, katot malzemelerinin tüm XRD kırınım pikleri, α-$NaFeO_2$'nin hegzagonal (uzay grup:$R\bar{3}m$, No. 166) kristal yapısına benzediği ve literatürde bilinen Al katkılı Li-zengin NMC katot malzemelerinin XRD kırınım pikleri ile uyumlu olduğu saptanmıştır.
- SEM görüntüleri, Al katkılı $Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Al_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ örneklerinin yüzey morfolojilerinin, $Li_{1.2}Mn_{0.52}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ örneğinki ile benzer olduğu görülmüştür. $Li_{1.2}Mn_{0.50}Al_{0.02}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ ve $Li_{1.2}Mn_{0.48}Al_{0.04}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ katot malzemeleri, düzgün ve homojen küresel parçacıklardan oluşmuş, bir arada paketlenmiş halde bulunan küçük tabakalar şeklinde meydana geldiği görülmüştür. Her bir parçacığın ortalama boyutları 100 ve 300 nanometre arasında olduğu saptanmıştır.
- EDS analizi ile, 0.02 Al ve 0.04 Al katkılı örneklerinin hesaplanan bileşim ($Li_nMn_{0.502}Al_{0.024}Ni_{0.202}Co_{0.083}O_{1.921}$ ve $Li_mMn_{0.515}Al_{0.038}Ni_{0.208}Co_{0.085}O_{1.915}$) kompozisyonları, teorik olarak hesaplanan bileşim değerlerine yakın olduğu belirlenmiştir.
- ICP/OES analizi ile, 0.04 Al katkılı örneğinin hesaplanan bileşim kompozisyonu ($Li_{1.090}Mn_{0.462}Al_{0.037}Ni_{0.208}Co_{0.082}$), teorik olarak hesaplanan bileşim değerlerine ($Li_{1.20}Mn_{0.48}Al_{0.04}Ni_{0.20}Co_{0.08}O_{2.00}$) yakın olduğu görülmüştür.
- $Li_{1.2}Mn_{0.50}Al_{0.02}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ ve $Li_{1.2}Mn_{0.48}Al_{0.04}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ örneklerinin C/20'deki, başlangıç şarj/deşarj kapasite değerleri, sırasıyla, 374,57:247,46 ve

391,36:244,13 mAh/g olarak ölçülmüştür. 0.02 Al ve 0.04 Al katkılı örneklerin, C/20'deki başlangıç şarj/deşarj kapasite değerlerinin, diğer Al katkılı örneklerinkinden daha iyi olduğu saptanmıştır.

- $Li_{1.2}Mn_{0.50}Al_{0.02}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ ve $Li_{1.2}Mn_{0.48}Al_{0.04}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ örneklerinin, C/20'deki, ikinci deşarj kapasite değerleri, sırasıyla, 250,83 ve 248,44 mAh/g olarak hesaplanmıştır. 0.02 Al ve 0.04 Al katkılı örneklerin, C/20'deki ikinci deşarj kapasite değerlerinin, diğer Al katkılı örneklerinkinden daha iyi olduğu belirlenmiştir.
- Akım yoğunluğu C/10'dan, 3C'ye arttırıldığında, $Li_{1.2}Mn_{0.50}Al_{0.02}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ ve $Li_{1.2}Mn_{0.48}Al_{0.04}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ örneklerinin deşarj kapasite değerleri, sırasıyla, 249,88:105,84 ve 243,60:106,95 mAh/g olarak belirlenmiştir. Akım yoğunluğu, C/10'dan 3C'ye arttırıldığında, kapasite tutma değerleri ise %42,36; %43,90 olarak hesaplanmıştır.
- $Li_{1.2}Mn_{0.50}Al_{0.02}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ ve $Li_{1.2}Mn_{0.48}Al_{0.04}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ örneklerinin, 120 döngü boyunca, C/3'teki kapasite tutma değerleri, sırasıyla, %92,32 ve %92,79 olarak hesaplanmıştır. 0.02 Al ve 0.04 Al katkılı örnekler, diğer katkılı numuneler ile karşılaştırıldığında, 120 döngü boyunca C/20'de en iyi döngü performansı sergilediği tespit edilmiştir.
- Katkısız $Li_{1.20}Mn_{0.52}Ni_{0.20}Co_{0.08}O_{2.00}$ örneğinin, şarj/deşarj işlemine tabi tutulmadan önceki yük transfer direnci, Al katkılı $Li_{1.2}Mn_{0.50}Al_{0.02}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ ve $Li_{1.2}Mn_{0.48}Al_{0.04}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ örneklerinkinden yüksek olduğu saptanmıştır.
- 120 döngü sonunda, $Li_{1.2}Mn_{0.50}Al_{0.02}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ örneğinin yük transfer direnci, $Li_{1.2}Mn_{0.48}Al_{0.04}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ örneğinkinden yüksek olduğu belirlenmiştir.
- $Li_{1.2}Mn_{0.50}Al_{0.02}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ ve $Li_{1.2}Mn_{0.48}Al_{0.04}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ katot malzemelerinin çevrim voltametre analiz ölçümlerinin, literatürdeki redoks reaksiyonlarının gerçekleştiği voltaj değerleri ile uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır. İlk 5 döngü için, 0.02 Al ve 0.04 Al katkılı örneğinin CV eğrileri, katkısız $Li_{1.20}Mn_{0.52}Ni_{0.20}Co_{0.08}O_{2.00}$ örneğinkinden daha düzenli bir şekilde, üst üste çakıştığı tespit edilmiştir.

B) Pechini yönteminde optimum kalsinasyon sıcaklığı ve kalsinasyon süresi, sırasıyla, 900°C ve 10 saat olarak bulunmuş olup, bu yöntem ile sentezlenen tüm katot malzemelerinin karakterizasyon ve elektrokimyasal performans test sonuçları aşağıda sıralanmıştır.

- 900°C ve 10 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen $Li_{1.2}Mn_{0.52}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$, katot malzemesinin tüm XRD kırınım piklerinin, α-$NaFeO_2$'nin hegzagonal (uzay grup:$R\bar{3}m$, No. 166) kristal yapısına benzer olduğu ve literatürde bilinen Li-zengin NMC katot malzemelerinin XRD kırınım pikleri ile uyumlu olduğu saptanmıştır.
- Sem görüntüleri, 850°C'de sentezlenen örneklerin parçacık boyutunun büyük olduğu, 900°C'de, daha düzgün ve homojen küresel parçacıkların oluştuğu bir arada paketlenmiş yapıların oluştuğu tespit edilmiştir. 900°C ve 10 saatte sentezlenen numunenin parçacık boyutunun 100-300 nm arasında olduğu saptanmıştır.
- 900°C, 10 saatte sentezlenen örneğin, C/20'deki, başlangıç şarj/deşarj kapasite değerleri, sırasıyla, 288,70 ve 232,66 mAh/g olarak ölçülmüştür. Bu şartlarda sentezlenen örneğin başlangıç şarj/deşarj kapasite sonuçları, diğer kalsinasyon şartlarında sentezlenen örneklerinkinden daha iyi olduğu saptanmıştır.
- 900°C, 10 saatte sentezlenen örneğin, C/10'daki deşarj kapasitesi 210,16 mAh/g'ken, akım yoğunluğu arttırıldığında, 3C'de 55,43 mAh/g olarak belirlenmiş olup, bu hız artışı için, kapasite tutma değeri %26,38 olarak hesaplanmıştır.
- 900°C, 10 saatte sentezlenen örneğin, 120 döngü boyunca, C/3'teki kapasite tutma değeri, %88,65 olarak hesaplanmış olup, diğer kalsinasyon şartlarında sentezlenen örneklerin kapasite tutma değerlerinden daha iyi olduğu saptanmıştır.

Sn katkılama işlemi pechini yönteminin uygulanması esnasında reaksiyon ortamında yapılmıştır. Pechini yöntemi ile elde edilen ara ürünler, 900°C ve 10 saat kalsinasyon şartlarında sinterlenerek, Sn katkılı-$Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Sn_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$

katot malzemeleri sentezlenmiştir. Sentezlenen ürünlerin karakterizasyonu ve elektrokimyasal performans test sonuçları aşağıda sıralanmıştır.

- Sn katkılı-$Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Sn_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$, katot malzemelerinin tüm XRD kırınım pikleri, α-$NaFeO_2$'nin hegzagonal (uzay grup:$R\bar{3}m$, No. 166) kristal yapısına benzer olduğu ve literatürde bilinen Sn katkılı Li-zengin NMC katot malzemelerinin XRD kırınım pikleri ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir.
- Sn katkılı-$Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Sn_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ örneklerinin yüzey morfolojileri birbirine benzememektedir ve Sn katkılama işlemi, $Li_{1.2}Mn_{0.52}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ parçacıklarının morfolojisini değiştirmiştir. Katkısız $Li_{1.2}Mn_{0.52}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ örneğinin bireysel parçacık boyutları 100-300 nm arasında değişirken, diğer katkılı örnekler 1-5 mikron arasında değişmektedir. Az miktarda (0.005 ve 0.010) Sn katkılama ile parçacık boyutu artarken katkılama miktarı (0.015) arttıkça boyutta küçülmeler olmuştur. $Li_{1.2}Mn_{0.505}Sn_{0.015}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ katot malzemesi ise, homojen olarak dağılım göstermiş olup, parçacık şekli neredeyse küreseldir. Parçacıkların ortalama boyutları, 1-2 mikron arasında değişmektedir.
- 0.000 ve 0.015 Sn katkılı örneklerinin, ICP analizi ile hesaplanan bileşim değerleri ($Li_{1.215}Mn_{0.513}Sn_{0.000}Ni_{0.209}Co_{0.082}$ ve $Li_{1.217}Mn_{0.492}Sn_{0.014}Ni_{0.207}Co_{0.081}$), teorik olarak hesaplanan değerlerine yakın oluğu belirlenmiştir.
- $Li_{1.20}Mn_{0.505}Sn_{0.015}Ni_{0.20}Co_{0.08}O_{2.00}$ örneğinin, C/20'deki, başlangıç şarj/deşarj kapasite değerleri, sırasıyla, 358,10 ve 247,59 mAh/g olarak ölçülmüştür. 0.015 Sn katkılı numunenin, C/20'deki başlangıç şarj/deşarj kapasite değerleri, diğer Sn katkılı örneklerinkinden daha iyi olduğu saptanmıştır.
- $Li_{1.20}Mn_{0.505}Sn_{0.015}Ni_{0.20}Co_{0.08}O_{2.00}$ örneğinin, C/10'daki deşarj kapasitesi 229,76 mAh/g'ken, akım yoğunluğu arttırıldığında, 3C'de 122,32 mAh/g olarak belirlenmiş olup, bu hız artışı için, kapasite tutma değeri %53,23 olarak hesaplanmıştır.
- $Li_{1.20}Mn_{0.505}Sn_{0.015}Ni_{0.20}Co_{0.08}O_{2.00}$ örneğinin, 120 döngü boyunca, C/3'teki kapasite tutma değeri, %93,88 olarak hesaplanmıştır. 0.015 Sn katkılı

numunenin, 120 döngü sonundaki kapasite tutma değerinin, diğer Sn katkılı örneklerinkinden daha iyi olduğu tespit edilmiştir.

- Katkısız $Li_{1.20}Mn_{0.52}Ni_{0.20}Co_{0.08}O_{2.00}$ örneğinin, 120 döngü sonundaki yük transfer direnci, Sn katkılı $Li_{1.20}Mn_{0.505}Sn_{0.015}Ni_{0.20}Co_{0.08}O_{2.00}$ örneğinkinden yüksek olduğu saptanmıştır.
- Hiç şarj/deşarj işlemine tabi tutulmayan $Li_{1.20}Mn_{0.505}Sn_{0.015}Ni_{0.20}Co_{0.08}O_{2.00}$ örneğinin yük transfer direnci, 120 döngü sonunda arttığı tespit edilmiştir.
- $Li_{1.20}Mn_{0.505}Sn_{0.015}Ni_{0.20}Co_{0.08}O_{2.00}$ katot malzemesinin çevrim voltametre analiz ölçümlerinin, literatürdeki verilerle uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır. İlk 5 döngü için, 0.015 Sn katkılı örneğin CV eğrileri, düzenli bir şekilde, üst üste örtüştüğü saptanmıştır.

Al katkılama işlemi pechini yönteminin uygulanması esnasında reaksiyon ortamında yapılmıştır. Pechini yöntemi ile elde edilen ara ürünler, 900°C ve 10 saat kalsinasyon şartlarında sinterlenerek, Al katkılı-$Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Al_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ katot malzemeleri sentezlenmiştir. Sentezlenen ürünlerin karakterizasyonu ve elektrokimyasal performans test sonuçları aşağıda sıralanmıştır.

- Al katkılı $Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Al_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$, katot malzemelerinin tüm XRD kırınım pikleri, α-$NaFeO_2$'nin hegzagonal (uzay grup:$R\bar{3}m$, No. 166) kristal yapısına benzediği ve literatürde bilinen Al katkılı Li-zengin NMC katot malzemelerinin XRD kırınım pikleri ile uyumlu olduğu saptanmıştır.
- Al katkılı $Li_{1.2}Mn_{0.52-x}Al_xNi_{0.2}Co_{0.08}O_2$ örneklerinin yüzey morfolojileri birbirine benzememektedir ve Al katkılama işlemi, $Li_{1.2}Mn_{0.52}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ parçacıklarının morfolojisini değiştirmiştir. Katkısız $Li_{1.2}Mn_{0.52}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ örneği daha küçük parçacıklardan oluşurken, farklı katkılama miktarları ile parçacıkların morfolojileri önemli derecede değişmiştir. Katkısız $Li_{1.2}Mn_{0.52}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ örneğinin bireysel parçacık boyutları 100-300 nm arasında değişirken, diğer katkılı örnekler 1-6 mikron arasında değişmektedir. Katkılama miktarı arttıkça parçacıkların boyutları artmış ve düzensiz yapılar oluşmuştur. $Li_{1.2}Mn_{0.48}Al_{0.04}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ ve $Li_{1.2}Mn_{0.46}Al_{0.06}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$

parçacıklarının ortalama boyutları, sırasıyla, 2-5 ve 1-6 mikron arasında değiştiği belirlenmiştir.

- 0.00, 0.04 ve 0.06 Al katkılı örneklerinin, ICP analizi ile hesaplanan bileşim kompozisyonları $Li_{1.215}Mn_{0.513}Al_{0.000}Ni_{0.209}Co_{0.082}$, $Li_{1.219}Mn_{0.477}Al_{0.039}Ni_{0.208}Co_{0.082}$ ve $Li_{1.223}Mn_{0.448}Al_{0.057}Ni_{0.201}Co_{0.080}$, teorik olarak hesaplanan bileşim değerlerine yakın oluğu belirlenmiştir.
- $Li_{1.2}Mn_{0.48}Al_{0.04}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ ve $Li_{1.2}Mn_{0.46}Al_{0.06}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ örneklerinin C/20'deki, başlangıç şarj/deşarj kapasite değerleri, sırasıyla, 379,02:244,44 ve 416,87:245,71 mAh/g olarak ölçülmüştür. 0.04 Al ve 0.06 Al katkılı örneklerin, C/20'deki başlangıç şarj/deşarj kapasite değerlerinin, diğer Al katkılı örneklerinkinden daha iyi olduğu saptanmıştır.
- Akım yoğunluğu C/10'dan, 3C'ye arttırıldığında, $Li_{1.2}Mn_{0.48}Al_{0.04}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ ve $Li_{1.2}Mn_{0.46}Al_{0.06}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ örneklerinin deşarj kapasite değerleri, sırasıyla, 235,40:80,70 ve 237,66:66,37 mAh/g olarak belirlenmiştir. Akım yoğunluğu, C/10'dan 3C'ye arttırıldığında, kapasite tutma değerleri ise %34,28 ve %27,93 olarak hesaplanmıştır.
- 120 döngü boyunca, $Li_{1.2}Mn_{0.52}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ örneğinin C/3'teki kapasite tutma değeri, %88,65 olarak hesaplanmıştır. Bu durumun tam tersi katkılı diğer örneklerde, 120 döngü sonuna kadar, deşarj kapasitesinde artışlar görülmüştür.
- Katkısız $Li_{1.20}Mn_{0.52}Ni_{0.20}Co_{0.08}O_{2.00}$ örneğinin, 120 döngü sonundaki yük transfer direnci, Al katkılı $Li_{1.2}Mn_{0.48}Al_{0.04}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ ve $Li_{1.2}Mn_{0.46}Al_{0.06}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ örneklerinkinden yüksek olduğu saptanmıştır.
- Hiç şarj/deşarj işlemine tabi tutulmayan $Li_{1.2}Mn_{0.48}Al_{0.04}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ örneğinin yük transfer direncinin, 120 döngü sonunda arttığı tespit edilmiştir.
- $Li_{1.2}Mn_{0.48}Al_{0.04}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ ve $Li_{1.2}Mn_{0.46}Al_{0.06}Ni_{0.2}Co_{0.08}O_2$ katot malzemelerinin çevrim voltametre analiz ölçümlerinin, literatürdeki redoks reaksiyonlarının gerçekleştiği voltaj değerleri ile uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır. İlk 5 döngü için, 0.04 ve 0.06 Al katkılı örneklerinin CV eğrileri, düzenli bir şekilde, üst üste örtüştüğü görülmüştür.

Elektrokimyasal test ve karakterizasyon sonuçlarına göre, basınçlı CO_2 yöntemi ile elde edilen sonuçların, pechini yöntemi ile elde edilen sonuçlardan daha iyi olduğu söylenebilir.

Öneri

Li-zengin NMC katot malzemelerinin sentezinde, basınçlı CO_2 yöntemi, ilk kez bu tez çalışması kapsamında uygulanmıştır. Ayrıca, $Li_{1.20}Mn_{0.52}Ni_{0.20}Co_{0.08}O_{2.00}$ kimyasal formülasyonuna sahip katot malzemesine ilk kez, Sn ve Al katkılaması bu çalışmada gerçekleştirilmiştir. İleride yapılması önerilen çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

- Basınçlı CO_2 yönteminde, uygulanan CO_2 basıncının ve ortam sıcaklığının elde edilecek katot malzemesinin elektrokimyasal özellikleri üzerine etkisi incelenebilir.
- Basınçlı CO_2 yönteminden sonra uygulanan kristalizasyon süreci detaylı bir şekilde araştırılabilir.
- Ara ürün oluşumunda, kristalizasyonu etkileyen sıcaklık, karıştırma hızı ve pH gibi kristalizasyonu etkileyen faktörlerin, parçacık oluşumu üzerine etkisi araştırılabilir.
- Basınçlı CO_2 yöntemi kullanılarak, Li-zengin NMC'nin yapısına, farklı geçiş metallerinin (Ti, Zr, Cu, Zn ve Fe) katkılanması yapılabilir.
- Tez kapsamında sentezlenen $Li_{1.20}Mn_{0.52}Ni_{0.20}Co_{0.08}O_{2.00}$ katot malzemesinin yapısındaki Li, Mn, Ni ve Co molar kompozisyonu değiştirilerek, farklı kompozisyonda (örneğin, $Li_{1.20}Mn_{0.542}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_{2.00}$) Li-zengin NMC katot malzemeleri sentezlenebilir.
- $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiFePO_4$, Li-NMC, Ni-zengin NMC ve Mn-zengin NMC gibi katot malzemelerinin sentezinde de, basınçlı CO_2 yöntemi uygulanabilir.
- Lityum iyon bataryalarında kullanılan $Li_4Ti_5O_{12}$ ve $LiVP_2O_7$ gibi anot malzemelerinin sentezinde de, basınçlı CO_2 yönteminin uygulanabilirliği araştırılabilir.

KAYNAKÇA

[1] G. Zubi, R. Dufo-López, M. Carvalho, G. Pasaoglu, "The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives," Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 89, pp. 292-308, 2018.

[2] R. Chang, "General Chemistry The Essential Concepts (Fifth Edition)," Boston: McGraw-Hill., 2008.

[3] J. S. Lee, S. T. Kim, R. Cao, N. S. Choi, M. Liu, K. T. Lee, J. Cho, "Metal-Air Batteries with High Energy Density: Li-Air versus Zn-Air," Advanced Energy Materials, vol. 1, pp. 34-50, 2011.

[4] J. B. Goodenough, M. S. Whittingham, A. Yoshino, "Scientific Background on the Nobel Prize in Chemistry 2019 Lithium-Ion Batteries," The Royal Swedish Academy of Sciences, 2019.

[5] M. N. Ateş, "High Energy Density Cathode Active Materials for Lithium-ion Batteries," Doctor of Philosophy, The Faculty of the College of Science of Northeastern University, 2015.

[6] M. K. Devaraju, Q. D. Truong, T. Tomai, I. Honma, "Supercritical fluid methods for synthesizing cathode materials towards lithium ion battery applications," RSC Advances, vol. 4, pp. 27452-27470, 2014.

[7] J. W. Lee, J. H. Lee, T. T. Viet, J. Y. Lee, J. S. Kim, C. H. Lee, "Synthesis of LiNi1/3Co1/3Mn1/3O2 cathode materials by using a supercritical water method in a batch reactor," Electrochimica Acta, vol. 55, pp. 3015-3021, 2010.

[8] A. Guler, H. Gungor, S. Ozcan, A. Coban, M. O. Guler, H. Akbulut, "A high-performance composite positive electrode based on graphene and $Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$," International Journal of Energy Research, vol. 42, pp. 4499-4511, 2018.

[9] H. Liu, K. J. Harris, M. Jiang, Y. Wu, G. R. Goward, G. A. Botton, "Unraveling the Rapid Performance Decay of Layered High-Energy Cathodes: From Nanoscale Degradation to Drastic Bulk Evolution," ACS nano, vol. 12, pp. 2708-2718, 2018.

[10] D. Mohanty, A. Huq, E. A. Payzant, A. S. Sefat, J. Li, D. P. Abraham, D. L. Wood, C. Daniel, "Neutron Diffraction and Magnetic Susceptibility Studies on a High-Voltage $Li_{1.2}Mn_{0.55}Ni_{0.15}Co_{0.10}O_2$ Lithium Ion Battery Cathode: Insight into the Crystal Structure," Chemistry of Materials, vol. 25, pp. 4064-4070, 2013.

[11] J. K. Ngala, N. A. Chernova, M. Ma, M. Mamak, P. Y. Zavalija, M. S. Whittingham, "The synthesis, characterization and electrochemical behavior of the layered $LiNi_{0.4}Mn_{0.4}Co_{0.2}O_2$ compound," Journal of Materials Chemistry, vol. 14, pp. 214-220, 2004.

[12] A. K. Shukla, Q. M. Ramasse, C. Ophus, H. Duncan, F. Hage, G. Chen, "Unravelling structural ambiguities in lithium- and manganese-rich transition metal oxides," Nature Communications, vol. 6, pp. 8711, 2015.

[13] K. Märker, P. J. Reeves, C. Xu, K. J. Griffith, C. P. Grey, "Evolution of Structure and Lithium Dynamics in $LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$ (NMC811) Cathodes during Electrochemical Cycling," Chemistry of Materials, vol. 31, pp. 2545-2554, 2019.

[14] X. Feng, Y. Gao, L. Ben, Z. Yang, Z. Wang, L. Chen, "Enhanced electrochemical performance of Ti-doped $Li_{1.2}Mn_{0.54}Co_{0.13}Ni_{0.13}O_2$ for lithium-ion batteries," Journal of Power Sources, vol. 317, pp. 74-80, 2016.

[15] W. Huang, G. Wang, C. Luo, Y. Xu, Y. Xu, B. J. Eckstein, Y. Chen, B. Wang, J. Huang, Y. Kang, J. Wu, V. P. Dravid, A. Facchetti, T. J. Marks, "Controllable growth of $LiMn_2O_4$ by carbohydrate-assisted combustion synthesis for high performance Li-ion batteries," Nano Energy, vol. 64, pp. 103936, 2019.

[16] Z. Liu, Z. Zhang, Y. Liu, L. Li, S. Fu, "Facile and scalable fabrication of K^+-doped $Li_{1.2}Ni_{0.2}Co_{0.08}Mn_{0.52}O_2$ cathode with ultra high capacity and enhanced cycling stability for lithium ion batteries," Solid State Ionics, vol. 332, pp. 47-54, 2019.

[17] Y. H. Shin, S. M. Koo, D. S. Kim, Y. H. Lee, B. Veriansyah, J. Kim, Y. W. Lee, "Continuous hydrothermal synthesis of HT-$LiCoO_2$ in supercritical water," The Journal of Supercritical Fluids, vol. 50, pp. 250-256, 2009.

[18] Z. Wang, Z. Wang, H. Guo, W. Peng, X. Li, "Synthesis of Li_2MnO_3-stabilized $LiCoO_2$ cathode material by spray-drying method and its high-voltage performance," Journal of Alloys and Compounds, vol. 626, pp. 228-233, 2015.

[19] H. Yu, Y. Qian, M. Otani, D. Tang, S. Guo, Y. Zhue, H. Zhou, "Study of the lithium/nickel ions exchange in the layered $LiNi_{0.42}Mn_{0.42}Co_{0.16}O_2$ cathode material for lithium ion batteries: experimental and first-principles calculations," Energy & Environmental Science, vol. 7, pp. 1068-1078, 2014.

[20] A. Yalçın, M. Gönen, "Lithium Tetraborate Production from The Reaction of Boric Acid and Lithium Carbonate Using Carbon Dioxide," Sigma Journal of Engineering and Natural Sciences, vol. 38, pp. 1121-1132, 2020.

[21] M. Kunduraci, J. F. Al-Sharab, G. G. Amatucci, "High-Power Nanostructured $LiMn_{2-x}Ni_xO_4$ High-Voltage Lithium-Ion Battery Electrode Materials: Electrochemical Impact of Electronic Conductivity and Morphology," Chemistry of Materials, vol. 18, no. 15, pp. 3585-3592, 2006.

[22] X. Tao, X. Chen, Y. Xia, H. Huang, Y. Gan, R. Wu, F. Chen, W. Zhang, "Highly mesoporous carbon foams synthesized by a facile, cost-effective and template-free Pechini method for advanced lithium–sulfur batteries," Journal of Materials Chemistry A, vol. 1, pp. 3295, 2013.

[23] J. Wang, B. Qiu, H. Cao, Y. Xia, Z. Liu, "Electrochemical properties of $0.6Li[Li_{1/3}Mn_{2/3}]O_2$–$0.4LiNi_xMn_yCo_{1-x-y}O_2$ cathode materials for lithium-ion batteries," Journal of Power Sources, vol. 218, pp. 128-133, 2012.

[24] Y. Lu, M. Pang, S. Shi, Q. Ye, Z. Tian, T. Wang, "Enhanced Electrochemical Properties of Zr^{4+}-doped $Li_{1.20}[Mn_{0.52}Ni_{0.20}Co_{0.08}]O_2$ Cathode Material for Lithium-ion Battery at Elevated Temperature," Scientific Reports, vol. 8, pp. 2981, 2018.

[25] H. G. Kül, "Lityumca Zengin Nikel Kobalt Mangan Oksit (NCM) Katot Üretimi ve Al_2O_3 Yüzey Modifikasyonu İle Elektrokimyasal Özelliklerinin Geliştirilmesi," Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2017.

[26] C. Lu, S. Yang, H. Wu, Y. Zhang, X. Yang, T. Liang, "Enhanced electrochemical performance of Li-rich $Li_{1.2}Mn_{0.52}Co_{0.08}Ni_{0.2}O_2$ cathode materials for Li-ion batteries by vanadium doping," Electrochimica Acta, vol. 209, pp. 448-455, 2016.

[27] S. Huang, Z. Wen, X. Zhu, Z. Gu, "Preparation and electrochemical performance of Ag doped $Li_4Ti_5O_{12}$, Electrochemistry Communications," vol. 6, pp. 1093-1097, 2004.

[28] X. W. Liu, J. Tang, X. S. Qin, Y. F. Deng, G. H. Chen, "Supercritical-hydrothermal accelerated solid state reaction route for synthesis of $LiMn_2O_4$ cathode material for high-power Li-ion batteries," Transactions of Nonferrous Metals Society of China, vol. 24, pp. 1414-1424, 2014.

[29] H. Tang, Z. Tang, C. Du, F. Qie, J. Zhu, "Ag-doped $Li_2ZnTi_3O_8$ as a high rate anode material for rechargeable lithium-ion batteries," Electrochimica Acta, vol. 120, pp. 187-192, 2014.

[30] Y. R. Luo, "Comprehensive handbook of chemical bond energies," CRC press, 2007.

[31] Q. Q. Qiao, L. Qin, G. R. Li, Y. L. Wang, X. P. Gao, "Sn-stabilized Li-rich layered $Li(Li_{0.17}Ni_{0.25}Mn_{0.58})O_2$ oxide as a cathode for advanced lithium-ion batteries," Journal of Materials Chemistry A, vol. 3, pp. 17627-17634, 2015.

[32] L. Croguennec, J. Bains, J. Bréger, C. Tessier, P. Biensan, S. Levasseur, C. Delmas, "Effect of Aluminum Substitution on the Structure, Electrochemical Performance and Thermal Stability of $Li_{1+x}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20-z}Al_z)_{1-x}O_2$," Journal of The Electrochemical Society, vol. 158, pp. A664, 2011.

[33] Y. E. Wu, "Lithium-ion batteries:Fundamentals and Applications," vol. 4, CRC Press, 2015.

[34] A. Da Rosa, "Fundamentals of Renewable Energy Processes (Third Edition)," Academic Press, 2013.

[35] M. Barak, An electrical centenary Georges Leclanché (1839-82)," Electronics and Power, vol. 12, no. 6, pp. 184-185, 1966.

[36] M. P. Indukala, M. M. Bincy, "A Study on Electric Vehicle Battery, International Research Journal of Engineering and Technology (IRJET)," vol. 6, pp. 309-314, 2009.

[37] E. J. Cairns, "Batteries, overview," Encyclopedia of Energy, vol. 1, pp. 117-126, 2004.

[38] B. G. Silbernagel, M. S. Whittingham, “An NMR study of the alkali metal intercalation phase Li_xTiS_2: Relation to structure, thermodynamics, and ionicity,” The Journal of Chemical Physics, vol. 64, pp. 3670-3673, 1976.

[39] K. M. Abraham, Z. Jiang, “A polymer electrolyte-based rechargeable lithium/oxygen battery,” Journal of the Electrochemical Society, vol. 143, pp. 1, 1996.

[40] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, “Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries,” Journal of the Electrochemical Society, vol. 144, pp. 1188, 1997.

[41] P. Rozier, J. M. Tarascon, “Review—Li-Rich Layered Oxide Cathodes for Next-Generation Li-Ion Batteries: Chances and Challenges,” Journal of the Electrochemical Society, vol. 162, pp. A2490-A2499, 2015.

[42] T. Zhang, N. Imanishi, Y. Shimonishi, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, N. Sammes, “A novel high energy density rechargeable lithium/air battery,” Chemical Communications, vol. 46, pp. 1661-1663, 2010.

[43] T. Kim, W. Song, D. Y. Son, L. K. Ono, Y. Qi, “Lithium-ion batteries: outlook on present, future, and hybridized technologies,” Journal of Materials Chemistry A, vol. 7, pp. 2942-2964, 2019.

[44] A. Örnek, “Lityum-iyon pillerde nano yapılı $LiFePO_4$/C ve $LiM_xFe_{1-x}PO_4$/C katot materyallerin sentezi,” Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya Üniversitesi, Sakarya, 2013.

[45] M. Yemeserach, A. Sundararajan, A. I. Sarwat, “A review of cathode and anode materials for lithium-ion batteries,” in Proceedings of Southeast Conference, IEEE, 2016, pp. 1-6.

[46] H. Göktepe, “Lityum İyon Pillerde Katot Aktif Madde Olarak Kullanılan $LiFePO_4$ Bileşiğinin Karbon Kaplama ve Metal Katkılama İle Elektrokimyasal Performansının Artırılması,” Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2009.

[47] M. K. E. Gulbinska, “Lithium-ion battery materials and engineering: current topics and problems from the manufacturing perspective,” Springer, 2014.

[48] C. M. Julien, A. Mauger, K. Zaghib, H. Groult, “Comparative Issues of Cathode Materials for Li-Ion Batteries,” Inorganics, vol. 2, pp. 132-154, 2014.

[49] R. E. Korthauer, “Lithium-ion batteries: basics and applications,” Springer, 2018.

[50] S. Gantenbein, M. Schönleber, M. Weiss, E. Ivers-Tiffée, “Capacity Fade in Lithium-Ion Batteries and Cyclic Aging over Various State-of-Charge Ranges,” Sustainability, vol. 11, pp. 6697, 2019.

[51] K. Nishikawa, T. Mori, T. Nishida, Y. Fukunaka, M. Rosso, “Li dendrite growth and Li^+ ionic mass transfer phenomenon,” Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 661, pp. 84-89, 2011.

[52] S. F. Lux, I. T. Lucas, E. Pollak, S. Passerini, M. Winter, R. Kostecki, "The mechanism of HF formation in $LiPF_6$ based organic carbonate electrolytes," Electrochemistry Communications, vol. 14, pp. 47-50, 2012.

[53] Q. Wang, J. Sun, G. Chu, "Lithium Ion Battery Fire And Explosion," Fire Safety Science, vol. 8, pp. 375-382, 2005.

[54] J. W. Jung, S. H. Cho, J. S. Nam, I. D. Kim, "Current and future cathode materials for non-aqueous Li-air (O_2) battery technology–A focused review," Energy Storage Materials, vol. 24, pp. 512-528, 2020.

[55] G. Saat, "Synthesis & Characterization of Mesoporous $LiCoO_2$ and $LiMn_2O_4$ Thin Films," The Degree of Master of Science, The Graduate School of Engineering And Science, Bilkent University, Ankara, 2017.

[56] D. Sivlin, O. Keles, "Effect of Sonication Power on Al_2O_3 Coated $LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O_2$ Cathode Material for LIB," In TMS Annual Meeting & Exhibition, Springer, pp. 515-522, 2018.

[57] M. Yılmaz, "Lityum İyon Piller İçin $LiMO_2$ (M: Co, Ni, Mn, V) Nanoyapılarının Sentezi ve Karakterizasyonu," Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, 2012.

[58] M. E. Çetintaşoğlu, "Sol-Jel Yöntemi Uygulanarak ZrO_2 İle Yüzey Modifikasyonu Yapılmış $LiMn_2O_4$ Yapısının Sentezlenmesi ve Katot Aktif Malzemesi Olarak İncelenmesi," Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2016.

[59] H. Şahan, "Lityum İyon Pillerde Katot Aktif Madde Olarak Kullanılan $LiMn_2O_4$ Bileşiğinin Elektrokimyasal Performansının Artırılması," Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2009.

[60] S. Şen, "Lityum İyon Pillerde Katot Aktif Madde Olarak Kullanılan $LiFePO_4$ Bileşiğinin İletkenliğinin Artırılması," Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2014.

[61] W. J. Zhang, "Structure and performance of $LiFePO_4$ cathode materials: A review," Journal of Power Sources, vol. 196, pp. 2962-2970, 2011.

[62] W. He, W. Guo, H. Wu, L. Lin, Q. Liu, X. Han, Q. Xie, P. Liu, H. Zheng, L. Wang, X. Yu, D.L. Peng, "Challenges and Recent Advances in High Capacity Li-Rich Cathode Materials for High Energy Density Lithium-Ion Batteries," Advanced Materials, vol. 33, no. 50, pp. 2005937, 2021.

[63] M. M. Thackeray, C. S. Johnson, J. T. Vaughey, N. Li, S. A. Hackney, "Advances in manganese-oxide 'composite' electrodes for lithium-ion batteries," Journal of Materials Chemistry, vol. 15, pp. 2257, 2005.

[64] H. Sun, K. Zhao, "Electronic Structure and Comparative Properties of $LiNi_xMn_yCo_zO_2$ Cathode Materials," The Journal of Physical Chemistry C, vol. 121, pp. 6002-6010, 2017.

[65] Q. Li, G. Li, C. Fu, D. Luo, J. Fan, L. Li, "K^+-doped $Li_{1.2}Mn_{0.54}Co_{0.13}Ni_{0.13}O_2$: a novel cathode material with an enhanced cycling stability for lithium-ion batterie," ACS Applied Materials & Interfaces, vol. 6, pp. 10330-10341, 2014.

[66] L. Dimesso, “Pechini Processes: An Alternate Approach of the Sol–Gel Method, Preparation, Properties, and Applications,” Handbook of Sol-Gel Science and Technology, vol. 2, pp. 1-22, 2016.

[67] H. Choi, B. Veriansyah, J. Kim, J. D. Kim, J. W. Kang, “Continuous synthesis of metal nanoparticles in supercritical methanol,” The Journal of Supercritical Fluids, vol. 52, pp. 285-291, 2010.

[68] Y. Hakuta, H. Hayashi, K. Arai, “Fine particle formation using supercritical fluids,” Current Opinion in Solid State and Materials Science, vol. 7, pp. 341-351, 2003.

[69] W. Z. Tang, “Physicochemical treatment of hazardous wastes (1st Edition),” CRC Press, Boca Raton, 2003.

[70] A. Loppinet-Serani, C. Aymonier, F. Cansell, “Supercritical water for environmental technologies,” Journal of Chemical Technology & Biotechnology, vol. 85, pp. 583-589, 2010.

[71] M. Modell, “Detoxification and disposal of hazardous organic chemicals by processing in supercritical water,” Modar Inc Natick Ma, 1985.

[72] H. Dong, G. M. Koenig, “A review on synthesis and engineering of crystal precursors produced via coprecipitation for multicomponent lithium-ion battery cathode materials,” CrystEngComm, vol. 22, pp. 1514-1530, 2020.

[73] V. Etacheri, “Sol-Gel Processed Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries,” Sol-Gel Materials for Energy, Environment and Electronic Applications, Springer, Cham, pp. 155-195, 2017.

[74] X. Ma, H. He, Y. Sun, Y. Zhang, “Synthesis of $Li_{1.2}Mn_{0.54}Co_{0.13}Ni_{0.13}O_2$ by sol–gel method and its electrochemical properties as cathode materials for lithium-ion batteries,” Journal of Materials Science: Materials in Electronics, vol. 28, pp. 16665-16671, 2017.

[75] F. Deganello, A. K. Tyagi, “Solution combustion synthesis, energy and environment: Best parameters for better materials,” Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, vol. 64, pp. 23-61, 2018.

[76] V. D. Zhuravlev, A. V. Pachuev, K. V. Nefedova, L. V. Ermakova, “Solution-Combustion Synthesis of $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ as a Cathode Material for Lithium-Ion Batteries,” International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, vol. 27, pp. 154-161, 2018.

[77] H. Li, S. Zhang, X. Wei, P. Yang, Z. Jian, J. Meng, “Glucose-assisted combustion synthesis of $Li_{1.2}Ni_{0.13}Co_{0.13}Mn_{0.54}O_2$ cathode materials with superior electrochemical performance for lithium-ion batteries,” RSC Advances, vol. 6, pp. 79050-79057, 2016.

[78] T. Adschirib, Y. Hakuta, K. Kanamura, K. Arai, “Continuous production of $LiCoO_2$ fine crystals for lithium batteries by hydrothermal synthesis under supercritical condition,” High Pressure Research, vol. 20, pp. 373-384, 2001.

[79] J. Sun, L. Jiao, H. Yuan, L. Liu, X. Wei, Y. Miao, L. Yang, Y. Wang, “Preparation and electrochemical performance of $Ag_xLi_{1-x}V_3O_8$,” Journal of Alloys and Compounds, vol. 472, pp. 363-366, 2009.

[80] A. J. Haider, A. A. Al-Tabbakh, A. B. Al-Zubaidi, R. A. Rsool, "Preparation and characterization of $LiCo_{0.5}Ni_{0.45}Ag_{0.05}O_2$ cathode material for lithium–ion battery," Journal of Materials Science: Materials in Electronics, vol. 29, pp. 13277-13285, 2018.

[81] Z. Huanbo, L. Li, C. Fan, G. Xingli, X. Jing, "Structure and electrochemical performances of Ag-doped $LiFePO_4$/C for the cathode materials of lithium-ion battery," Chemistry Bulletin/Huaxue Tongbao, vol. 73, pp. 257-262, 2010.

[82] J. P. Zhu, W. Zu, J. J. Zhao, G. Yang, Q. B. Xu, "Effects of Ag doping and coating on the performance of lithium ion battery material $Li_4Ti_5O_{12}$," Journal of Nanoscience and Nanotechnology, vol. 12, pp. 2539-2542, 2012.

[83] Y. Zhao, M. Xia, X. Hu, Z. Zhao, Y. Wang, Z. Lv, "Effects of Sn doping on the structural and electrochemical properties of $Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.8}O_2$ Li-rich cathode materials," Electrochimica Acta, vol. 174, pp. 1167-1174, 2015.

[84] B. Wu, J. Wang, J. Li, W. Lin, H. Hu, F. Wang, S. Zhao, C. Gan, J. Zhao, "Morphology controllable synthesis and electrochemical performance of $LiCoO_2$ for lithium-ion batteries," Electrochimica Acta, vol. 209, pp. 315-322, 2016.

[85] Z. P. Guo, S. Zhong, G. X. Wang, G. Walter, H. K. Liu, S. X. Dou, "Synthesis of Layered-Structure $LiMn_{1-x}Cr_xO_2$ by the Pechini Method and Characterization as a Cathode for Rechargeable Li/$LiMnO_2$ Cells," Journal of The Electrochemical Society, vol. 149, pp. A792-A795, 2002.

[86] W. Yan, Y. Xie, J. Jiang, D. Sun, X. Ma, Z. Lan, Y. Jin, "Enhanced Rate Performance of Al-Doped Li-Rich Layered Cathode Material via Nucleation and Post-solvothermal Method," ACS Sustainable Chemistry & Engineering, vol. 6, pp. 4625-4632, 2018.

[87] S. J. Do, P. Santhoshkumar, S. H. Kang, K. Prasanna, Y. N. Jo, C. W. Lee, "Al-Doped $Li[Ni_{0.78}Co_{0.1}Mn_{0.1}Al_{0.02}]O_2$ for High Performance of Lithium Ion Batteries," Ceramics International, vol. 45, pp. 6972-6977, 2019.

[88] U. H. Kim, S. T. Myung, C. S. Yoon, Y. K. Sun, "Extending the Battery Life Using an Al-Doped $Li[Ni_{0.76}Co_{0.09}Mn_{0.15}]O_2$ Cathode with Concentration Gradients for Lithium Ion Batteries," ACS Energy Letters, vol. 2, pp. 1848-1854, 2017.

[89] Y. Luo, T. Lu, Y. Zhang, L. Yan, S. S. Mao, J. Xie, "Surface-segregated, high-voltage spinel lithium-ion battery cathode material $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ cathodes by aluminium doping with improved high-rate cyclability," Journal of Alloys and Compounds, vol. 703, pp. 289-297, 2017.

[90] C. Roitzheim, L. Y. Kuo, Y. J. Sohn, M. Finsterbusch, S. Möller, D. Sebold, H. Valencia, M. Meledina, J. Mayer, U. Breuer, P. Kaghazchi, O. Guillon, D. Fattakhova-Rohlfing, "Boron in Ni-Rich NCM811 Cathode Material: Impact on Atomic and Microscale Properties," ACS Applied Energy Materials, vol. 5, pp. 524-538, 2021.

[91] K. J. Park, H. G. Jung, L. Y. Kuo, P. Kaghazchi, C. S. Yoon, Y. K. Sun, "Improved Cycling Stability of $Li[Ni_{0.90}Co_{0.05}Mn_{0.05}]O_2$ Through

Microstructure Modification by Boron Doping for Li-Ion Batteries," Advanced Energy Materials, vol. 8, pp. 1801202, 2018.

[92] A. Celeste, F. Girardi, L. Gigli, V. Pellegrini, L. Silvestri, S. Brutti, "Impact of Overlithiation and Al doping on the battery performance of Li-rich layered oxide materials," Electrochimica Acta, vol. 428, pp. 140737, 2022.

[93] A. Yalçın, M. Demir, S. Khankeshizadeh, M. N. Ates, M. Gönen, M. Akgün, "Supercritical CO_2-assisted synthesis of Lithium-rich layered metal oxide material for Lithium-ion batteries," Solid State Ionics, vol. 383, pp. 115991, 2022.

[94] M. Iftekhar, "Synthesis and Characterization of Lithium-Manganese Rich Cathode Materials for Lithium Ion Batteries," Doctor of Philosophy, Quaid-i-Azam University, Islamabad, 2016.

[95] P. A. Haas, W. B. Stines, "Method for improved decomposition of metal nitrate solutions," U.S. Patent No. 4,409,157, 1983.

[96] Z. Chen, X. Yan, M. Xu, K. Cao, H. Zhu, L. Li, J. Duan, "Building Honeycomb-Like Hollow Microsphere Architecture in a Bubble Template Reaction for High-Performance Lithium-Rich Layered Oxide Cathode Materials," ACS Applied Materials & Interfaces, vol. 9, pp. 30617-30625, 2017.

[97] A. Monshi, M. R. Foroughi, M. R. Monshi, "Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD," World Journal of Nano Science and Engineering, vol. 2, pp. 154-160, 2012.

[98] S. J. Sim, S. H. Lee, B. S. Jin, H. S. Kim, "Use of carbon coating on $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ cathode material for enhanced performances of lithium-ion batteries," Scientific Reports, vol. 10, pp. 11114, 2020.

[99] X. Zhang, W. J. Jiang, A. Mauger, Qilu, F. Gendron, C. M. Julien, "Minimization of the cation mixing in $Li_{1+x}(NMC)_{1-x}O_2$ as cathode material," Journal of Power Sources, vol. 195, pp. 1292-1301, 2010.

[100] Y. Xiang, M. Huang, Y. Jiang, S. Liu, J. Li, J. Wu, Z. Liu, L. Zhu, X. Wu, Z. He, L. Xiong, "Ionic liquid assisted hydrothermal synthesis of $0.5Li_2MnO_3{\cdot}0.5LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ for lithium ion batteries," Journal of Alloys and Compounds, vol. 864, pp. 158177, 2021.

[101] S. Sallard, D. Sheptyakov, C. Villevieille, "Improved electrochemical performances of Li-rich nickel cobalt manganese oxide by partial substitution of Li^+ by Mg^{2+}," Journal of Power Sources, vol. 359, pp. 27-36, 2017.

[102] T. Liang, W. Zeng, L. Yang, S. Liu, Y. Huang, H. He, X. Chen, A. He, "Electrochemical performance of the Li-rich layered $Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2$ cathode material influenced by Fe^{3+} doping," Journal of Alloys and Compounds, vol. 910, pp. 164862, 2022.

[103] J. Lu, B. Cao, B. Hu, Y. Liao, R. Qi, J. Liu, C. Zuo, S. Xu, Z. Li, C. Chen, M. Zhang, F. Pan, "Heavy Fluorination via Ion Exchange Achieves High-

Performance Li-Mn-O-F Layered Cathode for Li-Ion Batteries," Nano.Micro Small, vol. 18, pp. e2103499, 2022.

[104] T. Entwistle, E. Sanchez-Perez, G. J. Murray, N. Anthonisamy, S. A. Cussen, "Co-precipitation synthesis of nickel-rich cathodes for Li-ion batteries," Energy Reports, vol. 8, pp. 67-73, 2022.

[105] Y. J. J. Li, W. C. Chien, C. J. Tang, S. H. Wu, Y. S. Wu, C. C. Yang, "Electrochemical performance of spherical Li-rich LMNCO cathode materials prepared using a two-step spray-drying method," Ceramics International, vol. 48, pp. 6302-6312, 2022.

[106] A. Celeste, M. Tuccillo, A. Santoni, P. Reale, S. Brutti, L. Silvestri, "Exploring a Co-Free, Li-Rich Layered Oxide with Low Content of Nickel as a Positive Electrode for Li-Ion Battery," ACS Applied Energy Materials, vol. 4, pp. 11290-11297, 2021.

[107] K. Jalkanen, J. Karppinen, L. Skogström, T. Laurila, M. Nisula, K. Vuorilehto, "Cycle aging of commercial NMC/graphite pouch cells at different temperatures," Applied Energy, vol. 154, pp. 160-172, 2015.

[108] L. Zhou, J. Liu, L. Huang, N. Jiang, Q. Zheng, D. Lin, "Sn-doped $Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2$ cathode materials for lithium-ion batteries with enhanced electrochemical performance," Journal of Solid State Electrochemistry, vol. 21, pp. 3467-3477, 2017.

[109] U. Nisar, R. Petla, S. A. J. Al-Hail, A. A. Quddus, H. Monawwar, A. Shakoor, R. Essehli, R. Amin, "Impact of surface coating on electrochemical and thermal behaviors of a Li-rich $Li_{1.2}Ni_{0.16}Mn_{0.56}Co_{0.08}O_2$ cathode," RSC Advances, vol. 10, pp. 15274-15281, 2020.

[110] R. Chadha, P. Arora, A. Saini, S. Bhandari, "Crystal Forms of Anti-HIV Drugs: Role of Recrystallization," Recrystallization, pp. 447, 2012.

[111] Y. F. Ma, Y. H. Gao, Q. L. Feng, "Effects of pH and temperature on $CaCO_3$ crystallization in aqueous solution with water soluble matrix of pearls," Journal of Crystal Growth, vol. 312, pp. 3165-3170, 2010.

[112] H. Wang, Q. Lin, X. Dou, T. Yang, Y. Han, "A Different View of Solvent Effects in Crystallization," Crystals, vol. 7, pp. 357, 2017.

[113] M. Giulietti, M. M. Seckler, S. Derenzo, M. I. Ré, E. Cekinski, "Industrial Crystallization and Precipitation from Solutions: State of the Technique," Brazilian Journal of Chemical Engineering, vol. 18, pp. 423-440, 2001.

[114] H. Chen, Q. Hu, Z. Huang, Z. He, Z. Wang, H. Guo, X. Li, "Synthesis and electrochemical study of Zr-doped $Li[Li_{0.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}]O_2$ as cathode material for Li-ion battery," Ceramics International, vol. 42, pp. 263-269, 2016.

[115] M. Si, D. Wang, R. Zhao, D. Pan, C. Zhang, C. Yu, X. Lu, H. Zhao, Y. Bai, "Local Electric-Field-Driven Fast Li Diffusion Kinetics at the Piezoelectric $LiTaO_3$ Modified Li-Rich Cathode-Electrolyte Interphase," Advanced Science, vol. 7, pp. 1902538, 2020.

[116] L. Chen, Y. Su, S. Chen, N. Li, L. Bao, W. Li, Z. Wang, M. Wang, F. Wu, "Hierarchical $Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O_2$ nanoplates with exposed {010} planes as high-performance cathode material for lithium-ion batteries," Advanced Materials, vol. 26, pp. 6756-6760, 2014.

[117] C. Yu, G. Li, X. Guan, J. Zheng, L. Li, "Composite $Li[Li_{0.11}Mn_{0.57}Ni_{0.32}]O_2$: Two-step molten-salt synthesis, oxidation state stabilization, and uses as high-voltage cathode for lithium-ion batteries," Journal of Alloys and Compounds, vol. 528, pp. 121-125, 2012.

[118] Z. Shi, X. Wang, W. Feng, C. Song, L. Chen, M. Li, "The effect on the properties of each element in the $Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2$ material by the incorporation of Al," Ionics, vol. 26, pp. 5951-5959, 2020.

[119] T. Adschiri, Y. W. Lee, M. Goto, S. Takami, "Green materials synthesis with supercritical water," Green Chemistry, vol. 13, pp. 1380, 2011.

[120] S. H. Park, S. H. Kang, I. Belharouak, Y. K. Sun, K. Amine, "Physical and electrochemical properties of spherical $Li_{1+x}(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})_{1-x}O_2$ cathode materials," Journal of Power Sources, vol. 177, pp. 177-183, 2008.

[121] R. Saroha, A. Gupta, A. K. Panwar, "Electrochemical performances of Li-rich layered-layered Li_2MnO_3-$LiMnO_2$ solid solutions as cathode material for lithium-ion batteries," Journal of Alloys and Compounds, vol. 696, pp. 580-589, 2017.

[122] Y. Ji, R. Li, D. Mu, S. Sun, C. Dai, F. Ding, "Surface Modification of $Li_{1.2}Mn_{0.56}Ni_{0.16}Co_{0.08}O_2$ Cathode Material by Supercritical CO_2 for Lithium-Ion Batteries," Journal of The Electrochemical Society, vol. 165, pp. A2880-A2888, 2018.

[123] Z. Zhong, N. Ye, H. Wang, Z. Ma, "Low temperature combustion synthesis and performance of spherical $0.5Li_2MnO_3$–$LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ cathode material for Li-ion batteries," Chemical Engineering Journal, vol. 175, pp. 579-584, 2011.

[124] L. Xiao, H. Xu, S. Zhou, T. Song, H. Wang, S. Li, W. Gan, Q. Yuan, "Simultaneous detection of Cd(II) and Pb(II) by differential pulse anodic stripping voltammetry at a nitrogen-doped microporous carbon/Nafion/bismuth-film electrode," Electrochimica Acta, vol. 143, pp. 143-151, 2014.

[125] J. Chen, L. Yang, S. Fang, Z. Zhang, A. Deb, S. İ. Hirano, "Sn-contained N-rich carbon nanowires for high-capacity and long-life lithium storage," Electrochimica Acta, vol. 127, pp. 390-396, 2014.

[126] R. Shunmugasundaram, R. Senthil Arumugam, J. R. Dahn, "High Capacity Li-Rich Positive Electrode Materials with Reduced First-Cycle Irreversible Capacity Loss," Chemistry of Materials, vol. 27, pp. 757-767, 2015.

[127] A. Soloy, D. Flahaut, D. Foix, J. Allouche, G. S. Vallverdu, E. Dumont, L. Gal, F. Weill, L. Croguennec, "Reactivity at the Electrode-Electrolyte Interfaces in Li-Ion and Gel Electrolyte Lithium Batteries for $LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$ with Different Particle Sizes," ACS Applied Materials & Interfaces, vol. 14, pp. 28792-28806, 2022.

[128] M. Iftekhar, N. E. Drewett, A. R. Armstrong, D. Hesp, F. Braga, S. Ahmed, L. J. Hardwick, “Characterization of Aluminum Doped Lithium-Manganese Rich Composites for Higher Rate Lithium-Ion Cathodes,” Journal of The Electrochemical Society, vol. 161, pp. A2109-A2116, 2014.

[129] A. Paulus, M. Hendrickx, M. Bercx, O. M. Karakulina, M. A. Kirsanova, D. Lamoen, J. Hadermann, A. M. Abakumov, M. K. Van Bael, A. Hardy, “An in-depth study of Sn substitution in Li-rich/Mn-rich NMC as a cathode material for Li-ion batteries,” Dalton Transactions, vol. 49, pp. 10486-10497, 2020.

[130] S. K. Martha, J. Nanda, Y. Kim, R. R. Unocic, S. Pannala, N. J. Dudney, “Solid electrolyte coated high voltage layered–layered lithium-rich composite cathode: $Li_{1.2}Mn_{0.525}Ni_{0.175}Co_{0.1}O_2$,” Journal of Materials Chemistry A, vol. 1, pp. 5587, 2013.

[131] L. Nie, C. Liang, S. Chen, Y. He, W. Liu, H. Zhao, T. Gao, Z. Sun, Q. Hu, Y. Zhang, Y. Yu, W. Liu, “Improved Electrochemical Performance of Li-Rich Layered Oxide Cathodes Enabled by a Two-Step Heat Treatment,” ACS Applied Materials & Interfaces, vol. 13, pp. 13281-13288, 2021.

[132] X. Li, Z. Cao, H. Dong, Z. Shi, H. Zhang, J. Li, S. Yang, S. Yang, “Investigation of the structure and performance of $Li[Li_{0.13}Ni_{0.305}Mn_{0.565}]O_2$ Li-rich cathode materials derived from eco-friendly and simple coating techniques,” RSC Advances, vol. 10, pp. 3166-3174, 2020.

[133] L. Zhang, W. He, D. L. Peng, Q. Xie, R. J. Xie, “A Layered Lithium-Rich $Li(Li_{0.2}Ni_{0.15}Mn_{0.55}Co_{0.1})O_2$ Cathode Material: Surface Phase Modification and Enhanced Electrochemical Properties for Lithium-Ion Batteries,” ChemElectroChem, vol. 6, pp. 1542-1551, 2019.

[134] U. Nisar, R. Amin, A. Shakoor, R. Essehli, S. Al-Qaradawi, R. Kahraman, I. Belharouak, “Synthesis and electrochemical characterization of Cr-doped lithium-rich $Li_{1.2}Ni_{0.16}Mn_{0.56}Co_{0.08-x}Cr_xO_2$ cathodes,” Emergent Materials, vol. 1, pp. 155-164, 2018.

[135] X. Fu, X. Zhou, D. Zhao, Y. Liang, P. Wang, N. Zhang, K. Tuo, H. Lu, X. Cai, L. Mao, S. Li, “Study on electrochemical performance of Al-substitution for different cations in Li-rich Mn-based materials,” Electrochimica Acta, vol. 394, pp. 139136, 2021.

[136] T. F. Yi, X. Han, S. Y. Yang, Y. R. Zhu, “Enhanced electrochemical performance of Li-rich low-Co $Li_{1.2}Mn_{0.56}Ni_{0.16}Co_{0.08-x}Al_xO_2$ ($0 \leq x \leq 0.08$) as cathode materials,” Science China Materials, vol. 59, pp. 618-628, 2016.

[137] X. Zhang, Y. Xiong, M. Dong, Z. Hou, “Pb-Doped Lithium-Rich Cathode Material for High Energy Density Lithium-Ion Full Batteries,” Journal of The Electrochemical Society, vol. 166, pp. A2960-A2965, 2019.

[138] K. Zhang, H. Sheng, X. Wu, L. Fu, Z. Liu, C. Zhou, R. Holze, Y. Wu, “Improving Electrochemical Properties by Sodium Doping for Lithium-Rich Layered Oxides,” ACS Applied Energy Materials, vol. 3, pp. 8953-8959, 2020.

[139] M. Vivekanantha, R. S. A. Saravanan, P. K. Nayak, R. Prakash, K. Kamala Bharathi, “Synergistic-effect of high Ni content and Na dopant towards

developing a highly stable Li-Rich cathode in Li-ion batteries," Chemical Engineering Journal, vol. 444, pp. 136503, 2022.

[140] J. Chen, Z. Huang, W. Zeng, J. Ma, F. Cao, T. Wang, W. Tian, S. Mu, "Surface Engineering and Trace Cobalt Doping Suppress Overall Li/Ni Mixing of Li-rich Mn-based Cathode Materials," ACS Applied Materials & Interfaces, vol. 14, pp. 6649-6657, 2022.

[141] H. Kim, S. B. Kim, D. H. Park, K. W. Park, "Fluorine-Doped $LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$ Cathode for High-Performance Lithium-Ion Batteries," Energies, vol. 13, pp. 4808, 2020.

[142] R. Zhao, Z. Yang, J. Liang, D. Lu, C. Liang, X. Guan, A. Gao, H. Chen, "Understanding the role of Na-doping on Ni-rich layered oxide $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$," Journal of Alloys and Compounds, vol. 689, pp. 318-325, 2016.

[143] A. M. Hashem, A. E. Abdel-Ghany, R. S. El-Tawil, A. Mauger, C. M. Julien, "Effect of Na Doping on the Electrochemical Performance of $Li_{1.2}Ni_{0.13}Co_{0.13}Mn_{0.54}O_2$ Cathode for Lithium-Ion Batteries," Sustainable Chemistry, vol. 3, pp. 131-148, 2022.

[144] W. Zhao, L. Zou, H. Jia, J. Zheng, D. Wang, J. Song, C. Hong, R. Liu, W. Xu, Y. Yang, J. Xiao, C. Wang, J. G. Zhang, "Optimized Al Doping Improves Both Interphase Stability and Bulk Structural Integrity of Ni-Rich NMC Cathode Materials," ACS Applied Energy Materials, vol. 3, pp. 3369-3377, 2020.

[145] Q. Ma, Z. Chen, S. Zhong, J. Meng, F. Lai, Z. Li, C. Cheng, L. Zhang, T. Liu, "Na-substitution induced oxygen vacancy achieving high transition metal capacity in commercial Li-rich cathode," Nano Energy, vol. 81, pp. 105622, 2021.

[146] L. Bao, Z. Yang, L. Chen, Y. Su, Y. Lu, W. Li, F. Yuan, J. Dong, Y. Fang, Z. Ji, C. Shi, W. Feng, "The Effects of Trace Yb Doping on the Electrochemical Performance of Li-Rich Layered Oxides," ChemSusChem, vol. 12, pp. 2294-2301, 2019.

[147] Y. Tang, X. Han, W. Zhang, Y. He, "La doping and coating enabled by one-step method for high performance $Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2$ Li-rich cathode," Ionics, vol. 26, pp. 3737-3747, 2020.

[148] H. Li, H. Guo, Z. Wang, J. Wang, X. Li, N. Chen, W. Gui, "Improving rate capability and decelerating voltage decay of Li-rich layered oxide cathodes by chromium doping," International Journal of Hydrogen Energy, vol. 43, pp. 11109-11119, 2018.

[149] M. Amou, B. Larhrib, I. Saadoune, "Controlled synthesis of $Li_{1.17}Ni_{0.21}Mn_{0.54}Co_{0.08}O_2$ as a cathode material for Li ion batteries," Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 881, pp. 114957, 2021.

[150] Y. Wang, Z. Yang, Y. Qian, L. Gu, H. Zhou, "New Insights into Improving Rate Performance of Lithium-Rich Cathode Material," Advanced materials, vol. 27, pp. 3915-3920, 2015.

[151] L. Nie, S. Chen, W. Liu, “Challenges and strategies of lithium-rich layered oxides for Li-ion batteries,” Nano Research, pp. 1-12, 2022.

[152] M. Eilers-Rethwisch, M. Winter, F. M. Schappacher, “Synthesis, electrochemical investigation and structural analysis of doped $Li[Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2-x}M]O_2$ (x = 0, 0.05; M = Al, Fe, Sn) cathode materials,” Journal of Power Sources, vol. 387, pp. 101-107, 2018.

[153] T. T. Nguyen, U. Kim, C. S. Yoon, Y. K. Sun, “Enhanced cycling stability of Sn-doped $Li[Ni_{0.90}Co_{0.05}Mn_{0.05}]O_2$ via optimization of particle shape and orientation,” Chemical Engineering Journal, vol. 405, pp. 126887, 2021.

[154] J. Liu, Q. Liu, H. Zhu, F. Lin, Y. Ji, B. Li, J. Duan, L. Li, Z. Chen, “Effect of Different Composition on Voltage Attenuation of Li-Rich Cathode Material for Lithium-Ion Batteries,” Materials, vol. 13, no. 1, pp. 40, 2019.

[155] R. Etefagh, S. M. Rozati, A. A. Daryakenari, F. Poursalehi, M. K. Keshmarzi, “Enhanced Li-storage performance of In-doped $Li_{1.21}[Mn_{0.54}Ni_{0.125}Co_{0.125}]O_2$ as Li- and Mn-rich cathode materials for lithium-ion batteries,” Journal of Applied Electrochemistry, vol. 52, pp. 461-475, 2022.

[156] G. Gunawan, A. Arifin, I. Yani, M. Indrajaya, “Characterization of porous hydroxyapatite-alumina composite scaffold produced via powder compaction method,” IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, vol. 620, pp. 012107, 2019.

[157] T. Tang, H. L. Zhang, “Synthesis and electrochemical performance of lithium-rich cathode material $Li[Li_{0.2}Ni_{0.15}Mn_{0.55}Co_{0.1-x}Al_x]O_2$,” Electrochimica Acta, vol. 191, pp. 263-269, 2016.

[158] H. Guo, Y. Xia, H. Zhao, C. Yin, K. Jia, F. Zhao, Z. Liu, “Stabilization effects of Al doping for enhanced cycling performances of Li-rich layered oxides,” Ceramics International, vol. 43, pp. 13845-13852, 2017.

[159] J. Li, W. Li, S. Wang, K. Jarvis, J. Yang, A. Manthiram, “Manthiram, Facilitating the Operation of Lithium-Ion Cells with High-Nickel Layered Oxide Cathodes with a Small Dose of Aluminum,” Chemistry of Materials, vol. 30, pp. 3101-3109, 2018.

[160] M. Jeong, H. Kim, W. Lee, S. J. Ahn, E. Lee, W. S. Yoon, “Stabilizing effects of Al-doping on Ni-rich $LiNi_{0.80}Co_{0.15}Mn_{0.05}O_2$ cathode for Li rechargeable batteries,” Journal of Power Sources, vol. 474, pp. 228592, 2020.

[161] P. K. Nayak, J. Grinblat, M. Levi, E. Levi, S. Kim, J. W. Choi, D. Aurbach, “Al Doping for Mitigating the Capacity Fading and Voltage Decay of Layered Li and Mn-Rich Cathodes for Li-Ion Batteries,” Advanced Energy Materials, vol. 6, pp. 1502398, 2016.

[162] B. Çetin, Z. Camtakan, N. Yuca, “Synthesis and characterization of li-rich cathode material for lithium ion batteries,” Materials Letters, vol. 273, pp. 127927, 2020.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. A. Yalçın, M. Demir, S. Khankeshizadeh, M. N. Ates, M. Gönen, M. Akgün, "Green Synthesis of Layered $Li_{1.2}Ni_{0.20}Co_{0.52}Mn_{0.08}O_2$ Cathode Materials Using Supercritical CO_2," 3. International Conference on Life and Engineering Sciences, 2020, pp. 157 - 164.

2. A. Yalçın, M. Demir, S. Khankeshizadeh, M. N. Ates, M. Gönen, M. Akgün, "Supercritical CO_2-Approach to Prepare Lithium-rich Layered Metal Oxide Material for Li-ion Batteries," 5th Int. Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion, mESC-IS 2021, pp. 12.

Makaleler

1. A. Yalçın, M. Demir, S. Khankeshizadeh, M. N. Ates, M. Gönen, M. Akgün, "Supercritical CO_2-assisted synthesis of Lithium-rich layered metal oxide material for Lithium-ion batteries," Solid State Ionics, vol. 383, pp. 115991, 2022.

2. A. Yalçın, M. Demir, M. O. Guler, M. Gönen, M. Akgün "Synthesis of Sn-doped Li-rich NMC as a cathode material for Li-ion Batteries," (Yayınlanma aşamasında)

Projeler

1. Lityum-iyon bataryasında kullanılan tabakalı lityum metal oksit üretimi ve elektrokimyasal kapasitesinin incelenmesi, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'nun (TÜBİTAK). 1002-Hızlı Destek Projesi, Proje No: 221M626.

2. Sn ve Al katkılı $xLi_2MnO_3.(1-x)LiMO_2$ (M=Ni, Co, Mn) üretimi ve elektrokimyasal kapasitenin belirlenmesi, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Koordinatörlüğü, Normal Araştırma Projesi (NAP), Proje No: FBA-2021-4091.