

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NCA TABANLI KATOT ELEKTROTLARININ
ÇAMUR BİLEŞİMİNİN ELEKTROKİMYASAL
ÖZELLİKLERE ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Esmâ UZUN

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**
Tez Danışmanı : Doç. Dr. Mehmet Oğuz GÜLER

Haziran 2021

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NCA TABANLI KATOT ELEKTROTLARININ
ÇAMUR BİLEŞİMİNİN ELEKTROKİMYASAL
ÖZELLİKLERE ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Esmâ UZUN

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**

Bu tez 30/06/2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Esmâ UZUN

TEŞEKKÜR

Tezimin hazırlanması sırasında bilgisinden ve tecrübelerinden faydalandığım, bana her türlü imkanı sağlayan değerli danışmanım Sayın Doç. Dr. Mehmet Oğuz GÜLER'e teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Bu tez çalışması, 2017-01-08-039 nolu "Sakarya Üniversitesi Ulusal Lityum İyon Pil Bataryası" BAPK proje kapsamında gerçekleştirilmiştir. Maddi ve manevi desteklerinden ötürü kıymetli hocam Prof. Dr. Hatem AKBULUT'a ve BAPK çalışanlarına teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarımı yaparken benden manevi desteklerini esirgemeyen ve tezime katkıları bulunan değerli Aslıhan GÜLER, Hatice GÜNGÖR, Deniz KURUAHMET ve tüm SARGEM ailesine teşekkür ederim.

Hayatım boyunca benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, her zaman yanımda olduğunu hissettiğim en değerli varlıklarım annem Ayşe MERT'e, babam Kemal MERT'e, kardeşim Selin MERT'e ve her daim yanımda olan sevgili eşim Emre UZUN'a tüm kalbimle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	v
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vi
TABLolar LİSTESİ	viii
ÖZET	ix
SUMMARY	x
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
LİTYUM İYON PİL TEKNOLOJİSİ	5
2.1. Lityum	5
2.2. Lityum İyon Pillerin Çalışma Prensibi	6
2.3. PİL Dizaynı	8
2.4. Pillerde Kullanılan Temel Formüller	10
2.5. Lityum İyon Pillerin Bileşenleri	11
2.5.1. Anot	11
2.5.2. Katot	12
2.5.3. Elektrolit	13
2.5.4. Seperatör	13
2.6. Lityum İyon Pillerde Kullanılan Katot Malzemeler	14
2.7. Lityum İyon Pillerde Kullanılan Bazı Anot Malzemeler	19

BÖLÜM 3.

LİTYUM İYON PİLLERDE KULLANILAN BAĞLAYICILAR.....	22
3.1. Poliviniliden Florür (PVDF)	23
3.2. Karboksimetil Selüloz (CMC)	25
3.3. Stiren Bütadien Kauçuğu (SBR).....	27
3.4. Poliakrilik Lateks (LA133).....	28

BÖLÜM 4.

$\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ (NCA) KATOT ELEKTROTLARI	30
4.1.NCA Üretim Yöntemleri	32
4.1.1. Sol-jel yöntemi.....	33
4.1.2. Katı hal sentezi.....	35
4.1.3. Çözüm yolu sentezi	36
4.1.3.1. Konvansiyonel çözüme dayalı sentez	36
4.1.3.2. Üçlü oksit öncü yöntemi	37
4.1.4. Sprey yöntemi.....	37
4.1.4.1 Sprey piroliz yöntemi.....	37
4.1.4.2 Süpersonik atomizasyon yöntemi.....	38
4.1.5. Erimiş tuz yöntemi	38
4.1.6. Hidrotermal sentez yöntemi.....	39
4.1.7. Kızılötesi destekli sentezi.....	39

BÖLÜM 5.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	41
5.1. NCA Tozlarının Sol-Jel Yöntemi ile Sentezi	41
5.2. Katot Elektrotlarının Hazırlanması	42
5.2.1. PVDF tabanlı katot elektrot üretimi.....	42
5.2.2. CMC tabanlı katot elektrot üretimi	42
5.2.3. LA133 tabanlı katot elektrot üretimi.....	42
5.2.4. Haddeleme.	43
5.2.5. Pil Üretimi.....	43
5.3. Fiziksel Karakterizasyon.....	44

5.3.1. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM)	44
5.3.2. X-ışını kırınım cihazı (XRD)	44
5.4. Elektrokimyasal Analizler	46
5.4.1. Çevrimsel voltametri	46
5.4.2. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EES)	46
5.4.3. Galvanostatik şarj/deşarj testleri	47
BÖLÜM 6.	
DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	48
6.1. X-Işınları Analizleri	48
6.2. FESEM ve EDS Analizleri	50
6.3. Elektrokimyasal Analizler	58
BÖLÜM 7.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	68
7.1. Sonuçlar	68
7.2. Öneriler	70
KAYNAKLAR	68
ÖZGEÇMİŞ	81

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

A	: Amper
Å	: Angstrom
C	: Galvanostatik döngü hızı
CMC	: Karboksimetil Selüloz
CV	: Çevrimsel Voltametri
DC	: Doğru Akım
DMC	: Dimetil Karbonat
EC	: Etilen Karbonat
EDS	: Elementel Dağılım Spektroskopisi
EIS	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
FE-SEM	: Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskopu
Hz	: Hertz
LA133	: Poliakrilik Lateks
mAh g ⁻¹	: Miliamper saat/gram
mV s ⁻¹	: milivolt/saniye
nm	: nanometre
NMP	: 1-metil-2-prolidin
PVDF	: Poliviniliden Florür
SBR	: Stiren Bütadien Kauçuğu
XRD	: X-ışınları difraksiyonu
µm	: Mikrometre
V	: Voltaj

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Farklı pil teknolojileri için enerji depolama kapasitelerinin karşılaştırılması.....	4
Şekil 2.1.	Lityum ve periyodik tablo.....	5
Şekil 2.2.	Lityum iyon pillerin çalışma prensibi.....	7
Şekil 2.3.	Çeşitli Li-iyon pil konfigürasyonlarının şekilleri ve bileşenleri (a) silindir tipi, (b) düğme tipi (c) prizmatik (d) kese tipi hücreler.....	9
Şekil 2.4.	Tabakalı LiCoO ₂ 'nin kristal yapısı.....	14
Şekil 2.5.	Spinel LiMn ₂ O ₄ 'e ait kristal yapısı.....	16
Şekil 2.6.	Olivin LiFePO ₄ 'e ait kristal yapısı.....	18
Şekil 2.7.	(a) Doğal Grafit (b) Sentetik Grafit (c) Sert Karbon morfolojilerinin şemaları.....	20
Şekil 3.1.	Tez çalışmasında kullanılacak bağlayıcılar.....	23
Şekil 3.2.	PVDF'in moleküler yapısı.....	23
Şekil 3.3.	CMC'nin moleküler yapısı.....	25
Şekil 3.4.	SBR'nin moleküler yapısı.....	27
Şekil 3.5.	LA133'ün moleküler yapısı.....	28
Şekil 4.1.	Tabakalı NCA'nın kristal yapısı.....	31
Şekil 5.1.	Sol-jel metodu ile NCA üretimi.....	41
Şekil 5.2.	Bragg kırınımı.....	45
Şekil 5.3.	Tipik bir Nyquist empedans spektrum grafiği.....	47
Şekil 6.1.	Sol-jel yöntemi ile üretilen NCA'ya ait XRD sonuçları.....	48
Şekil 6.2.	Sol-jel yöntemi ile üretilen NCA'ya ait EDS noktasal haritalama analizi (a) ve EDS paterni (b)	50
Şekil 6.3.	CMC-SBR bağlayıcı ile üretilen NCA katot elektrotlarının (a) ve (b) yüzey, (c) ve (d) kesit alanlarına ait FESEM görüntüleri.....	51

Şekil 6.4.	CMC-SBR bağlayıcı ile üretilen NCA elektrotuna ait EDS noktasal haritalama analizi (a) ve EDS paterni (b)	53
Şekil 6.5.	PVDF bağlayıcı ile üretilen NCA katot elektrotlarının (a) ve (b) yüzey, (c) ve (d) kesit alanlarına ait FESEM görüntüleri.....	54
Şekil 6.6.	PVDF bağlayıcı ile üretilen NCA elektrotuna ait EDS noktasal haritalama analizi (a) ve EDS paterni (b)	55
Şekil 6.7.	LA133-SBR bağlayıcı ile üretilen NCA katot elektrotlarının (a) ve (b) yüzey, (c) ve (d) kesit alanlarına ait FESEM görüntüleri.....	56
Şekil 6.8.	LA133-SBR bağlayıcı ile üretilen NCA elektrotuna ait EDS noktasal haritalama analizi (a) ve EDS paterni (b)	57
Şekil 6.9.	(a) CMC-SBR, (b) PVDF, (c) LA133-SBR ile üretilen elektrot malzemelerinin çevrimsel voltametri testleri.....	58
Şekil 6.10.	(a) CMC-SBR, (b) PVDF, (c) LA133-SBR elektrot malzemelerinin galvanostatik şarj ve deşarj eğrileri.....	60
Şekil 6.11.	CMC-SBR, PVDF, LA133-SBR ile üretilen elektrot malzemelerinin 500 döngülük çevrim sayısı-spesifik kapasite eğrileri.....	63
Şekil 6.12.	CMC-SBR, PVDF ve LA133-SBR bağlayıcıları üretilen NCA katot elektrot malzemelerinin elektrokimyasal empedans spektroskopisi eğrileri.....	64
Şekil 6.13.	CMC-SBR, PVDF ve LA133-SBR bağlayıcıları üretilen NCA katot elektrot malzemelerinin difüzyon katsayısı grafiği.....	66

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Çeşitli katot bileşiklerinin karakteristik özellikleri.....	16
Tablo 4.2. Çeşitli NCA üretim yöntemlerinin avantajları ve dezavantajlarının karşılaştırılması.....	40
Tablo 6.1. Sentezlenmiş NCA katot elektrotlarının kafes parametreleri.....	50
Tablo 6.2. CMC-SBR, PVDF ve LA133- SBR bağlayıcıları ile üretilen NCA katot elektrotlarının 5 döngü için redoks potansiyelleri ve polarizasyon değerleri.....	60
Tablo 6.3. NCA esaslı katotların galvanostatik şarj/deşarj test sonuçları.....	62
Tablo 6.4. EIS simülasyonu ile belirlenmiş NCA esaslı katot elektrotlarının “Rs” ve “Rct” değerleri.....	65
Tablo 6.5. NCA esaslı elektrotlara ait Li ⁺ difüzyon katsayı sonuçları.....	67

ÖZET

Anahtar kelimeler: Li-İyon Pil, Li-NCA, CMC-SBR, PVDF, LA133-SBR, Sol-jel

Lityum iyon piller; verimli yüksek enerji ve güç yoğunluğuna sahip, hafif tasarımı ve uzun kullanım ömrü olan pillerdir. Bu avantajları sayesinde elektrokimyasal depolama, elektronik cihazlar, askeri uygulamalar, yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen enerjinin depolanması, elektrikli el aletleri, hibrit elektrikli araçlar gibi güç uygulamaları için kullanılmaktadır.

Lityum-iyon piller için kullanılan katot malzemelerine alternatif olarak geliştirilen NCA, yüksek çalışma voltajı, yüksek özgül kapasite, çevrimsel ve yapısal kararlılık gibi üstün özelliklere sahip katot materyalidir. Batarya performansı büyük ölçüde bileşenlerine bağlıdır ve düşük maliyetli, çevre dostu işlemlerle üretilen bir batarya elde edilmesi önem kazanmaktadır.

PVDF suda çözünemeyen bir bağlayıcıdır. Çözünürlüğünü sağlamak amacıyla N-Metil-2 piroolidon (NMP) gibi organik çözücüler kullanılmaktadır. Fakat bu çözücüler uçucu, yanıcı ve maliyeti yüksek ürünlerdir ve çevre kirliliğine sebep olmaktadır. Son birkaç yılda, katot ve anot için PVDF'e alternatif yeni suda çözünebilir bağlayıcılar geliştirmek için önemli çaba sarf edilmiştir.

Bu tez çalışmasında NCA Sol-Jel yöntemi ile üretilmiştir. PVDF bağlayıcısına alternatif olarak suda çözünebilir LA133-SBR ve CMC-SBR bağlayıcılarının, NCA katot elektrotlarının elektrokimyasal ve yapısal özelliklerine etkisi karşılaştırmalı bir çalışma olarak gerçekleştirilmiştir. Üretilen katot elektrotların karakterizasyonu için X-ışını difraksiyonu, alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu, elementel dağılım spektroskopisi ve noktasal haritalama analizleri kullanılmıştır. Elektrokimyasal analizler için empedans spektroskopisi, çevrimsel voltametri ve galvanostatik şarj/deşarj testleri yapılmıştır.

Elde edilen sonuçlarda PVDF içeren NCA bazlı katot elektrotları da dikkate alınmıştır. Karşılaştırmalı çalışma, LA133-SBR ve CMC-SBR su bazlı bağlayıcıların ticari pillerde başarıyla kullanılabileceğini göstermiştir.

THE EFFECT OF SLURRY COMPOSITION OF NCA-BASED CATHODE ELECTRODES ON ELECTROCHEMICAL PROPERTIES

SUMMARY

Keywords: Li-Ion Battery, Li-NCA, CMC-SBR, PVDF, LA133-SBR, Sol-gel

Lithium ion batteries; they are efficient batteries with high energy and power density, lightweight design and long life cycle. Thanks to these advantages, it is used for power applications such as electrochemical storage, electronic devices, military applications, storage of energy obtained from renewable energy sources, power tools, hybrid electric vehicles.

NCA developed as an alternative to cathode materials for lithium ion batteries have superior properties such as high operating voltage, high specific capacity, cyclic and structural stability. Battery performance is highly dependent on its components and it is important to obtain a battery produced with low cost, environmentally friendly processes.

PVDF is a water- insoluble binder which using organic solvents such as N-Methyl-2 pyrrolidone (NMP) for provide its solubility. However these solvents are volatile, flammable and costly products and caused environmental pollution. The last few years, considerable efforts have been made to develop new water-soluble binders for the cathode and anode as an alternative to PVDF.

In this thesis study, NCA was produced by sol-gel method. As an alternative to PVDF binder, the effect of water-soluble LA133-SBR and CMC-SBR binders on the electrochemical and structural properties of NCA cathode electrodes was carried out as a comparative study. X-ray diffraction, field emission scanning electron microscopy, elemental distribution spectroscopy and point mapping analyzes were used for the characterization of the produced cathode electrodes. Impedance spectroscopy, cyclic voltammetry and galvanostatic charge / discharge tests were performed for electrochemical analysis.

In the results obtained, NCA-based cathode electrodes containing PVDF were also considered. Comparative study showed that LA133-SBR and CMC-SBR water-based binders can be used successfully in commercial batteries.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Lityum iyon piller; eşsiz yüksek enerji ve güç yoğunluğu, hafif tasarım ve mükemmel kullanım ömrüne sahiptirler. Dünya genelinde lityum iyon piller taşınabilir elektrokimyasal depolama, elektronik cihazlar, askeri uygulamalar, yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen enerjinin depolanması, elektrikli el aletleri, hibrit elektrikli araçlar gibi güç uygulamaları için tercih edilen teknolojiyi sunmaktadırlar. Enerji depolama alanında öncü olan lityum iyon piller diğer şarj edilebilir piller ile kıyaslandığında düşük ağırlık ve yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmalarından dolayı dünya genelinde tercih edilmektedir [1,2].

Dünya genelinde enerji depolama teknolojisinin gelişimi ülkelerin ekonomik gücü için kritik rol almaktadır. Çevresel konulardaki farkındalığın artması, toplumlarda çevre bilincinin yerleşmesi ile birlikte lityum iyon piller yüksek güçlü uygulamalarda ve elektrik enerjisini depolama amacıyla kullanım alanlarımıza giriş yapmıştır. Elektrikli araçlar (EV), hibrit elektrikli araçlar (HEV) gibi uygulamalar için yüksek kapasiteli ve yüksek güç yoğunluğuna sahip lityum iyon şarj edilebilir piller son yıllarda büyük ilgi görmüştür [3,4]. Elektrikli araçlarda Li-iyon bataryaların kullanılması sera gazı emisyonunu büyük ölçekte azaltacaktır ve enerji açısından sürdürülebilir bir ekonomi ortaya çıkmasını sağlayabilecektir. Lityum iyon pillerin yüksek enerji verimliliğinden faydalanarak elektrik şebekeleri başta olmak üzere jeotermal, fotovoltaik, rüzgâr ve diğer yenilenebilir enerji kaynaklarında kullanımı uygun hale getirilerek öncü haline gelmiştir [5].

Elektrik enerjisi, zaman ve mekân fark etmeden her ihtiyacımız olduğunda hayatımıza vazgeçilmez bir güç sağlar ve yakınımızda bulunan elektrik prizlerinin yokluğunda bile, elektrik enerjisine daha kolay ve verimli bir şekilde erişilebilir. Günümüzde bağlantısız ve kablosuz yollarla giderek daha fazla enerji ihtiyacı

karşılanmaktadır. Bu gelişmeler yüksek kapasiteli pillerin, örneğin çeşitli elektrikle çalışan alet ve araçlara olanak verdiği verimli enerji depolama cihazlarıyla mümkün olmuştur. Enerji depolama teknolojilerinin gelişimi ile verimli pillere güvenerek cep telefonları, dizüstü bilgisayarları, elektrikli aletleri vb. kullanımı hayatımızda büyük yere sahip olmuştur. Modern akü teknolojisinin gelişimi ile elektrikli araçlar giderek daha popüler hale gelmektedir ve fosil yakıtlarla çalışan araçlardan uzaklaşmaya başlanmıştır. Hayatımıza kolaylık sağlayan bu gelişmeler büyük ölçüde lityum pil teknolojileri ile mümkün olmuştur [6].

Alessandro Volta 1800'lerde ünlü Voltaik Pil'i sunduğundan beri pillerin geliştirilmesi için büyük çaba sarf edilmiştir. Akademide, endüstride ve hatta bağımsız olarak çalışan birçok bilim insanı ve mühendis, verimli pillerin çözümlenmesinin oldukça zor bir iş olduğunu fark ederek bu gelişime katkıda bulunmuştur. Bu nedenle pillerin gelişimi yavaş olmuştur ve yıllar boyunca çok az sayıda verimli pil yapılandırması başarıyla tasarlanmıştır. Örneğin, 19. yüzyılın ortalarında keşfedilen Kurşun–Asit bataryalar güvenilirliğini hala korumaktadır. Fakat elektrokimya, organik/inorganik kimya, malzeme bilimi gibi çeşitli multidisipliner bilimsel keşifler nedeniyle gerçekten zorluklarla karşılaşılabilir ve lityum iyon pil teknolojisi bu aşamada günümüzde dünyamızı değiştiren bir gerçeklik haline gelmektedir [6].

Bir pilin çalışma prensibi temel olarak hücre, her biri bir elektrik devresine bağlı ve yüklü türleri barındırabilen ve bir elektrolit ile ayrılmış iki elektrottan oluşmaktadır. Elektrotların birbiriyle fiziksel temasa geçmesini önleyen ve pilin kısa devre yapmasını engelleyen bir bariyer malzeme ile yani seperatör ile ayrılır. Pilin deşarj esnasında, negatif elektrotta (anot) bir oksidasyon süreci gerçekleşir ve anot elektrotundan katoda doğru elektronlar hareket eder. Devreden elektronlarla doldurulan pozitif elektrotta yani katotta tamamlayıcı bir indirgenme işlemi gerçekleşir. Hücre voltajı büyük ölçüde elektrotların potansiyel farkına bağlıdır [6].

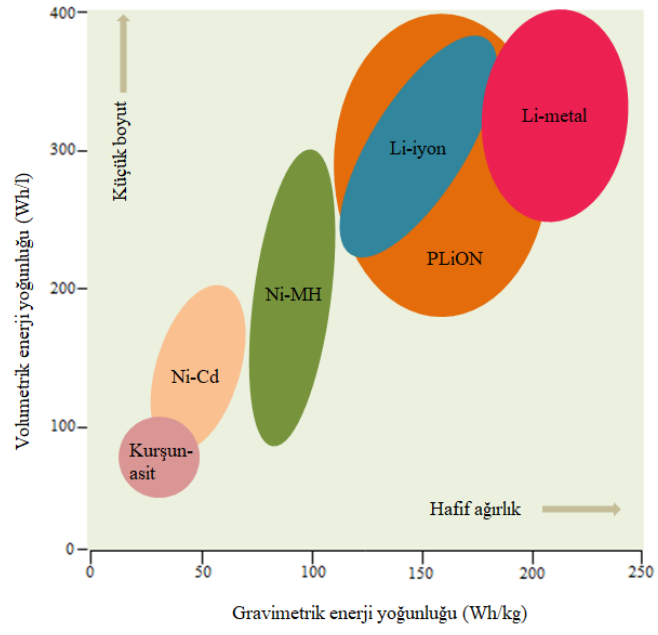
Voltaik pil, biri kalay veya çinko ve diğeri bakır veya gümüş olmak üzere, sulu bir elektrolite batırılmış karton veya deri katmanlarıyla ayrılmış iki metalin alternatif

disklerinden yapılmıştır [6]. Her bir metal disk çifti ve elektrolit bir pil hücresini oluşturmaktadır. Voltaik pil yaklaşık 20 adet yığılmış hücreden oluşmaktadır. Pilin çalışması sırasında, Zn/Cu hücresi durumunda, çinko metal bir anot görevi görmüştür. Anot devreye elektronlarını serbest bırakır ve metal iyonları üretir. Ancak zıt elektron reaksiyonu çalışma koşullarına bağlıdır. Havanın varlığında, bakır metali kısmen CuO'ya oksitlenir ve CuO'nun Cu'ya indirgenmesi elektrotta gerçekleşir. Havanın yokluğunda, elektrolit içindeki protonlar bunun yerine Cu yüzeyinde hidrojen gazına indirgenmiştir. Hücre voltajı, havaya bağlı olarak yaklaşık 0,8-1,1 V arasındaydı. Voltaik pil esasen birincil pildir ve şarj edilemezdir.

Günümüzde arabalarda marş aküsü olarak kullanılan kurşun asitli akü, Wilhelm J. Sinsteden tarafından 1854 tarihinde çalışılmıştır ve 1859-1860 yılları arasından Gaston Planté tarafından kanıtlanmıştır. Kurşun asit aküsünün voltaik pile benzer bir çalışma prensibi vardır ancak yeniden şarj edilebilen ilk sözde ikincil pildir. İkincil terimi, 1801 yılında elektrokimyasal deneylerde kullanılan bağlantısı kesilmiş tellerden kısa ikincil akımlar gözlemleyen Nicolas Gauntherot tarafından yapılan ilk çalışmalardan türetilmiştir.

Pil gelişimindeki önemli bir başka çalışma, 1899'da Waldemar Jungner'in ilk nikel-demir (Ni-Fe) ve nikel-kadmiyum (Ni-Cd) pilleri tanımlamasıyla geldi [7] ve kısa bir zaman sonra Thomas A. Edison da bu tür pilleri tanımladı. Bu alkalın piller, 1989'da piyasaya sürülen daha sonraki nikel-metal hidrit (Ni-MH) pillerin öncülü olmuştur [6].

Farklı pil teknolojileri için enerji depolama kapasitelerinin karşılaştırması Şekil 1.1'de gösterilmektedir. Kurşun asit, nikel kadmiyum (Ni-Cd) ve nikel- metal hidrit (Ni-MH) gibi diğer ikincil pillerle karşılaştırıldığında, Li-iyon piller en yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir.




Şekil 1.1. Farklı pil teknolojileri için enerji depolama kapasitelerinin karşılaştırılması [8].

BÖLÜM 2. LİTYUM İYON PİL TEKNOLOJİSİ

2.1. Lityum

20. yüzyılın ortalarında, geliştirilen pillerin sınırlı enerji yoğunlukları ve kapasitelerinin olması yeni ürünlerin arayışını kaçınılmaz hale getirdi. İhtiyaçlar doğrultusunda yapılan araştırmalar ile Lityum bir hedef haline geldi. Lityum elementi, Johan August Arfwedson tarafından 1817 yılında keşfedilmiştir [9,10]. Lityum (Li), periyodik tabloda 1. grup alkali metaller içinde yer alır ve atom numarası 3'tür. Doğada saf halde bulunmayan Li, yoğunluğu en düşük metaldir ve çok düşük bir standart indirgeme potansiyeline sahiptir (Li^+/Li çifti -3.05 V). Yumuşak ve gümüş benzeri bir renge sahip olan bu metal, bir batarya elemanı olarak hizmet etmek için mükemmel özelliklere sahip olarak kabul edilmiştir. Şekil 2.1. Lityum ve periyodik tabloya aittir.



1 H		
3 Li	4 Be	
11 Na	12 Mg	
19 K	20 Ca	21 Sc
37 Rb	38 Sr	39 Y

Şekil 2.1. Lityum ve periyodik tablo.

Lityumun elektrokimyası ile ilgili ilk çalışmalar, 1913'te Gilbert N. Lewis [11,12] tarafından yapıldı ancak pil uygulamaları için lityuma olan ilgi en çok 1960 ve 1970 yılları arasında ortaya çıktı. Lityum'u kullanabilmek için su ve havadan kaçınılmalı ve susuz elektrolitler geliştirilmeliydi. Bu önemli nokta doğrultusunda; eylemsizlik, erime noktası, redoks stabilitesi, lityum iyonlarının ve tuzlarının çözünürlüğü, iyon /

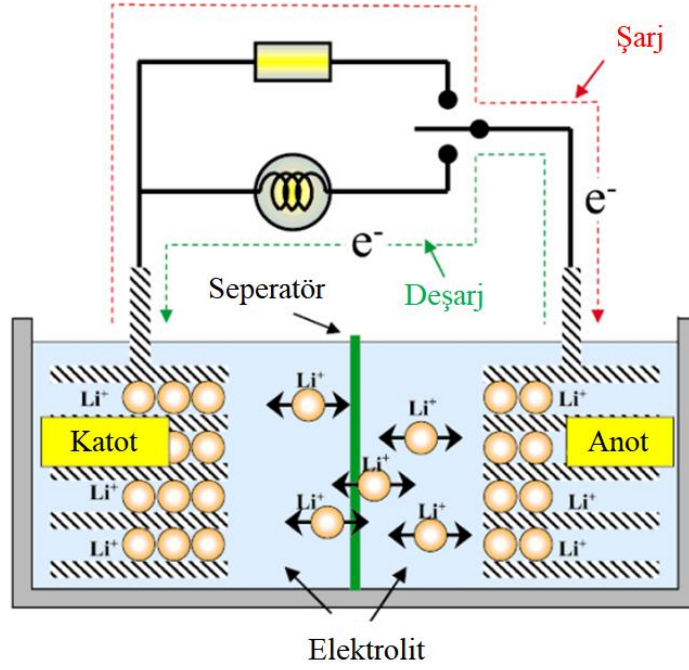
elektron transfer hızları, viskozite gibi faktörler dikkate alınmalıydı. Sulu olmayan elektrolit çalışmaları 1958’de, Charles C. Tobias’ın gözetimindeki William S. Harris, farklı metallerin, farklı siklik ester çözücüler içinde elektrokaplanması üzerine hazırlamış olduğu tezini savunduğu zaman açıkladı [13]. Test edilen çözücülerden propilen karbonat ($C_4H_6O_3$), alkali metallerle elektrokimyasal uygulamalar için potansiyel özellikler göstermiştir ve örneğin lityum halojenürlerle kombinasyon halinde kullanılmıştır. Bu keşif yavaş yavaş araştırmacılar tarafından desteklenmiştir ve karbonatlar bugüne kadar elektrolitler olarak kullanılmıştır. Aynı zamanda Y. Yao ve J.T. Kummer katılarda iyonik iletkenlik üzerine çalıştı ve sodyum iyonlarının katılarda tuz eriyiklerinde olduğu gibi aynı hızda hareket edebildiğini gösterdi [14]. Kummer ayrıca 1969 tarihli bir patente piller için bu konfigürasyonun kullanılmasını önermiştir. Aynı zamanda John Newman, elektrokimyasal hücrelerde iyon transferi için bir teori geliştirdi.

Günümüzde lityum temel olarak iki kaynaktan elde edilmektedir. Bunların birincisi göl suları ve deniz suları olarak ifade edilen salamuralar, ikincisi lityum minerali içerikli Spdumen, Lepidolit gibi maden sahalarıdır. Dünya genelinde Lityum üretiminin yaklaşık %64’ü salamura olarak adlandırılan deniz ve göl suları kaynaklarıdır. Özellikle elektrikli taşıtlar için gereksinim duyulan lityum iyon pillere olan talebin artması lityum kaynak kullanımını giderek arttırmaktadır. Grand Wiew Resarch tarafından hazırlanan rapora göre, küresel lityum iyon pil pazarının 2025 yılına kadar %17’lik bir büyüme ile 93,1 milyar dolara ulaşacağı tahmin edilmektedir [15].

2.2. Lityum İyon Pillerin Çalışma Prensibi

Piller temel olarak elektriksel enerjiyi kimyasal enerji olarak depolayan ve istenildiğinde tekrar elektrik enerjisi olarak geri verebilen araçlardır. İyonik tepkimelerle kimyasal enerjiyi elektriksel enerjiye çeviren elektrokimyasal hücrelere “galvanik hücre” veya “kimyasal pil” denir. İndirgenmenin olduğu elektrot “katot”; yükseltgenmenin olduğu elektrot ise “anot” olarak ifade edilir. Galvanik hücrelerde katot artı, anot ise eksi işaretli olmalıdır [16].

Lityum-iyon piller yüksek enerji ve güç özellikleri, yani daha az ağırlıkta ve düşük hacimde daha yüksek enerji sağladıklarından dolayı taşınabilir uygulamalarda kullanılmaktadır. Lityum iyon pillerdeki temel kimyasal reaksiyonlar Şekil 2.2.'de tanımlanmaktadır. Lityum iyon pil içinde gerçekleşen reaksiyonlar Denklem 2.1 ve 2.2 'de gösterilmektedir.



Şekil 2.2. Lityum iyon pillerin çalışma prensibi [17].



Lityum iyon pil uygulamalarında şarj sırasında katot aktif maddenin kristal yapısı içerisindeki lityum atomu bir elektronunu kaybederek Li^+ katyonu meydana gelmekte ve elektrolite geçmektedir. Bu sırada elektron katottan dış devre üzerinden anota ulaşmakta ve grafiti negatif yüklerken elektrolitteki Li^+ katyonu anodun içine difüze olmaktadır. Bu reaksiyon sonucunda Li-iyon pil şarjlı duruma gelmektedir. Şarj sürecinde gerçekleşen reaksiyonun tersi durumunda ise Li-iyon pil deşarj olmaktadır. Li^+ iyonları reaksiyona doğrudan girmez, anot/katot yapısına yerleşir ve ayrılır. Bu nedenle bu pillere salıncak tipi denir [16].

Piller kullanım şekillerine göre 3'e ayrılmaktadır.

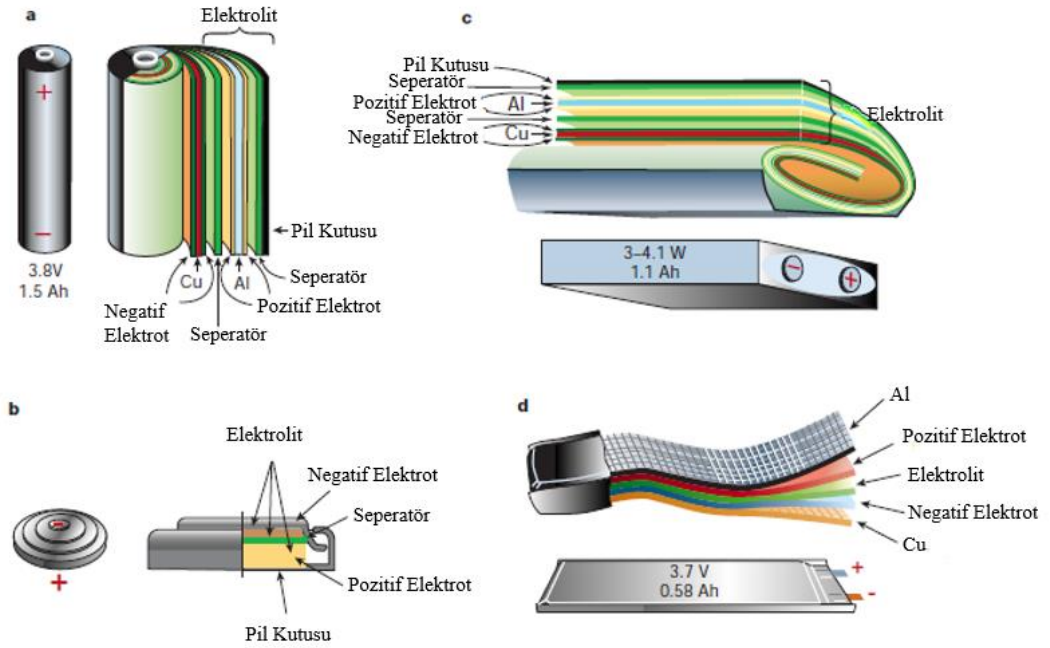
- Primer piller
- Sekonder (ikincil) piller
- Rezerve piller

Primer piller; şarj edilme özelliği bulunmayan, kullanıldıktan sonra atılan pillerdir. Örneğin, alkali piller. Sekonder piller; tekrar şarj edilebilme özelliğine sahiptirler ve pilde gerçekleşen reaksiyon tersinir olmasından dolayı bu tip piller tekrar şarj edilerek kullanılabilirler. Rezerve piller, primer piller gibi tek kullanımlıdır. Bu piller kullanım alanına kadar elektrolit ile temas etmez ve kullanım zamanında pilin içindeki elektrolit içeren hazne kırılır ve pilin elektrolit ile dolması sağlanır böylece reaksiyon başlamış olur. Örneğin Mg-CuI piller tipik bir rezerve pillerdir [16].

2.2.Pil Dizaynı

Enerji ve güç yoğunlukları, depolama ve çevrim ömrü, güvenlik özellikleri gibi Li-iyon pil performansı yalnızca malzemelerinin özelliklerine bağlı değildir, aynı zamanda hücre tasarımı tarafından da belirlenir. Çeşitli Li-iyon pil konfigürasyonlarının şekilleri ve bileşenleri Şekil 2.3.'de özetlenmiştir.

Çoğu ürünlerdeki silindirik piller, boyut açısından standart modelleri izlemektedir. Örneğin, 18650 ve 26650 hücreler ticari Li-iyon pil ürünlerindeki tipik 18650 piller, 600–650 Wh/L [18] bir hacimsel enerji yoğunluğu sunan en gelişmiş hücreler olarak kabul edilmiştir. Tesla Motors, Panasonic ve Samsung, kolay üretim, optimum kapasite ve mevcut diğer avantajlar nedeniyle 21700 hücrelerini seçmiştir. 66 cm³ hacme sahip 18650 hücresi yaklaşık 3 Ah kapasiteye sahipken, 97 cm³ hacme sahip 21700 hücresinin 6 Ah'a kadar kapasite sunması ve hacimde sadece %50 artışla kapasiteyi esasen ikiye katlaması beklenmektedir [19].



Şekil 2.3. Çeşitli Li-iyon pil konfigürasyonlarının şekilleri ve bileşenleri (a) silindirik tipi, (b) düğme tipi (c) prizmatik (d) kese tipi hücreler [8].

Prizmatik hücreler ilk olarak 1990'ların başında tanıtılmıştır. Elektrotlar, katman istifleme veya jöle yuvarlama metotları ile birleştirilebilir. Birleştirilmiş hücre daha sonra stabilite için metal veya sert plastik bir muhafaza ile kaplanmaktadır. Prizmatik bir hücrenin kapasitesi; cep telefonları ve dizüstü bilgisayarlar için birkaç amper-saatten elektrikli araçlar için yüz amper-saate kadar değişir. Prizmatik hücre, alan kullanımını geliştirmektedir ve esnek tasarıma izin verir, ancak üretim için maliyetli olmaktadır.

Düğme hücre olarak da bilinen madeni para hücresi, 1980'lerden itibaren medikal implantlar, saatler, işitme cihazları, araba anahtarları ve hafıza yedeklemesi gibi kompakt taşınabilir cihazlar için güç sağlamıştır. Boyut olarak küçük olması ve yapım aşamasındaki düşük maliyetleri gibi avantajlara sahiptir.

Kese tipi hücreler 1995 yılında yeni tasarım olarak ortaya çıkmıştır. Kese tipi hücreler, alanı en verimli şekilde kullanır ve pil paketleri arasında en yüksek olan yüzde 90 ile 95 arasında paketleme verimliliğine ulaşmaktadır. Kese tipi hücrelerde,

metal muhafazanın ortadan kaldırılması ağırlığı azaltır ancak hücrenin pil bölmesinde alternatif desteğe ihtiyaç duymaktadır. Kese hücresi, pil tasarımına basit, esnek ve hafif bir çözüm sunmaktadır. Bu pillerde yüksek neme ve sıcak sıcaklığa maruz kalmak kullanım ömrünü kısaltabilmektedir.

2.4. Pillerde Kullanılan Temel Formüller

Standart hücre voltajı (V cinsinden ΔE° veya U°), hücre içerisindeki türlerin standart potansiyellerin farkı olarak ifade edilir. Bir hücrenin standart hücre voltajı anot ve katodun standart elektrot potansiyelleri kullanarak Eşitlik 2.3 ile hesaplanmaktadır.

$$\Delta E^\circ = E_{\text{katot}}^\circ - E_{\text{anot}}^\circ = U^\circ \quad (2.3)$$

Standart olmayan koşullarda, hücre potansiyellerini (V cinsinden E) hesaplamak için Denklem (2.4) ile gösterilen Nernst denklemi kullanılır. Nernst denklemine göre, R gaz sabiti ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T sıcaklık, n reaksiyona katılan elektron sayısı, F Faraday sabiti, E° standart hücre potansiyeli ve a, ürünlerin aktivitelerinin reaktanların aktivitelerine oranıdır.

$$E = E^\circ - (R \times T / n \times F) \cdot \ln a \quad (2.4)$$

Denklem (2.5) ile gösterilen Faraday sabiti (F sembolü ile gösterilir), elektron molü başına elektrik yükünün büyüklüğüdür. Bu denkleme göre, e bir elektronun yükünün büyüklüğüdür ($\sim 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$) ve N_A , Avogadro sabitidir ($\sim 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

$$F = e \cdot N_A \quad (2.5)$$

Açık devre voltajı, pilin yük altında olmadığı zaman gözlenen gerilim değeridir. Genellikle teorik gerilim değerine yakın değerler gözlenir. Kapalı devre voltajı, pilin yük altında olduğu zaman gözlenen değeridir.

Yük (q , Amper-saat cinsinden), denklem (2.6) 'de gösterildiği gibi, bir birim zamanda (t) aktarılan akım (Amper cinsinden I) miktarıdır.

$$q = I \cdot t \quad (2.6)$$

Denklem (2.7) ile ifade edilen bir hücrenin şarj kapasitesi (Q , Ah), bir hücreden alınabilen toplam şarj miktarı olarak tanımlanır.

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} I(t) \cdot dt \quad (2.7)$$

Bir hücrenin teorik özgül kapasitesi (Q_{teorik} , mAhg⁻¹), reaktanların eşdeğer ağırlığından hesaplanır. Bir hücrenin teorik özgül kapasitesi, denklem (2.8) 'da sunulan Faraday yasası ile hesaplanabilir. Bu denkleme göre n yük taşıyıcı sayısı, F Faraday sabiti ve M elektrotta kullanılan aktif malzemelerin moleküler ağırlığıdır.

$$\text{Teorik kapasite} = n \cdot F / 3600 \cdot M \quad (2.8)$$

Deşarj hızı C-oranı (Capacity Rate- Kapasite oranı) ile açıklanır. 1C ifadesi bir pilin kapasitesinin 1 saatte tamamen deşarj edilmesini gerçekleştiren akım değeridir. 2C ise 30 dakikada kapasitesini tamamen deşarj eden akımı ifade etmektedir [20].

2.5. Lityum İyon Pillerin Bileşenleri

2.5.1. Anot

Anot, elektronları dış devreye veren ve elektrokimyasal deşarj reaksiyonu sırasında oksitlenen negatif elektrottur. Anodik malzeme kolay oksitlenebilen, iletken metallere tercih edilmektedir. Karbonlu malzemeler, Li-iyon pilde anot üretmek için kullanılan en yaygın malzemelerdir.

Lityum iyon pillerin enerji ve güç yoğunluklarını artırmak için, tek boyutlu (1D), iki boyutlu (2D) ve gözenekli karbon bazlı anotlar gibi nanoyapılı karbonlu anot

malzemeler, Li depolaması için daha aktif alanlar oluşturmak üzere geliştirilmiştir [21]. Karbonlu malzemelerin yanı sıra, lityum ile alaşım oluşturabilen metaller ümit verici anot malzemeleridir. Si, Sn, Sb, Al, Mg, Bi, In, Zn, Pb, Ag, Pt, Au, Cd, As, Ga gibi lityuma karşı reaktif olan birçok element mevcuttur [22].

2.5.2. Katot

Katot, elektronları dış devreden alan ve elektrokimyasal deşarj reaksiyonu sırasında indirgenen pozitif elektrottur. Li-iyon pillerde kullanılan katot etkili bir oksitleyici ajan, elektrolit ile temas ettiğinde kararlı ve faydalı bir çalışma voltajına sahip olmalıdır. Metalik oksitler gibi malzemeler kolay indirgendiğinden dolayı genellikle katot olarak tercih edilmektedir. Li-iyon piller için katot elektrot malzemeleri, lityum iyon pillerin çalışmasında ana rol oynamalarından dolayı kapsamlı bir çalışma konusu olmuştur [22].

Katot malzemesinden istenen önemli özellikler maddeler şeklinde verilmiştir.

- Yüksek enerji yoğunluğu (yüksek kapasite ve yüksek voltaj) sağlamak için yüksek serbest enerjiye sahip olmalıdır.
- Lityum iyonlarının, yüksek hız kapasitesi ve dolayısıyla yüksek güç yoğunluğu sağlamak için malzemelerin matris yapısına girip çıkarken yüksek difüzyon katsayısına sahip olması gerekir.
- Nihai katot ürünlerini elde etmek için kullanılan hammaddeler, düşük maliyet sağlamak için bol miktarda olmalıdır.
- Malzemeler, uzun çevrim ömrü ve iyi bir güvenlik sağlamak için elektrolit ile reaksiyona girmemelidir.
- Yüksek çevrim ömrü sağlamak için şarj ve deşarj işlemleri sırasında yapısal ve kimyasal kararlı olmalıdır.

2.5.3. Elektrolit

Elektrolit, anot ve katot arasında iyonların difüzyonu için ortam sağlayan iyonik iletkenidir. Elektrolit tipik olarak, iyonik iletkenlik kazandırmak için çözülmüş tuzlar, asitler veya alkaliler ile su veya diğer çözücüler gibi bir sıvıdır. Elektrolitin iyi iyonik iletkenliğe sahip olmalı ancak kısa devreye sebebiyet vermemek için elektronik olarak iletken olmamalıdır.

Fiziksel olarak, anot ve katot elektrotları, dahili kısa devreyi önlemek için hücrede elektronik olarak izole edilmelidir. Pratik hücre tasarımlarında, anot ve katodu ayırmak için bir seperatör, yani ayırıcı malzeme kullanılır. Elektrotların temas etmesine izin verilirse, hücre kısa devre yapar ve her iki elektrot da aynı potansiyelde olacağı için verimsiz sonuçlanır. Ek olarak, anot ve katot arasındaki yüksek reaksiyon ısısı nedeniyle ısı kaçığa neden olabilir. Şu anda, ticari lityum pil elektrolitleri, lityum heksaflorofosfat (LiPF_6), lityum tetrafloroborat (LiBF_4), lityum triflorometansülfonat (LiCF_3SO_3) ve lityum heksafloroarsenat (LiAsF_6) gibi lityum tuzlarından oluşan organik sıvı elektrolitlerdir. Sıvı elektrolitler, ortam koşullarında en yüksek iyonik iletkenliği (10^{-2} Scm^{-1}) sergiler ve bu nedenle bu elektrolitlerin kullanılması, yüksek performanslı pillerin gerçekleştirilmesine olanak sağlar [22].

2.5.4. Seperatör

Seperatör, elektrotlar arasında istenen iyonik iletim yolunu sürdürmek için elektrolite geçirgen gözenekli bir polimer membrandır. Lityum iyon pillerde katot ve anot elektrotlarının birbirine değerek kısa devre oluşmasını engelleyen malzemelerdir. Seperatör, elektronik olarak yalıtkan olmalıdır, minimum elektrolit direnci göstermelidir, homojen kalınlığa sahip olmalıdır ve elektrolit ile kolayca ıslanabilmelidir [23].

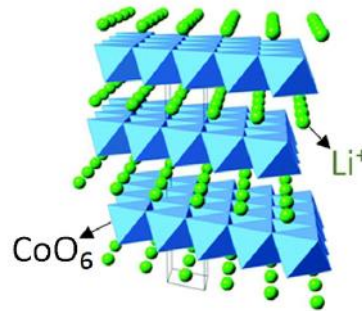
2.6. Lityum İyon Pillerde Kullanılan Katot Malzemeler

Elektrokimyasal enerji depolama teknolojileri (piller ve süperkapasitörler vb.) ile ilişkili elektrot materyallerinin geliştirilmesi insan toplumunun sürdürülebilir gelişiminde hayati bir rol oynamaktadır [24-26]. Araştırmalar, lityum-iyon pil katot malzemelerinin özelliklerinin, malzeme seçimi, kimyasal oran ve kontrol edilebilir koşullardan etkilendiğini göstermektedir [27-29]. Elektrot malzemeleri büyüyen pazar taleplerini karşılayabilmek için yüksek enerji/güç yoğunluğu, uzun çevrim ömrü, çevresel uyumluluk ve düşük maliyet gibi şartları sağlamalıdır.

Lityum malzemeler 3 ana kategoriye ayrılır.

- Tabakalı Yapı: LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, $\text{LiAl}_{0.05}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$, vs.
- Spinel Yapı: LiMn_2O_4 , $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$, LiV_2O_4 , $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$, vs.
- Olivin Yapı: LiFePO_4 , LiMnPO_4 , LiCoPO_4 , vs.

LiCoO_2 (LCO), 1980 yılında Goodenough tarafından katot malzemesi olarak kabul edilmiştir ve Sony tarafından piyasaya sürülen katmanlı yapıya sahip ilk ticari katot malzemesidir. LCO, oktahedral bölgelerde bulunan Co ve Li elemanlarının, hegzagonal bir yapı (O3 istifleme düzenlemesi olarak adlandırılır) oluşturmak için kübik kapalı paketli (ccp) oksijen dizisinde (111) düzlem boyunca değişen katmanları işgal ettiği bir kristal yapıya sahiptir [30]. Şekil 2.4.'de LCO'nun kristal yapısı verilmiştir.



Şekil 2.4. Tabakalı LiCoO_2 'nin kristal yapısı [31].

LCO, katmanlı yapısı, yüksek teorik kapasitesi (274 mAh g^{-1}) ve yüksek potansiyeli nedeniyle ticari lityum iyon pil uygulamaları için potansiyel bir katot adayı olarak kabul edilir[32].

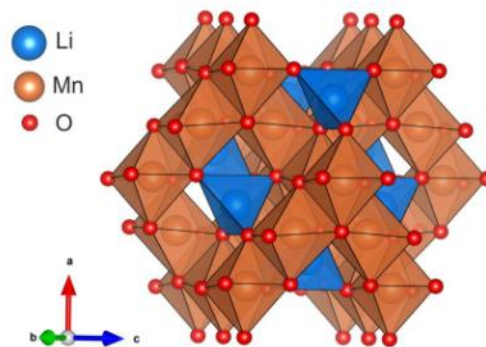
Bununla birlikte LCO, yapısal değişiklikler ve elektrolitte kobalt çözünmesi nedeniyle yüksek potansiyelerde kapasite azalması gösterir [33-35]. LCO'nun şarj işlemi sırasında Li iyonlarının ekstraksiyonu nedeniyle yapı hegzagonaldan monoklineğe dönmektedir ve bu faz dönüşümü geri döndürülemezdir. Bunun sonucunda LCO'nun pratik kapasitesi yarıya inmektedir. Bu nedenle, son yıllarda Li'nin difüzyon hızını ve LCO'nun yapı stabilitesini arttırmak için metal elementler [36-40] ve yüzey kaplaması [34, 41-45] dahil olmak üzere yoğun çaba sarf edilmiştir. Yüzey kaplama için, karbon siyahı ve karbon nanotüpler gibi karbonlu malzemeler, mükemmel elektrik iletkenliği, elektrokimyasal stabilite [46] ve yapısal esnekliği [47-50] nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Taşınabilir elektronik cihazların artan taleplerini karşılamak için, daha yüksek şarj voltajı, daha yüksek enerji yoğunlukları, daha uzun çevrim ömürleri ve düşük maliyetle kabul edilebilir güvenlik seviyelerine sahip LCO katotlarının geliştirilmesi gerekmektedir [51-54]. Günümüzde LCO katot malzemesinin mevcut dezavantajlarından dolayı daha düşük maliyetli, daha iyi stabilite elde etmek için alternatif katot materyalleri araştırılmıştır. Çeşitli katot aktif bileşiklerinin karakteristik özellikleri Tablo 2.1.'de karşılaştırılmıştır.

LiNiO_2 (LNO), nikel açısından zengin, katmanlı yapıya sahip ve 274 mAh g^{-1} teorik kapasiteye sahip katot malzemesidir. LNO, düşük maliyeti ve düşük hammadde toksisitesi nedeniyle ticari LCO'ya ümit verici bir alternatif katot malzemesi olarak kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. LNO, LCO'ya göre daha yüksek enerji yoğunluğu sağlar ancak yapısal kararsızlığın neden olduğu bazı zorlukları da beraberinde getirmektedir.

Tablo 2.1. Çeşitli katot bileşiklerinin karakteristik özellikleri [31].

Kristal Yapı	Bileşik	Kapasite (mAh g ⁻¹) Teorik/Deneysel	Hacimsel	Ortalama Potansiyel (V)
			Kapasite (mAh cm ⁻³) Teorik/Deneysel	
Tabakalı	LiTiS ₂	225/210	697	1,9
	LiCoO ₂	274/148	1363/550	3,8
	LiNiO ₂	275/150	1280	3,8
	LiMnO ₂	285/140	1148	3,3
	LiNi _{0,33} Mn _{0,33} Co _{0,332}	280/160	1333/600	3,7
	LiNi _{0,8} Co _{0,15} Al _{0,05} O ₂	279/199	1284/700	3,7
	Li ₂ MnO ₃	458/180	1708	2,8
Spinel	LiMn ₂ O ₄	148/120	596	4,1
	LiCo ₂ O ₄	142/84	704	4
Olivin	LiFePO ₄	170/165	589	3,4
	LiMnPO ₄	171/168	567	3,8
	LiCoPO ₄	167/125	510	4,2
Tavorit	LiFeSO ₄ F	151/120	487	3,7
	LiVSO ₄ F	156/129	484	4,2

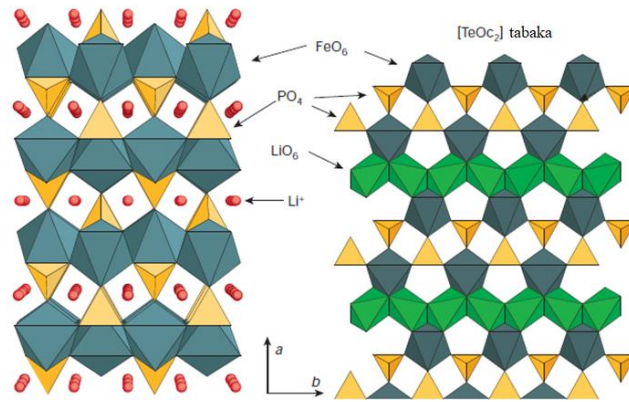
LNO, döngü sırasında ciddi faz dönüşümlerine uğrar ve bu durum kapasitesinde azalmaya yol açar. Yapıdaki Ni⁺³, yüksek sıcaklıklarda Ni⁺⁴,e tamamen oksitlenebilir ve bu da kimyasal dengesizlik ve ısıl kaçak gibi ciddi sorunlara neden olmaktadır. Aynı zamanda Ni⁺⁴, lityum iyon pilde kullanılan organik elektrolitlerle reaksiyona girebilmektedir [30]. LNO'yu optimize etmek için Co'nun Ni ile kısmi ikamesine odaklanılmıştır ve bu sayede katyonik bozukluğun azaltılması hedeflenmiştir. Co yapıda daha fazla oksidasyonu kontrol etmeye ve bu sayede yapısal stabiliteyi ve güvenliği arttırmaya yardımcı olmaktadır. Yapılan araştırmalar sonucu LNO'nun Co ikamesi ile daha iyi yapısal stabilitenin oluştuğu gözlemlenmiştir.

Şekil 2.5. Spinel LiMn₂O₄'e ait kristal yapı [55].

LiMn₂O₄'tür (LMO) spinel yapıya sahip (Şekil 2.5.) katot malzemeleri için yaygın örneklerden biridir. LMO, yüksek çalışma potansiyeli, iyi güç kapasitesi, düşük toksisite, güvenilir ve kolay bulunabilir hammaddeye sahip olması gibi bariz avantajları nedeniyle umut verici bir katot malzemesi olmuştur [56] LMO katot malzemeleri, Li⁺/Li'ye karşı 100-120 mAhg⁻¹'den 4.1 V'a kadar kapasite sunmaktadır. Bununla birlikte, zayıf iletkenliği ve hızlı kapasite azalması, yüksek sıcaklıklarda kendi kendine deşarj olma eğiliminde olması pratik uygulamalarını büyük ölçüde sınırlamaktadır. Tatmin edici oran kabiliyeti elde etmek için, elektrot malzemesinin daha yüksek elektronik ve iyonik iletkenliğe sahip olması gerekir [57]. LMO'nun mevcut acil sorunları; Mn iyonlarının elektrolitte çözünmesinden kaynaklanan düşük döngüsel stabilite ve Li difüzyonu ile sınırlı yüksek oranda düşük kapasitesidir. Sulu çözeltilerdeki LMO katot malzemesinin yüzey kararsızlığı, geri dönüşümsüz faz geçişi ve Mn iyonlarının elektrolitte çözünmesi nedeniyle zayıf çevrim ömrüne neden olur. LMO malzemelerinin elektrokimyasal davranışı, çeşitli negatif elektrotlara sahip farklı elektrokimyasal sistemlerde araştırılmış olsa da, birçok bilim adamı, LMO'nun yüzey stabilitesini arttırmak yerine oran kapasitesini en üst düzeye çıkarmak için LMO'nun toplu morfolojisini kontrol etmeye odaklanmıştır [58-60]. LMO'nun elektrokimyasal performansı, karbon, oksitler ve florürler gibi farklı kaplama tipleri ile geliştirilebilmektedir [61,62].

Li-Ni-Mn-O (LNMO) bileşikler lityum iyon piller için katmanlı katot elektrotları olarak incelenmiştir. LNMO bileşiklerinde Ni ve Mn sırasıyla +2 ve +4 oksidasyon durumları olarak bulunur. Ni⁺², elektrokimyasal olarak aktiftir ve daha yüksek kapasiteler elde etmek için çok önemli olan yüksek oranlı yollar sağlar. Mn⁺⁴ elektrokimyasal olarak inerttir ve yapının daha kararlı olmasını sağlamaktadır [63]. 170 mAhg⁻¹ kapasiteli LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂ ilk olarak 1998'de Spahr tarafından rapor edilmiştir [64]. Ohzuku ve Lu da aynı bileşiği incelemişlerdir ve daha iyi elektrokimyasal performanslar sahip olduğunu bildirmişlerdir [30, 65, 66]. LNMO bileşiklerine Co ilavesinin, Ni atomlarının Li tabakalarına girmesini bloke ederek yapısal kararlılığı arttırmanın etkili bir yolu olduğu bulunmuştur [67].

$\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC) ilk olarak 1999'da Liu ve arkadaşları tarafından raporlanmıştır [68] ve NMC'nin yaygın bileşimi, yüksek kapasite ve yüksek voltajlarda çalışabilme kabiliyetine sahip $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 'dir [69]. Bu yapıda Ni elementi, yüksek özgül enerjiye ancak düşük stabiliteye sahiptir. Mn ise düşük iç direnç sağlarken NMC'de düşük kapasite sunar. NMC, 2,5–4,6 V aralığında yaklaşık 200 mAhg^{-1} teorik kapasiteye sahiptir. NMC'de artan Ni miktarı ayrıca 230 mAhg^{-1} [70] kadar yüksek kapasite sağlar bu nedenle $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ (NMC-433) ve $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.23}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (NMC-622) katot malzemeleri önemli araştırma konusu olmuştur. Ancak, ilk şarj deşarj çevrimi sırasında hızlı kapasite kaybı, NMC'nin en büyük dezavantajları arasındadır ve bu nedenle çalışmalar bu sorunun iyileştirilmesine odaklanmaktadır [30, 71].



Şekil 2.6. Olivin LiFePO_4 'e ait kristal yapı [8].

LiFePO_4 (LFP), ilk kez şarj edilebilir Li-iyon piller için olivin yapılı katot materyali olarak raporlanmıştır. Lityum demir fosfat, mükemmel elektrokimyasal özellikleri ($3,5 \text{ V}$ 'ta 170 mAh g^{-1}) ve aynı zamanda düşük maliyeti, termal kararlılığı ve çevre dostu olması nedeniyle en umut verici pozitif elektrot malzemelerinden biridir [72,73]. Ayrıca, yüksek yapısal stabilite, katmanlı tip katotlarda meydana gelen oksijen kaybını geciktirir veya en aza indirir. LFP'nin olivin yapısı Şekil 2.6.'da gösterilmektedir. FeO_6 oktahedraları köşelerle paylaşılırken, LiO_6 oktahedraları kenarlarla paylaşılır.

LFP hem yapısal hem de elektrokimyasal kararlılık göstermesine rağmen, düşük elektronik iletkenliği, sınırlı iyonik iletkenliği ve düşük çalışma voltajı başlıca dezavantajları arasındadır [72, 74].

2.7. Lityum İyon Pillerde Kullanılan Bazı Anot Malzemeler

Lityum bazlı piller, lityumun en hafif metal olmasının yanı sıra en elektropozitif olmasından kaynaklanan yüksek enerji yoğunlukları nedeniyle büyük pil ailesinde öne çıkmaktadır. Grafitin anyonları bir araya getirme kabiliyeti, yeniden şarj edilebilir piller için bir grafit katot kullanımına yönelik araştırmayı teşvik etmiştir. Juza ve Wehle, araştırmalarında karbon lityasyon çalışmalarını anlatmıştır [75-77]. Mevcut tüm anot türlerinin farklı avantajları ve dezavantajları mevcuttur. Lityum iyon pillerde yaygın olarak kullanılan pratik anot malzemeleri arasında sert karbon, doğal grafit ve sentetik grafit bulunmaktadır. Şekil 2.7.'de anot malzemelerinin morfolojileri gösterilmektedir.

Doğal grafit, düşük maliyeti, düşük ve düz potansiyel profili, uygun elektrolitlerdeki yüksek kulombik verimliliği ve nispeten yüksek geri dönüşümlü kapasitesi (330-350 mAh g⁻¹) sayesinde lityum iyon piller için umut verici bir anot malzemesidir. Doğal grafitin mevcut iki ana dezavantajı vardır: Düşük oran kapasitesi ve propilen karbonat (PC) tabanlı elektrolitlerle uyumsuzluğudur. Doğal grafitin düşük kapasitesi sahip olduğu yüksek anizotropisinden gelmektedir. Grafit partiküllerinin elverişsiz oryantasyonu, Li⁺ interkalasyonunun yavaşlığına ve grafit partikülleri ile bakır substrat arasında yetersiz elektronik teması yol açmaktadır. Bu faktörler, özellikle düşük sıcaklıklarda doğal grafitin düşük oran kapasitesine neden olmaktadır. Bu sorunu çözmek için, doğal grafit pullarını küçük parçalara ayırmak için mekanik öğütmeler uygulanmaktadır [77, 78].



Şekil 2.7. (a) Doğal Grafit (b) Sentetik Grafit (c) Sert Karbon morfolojilerinin şemaları [17].

Sentetik grafit, doğal grafit ile aynı olan birçok özelliğe sahiptir. Yüksek saflık, pürüzsüz Li^+ interkalasyonu ve difüzyon için uygun çeşitli yapılar gibi birçok avantajlara sahiptir. Bununla birlikte, yumuşak (soft) karbon öncülleri üzerindeki yüksek sıcaklık işlemi ($>2,800\text{ }^\circ\text{C}$) nedeniyle daha pahalıdır ve tersine çevrilebilir kapasitesi, doğal grafitten biraz daha küçüktür. Grafitlenmiş mezofaz karbon (MCMB), mezofaz zift bazlı karbon fiber (MCF) ve buharla büyütülmüş karbon fiber (VGCF), bugün piyasada Li-iyon piller için referans sentetik grafit anot malzemelerinin temsilcileridir [77].

Sert karbonlar, lityum ile yeterince şarj edilebilirse, düşük potansiyel aralıklarında ($0,2\text{ V}$ 'a karşı Li/Li^+) yüksek kapasite sağlayabilir. Küçük boyutlu grafen katmanları sert karbonlarda rastgele hizalanması, lityumu barındırmak için birçok boşluk sağlamaktadır. Bununla birlikte, sert karbonların içinde lityum difüzyonunun oluşma şekli bir labirent gibi görünür ve lityum difüzyonunu çok yavaş hale getirir. Bu nedenle sert karbonun hız kapasitesi çok zayıftır. Sert karbonun gravimetrik kapasitesi, grafitte göre çok yüksek görünse de hacimsel kapasitesi aslında bu beklentinin çok gerisinde kalmaktadır. Yine de kullanım alanlarında sert karbon, grafitte göre bir miktar üstünlüğe sahiptir. Örneğin, deşarj sonundaki kapasiteye karşı eğimli voltaj profili, kalıntı kapasitesini belirtmek için çok değerli olabilir [77].

Elektrot Üretiminde Kullanılan Karbonlar, Karbon siyahı ve grafit tozları gibi karbon malzemeler, pozitif ve negatif elektrotlarda iç elektrik direncini azaltmak için pozitif ve negatif elektrotlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Elektrokimyasal sistemlerdeki karbon malzemelerin ilgi çekici özellikleri, yüksek elektriksel iletkenlik ve grafit durumunda yüksek termal iletkenliktir. Karbon malzemeler toksik

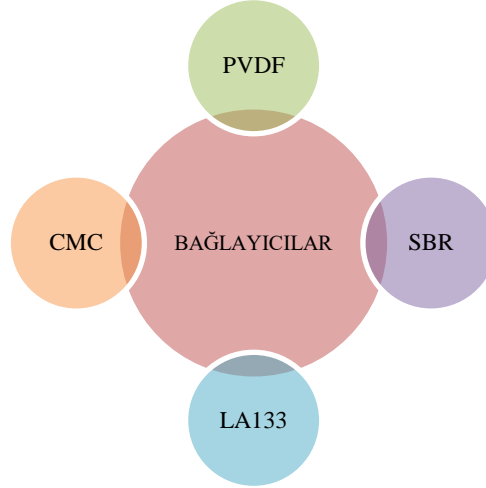
değildir ve çevreye zararsızdır. Yüksek saflıkta, büyük miktarda bulunurlar ve kolayca kullanılabilirler. Asidik ve bazik ortama karşı yüksek korozyon direnci, düşük ağırlık ve nispeten düşük üretim maliyetleri avantajları arasındadır.

BÖLÜM 3. LİTYUM İYON PİLLERDE KULLANILAN BAĞLAYICILAR

Lityum iyon pil elektrotları için bağlayıcının araştırma grupları tarafından belirtildiği gibi çok önemli olduğu bilinmektedir [79-81]. Yingjin Wei ve arkadaşları [82], bağlayıcının ana işlevi, elektrot türlerini birbirine bağlamak için etkili bir dispersiyon ajanı olarak hareket etmek ve ardından bunları akım toplayıcılara sabit bir şekilde yapıştırmak olan pil elektrotları için önemli bir bileşen olduğuna işaret ediyor. Elektrot bağlayıcı, aktif malzemeleri ve iletken katkı maddelerini kohezif bir laminatta tuttuğu ve laminat ile akım toplayıcı arasındaki yapışmayı sağladığı için yüksek performanslı elektrotların üretiminde çok önemli bir rol oynar.

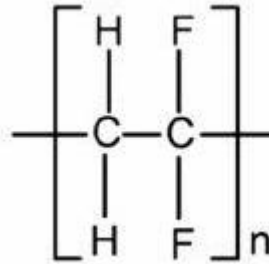
Şarj edilebilir pillerde kritik bir bileşen olan polimer bağlayıcılar, pil döngüsü sırasında elektronik ve iyonik aktarımı sürdürmek için elektrotlara birbirine bağlı yapılar ve mekanik güç sağlar. Elektrot üretimi kısaca aktif malzemeler, iletken madde ve bağlayıcının bir çözücüsüyle karıştırılması ile hazırlanır, daha sonra bir akım toplayıcı üzerine dökülür ve ardından bir kurutma işlemi takip eder. Kurutma işlemi sırasında, bağlayıcı yüzeyde hareket edebilir ve konsantre olabilir, bu da elektrot boyunca homojen olmayan bir bağlayıcı dağılımına yol açabilir. Bağlayıcı dağılımı sebebi ile elektron transferi ve lityum iyon difüzyonu yavaşlayabilir, bu da büyük polarizasyona, sınırlı çevrim ömrüne ve hız performansına neden olabilir. Çevrim işlemi sırasında hacim değişikliklerinden kaynaklanan mekanik gerilim, elektrot pulverizasyonuna ve aktif malzeme ile akım toplayıcı arasında temas kaybına neden olarak hızlı kapasite kaybına neden olabilir. Dolayısıyla elektrotların, eşit olarak dağıtılmış elektron ve lityum iyon akım yoğunluğu sağlayan, partikül seviyesinde homojen olarak dağıtılmış aktif malzeme, iletken katkı maddesi ve bağlayıcı malzemelerle hazırlanması kritik ve esastır. Bu sorunlar ışığında elektrot parçacıkları ile akım toplayıcı arasında köprü görevi gören polimerik bağlayıcı malzemeler son

derece önemlidir. Şekil 3.1.'de tez çalışmasında kullanılacak olan bağlayıcılar bildirilmiştir.



Şekil 3.1. Tez çalışmasında kullanılacak bağlayıcılar.

3.1. Poliviniliden Florür (PVDF)



Şekil 3.2. PVDF'in moleküler yapısı [83].

Poliviniliden florür (PVDF), iyi elektrokimyasal stabilite, bağlanma kapasitesi ve elektrot malzemelerine ve akım toplayıcılarına yüksek yapışma gibi iyi entegre performansı nedeniyle ticari lityum iyon pilde katotlar ve anotlar için en yaygın kullanılan bağlayıcıdır. PVDF monomeri 2 hidrojen ve 2 flor atomundan meydana gelmektedir ($-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$). Şekil 3.2.'de PVDF'in moleküler yapısı gösterilmektedir.

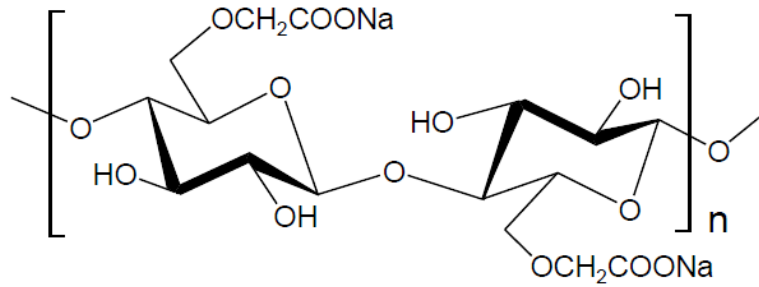
PVDF suda çözünebilen bir bağlayıcı olmadığı için işlem için N-Metil-2 pirolidon (NMP) gibi organik çözücülere ihtiyaç duymaktadır. Kullanılan organik çözücüler maliyetlidir, yanıcıdır, uçucudur ve çevre kirliliğine neden olmaktadır. PVDF, lityum

tuzlarının varlığında oldukça kararsızdır ve güvenli imha sorunları vardır [84-86] Ayrıca bu polimer çevre nemine karşı çok hassastır ve suyu emdikten sonra şiddetli bir viskozite bozunmasına uğrar. Florlanmış bir polimer olarak PVDF, lityum metal ve lityumlanmış grafitte (LixC_6) karşı belirli bir reaktivite gösterir ve özellikle yüksek sıcaklıklarda elektrot yüzeyinde dirençli LiF, C, ve CF türleri üretir [87-89]. Bu nedenden dolayı pillerin şarj-deşarj döngü performansı sırasında kolayca bozulabilir. Li ile PVDF arasındaki reaksiyon ekzotermiktir, kendi kendine ısınmaya ve termal kaçak reaksiyonlara neden olabilir [87,90]. Bu nedenlerden dolayı, daha çevreci, uygun maliyetli ve elektrokimyasal olarak daha kararlı elektrot bağlayıcıların geliştirilmesi, pil teknolojileri için stratejik öneme sahip bir hedef olarak kabul edilmektedir.

Son yıllarda katot ve anot için yalnızca PVDF kadar iyi entegre performans sergilemekle kalmayıp, aynı zamanda daha ucuz, çevre dostu ve güvenli özellikler sergileyen alternatif suda çözünür polimer bağlayıcılar geliştirmek için çok çaba gösterilmiştir [84].

Yeni bağlayıcı araştırmaları sonucunda, karboksimetil selüloz (CMC), Stiren Bütadien Kauçuğu (SBR), Poliakrilik Lateks (LA133), Poliakrilik Asit (PAA), Polivinil Alkol (PVA), Polietilen Glikol (PEG), Poli(metakrilik asit) (PMA), Aljinat, Poli(akrilonitril-metil metakrilat) (AMMA) Poliimid (PI) ve Jelatin gibi bağlayıcıların, PVDF'in yerini alan ümit verici yeni bağlayıcı sistemleri olduğu bildirilmiştir. Bu suda çözünebilen bağlayıcılardan birçoğu ticari lityum iyon pillerde başarıyla kullanılmıştır. Ek olarak bu polimerler bağlayıcıların pilin kullanım ömrü sonunda kolayca imha edilebilmesi bir diğer avantajları arasındadır [87].

3.2. Karboksimetil Selüloz (CMC)



Şekil 3.3. CMC'nin moleküler yapısı [84].

Çevre dostu, düşük maliyetli ve güvenli lityum iyon piller geliştirmek için alternatif bir bağlayıcı sistemi arayışı son zamanlarda ilginç bir konu haline gelmiştir. Bununla ilgili olarak karboksimetil selüloz (CMC), Li-iyon pil teknolojisinde kompozit elektrotlar için alternatif bir bağlayıcı olarak tanıtılmıştır. Karboksimetil Selüloz, Şekil 3.3.'de gösterildiği gibi selülozun hidroksil gruplarından bazılarına bağlı karboksimetil gruplarına sahip bir selüloz türevidir. Tüm selüloz türleri arasında CMC, çözelti içinde iyonize olabilen gruplar içerdiğinden dolayı suda çok daha kolay çözünebilmektedir. CMC, günümüzde kullanılan PVDF'e alternatif olarak lityum iyon bataryalar için bağlayıcı malzeme olarak yoğun ilgi görmüştür. Bunun sebebi CMC bağlayıcısının sürdürülebilir bir malzeme, uygun maliyetli ve aynı zamanda suda çözünebilmesinin kolay olmasından kaynaklanmaktadır. CMC tabanlı elektrot üretiminde işlemden kullanılan tek çözücü sudur, bu nedenle elektrot üretimini daha güvenli ve çevresel olarak daha zararsız bir süreç haline getirmektedir [91-94].

CMC biyolojik olarak parçalanabilen bir polimerdir ve pil ömrünün sonunda elektrotlar çıkarılabilir. CMC, elektrot aktif maddesi vb. içeren kalan kısım daha güvenli bir şekilde toprağa gömülebilir. Elektrot materyali ekstrakte edildiğinde aktif elektrot materyali, bağlayıcının pirolizi ile kolayca geri kazanılabilir [84, 95]. CMC, elektrolitlere karşı reaktif değildir, ancak aktif maddelerle kimyasal bağlar oluşturabilir. Bu nedenle, lityum iyon pilde her iki elektrot için bağlayıcı olarak yaygın olarak kullanılır [84, 96].

M. Mancini'nin araştırma grubu [97] ve Shulei Chou'nun araştırma grubu [98] bağlayıcı olarak CMC kullanan elektrotun, bağlayıcı olarak PVDF bulunan elektrottan daha yüksek hız kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir [79].

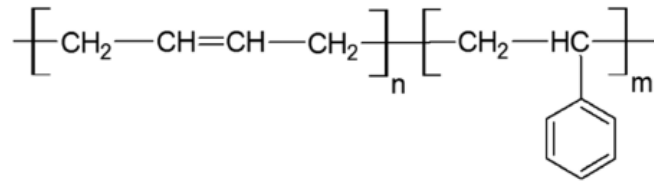
Shu ve arkadaşları, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anot elektrot üretiminde PVDF ve CMC bağlayıcısını karşılaştırmalı olarak araştırmışlardır. Çalışmalar sonucunda CMC ve PVDF'e sahip elektrotlar aynı lityum iyon difüzyon katsayısına sahiptir ancak CMC'ye sahip elektrotlar, bağlayıcı olarak PVDF'e kıyasla çok daha düşük yük transfer direnci, düşük görünür aktivasyon enerjisi ve düşük difüzyon aktivasyon enerjisi göstermiştir. Bağlayıcıların görünür aktivasyon enerjileri sırasıyla 26,8 ve 33,6 kJ mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Araştırma sonucu bağlayıcı olarak CMC kullanımı üretim maliyetini azaltabileceğini, zaman ve enerji tüketiminden tasarruf edebileceğini ve yüksek oran kapasitesini arttırabileceğini raporlamışlardır [98].

Rui Wang ve arkadaşları CuO elektrotlarının farklı bağlayıcılarla elektrokimyasal performansını araştırmışlardır. Elektrokimyasal testler sonucunda, suda çözünebilen CMC+SBR ve LA133 bağlayıcıları kullanmanın PVDF bağlayıcısında önemli ölçüde daha iyi olduğunu göstermektedir. CMC+SBR bağlayıcısı ile hazırlanan elektrotların iyi döngü stabilitesine ve 50. döngüden sonra 461,3 mAh g⁻¹ ile en yüksek deşarj kapasitesine sahip olduğu gözlemlenmiştir ve CuO'nun kapasite tutma oranı yaklaşık %87 olarak hesaplanmıştır. PVDF, LA133 bağlayıcılarının 50. çevrimden sonra deşarj kapasiteleri sırasıyla 158,4 mAh g⁻¹ ve 450,2 mAh g⁻¹ olarak bildirilmiştir.

Sonuç olarak Rui Wang ve arkadaşları, CMC+SBR ve LA133 bağlayıcılarının elektrot üretiminde tercih edilen yapışma performansını sergilediğini raporlamıştır. CMC+SBR bağlayıcısı ile imal edilen elektrotun olağanüstü bir elektrik iletkenliği, mükemmel yük aktarımı, belirgin bağlanma kapasitesi, olağanüstü döngü performansı ve iyi hız performansı sergilediği ve sonunda mükemmel elektrokimyasal performansa sahip olduğu raporlanmıştır. Ayrıca NMP gibi zehirli çözücü yerine uygun maliyetli suda çözünebilen bağlayıcı kullanarak elektrot malzemeleri üretmenin deneysel fizibilitesini ve teorik kanıtını sağlamışlardır.

Böylelikle pilin elektrokimyasal özellikleri geliştirilecektir ve uygun maliyetli, çevreye zararsız pil üretimi gerçekleştirilecektir [79].

3.3. Stiren Bütadien Kauçuğu (SBR)



Şekil 3.4. SBR'nin moleküler yapısı [99].

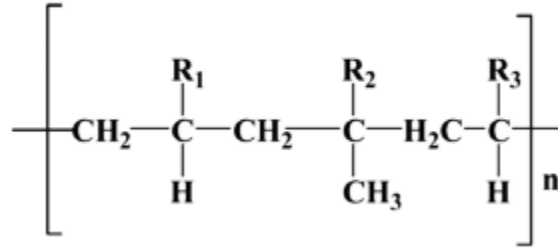
Stiren Bütadien Kauçuğu (SBR), esas olarak stiren ve bütadienden oluşan bir kopolimer için kullanılan genel terimdir. SBR'nin özellikleri, bileşenlerinin oranına göre büyük ölçüde değişmektedir ve çoğu SBR elastomerdir. SBR bağlayıcısının suda çözünür bir polimer olması, daha büyük pil kapasitesi, daha yüksek çevrilebilirliği ve çevre dostu olması avantajları arasındadır. Elastomer olarak SBR, güçlü bağlama kuvveti, yüksek esneklik ve iyi ısı direnci göstermektedir. Şekil 3.4. SBR'nin moleküler yapısına aittir.

CMC ve SBR kombinasyonu elektrot döngü sırasında ciddi hacim genişlemesine maruz kaldığında yüksek adhezyon ajanı, iyi döngü performansı, güçlü dispersiyon ortamı ve mekanik stabilite sağladığı yapılan çalışmalar sonucu raporlanmıştır [79].

Buça ve arkadaşları, bağlayıcı olarak tek başına SBR kullanımının, elektrotun hız kapasitesini sınırlayacak şekilde iletkenliği düşürdüğünü raporlamıştır. Tek başına SBR kullanarak hazırlanan elektrotun birkaç yüz döngüden sonra mekanik stabilitesi tatmin edici bir şekilde değildir [100]. SBR, partikül dispersiyon tipi bir bağlayıcı olmasından dolayı iyi bir akışkanlığa sahip negatif ve pozitif elektrot çamuru yalnızca SBR, grafit ve gerekli su karıştırılarak elde edilememektedir. Dolayısıyla suda çözünür polimer bir koyulaştırıcı gerekmektedir ve CMC kullanılacak en iyi suda çözünür polimerdir. CMC, yapışkan özelliklere sahip kristalin bir polimer

olduğu için özel olarak kullanılabilir. Bu yüzden elektrotlara yeterli esneklik sağlayan CMC ile SBR birlikte kullanılmaktadır.

3.4. Poliakrilik Lateks (LA133)



Şekil 3.5. LA133'ün moleküler yapısı [99].

Poliakrilik Lateks (LA133) suda çözünür bir polibazik kopolimerdir; LA133'ün ana segmenti poliakrilonitrildir ve LA133'ün moleküller arası kuvveti, CN gruplarının yüksek polaritesinden dolayı çok büyüktür. Su ve arkadaşları yaptığı çalışmada FT-IR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi) analizi sonucu, LA133'ün 3431 cm^{-1} 'de görülen tepe noktası, hidroksil O-H'nin asimetrik sistolik titreşimine karşılık geldiğini ve 1650 cm^{-1} 'de bulunan tepe noktasının $-\text{CH}_2$ 'nin eğilme salınımına karşılık geldiğini raporlamışlardır. Bu sonuç LA133 absorpsiyon zirvesinin titreşim yoğunluğunun en büyük olduğu göstermektedir, bu da LA133'ün güçlü bir moleküller arası kuvvete sahip olduğunu kanıtlamaktadır [83]. LA133'ün moleküler yapısı Şekil 3.5.'de gösterilmektedir.

Su ve ark. Si/C anot kompoziti için LA133 bağlayıcısını kullandığında hiçbir belirgin çatlak, ufalanma veya absisik fenomen görülmediğini raporlamıştır; elektrotun yapısı eksiksiz kalmıştır ve bu da su bazlı LA133 bağlayıcısının güçlü esnekliğe sahip elastik bir malzeme olmasını göstermektedir. Bunun nedeni, LA133 sulu bağlayıcısının daha viskoz olması ve kompozit materyal ile akım toplayıcı arasında bulunan partikülleri birbirine daha yakından bağlayarak lityum iyonlarının kompozit materyalden sarkmasını kolaylaştırmasından kaynaklanmaktadır [83]. Yapılan elektrokimyasal testler sonucunda LA133'ün en iyi performansa sahip olduğunu

göstermiştir ve ilk şarj kapasitesi, 50 döngüden sonra %92,9'luk bir kapasite tutma ile 660,4 mAh g⁻¹ olduğu raporlanmıştır.

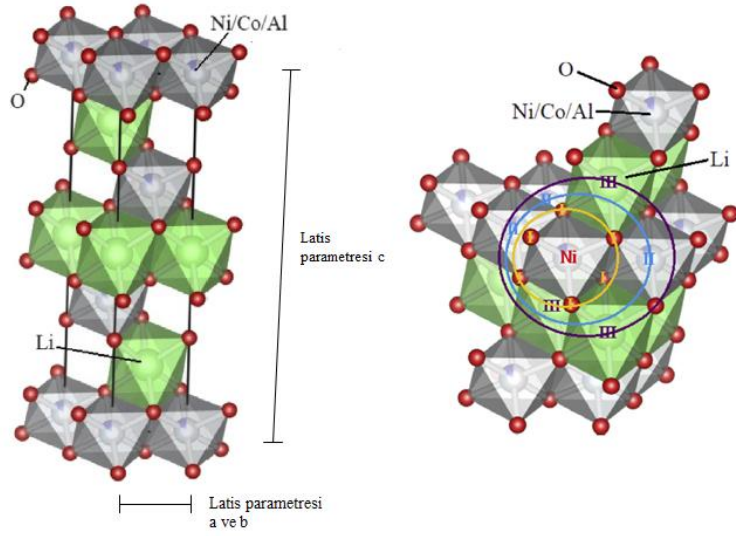
Moleküler yapı diyagramı ve kızılötesi spektrum birleştirildiğinde, sulu bağlayıcı LA133'ün içinde çok sayıda hidroksil fonksiyonel gruba sahip olduğu ve bu fonksiyonel grupların, aktif maddenin yüzeyleri ve iletken madde partikülleri ile güçlü kovalent bağlar oluşturacağı görülebilmektedir. Bu, parçacıklar arasındaki bağı daha sıkı hale getirmektedir. Ayrıca su bazlı bağlayıcı LA133, güçlü esnekliğe ve mükemmel sünekliğe sahip elastik bir malzemedir. Lityumun yerleştirilmesi ve çıkarılması sürecinde, materyalin hacim genişlemesi, elektrot hasarından etkin bir şekilde kurtarılır, böylece materyalin döngü stabilitesi iyileştirilmektedir [83,87,101]. LA133 bağlayıcı kullanan elektrot yüzeyinin morfolojisi, karşılaştırmalı olarak pürüzsüz kalmıştır. Bu nedenle LA133, düşük elektrokimyasal empedans ile iyi döngü performansı göstermiştir [83].

Örneğin, Wang ve arkadaşları LA133'ü çok çeşitli voltajlardaki kararlılığı nedeniyle çok yönlü bir bağlayıcı olarak lanse etmiştir [79,102]. LA133 bir poliakrilonitril (PAN) bağlayıcıdır ve PAN elektrolitin içinde çözünmemektedir. Bununla birlikte, sulu elektrolitde, dar potansiyel pencerede bile az miktarda hidroliz olmaktadır. Bu durum, elektrot yüzeyinde OH⁻ oluşturmaktadır. Aslında, elektrotun yakınındaki bu az miktardaki OH⁻ elektrolitin toplu pH'ını değiştirmedeği, ancak elektrot yüzeyindeki pH'ı yerel olarak değiştirdiği ve böylece stabilite penceresini genişlettiği için bunun pil performansını iyileştirdiği bildirilmiştir [102,103].

LA133, iyi bir antioksidan ve anti-redüksiyon özelliğine sahiptir. LA133, LA132'ye kıyasla nispeten yüksek bir viskoziteye sahiptir ve toz malzemelere karşı daha iyi bir süspansiyon kabiliyetine ve saf kaliteye sahiptir. LA133 kullanılırken koyulaştırıcı ve organik çözücüye ihtiyaç duyulmamaktadır, bu nedenle malzeme maliyeti etkili bir şekilde azaltılabilmektedir. Aynı zamanda Li-iyon pil üretimi sırasında çözücü bazlı bağlayıcının neden olduğu çevre kirliliği ve zayıf güvenlik sorunları da etkili bir şekilde önlenmektedir.

BÖLÜM 4. $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ (NCA) KATOT ELEKTROTLARI

Bugüne kadar düşünülen sayısız katot materyalinden, tabakalı Ni-zengin üçlü oksitler, yüksek özgül kapasiteleri, yüksek enerji yoğunlukları, düşük toksit etkileri ve nispeten düşük maliyetleri nedeniyle yoğun araştırmaların konusu olmuştur. Çeşitli elektronik cihazların geliştirilmesi ve uygulanması, yüksek güçlü lityum iyon pillere olan talebin artmasına neden olmaktadır [104]. Bu amaçla, kimyagerler ve malzeme bilim adamları sürekli olarak enerji yoğunluğunu ve çevrim ömrünü iyileştirmeye ve elektrot malzemelerinin termal stabilitesini artırmaya çalışmaktadır. Lityum geçiş metal oksitler (LiMO_2 , M = geçiş metal elementi), lityum iyon ikincil piller için pozitif elektrot aktif materyallerin en çok çalışılan malzeme grubudur. Bu lityum geçiş metal oksitler arasında Ni bakımından zengin tabakalı malzemeler, hali hazırda kullanılan büyük ölçekli LiCoO_2 'den [105-107] daha yüksek deşarj kapasiteleri, daha düşük maliyet ve toksisite sergiler. Bununla birlikte, ticari uygulama [105,108] için döngü stabilitesi ve hız kabiliyetinde iyileştirmelere ihtiyacı vardır. Ni içeriği arttıkça, Ni^{+2} fazlası 3a bölgelerinde Li^+ 'nin yerini alır ve oksijenle azalan etkileşime girerek elektrokimyasal performansın bozulmasına neden olur [105]. Bu nedenle, Li/Ni katyon karışımını azaltmak ve yapısal kararlılığı artırmak için kobalt (Co) eklenir. Ayrıca, Al'nin ikamesi, Ni'den zengin tabakalı yapının stabilitesini etkili bir şekilde artırabilir [105,109,110]. Bu nedenle $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$, lityum iyon pildeki pozitif malzeme için umut verici bir aday haline gelmiştir. $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA), enerji, güç veya maliyet avantajlarından en az ödün vererek güvenlik kriterlerini karşılayan en klasik oran olarak kabul edilmiştir [105]. NCA R-3m uzay grubunda kristalleşmektedir. Ni, Co, Al atomları 3a bölgelerini işgal ederken, lityum birim hücrenin altıgen ayarının 3b bölgelerine yerleşmektedir. Tüm metaller 6 oksijen atomu ile çevrilidir. NCA'ya ait kristal yapı Şekil 4.1.'de bildirilmiştir



Şekil 4.1. Tabakalı NCA'nın kristal yapısı [111].

Ni bakımından zengin katot malzemeleri hibrit elektrikli araç gibi yüksek enerjili lityum iyon pil uygulamaları için umut verici adaylar olmasından dolayı yoğun şekilde araştırılmıştır. Lityum-iyon piller için en umut verici büyük ölçekli ticari katotlardan biri olan NCA, yüksek çalışma voltajı, yüksek özgül kapasite, çevrimsel ve yapısal kararlılık gibi üstün özelliklere sahiptir [112,113]. NCA katot malzemesi 200 mAh g^{-1} kapasite değerine sahiptir. Katmanlı geçiş metali oksidi olan NCA, düşük termal stabilitesi, ticari LiCoO_2 'e kıyasla daha düşük toksik etkiye sahip olması ve düşük maliyeti sebebiyle umut verici bir katot malzemesidir [114].

Lityum nikelat ($\text{LiNiO}_2/\text{LNO}$), LCO'ya benzer bir yapısal özelliğe, benzer bir teorik özgül kapasiteye (275 mAh g^{-1}) sahiptir ve kobalt ile karşılaştırıldığında daha uygun maliyetlidir ve bu nedenle nikel bazlı enerji depolamadaki birçok araştırma arasında en çekici malzeme olmaktadır. Bununla birlikte, Li'nin difüzyon yollarını bloke edebilen ve böylece birkaç döngüden sonra kapasiteyi düşürebilen interkalasyon ve de-interkalasyon işlemi sırasında Ni^{+2} iyonlarının oluşumu nedeniyle saf veya Ni-zengin katot tercih edilmez [5,115]. Bu, şarj-deşarj işlemi sırasında döngü yeteneğini ve stabilitesini artırmak için Ni atomlarının küçük kısımlarını Co ve Al atomları ile ikame ederek önlenabilir [5,109,116]. Sonuç olarak, NCA katotunun yaygın bir ticari kullanıma sahip olduğu bulunmuştur.

Küresel pazarda varlığını gösteren Tesla elektrikli araçları ile Panasonic 18650 batarya kullanımı büyük ilgi görmüştür; burada çok yüksek enerji yoğunluğuna sahip NCA katot malzemesi kullanılmıştır. Ayrıntılı olarak, nominal kapasitesi 3400 mAh olup, piyasada 2600 mAh nominal kapasiteye sahip olan genel 18650 pillerden çok daha büyüktür.

NCA katot malzemeleri, genellikle geleneksel katı faz sinterleme, sol-jel yöntemi, çözelti yakma, spreylendirme, katyon değişimi [3] ve birlikte çökeltme yöntemleriyle sentezlenen yüksek nikel üçlü malzemelerdir [117].

Zhenping Qiu ve arkadaşları NCA katot malzemesinin sentezi üzerinde çalışma yapmışlardır. Çalışma sonucunda kalsinasyon sıcaklığının NCA katot malzemesi üzerinde önemli etkisi olduğunu bildirmişlerdir. 750°C’de sinterlenen numune en iyi elektrokimyasal özellikler sergilemiştir ve ilk deşarj kapasitesi 199,9 mAh g⁻¹’dir ve 1C’de 2,75 ile 4,3 V arasında 60 döngüden sonra %92,0 kapasite tutma ve mükemmel hız performansı sergilediği raporlanmıştır [3].

4.1. NCA Üretim Yöntemleri

Farklı sentez yöntemleri, benzer kristal yapıya sahiptir, ancak özellikle kafes parametresi, yoğunluk oranı ve yoğunlukları açısından farklılık gösterir. Tüm parçacıklar, JCPDS 87-1562’ye benzer şekilde altıgen katmanlı α -NaFeO₂ benzeri bir yapıya sahiptir. Farklı yöntemler farklı morfolojik sonuçlar üretmektedir. Sentez yöntemlerinden elde edilen parçacıkların morfolojileri neredeyse hiç benzer değildir. Bazı yöntemler küresel şekilli parçacıklar üretir, ön işleme tabi tutulmuş yöntemler ise çok yüzlü şekilli parçacıklara yol açmaktadır. NCA tozlarının morfolojisi, elektrokimyasal performansta önemli bir rol oynamaktadır. Dar boyut dağılımlarına sahip küresel partiküller, esas olarak daha yoğun materyaller oluşturan paketleme kabiliyetlerinden dolayı düzensiz morfolojiye sahip partiküllere göre daha iyi bir elektrokimyasal performans sergiledikleri için tercih edilmektedir. Çeşitli NCA üretim yöntemlerinin avantajları ve dezavantajları Tablo 4.2’de karşılaştırılmıştır.

4.1.1. Sol-jel yöntemi

Sol-jel teknolojisi, inorganik polimerlerin ve organik-inorganik hibrit malzemelerin sentezine çok yönlü bir yaklaşım sağlar. Varlığı 1800'lerin ortalarına kadar izlenir ve neredeyse bir asır sonra, bu teknoloji Almanya'daki Schott cam şirketi tarafından cam endüstrisinde kullanılmıştır [118].

Sol-jel prosesi; koloidal süspansiyonun oluşumu yoluyla inorganik matrislerin üretimi ve bir grup jeli oluşturmak için solün jelleşmesi ve kurutma sonrası bu jelin kuru jel şekline dönüşmesini içerir [119]. Sol-jel yöntemi temelinde inorganik polimerizasyon reaksiyonuna dayanmaktadır. Hidroksilasyon-yoğunlaşma reaksiyonları, bir öncü çözüldüden bir oksit malzemesi sağlar böylece morfolojinin ve yapının kimyasal olarak kontrol edilebilmesini mümkün kılmaktadır.

Sol-jel prosesinin olağanüstü ılımlı koşullarda (sıklıkla oda sıcaklığında) gerçekleşebilmesi ve çeşitli şekil, boyut ve formatlarda ürünlerin elde edilebilmesi, bu teknolojinin çeşitli bilimsel ve mühendislik alanlarında giderek artan uygulamalarda yer almasını sağlamaktadır [118-120]. Sol-jel prosesinin içerdiği genel kimyasal reaksiyonlar, uygun dizaynın yapılması ve kararlı fazın üretimi için başlangıç materyalinden son materyale kadar tüm proseste kontrol imkânı verdiğiinden büyük öneme sahiptir [5].

Sol-jel ifadesinden bulunan “Sol”, koloidal parçacıkların bir dağılımıdır ve “Jel”, solun birleştirilmesiyle oluşturulan birbirine bağlı polimerik bir ağıdır [119,121].

Sol-jel işlemi temel olarak dört aşamada gerçekleşir.

- Hidroliz ve çoklu yoğunlaşma
- Jelleşme
- Kurutma
- Yüksek sıcaklık işlemi

Hidroliz ve çoklu yoğunlaşma: Reaksiyon, alkoksit öncüllerinin asidik veya bazik koşullar altında hidrolizi ve ardından gözenekli bir jel oluşturmak için hidroksile monomerin poli-yoğunlaştırılmasıyla ilerlemektedir [119,122].

Hidroliz işlemi, saf olan başlangıç maddelerinin homojen çözeltileri hazırlanır ve ardından alkoksit su eklenmesi ve karıştırılmasıyla gerçekleşir. Proses içerisinde organik reaktifler, emdirme yoluyla veya reaktifleri kovalent bağlama ile sabitlemek için yüzey silanol gruplarının yüksek reaktivitesi kullanılarak silika jel matrislerinde hareketsiz hale getirilir. Kserojelin yani katı jelin yüzey özelliği, hidroliz ve poli yoğunlaşma sırasında değişmeden kaldığından silikon karbon bağımlı içeren bir öncü bileşik kullanılarak değiştirilebilir.

Jelleşme: Jel noktası, polimerizasyonun ilk aşamalarında, tüm katı kütlenin birbirine bağlandığı nokta olarak tanımlanır. Hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları sonucunda kümeler büyüyerek bağlanıp jeli meydana getirirler. Daha sonra, çözücünün buharlaşması ve alkoksisilanlar tarafından su tüketimi, konsantre çözeltiyi hidrolize eder ve süspansiyonu dengesizleştirir. Böylelikle ürünün sertliği artar [119,121].

Kurutma: Jelleşmenin son aşamalarında, boşluklarda bulunan su ve organik çözücü buharlaşır ve katı matrisin hacmi kademeli olarak küçülür. Kurutma aşamasında, daha büyük gözeneklerin bir kısmı boşaltılırken, daha küçük gözenekler çözücü tarafından ıslatılmış olarak kalır. Elde edilen nihai ürün, kserojel olarak adlandırılan gözenekli bir katıdır [119,121].

Yüksek sıcaklık işlemi: Bir kserojel, çoğu uygulama için istenen son üründür, ancak yoğunlaştırma, elektrik iletkenliğini iyileştirme veya istenen bir kristalografik yapının elde edilmesi için son bir yüksek sıcaklık aşaması gerekebilir [119,123]. Ayrıca yüksek sıcaklıkta işlem, gözeneklerden daha fazla sıvı çıkarılmasını kolaylaştırarak katı ağı daha yoğun ve gözenekleri daha az hale getirir [119,121].

Sol-jel yöntemiyle sentezlenen tozların ortalama tane boyutu $<1 \mu\text{m}$ 'dir. Daha küçük partiküller, Li^+ interkalasyon ve deinterkalasyon işlemleri sırasında daha kısa iyon difüzyon yolu ve daha büyük katot-elektrolit ara yüzü nedeniyle bir bataryanın hız kapasitesini iyileştirme eğilimindedir [3,124]. Sol-jel işleminin avantajları aşağıda belirtilmiştir [125].

- Prosesin yoğunlaşma dışındaki sahip olduğu basamaklarda ihtiyaç duyulan sıcaklıklar, oda sıcaklığına yakındır. Düşük sıcaklığın olması malzemenin termal bozunma riskini azaltır.
- Sol-jel öncülünün ve diğer yapı taşlarının uygun şekilde seçilmesiyle malzeme yapısını ve özelliğini tasarlama imkânı mümkündür.
- Yüksek saflıkta ve homojenlikte malzemeler elde edilir.
- Partikül boyutu, şekli ve özellikleri kontrol edilebilir.
- Çok bileşenli sistemler iyi karıştırılabilir ve homojen bir şekilde kontrollü katkılandırma yapılabilir.
- Ön başlangıç maddeleri uçucudur.
- Kurutma koşulları kontrol edilerek, gözenek boyutu ve mekanik mukavemet kontrol edilebilir.
- Fiberler ya da ince filmler üretmek mümkündür.
- Materyallerin optik kalitesi, optik parça uygulamalarında öncülük edecek kadar iyidir.
- Kromatografik ayırmalarda gelişmiş sabit faz kararlılığı ve performans elde etme imkânı mümkündür.

4.1.2. Katı hal sentezi

NCA, diğer metal oksit malzemelerden daha iyi bir elektrik performansı sağlamaktadır. Bununla birlikte, NCA'nın oluşumu sırasında yüksek sinterleme sıcaklığı ve yüksek oksidatif atmosfer gibi sert ortamlar gereklidir. Bu nedenle bu tür durumlar, yüksek nikel içerikli pozitif elektrot malzemelerinin ticari uygulamasını etkilemektedir. İki aşamalı katı hal yöntemi, genellikle sinterleme sırasında sentezdeki zorluğu azaltabilir ve daha düşük sinterleme sıcaklığında ve daha ucuz

maliyetle oldukça kristalli bir malzeme oluşturabilir. Bu ısıtma yöntemi iki aşamadan oluşur. Birincisi, genellikle kalsinasyon işlemi olarak kabul edilen düşük sıcaklıkta ısıl işlemidir ve ikinci adım, iyi mukavemet özelliklerine sahip eşit ve homojen bir şekilde karıştırılmış materyalin oluşumuna yardımcı olmak için yüksek sıcaklıkta sinterlemedir [5,126]. Katı hal sentezi yöntemi; oksijen atmosferinde katı hal sentezi ve hava atmosferi altında katı hal sentezi olarak 2 çeşittir. Oksijen atmosferinde katı hal sentezi ile üretilen NCA 178,2 mAh g⁻¹'lik spesifik bir ilk deşarj kapasitesi ve 20 döngüden sonra %94,4'lük bir kapasite tutma sağladı bildirilmiştir. Hava atmosferi altında sentezlenen NCA elektrolarının ilk spesifik deşarj kapasitesi, %86.6'lık bir şarj-deşarj verimliliği ile 0.2 C hızında 184 mAh g⁻¹ olduğu raporlanmıştır [5].

4.1.3. Çözüm yolu sentezi

Çözüm yolu sentezi, atom düzeyinde geleneksel katı hal sentezi yönteminden daha iyi karıştırma sağlamaktadır. Sentezde kullanılan malzeme en azından oda sıcaklığında suda çözünebilmelidir. Bu nedenle nitrat ve sülfattan malzemeler tercih edilmektedir. Bazı araştırmacılar, öncü olarak asetat kullanırlar. Yüksek homojenlik sağlamanın yanı sıra, çözüm yolu sentezi teorik olarak basit ve düşük maliyetli bir yöntem olarak kabul edilmektedir [5].

4.1.3.1. Konvansiyonel çözüme dayalı sentez

Majumder ve ark. tam çözüm yöntemini kullanarak NCA sentezi üzerine bir araştırma yapmışlardır. Bu yöntemin çözüme dayalı yöntemin geri kalanından temel farkı öncüllerdedir. Öncü malzemeler metal asetatlardan elde edilmiştir (alüminyum nitrat hariç). Malzemeler 2-etil-heksanoik asit içinde çözdürülmüştür ve tüm malzemeler karıştırıldıktan sonra çözelti kurutularak bir çökelti oluşturulmuştur.

Ham maddenin çökelmiş öncü oluşturmak için çökeltici madde (hidroksit, karbonat veya oksalat) ile reaksiyona girdiği ortak çökeltme işleminden farklı olarak büyük bir reaksiyon meydana gelmez. Bu nedenle bu işlemde çökelti, çözücünün çıkarılmasıyla yayılmaktadır. Bu yöntemle elde edilen parçacıklar 100 nm'den daha küçük bir çapa ve 136 mAh g⁻¹ deşarj kapasitesine sahip katmanlı bir malzemenin özelliklerini

sergilemişlerdir. Bu sentez yöntemi basit olmasında rağmen elde edilen sonuçlar NCA'nın deneysel kapasitesi olan 200 mAh g⁻¹'e erişemediğini kanıtlamaktadır [5].

4.1.3.2. Üçlü oksit öncü yöntemi

Geleneksel katı hal reaksiyonu, basitliği ve maliyet etkinliği nedeniyle seri üretim için çok uygulanabilir olmasına rağmen, geçiş metalleri homojen olarak dağılmaz ve bu nedenle elde edilen malzeme, daha düşük bir döngü performansına sahip olmaktadır. Üçlü bir metal oksit öncüsünün sentezi, NCA partiküllerini elde etmek için başka bir yaklaşım olarak gerçekleştirilmiştir. Oksalik asit, Ni-Co-Al karışımı ile doğrudan karıştırılmıştır ve filtreleme işlemi olmadığı için nitrat tuzu, asetat tuzu veya hidroksit bileşiği gibi hammaddenin kolayca kalsine edilebilmesi önemlidir. Yöntem sonucunda NCA'nın ilk deşarj kapasitesi 196 mAh g⁻¹'dir ve 100 döngüden sonra kapasite tutma oranı %76,1 olarak hesaplanmıştır [5].

4.1.4. Sprey yöntemi

4.1.4.1. Sprey piroliz yöntemi

Sprey piroliz, ısıtılmış bir yüzeye bir öncül solüsyon püskürtülerek toz elde etme yöntemidir. Öncü çözeltideki bileşenin, elde edilen istenen ürün safken öncüde bulunan diğer istenmeyen bileşik tercih edilen çökelme sıcaklığında uçucu olacak şekilde seçilmesi gerekir [5,127]. Sprey piroliz, öncülerden nanomalzemelerin üretilmesinde tek adımlı bir işlem olarak kabul edilir. Partikül boyutları, büyük ölçüde çalışma koşullarına ve parametrelere bağlı olan nanopartikül aralığında kontrol edilebilir. Bu teknoloji, çeşitli nanomalzemelerin ve çok yönlü malzeme kompozitinin hızlı hazırlanmasını desteklemektedir [5,128].

Bir Li-iyon pildeki bir katot malzemesinin elektrokimyasal özellikleri, büyük ölçüde parçacıkların morfolojisi, boyutu veya yüzey alanı, kristallliği ve malzemelerin kimyasal içeriği gibi özelliklerine bağlıdır. Bu faktörler, iyi özelliklere ve morfolojiye sahip ince tozların sprej piroliz yöntemleriyle sentezlenmesinde yeni bir

strateji sunar. Bu yöntem, diğer malzemelere göre daha düşük maliyet gerektiren ve seri üretim için ölçeklenebilir olan kolay süreç nedeniyle her zaman çekici olmuştur. Bununla birlikte, püskürtme piroliz işleminden elde edilen parçacıklar, katot malzemesinin küresel parçacık kırılmasına neden olan, yüksek sıcaklıklarda sinterleme sırasında stabil değildir. Nitrat içeriği, zararlı sera gazlarından biri olarak kabul edilen nitroz okside (N_2O) ayrışmaktadır. Ayrıca, partiküllerin ortalama boyutu nispeten küçüktür ($<4 \mu m$), bu da elektrokimyasal performans, özellikle de şarj / deşarj sırasında küçük partiküller ve elektrolit arasında meydana gelen geniş yüzey alanının neden olduğu artan reaktivite nedeniyle döngü kabiliyetine zarar verebilir. İlk deşarj kapasitesinin 218 mAh g^{-1} olduğu bildirilmiştir ve 20 döngüden sonra kapasitesini korumaktadır [5].

4.1.4.2. Süpersonik atomizasyon yöntemi

Bir çözeltinin atomizasyonu, tekdüze bir şekil ve boyuta sahip tek dağılımlı öncü partiküllere yönelik bir yöntemdir. İşlem sırasında yüksek lityum kaynağı kaybının üstesinden gelmek için bu yöntem iki aşamalı işlemi, yani öncül sentezi ve litolaşma sürecini kullanır. Ni, Co, Al nitrat çözeltisi, 500°C 'de havada kurutulan damlacıklar oluşturmak için süpersonik bir atomizör aracılığıyla atomize edilir. Elde edilen NCA diğer yöntemlere göre $225,9 \text{ mAh g}^{-1}$ 'lik iyi bir spesifik ilk deşarj kapasitesine sahiptir ve 49 döngüden (0.2 C) sonra kapasite tutma oranının $\%89,38$ olduğu raporlanmıştır [5].

4.1.5. Erimiş tuz yöntemi

Erimiş tuz yöntemi, saf metal oksit kristalleri elde etmek için kolay ve esnek bir yöntemdir. Erimiş bir ortamda reaksiyonlar kimyasal denge tarafından kontrol edilir ve bu nedenle reaksiyon, katı hal reaksiyonundan daha hızlıdır [5,129]. Geleneksel katı hal yönteminden farklı olarak bu teknik, daha fazla karıştırma ve ısıtma içermez. Bunun sebebi tuz ortamı daha iyi karıştırma ve daha iyi ısı dağılımı sağlar bu da ısı işlem sırasında aglomerasyona engel olmaktadır. Böylece daha fazla enerji rezerve edilebilir.

Yüksek kristalli malzemeler, temel olarak küçük difüzyon yolu ve lityumun küçük yük transferinin neden olduğu yüksek hız yeteneği ve uzun vadeli döngü yeteneği sağlamaktadır. Bu durum performans sırasında malzemenin sağlam yapısını göstermektedir. Bununla birlikte, büyük miktarda lityum tuzuna ihtiyaç duyulmaktadır. Kullanılan lityum tuzları atılmaktadır veya geri dönüştürülmektedir. Yüksek miktarda lityum tuzu atığının olması nedeniyle bu yöntem, endüstriyel ölçekte uygulanabilmesi ekonomik değildir [5].

4.1.6. Hidrotermal sentez yöntemi

Hidrotermal sentez, ham sulu malzemeyi genellikle otoklav olarak adlandırılan yüksek basınçlı ve yüksek sıcaklıklı bir kaba tedarik ederek bir kristal ürün elde etme yöntemidir. Kristal ürün, malzeme otoklavın daha soğuk bölgesine girdiğinde oluşmaktadır. Bu yöntem, kristalin tercih edilen bileşiminin iyi kristal özellikleri ile muhafaza edilmesinde etkili olduğundan, NCA partiküllerini elde etmek için uyarlanmıştır [5].

4.1.7. Kızılötesi destekli sentez

Kızılötesi destekli sentez yöntemi, oldukça kristal katot malzemeleri elde etmek için çalışılmıştır. NCA öncüsü, 5 saat boyunca IR ısıtma tekniği kullanılarak 700°C'de kalsine edilmeden önce metal hidroksitlerin bir karıştırıcı ile karıştırılmasıyla elde edilir. Ürün, iki boyutlu altıgen katmanlı bir yapı ve homojen partiküllerin üst düzey düzenini sergilemiştir. Bu yöntem ayrıca katyon karışımını da önleyerek kusur seviyesini düşürdüğü ve elektrokimyasal performansı iyileştirdiği bildirilmiştir. NCA spesifik deşarj kapasitesi 0.1 C'de 213 mAh g⁻¹ ve 5C'de 115 mAh g⁻¹ olduğu raporlanmıştır. Bu yöntem, daha kısa sürede yüksek kristalli malzemeler ve mükemmel performans ile NCA'nın sentezlenmesinde bir çözüm sağlamaktadır. Asıl zorluk, ticari fırının içindeki kızılötesi ısıtmanın tasarımında yatmaktadır. Konvansiyonel fırının, kızılötesi teknolojiyle modifikasyonu ile teknolojik sorunlar çözülebilmektedir [5].

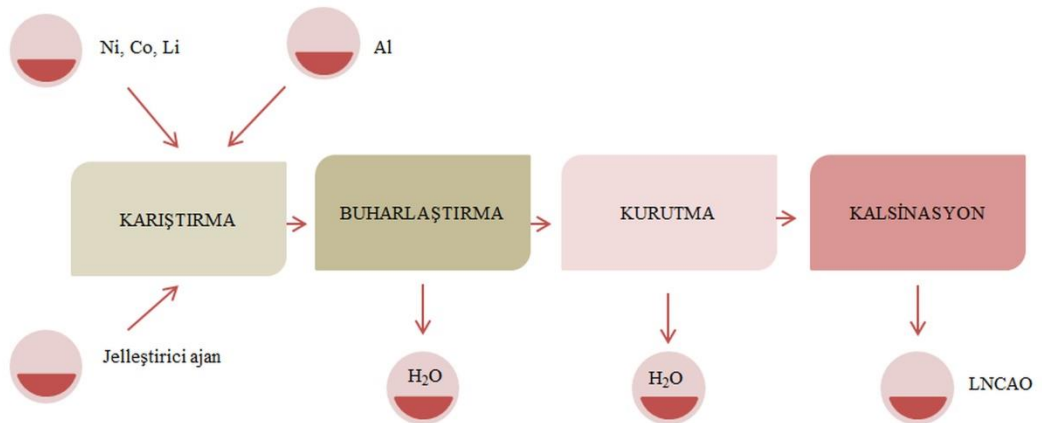
Tablo 4.2. Çeşitli NCA üretim yöntemlerinin avantajları ve dezavantajlarının karşılaştırılması [5].

METOT	AVANTAJLAR
Katı Hal Sentezi	[+] Basit üretim süreci, büyük üretim için uyarlanabilir [-] Düşük homojenlik, uzun sinterleme süresi
Çözüm Yolu	
- Konvansiyonel	[+] Yüksek homojenlik, kolay üretim süreci, kapsamlı kontrol gerektirmez [-] Sınırlı hammadde kaynağı, birden fazla ısı işlem gerekir
- Birlikte çökeltme	[+] Yüksek homojenlik, dar partikül dağılımı, yüksek sıkıştırılmış yoğunluk, küresel Morfoloji, geniş hammadde seçenekleri [-] Karışık parametre kontrolüne ihtiyaç duyar, büyük atık su, büyük ölçüde Ph'a bağlı, uzun kalma süresi
- PVA öncüsü	[+] Basit proses, düşük proses sıcaklığı, organik ve biyolojik olarak parçalanabilir çökeltici [-] Düşük malzeme kapasitesi
Sprey Yolu	
- Sprey piroliz	[+] Daha hızlı sentez, küresel morfoloji, ölçeklenebilir [-] Çevrilebilirliği düşüren yan reaksiyona neden olan daha küçük parçacıklar, yüksek kaliteli parçacıklar üretmek için kimyasal katkı maddelerine ihtiyaç duyar
- Sprey kurutma	[+] Hızlı sentez, ucuz öncüler, ölçeklenebilir [-] Çok miktarda fazla Li kaynağı gerekli
- Atomizasyon	[+] Yüksek kapasite, benzersiz morfoloji [-] Dolaylı litolaşma süreci nedeniyle uzun sinterleme sıcaklığı
Sol-Jel	[+] Yüksek kristalli nanopartikül, ucuz sentez üretimi [-] Daha küçük partiküller zayıf performansa neden olur, yanıcı malzemeler güvenlik sorunlarına yol açar
Erimiş tuz	[+] Atmosferik koşullar altında yüksek kristalli partiküller, yüksek performans, sinterleme yapılabilir [-] Pahalı ötektik tuz LiNO_3 ve LiCl 'den oluşur, değerli tuzu yıkayarak uzaklaştırır
Hidrotermal	[+] Yüksek kristal parçacıklar [-] Yüksek basınç ve karmaşık proses
Kızılötesi destekli sentez	[+] Yüksek kristal parçacıklar, daha hızlı sentez [-] Mevcut fırın teknolojisinin karmaşık modifikasyonuna ihtiyaç var

BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. NCA Tozlarının Sol-Jel Yöntemi ile Sentezi

Tez çalışmasında, NCA katot elektrotlarının aktif malzemesinin sentezi, nano boyutlu ve yüksek saflıkta ürün, kolay ve maliyetin düşük olması nedeniyle, “Sol-Jel Yöntemi” ile gerçekleştirilmiştir (Dong vd. 2017). Stokiyometrik oranlarda lityum asetat dihidrat ($\text{Li}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), alüminyum nitrat nonahidrat ($(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$), kobalt asetat tetrahidrat ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ve nikel asetat tetrahidrat ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) tuzları ve sitrik asit ile saf su içerisinde 0,5 M’lık bir çözelti hazırlanır ve 80 °C sıcaklıkta transparan jel elde edilene kadar manyetik karıştırıcıda 500 devir/dk hızla ile karıştırılır. Çözünme işlemi sonrasında elde edilen jel 120 °C’de etüv içerisinde 24 saat kurutulur. Kurutulan jel 5 °C/dk’lık bir ısıtma hızı ile 900°C’ye çıkılarak nihai kalsinasyon işlemi gerçekleştirilerek mikron altı boyutta NCA tozları elde edilmiştir. Şekil 5.1. Sol-jel metodu ile NCA üretimine aittir.



Şekil 5.1. Sol-jel metodu ile NCA üretimi.

5.2. Katot Elektrotlarının Hazırlanması

5.2.1. PVDF tabanlı katot elektrot üretimi

Katot üretimi için 20 mL NMP (1-metil 2 prolidin) çözücü içerisinde ağırlıkça %5 PVDF bağlayıcı ilave edilerek manyetik karıştırıcı da 800 devir/dk hızla 2 saat karıştırılmıştır. Tam çözünme gerçekleştikten sonra ağırlıkça %10 iletken karbon eklenmiştir ve 1 saat karıştırılmıştır. Ardından ağırlıkça %85 NCA katot aktif madde eklendi ve ideal yarı akışkan kıvam elde edene kadar işleme devam edilmiştir. İstenilen kıvam elde edildikten sonra alüminyum folyo üzerinde kalınlığı 300 µm olacak şekilde doctor blade ile sıvama işlemi gerçekleştirilmiştir. Sıvama sonucu elde nihai ürün vakumlu etüv içerisinde 70 °C’de 24 saat kurumaya bırakılmıştır.

5.2.2. CMC tabanlı katot elektrot üretimi

CMC tabanlı katot çamurlarının elde edilmesi için 20 mL saf su içerisinde ağırlıkça %5 CMC manyetik karıştırıcı da 800 devir/dk hızla 40 dk karıştırılmıştır. Ardından %5 SBR eklenmiştir ve karıştırma işlemine devam edilmiştir. Bağlayıcıların tam suda çözünmesi sağlandıktan sonra %10 iletken karbon eklenerek manyetik karıştırıcı da 800 devir/dk hızla karıştırılmaya devam edilmiştir. %80 NCA katot aktif madde eklenmiştir ve elektrot çamuru için yarı akışkan kıvam elde edene kadar karıştırmaya devam edilmiştir. İstenilen çamur kıvamı elde edildikten sonra alüminyum folyo üzerinde kalınlığı 300 µm olacak şekilde doctor blade ile sıvama işlemi gerçekleştirilmiştir. Sıvama sonucu elde edilen nihai ürün vakumlu etüv içerisinde 70 °C’de 24 saat kurumaya bırakılmıştır.

5.2.3. LA133 tabanlı katot elektrot üretimi

20 mL LA133 içerisinde ağırlıkça %10 SBR eklenmiştir ve manyetik karıştırıcıda 800 devir/dk hızla 1 saat karıştırılmıştır. Bağlayıcının tam çözünme işlemi gerçekleşene kadar karıştırılmıştır. Bağlayıcıların çözünme işlemi tamamlandıktan sonra % 10 iletken karbon eklenmiştir ve manyetik karıştırıcı da 800 devir/dk hızla 1

saat karıştırılmıştır. Karışma tamamlandıktan sonra %80 NCA katot aktif madde eklenmiştir ve kıvamlı bir çamur elde edilene kadar karıştırma sağlanmıştır. İstenilen çamur kıvamı elde edildikten sonra alüminyum folyo üzerinde kalınlığı 300 µm olacak şekilde doctor blade ile sıvama işlemi gerçekleştirilmiştir. Sıvama sonucu elde edilen nihai ürün vakumlu etüv içerisinde 70 °C’de 24 saat kurumaya bırakılmıştır.

5.2.4. Haddeleme

Hazırlanmış olan katot çamurları haddeleme işlemine tabi tutulmuştur. Haddeleme işlemi, elektrot üretim aşamasının son ve en önemli basamağıdır. Bu işlemdeki amaç, aktif maddeyi akım toplayıcı üzerine sabitlemek ve nihai gözenek (por) açıklıklarını ayarlamaktır. Pil içinde çalışma sırasında lityum iyonlarının alışverişinde yaşanacak strese dayanacak kadar sıkı bir haddeleme yapmak fakat bunu yaparken aşırıya kaçarak elektrottaki gözenek büyüklüklerini lityum iyonlarının girişini önleyecek kadar küçültmemek gerekmektedir. Elektrot, dönen tamburlar arasından geçirilerek farklı basınçlarda haddelenir ve elektrot kalınlığı bir miktar azaltılmaktadır [23].

5.2.5. Pil üretimi

Tez çalışmamızda yarım hücre testleri CR2032 düğme tipi hücreler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Pil üretimi argon atmosferine sahip eldivenli kutu (MBraun, Labstar) içerisinde gerçekleştirilmiştir. Pil üretmek için gerekli olan bileşenler katot, anot, elektrolit, seperatör, alt kapak, üst kapak, yay ve çelik plakadan oluşmaktadır. Alüminyum folyo üzerine kaplanmış olan NCA elektrotu öncelikle CR2032 pil boyutlarına uygun kesilerek hazırlanmıştır. Seperatör olarak Polipropilen (PP) kullanılmıştır. Alt kapak üzerine NCA katot materyali yerleştirilmiştir, ticari LiPF₆ elektroliti (1M: LiPF₆: EC: DEC: DMC) damlatılmıştır ve iyon geçişini sağlayan seperatör yerleştirilmiştir. Sırasıyla lityum plaka, çelik plaka, yay ve üst kapak yerleştirilerek son olarak presleme işlemi gerçekleştirilmiştir.

5.3. Fiziksel Karakterizasyon

5.3.1. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM)

Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) temel olarak elektron tabancası, manyetik lensler ve detektörlerden oluşmaktadır. Elektron tabancasından çıkan hızlandırılmış elektronlar manyetik lensler vasıtasıyla odaklanarak numune üzerinde gönderilir ve numune ile elektronun etkileşimi sonucu saçılan elektronlar dedektörler vasıtasıyla analiz edilir. Bu sayede yapıların mikro ve nano düzeylerinde görüntüleme analizi yapılabilmektedir. FE-SEM analizinde 10x ve 1.000.000x arasında büyütme yüksek çözünürlüklü görüntüler elde edilebilir. 1 kV ile 40 kV uyarma gerilimi arasında çalışmaktadır ve bu gerilim ile elektron üretilmektedir. Tercih edilen çalışma gerilim aralığı 15 kV ile 20 kV arasındadır. Uyarma gerilimi FE-SEM’de kullanılacak elektron demetini elde etmek için kullanılan voltajdır. Düşük atom numaralı elementlerin tahrip edilebilmesi için 1 kV’lık uyarma gerilimi yeterliyken, atom numarası arttıkça elementi uyarmak için daha yüksek voltajlarda çalışmak gerekmektedir.

Tez çalışmasında sentezlenen NCA tozlarının ve NCA katot elektrotlarının topografik ve elementel analizi için FEI Quanta FEG Q450 cihazı kullanılmıştır.

5.3.2. X-ışını kırınım cihazı (XRD)

X-ışını kırınım yöntemi, ince filmlerin ve toz numunelerin farklı fazlarının yapısal özelliklerini analiz eder ve tane büyüklüğü, var olan kusurlar, faz gibi kristal malzemenin yapısı hakkında da bilgi verir [26]. X-ışınları, hızlandırılmış elektronların hedef maddeye çarpmaları sonucu enerjilerinin tümünü aniden kaybetmeleri sonucu oluşur. Bu nedenle hedef maddeden çıkan ve her yöne dağılan x-ışınları değişik dalga boylarındadır.

X-ışınlarının dalga boyu, piklerin kaybolmaması ve görüntü elde edilebilmesi için çok kısa ve güçlü olmalıdır. X-ışını üretiminde enerji arttıkça dalga boyu düşer ve

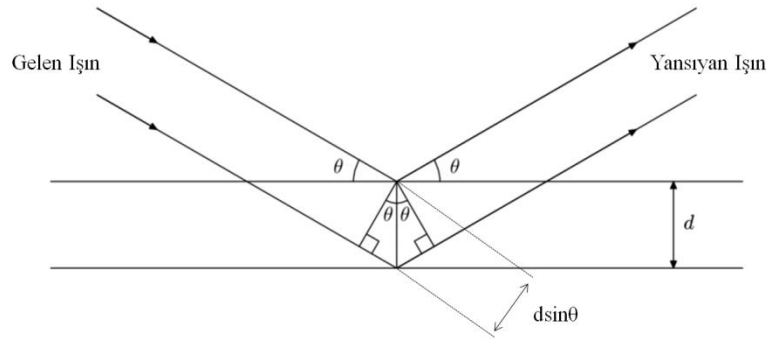
frekans artar. Hızlandırılmış voltajla çekirdeğe en yakın elektron koparılır. İki kabuk (yörünge) arasındaki enerji farkıyla röntgen X-ışını ortaya çıkmaktadır. Elektronlar X-ışını ile alt kabuklara düşürülmektedir. Kabuklar sırasıyla K)L)M)N olarak adlandırıldığında;

L kabuğundan; K kabuğuna elektron düşerse $K\alpha$ radyasyonu oluşur.

M kabuğundan; K kabuğuna elektron düşerse $K\beta$ radyasyonu oluşur.

N kabuğundan; K kabuğuna elektron düşerse $K\gamma$ radyasyonu oluşur.

Materyal üzerine monokromatik bir X-ışını geldiği zaman, kristaldeki bir dizi kafes düzleminde saçılan X-ışını Bragg yasasını her karşıladığında bir kırınım zirvesi elde edilir.



Şekil 5.2. Bragg kırınımı [130].

Bu teknik belli dalga boyundaki bir X-ışınları demetinin numuneye çarparak, numunedeki kristalin fazlar tarafından Bragg Yasası'na göre kırılmasıdır (Şekil 5.2).

$$\text{Bragg Yasası: } 2d \sin\theta = n\lambda \quad (5.1)$$

Burada; n: kırınım sabiti, λ : x ışınlarının dalga boyu d: iki ardışık kafes düzlemi arasındaki düzlemler arasındaki mesafe, θ : kırılma açısı olarak ifade edilir.

Üretilen NCA tozu yapılarının saflığını, kristalleşme derecesini, oluşan fazların özelliklerini belirlemek için 10° ile 80° arası, Cu K α radyasyonu altında Rigaku (D/Max/2200) X-ışını difraksiyon (XRD) cihazı kullanarak belirlenmiştir.

5.4. Elektrokimyasal Analizler

5.4.1. Çevrimsel voltametri

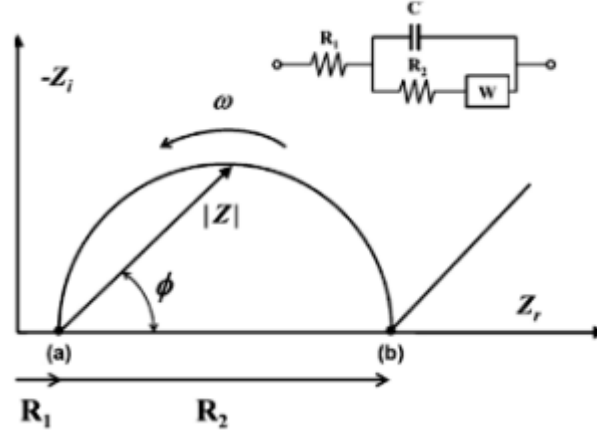
Çevrimsel voltametri, çözeltide ve çözelti elektrot arayüzeyinde elektroaktif türlerin karakterizasyonu açısından en etkili elektroanalitik tekniklerden birisidir [131]. Bu yöntem hücrede oluşan akımın, potansiyel fonksiyonu olarak kaydedilmesi sonucu elde edilmiş olan akım potansiyel eğrileridir. İleri yönlü yapılan taramada katodik pik, geriye doğru yapılan taramada ise anodik pik gözlemlenir. Yapılan deneysel çalışmada yarı hücre için 2,8 V ile 4,3 V bitiş potansiyelleri ve 0,1 mV/s tarama hızı parametreleri ile Gamry Reference 3000 tipi cihazında yapılmıştır.

5.4.2. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EES)

Bir elektrokimyasal sisteme potansiyel uygulandığı zaman, sistemden geçen akıma karşı sistem yavaşlatıcı bir etki olarak direnç göstermektedir. Empedans, bir devrede akıma karşı meydana gelen, direnç elemanlarının birleşimlerinden oluşan toplam dirence denilmektedir. Elektrokimyasal bir sistemin ara yüzeyindeki statik özellikler, iletkenlik, dielektrik sabitleri, adsorpsiyon olaylarındaki dinamik değişimler ya da yük transferi hakkında detaylı bilgi elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile elde edilebilir. EES tekniği, düşük genlikli alternatif akımın periyodik olarak uygulanmasına karşılık, sistemin tepkisini ölçme esasına dayanmaktadır [131].

Elektrokimyasal hücrenin pozitif ve negatif elektrotları arasına alternatif gerilim işaretleri uygulanır. Bu gerilim şarj ve deşarj işlemi başlatmayacak genlik boyutunda (genelde 10 mV) olmalıdır. Belirli frekans spektrumunda uygulanan bu gerilimler, hücrede küçük akımlar oluşturarak, her bir frekansa ait empedans değerleri meydana

gelmektedir. Bu yöntem sayesinde elektrokimyasal sistemler hakkında kinetik ve mekanistik olarak doğru sonuçlar alınabilmektedir [132].



Şekil 5.3. Tipik bir Nyquist empedans spektrum grafiği [131].

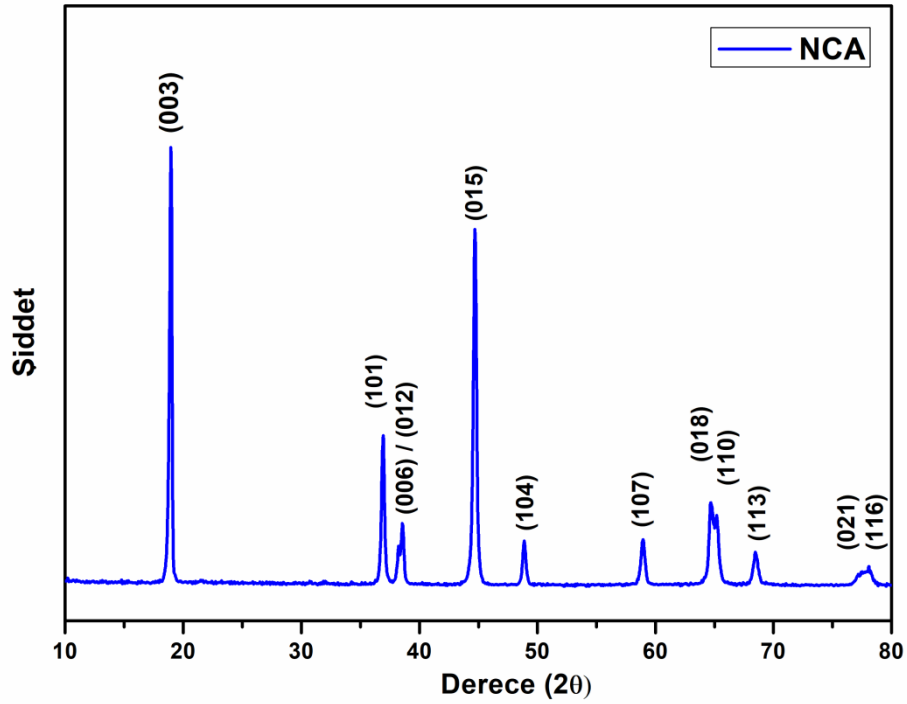
Şekil 5.3. Tipik bir Nyquist empedans spektrum grafiğini ve ilgili elektriksel devresini göstermektedir. Nyquist grafiğinde yüksek frekans bölgesinde bulunan R1 (a) direncine ait değerle başlayan ve (b) değeriyle biten, toplamı $R_1 + R_2$ olan bir yarım daire bulunmaktadır. R1 değeri (R_s) çözelti direncini gösterirken, R2 direnci yük transfer direnci (R_{ct})'ni göstermektedir. Spektrumun doğrusal olan son kısmı ise düşük frekansta taranan ve elektrot yüzeyi-çözelti arasında kütle aktarımıyla ilgili olan Warburg (Z_w) empedansına karşılık gelmektedir [131].

5.4.3. Galvanostatik şarj/deşarj testleri

Galvanostatik şarj/deşarj testlerinde üretilen pillerin açık devre potansiyeline bakılır ve ilk olarakdeşarj edilir. Ardından sabit akım değerinde, belirli voltaj değerleri arasında şarj vedeşarj çevrimleri gerçekleştirilir. Bu test sonucunda kapasite-çevrim, voltaj-zaman, voltaj-kapasite sayısı gibi verilerin grafikleri elde edilmektedir [133]. Galvanostatik şarj/deşarj testleri için Gamry Reference 3000 tipi elektrokimyasal analiz cihazı kullanılmıştır. Bu çalışmada elektrotların tümü 2,4 V ile 4,4 V potansiyel aralığında, akım değeri sabit tutularak test edilmiştir. Tez çalışmasında sentezlenmiş elektrotlar 500 çevrim uygulanarak test edilmiştir.

BÖLÜM 6. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1. X-Işınları Analizleri



Şekil 6.1. Sol-Jel yöntemi ile üretilen NCA'ya ait XRD sonuçları.

Şekil 6.1.'de sol-jel yöntemi ile sentezlenmiş olan NCA tozlarının XRD desenleri gösterilmektedir. Bu diyagramda apsis, difraksiyon açısı 2θ ve ordinat, şiddeti göstermektedir. 10° ile 90° arasında 2θ tarama açısı üzerinde Cu $K\alpha$ radyasyonu ile x-ışını kırınımı ile karakterize edilmiştir. Diyagram üzerindeki pikler difraksiyon noktalarıdır ve her biri bir atom düzlemini (bir fazı) temsil etmektedir. Yükseklikleri ise analiz edilen bölgede o fazın bulunma çokluğunu göstermektedir.

XRD sonuçlarında gösterildiği gibi, NCA tozlarının tüm pikleri nettir ve pikler arası herhangi bir bombeleşmenin olmaması yapıda amorflaşmanın olmadığını, yani

herhangi ikincil faz gözlenmediğini göstermektedir. Bu durum R-3m uzay grubundaki altıgen α -NaFeO₂ yapısıyla uyumludur (JCPDS 44-0145). Tepe piklerin net olması ile oldukça düzenli altıgen katmanlı yapının oluştuğu anlaşılmaktadır. XRD sonucunda (003)-(104) kristal düzlemlerin şiddeti, Li tabakasına karışan kobalt veya nikel iyonunu göstermektedir. Şekilde $2\theta=38^\circ$ ve $2\theta=65^\circ$ 'de sırasıyla (006/012) ve (018/110) pikleri tanımlanmıştır, bu durum NCA partiküllerinin katmanlı bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir [134].

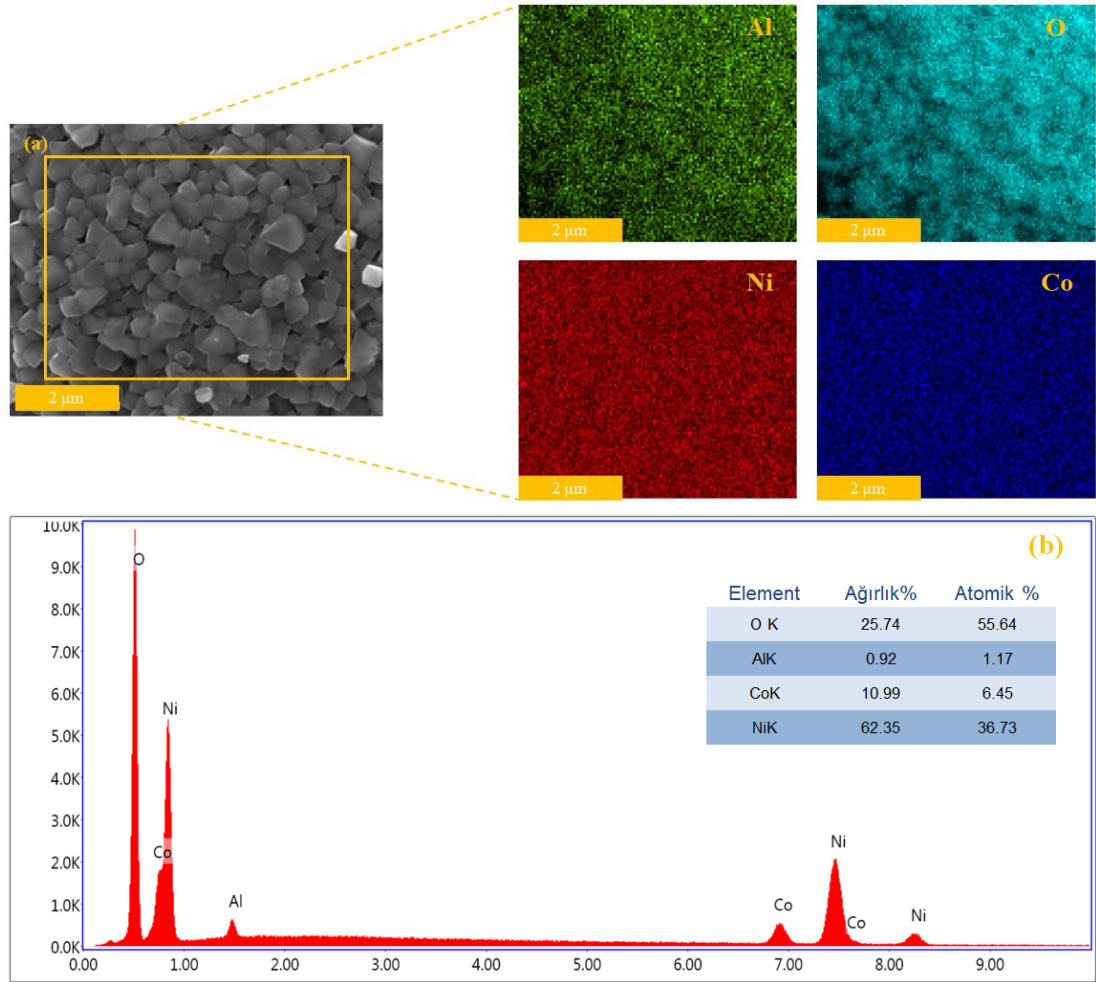
Tablo 6.1. numunelerin XRD modellerinden hesaplanan a,c, c/a ve I_{003}/I_{104} değerlerini göstermektedir. Tüm NCA tozlarının a ve c kafes sabitleri, en küçük kareler yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır ve a=2,8571 (Å), c=14,201 (Å) değerleri elde edilmiştir. Ni²⁺ (0,67 Å) iyonik yarıçapı Li⁺ (0,76 Å) iyonik çapına yakındır, bu da Ni²⁺ iyonlarından bazılarının Li katmanlarında Li⁺ ile karışmasına neden olmaktadır. Dolayısıyla Ni atomları Li'nin difüzyonunu engelleyebilmektedir. Yapıda bulunan Ni²⁺ ve Li⁺ iyonlarının karışım derecesi $I_{(003)}/I_{(104)}$ yoğunluk oranıyla değerlendirilir. Katyon karışımı, döngü sırasında Ni bakımından zengin katot malzemesinin yapısının kararsızlığına neden olan ana nedenlerden biridir. C parametresinin ve bir parametrenin (c/a) oranı kafes distorsiyonu olarak tanımlanmıştır. Araştırmacılar, c / a ve I_{003} / I_{104} 'ün yüksek değerinin, düşük kafes distorsiyonu ve düşük katyon karışım derecesi anlamına geldiğini bildirmişlerdir [135]. C/a değerinin yüksek olması aynı zamanda NCA'nın kristallliğini ve stabilitesini sağlamaktadır. Bu çalışmada c/a oranı 4,97 olarak elde edilmiştir ve bu değer literatürde bildirilen 4,899 sınır değerinden yüksek olması, kristal kafes yapısındaki distorsiyonun azaldığını göstermektedir [136].

Yapılan literatür çalışmalarında, $I_{(003)} / I_{(104)}$ oranı 1,2'nin altında olduğunda istenmeyen bir katyon karışımının elde edildiği raporlanmıştır [3]. Bu çalışmada $I_{(003)}/I_{(104)}$ yoğunluk oranı 1,7119 olarak elde edilmiştir. Sol-jel yöntemi ile üretilen partiküllerinin $I_{(003)}/I_{(104)}$ oranının sınır değerinden yüksek olması, yapıda katyon karışımı olmadığını açıkça göstermektedir.

Tablo 6.1. Sentezlenmiş NCA katot elektrotlarının kafes parametreleri.

Numune	a (Å)	c (Å)	c/a (Å)	$I_{(003)}/I_{(104)}$
NCA	2,8571	14,201	4,97	1,7119

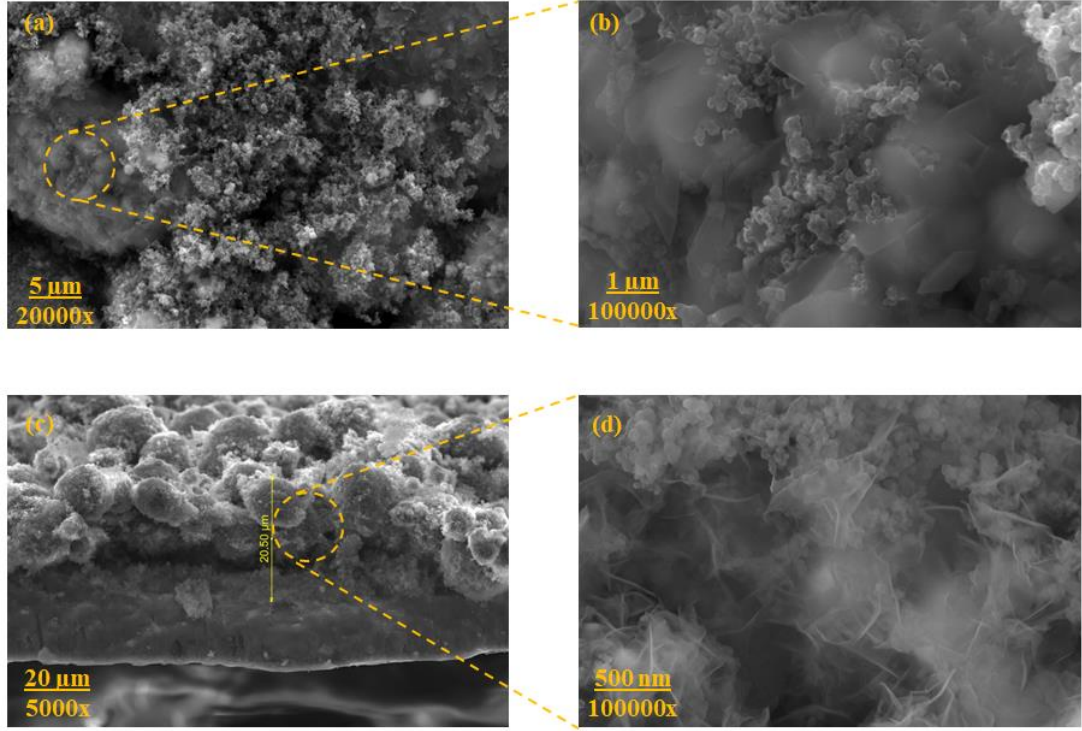
6.2. FESEM ve EDS Analizleri



Şekil 6.2. Sol-jel yöntemi ile üretilen NCA'ya ait EDS noktasal haritalama analizi (a) ve EDS paterni (b).

Şekil 6.2.(a)'da NCA birincil partiküllerinin yüzeyinin temiz ve pürüzsüz olduğu görülebilmektedir. Üretilen NCA partikülleri çok yüzeyli bir morfolojiye sahip olup, çapları yaklaşık olarak ise 200-750 nm arasında değişmektedir. EDS haritalama analizi sonucunda NCA partiküllerinin homojen dağıldığı görülmektedir. Şekil 6.2.(b), NCA partiküllerinin EDS paternine aittir. Grafik incelendiğinde Oksijen

elementinin şiddetinin yüksek olduğu görülmektedir. Bu NCA'nın oksijen molar oranı ile uyuşmaktadır.

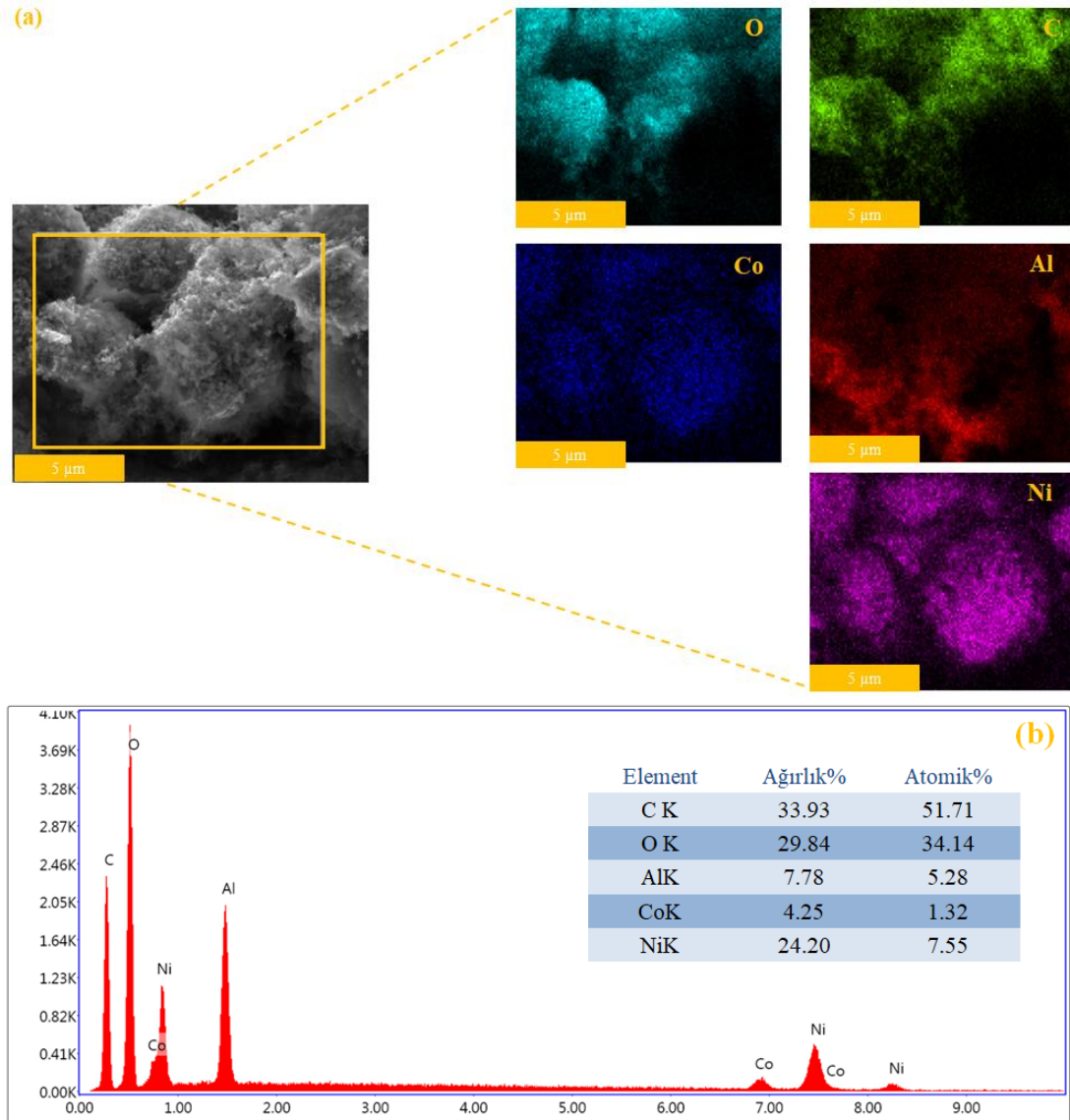


Şekil 6.3. CMC-SBR bağlayıcı ile üretilen NCA katot elektrotlarının (a) ve (b) yüzey, (c) ve (d) kesit alanlarına ait FESEM görüntüleri.

Şekil 6.3.'de CMC-SBR bağlayıcı ile üretilen NCA katot elektrotlarının FESEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 6.3. (a) ve (b)'de CMC-SBR bağlayıcı ile üretilen NCA katot elektrotunun yüzey görüntüsüdür. Sırasıyla 20000x ve 100000x büyütmede görüntü elde edilmiştir. Yüzey görüntülerinde küçük boyutlu partiküller ve homojen dağılımları ile pürüzsüz bir yüzey mevcut olduğu gözlenmektedir. Ayrıca katot elektrotu üretiminde kullanılan iletken karbonun homojen dağılımı görülmektedir. CMC-SBR bağlayıcının şeffaf yapısı Şekil 6.3. (a) ve (b)'de açık bir şekilde görülmektedir. CMC-SBR bağlayıcı ile üretilen NCA katot elektrotlarında sahip olduğu yüksek yoğunluk ve partikül toplanmasının görülmemesi hazırlık sonrası işlemi önler veya azaltır. Bu durumda elektrolit yüzeye daha kolay bir şekilde yayılır. Böylelikle, iyonik ve elektronik iletkenlik verimini artırarak lityum iyonlarının çıkarılması ve yerleştirilmesi için süreyi kısaltır. CMC, lityum iyon pilde serbestçe hareket eden lityum iyonlarının içeriğini artırabilen ve katot parçacık yüzeyine

difüzyon yolunu kısaltabilen lityum iyonları elde etmek için iyonize olabilmektedir. Bu durum iletkenlik verimliliğini artırarak geniş bir potansiyel uygulama alanına izin verir.

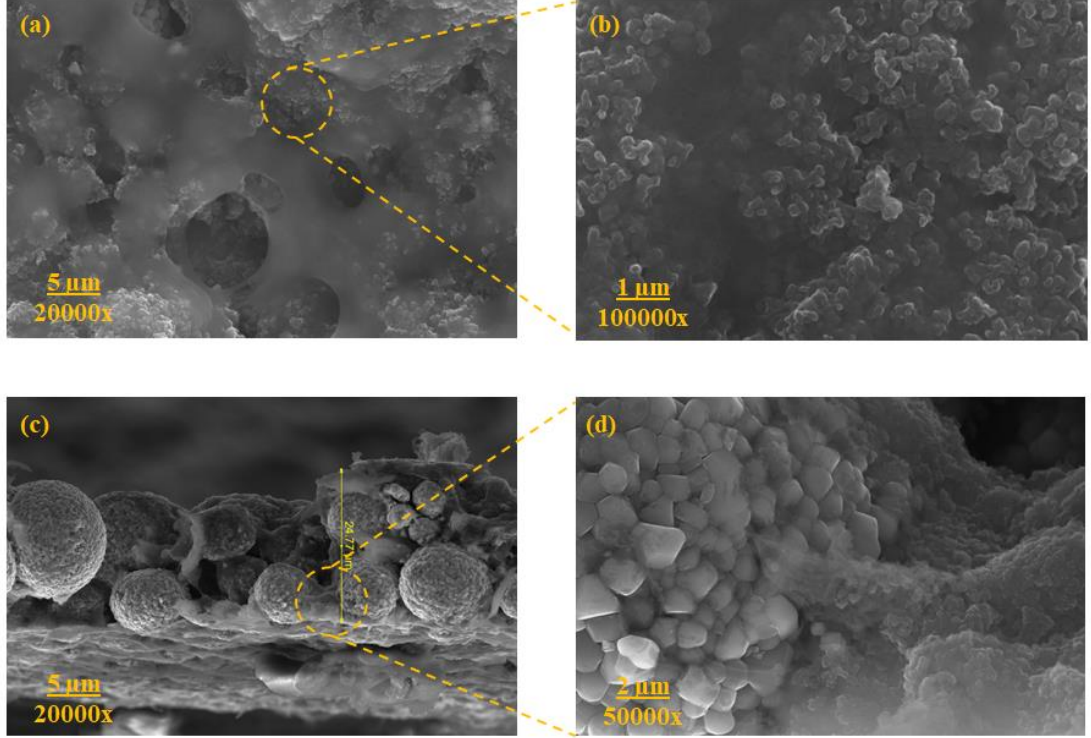
Şekil 6.3. (c) ve (d) kesit görüntülerine aittir. Şekil 6.3. (c)'de 5000x büyütmede tabaka kalınlığının 20,5 µm olduğu görülmektedir. CMC-SBR bağlayıcı ile üretilen elektrotun Al folyo altlığı iyi yapışma sağladığı görülmektedir. Bu durum bağlayıcının olağanüstü yapışma mukavemetine atfedilmektedir. Şekil 6.3.(d)'de bağlayıcının şeffaf yapısı, homojen karbon dağılımı görülmektedir. CMC-SBR bağlayıcı olarak kullanıldığında karbon siyahı etrafında daha güçlü bir polimer zinciri oluşmuş ve sarılmıştır. Böylece elektrot filminin Al folyodan pul pul dökülmesi engellenebilmektedir.



Şekil 6.4. CMC-SBR bağlayıcı ile üretilen NCA elektrotuna ait EDS noktasal haritalama analizi (a) ve EDS paterni (b).

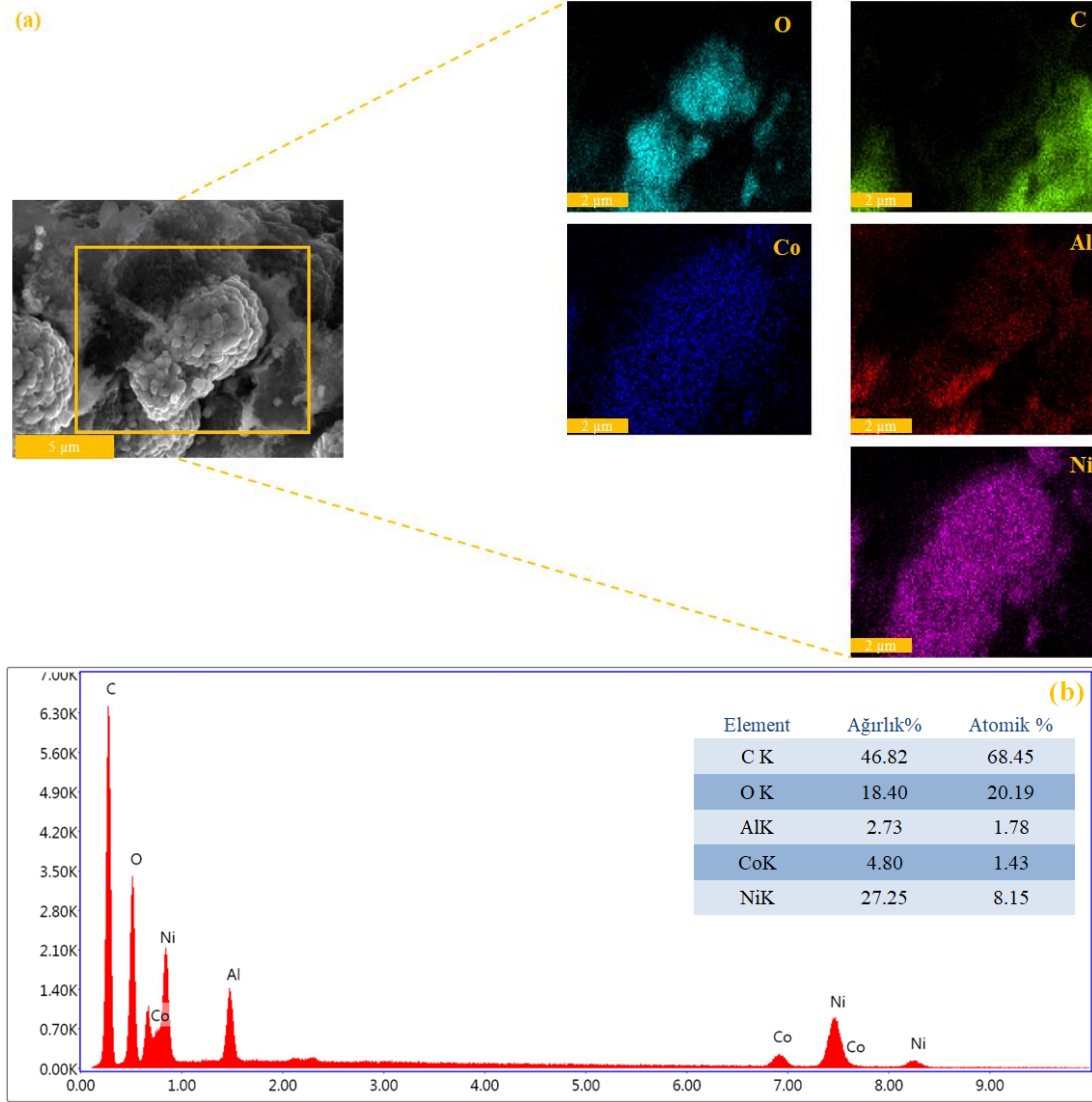
Yapı boyunca partiküllerin homojen dağılımını teyit etmek için enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi (EDS) analizi gerçekleştirilmiştir. CMC-SBR bağlayıcı ile üretilen NCA katot elektrotunun kesit görüntüsüne ait EDS analizi Şekil 6.4.(a)'da verilmiştir. Yapı içerisinde NCA partiküllerine ait elementlerin homojen dağılımı açıkça görülmektedir. Şekil 6.4.(b), SEM'de elde edilen bir nokta analiz diyagramıdır (EDS paterni). Diyagramın apsisi elektronlarla malzemenin bombardımanı sırasında yayılan X-ışınının enerjisini, ordinatı ise şiddetini göstermektedir. Pikler ne kadar yüksek ise, o pikin temsil ettiği element analiz edilen bölgede o derece yüksektir. Diyagramın üzerindeki her pik bir elementi temsil

etmektedir ancak bir elemente ait birden fazla pik patern üzerinde bulunabilir. Elde edilen bulgulara göre, CMC-SBR bağlayıcı kullanarak üretilen elektrotun EDS paterninde % ağırlıkça en fazla oksijen elementi bulunmaktadır.



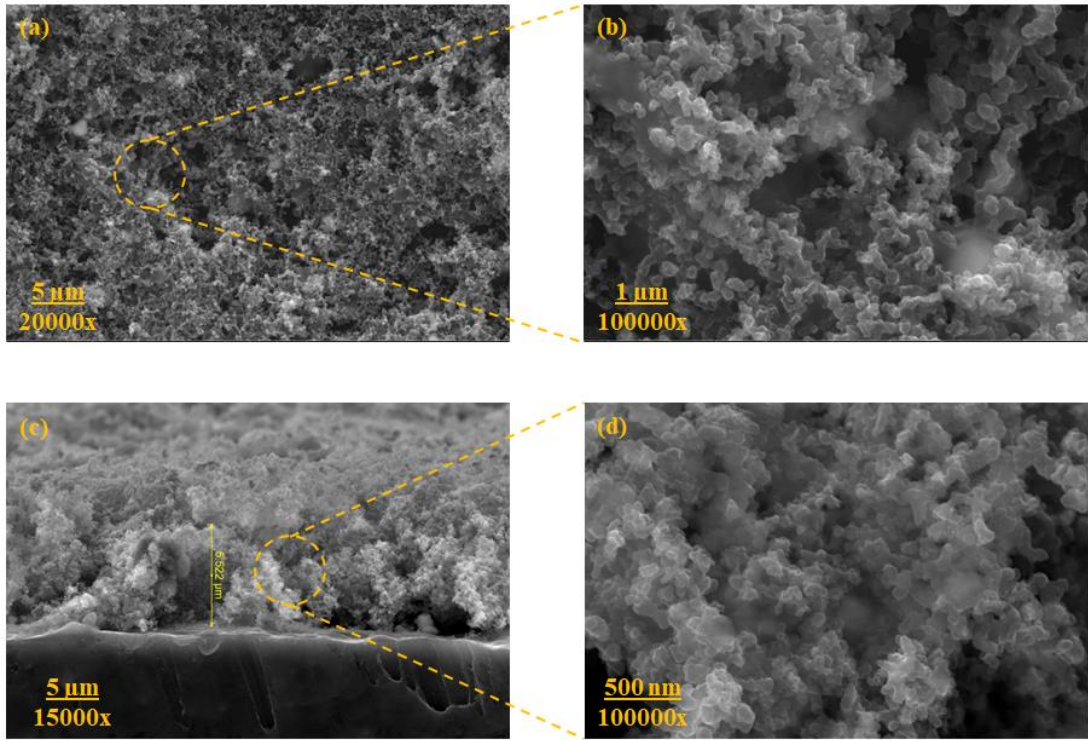
Şekil 6.5. PVDF bağlayıcı ile üretilen NCA katot elektrotlarının (a) ve (b) yüzey, (c) ve (d) kesit alanlarına ait FESEM görüntüleri.

Şekil 6.5.'de PVDF bağlayıcı ile üretilen NCA katot elektrotlarının FESEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 6.5. (a) ve (b) PVDF bağlayıcı ile üretilen NCA katot elektrotunun yüzey görüntüsüne aittir. Sırasıyla 20000x ve 100000x büyütmede görüntü elde edilmiştir. Yüzey görüntüleri incelendiğinde şeffaf bağlayıcı açıkça görülmektedir. Şekil 6.5.(b)'de homojen, pürüzsüz yüzey mevcuttur ve bağlayıcı ile çevrelenmiş karbon taneleri görülmektedir. Şekil 6.5 (c) ve (d) kesit görüntülerine aittir. Şekil 6.5.(c)'de NCA toz morfolojilerinin 5-10 μm boyutundaki mikro kürelerden oluşan iyi kristalleşmiş olduğu görülmektedir. Elektrot kalınlığı 24,77 μm olarak ölçülmüştür. Şekil 6.5.(d)'de NCA partikülleri ile karbon PVDF bağlayıcı ile bölgesel olarak bağlanma sağlamıştır. Bağlayıcı NCA tozları ile karbon taneleri arasında köprü görevi görerek bağlanma sağlamıştır.



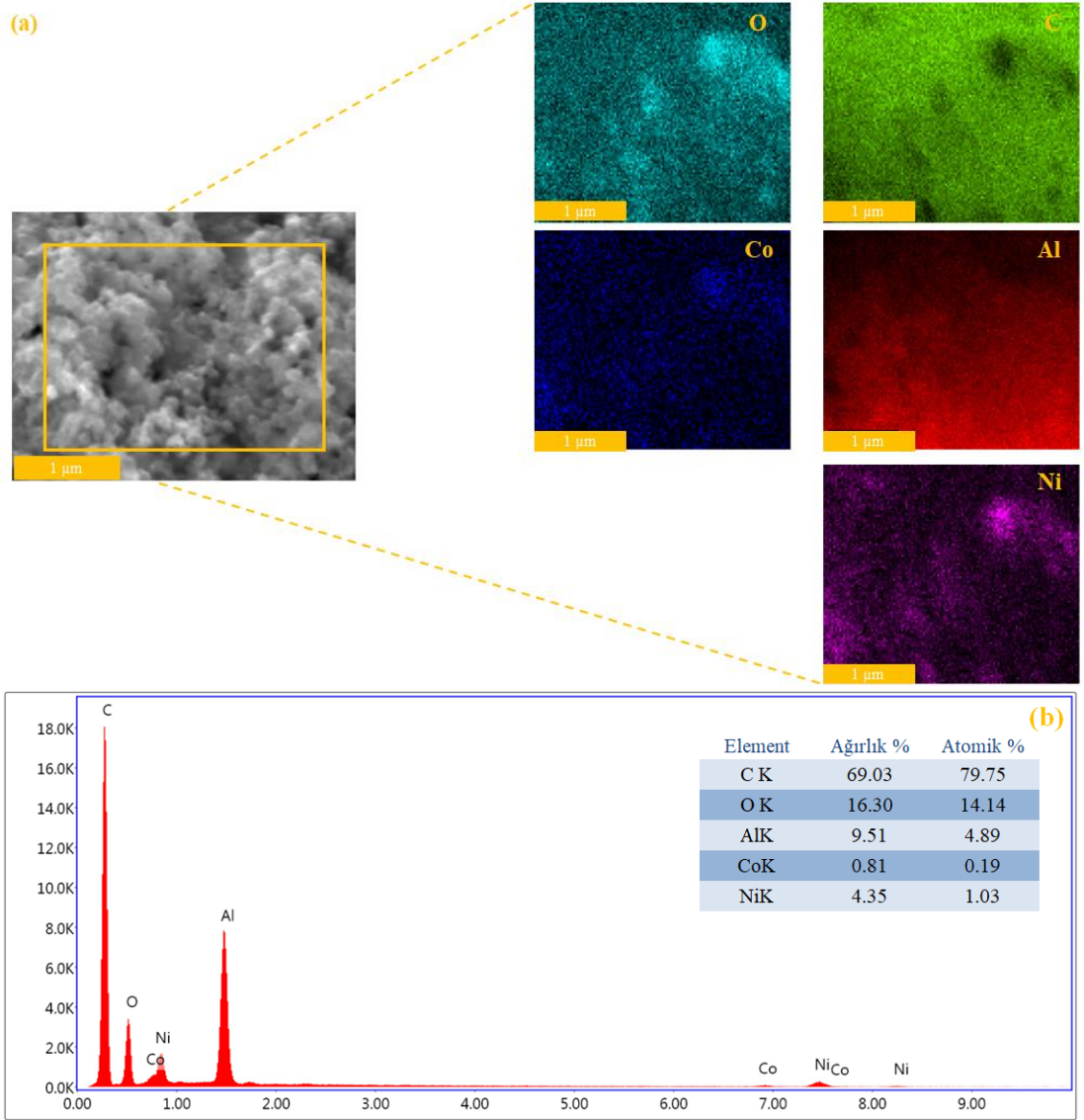
Şekil 6.6. PVDF bağlayıcı ile üretilen NCA elektrotuna ait EDS noktasal haritalama analizi (a) ve EDS paterni (b).

PVDF bağlayıcı ile üretilen NCA katot elektrotunun kesit görüntüsüne ait EDS analizi Şekil 6.6.(a)'da verilmiştir. Yapı içerisinde NCA partiküllerine ait elementlerin homojen dağılımı görülmektedir fakat C elementi kümelenmiş NCA tozlarının etrafında bölgesel olarak bulunmaktadır. Bu durum Şekil 6.5.(d)' de bulunan kesit görüntüsü ile uyusmaktadır. Şekil 6.6.(b), SEM'de elde edilen PVDF bağlayıcı ile üretilen elektrota ait EDS paternidir. Elde edilen bulgulara göre, PVDF bağlayıcı kullanarak üretilen elektrotun EDS paterninde % ağırlıkça en fazla karbon elementi bulunmaktadır.



Şekil 6.7. LA133-SBR bağlayıcı ile üretilen NCA katot elektrotlarının (a) ve (b) yüzey, (c) ve (d) kesit alanlarına ait FESEM görüntüleri.

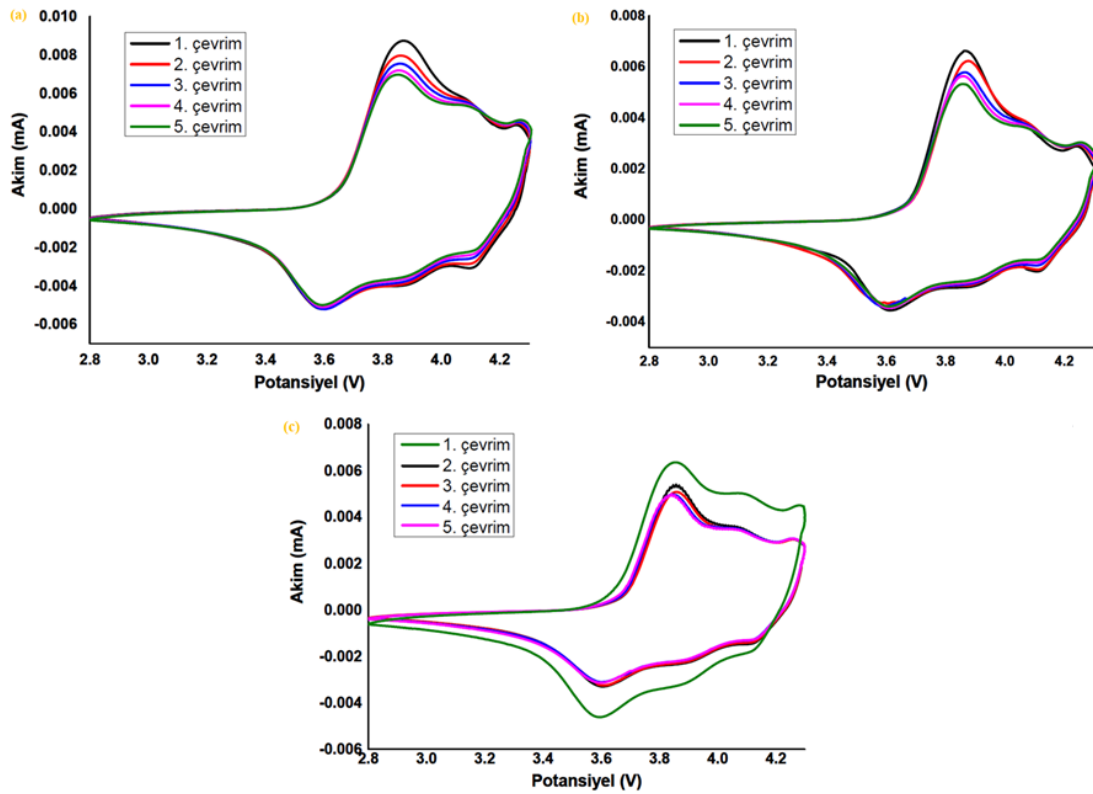
Şekil 6.7. LA133-SBR bağlayıcı ile üretilen NCA katot elektrotların ait FESEM görüntüleridir. Şekil 6.7.(a) ve (b) sırası ile 20000x ve 100000x büyütmede elde edilen LA133-SBR bağlayıcısı ile üretilen NCA katot elektrotuna ait yüzey görüntüsüdür. Şekil 6.7.(b) incelendiğinde bağlayıcı ile tüm karbon partiküllerinin kaplandığı görülmektedir fakat bölgesel topaklanmaların olması ve geniş boşlukların olması elektrotta mukavemet açısından problem teşkil etmektedir. Bu durum yapının mekanik olarak stabil olmamasına neden olmaktadır. Şekil 6.7.(c) ve (d) kesit görüntülerine aittir. Şekil 6.7.(c)'de 5000x büyütmede tabaka kalınlığının 5,522 μm olduğu görülmektedir. LA133-SBR bağlayıcı ile üretilen elektrotun Al folyo altlığı bölgesel olarak iyi yapışma sağlamadığı ve dökülmelerin olduğu görülmektedir. Şekil 6.7.(d)'de LA133-SBR bağlayıcı tüm karbon partiküllerinin üzerine kaplanmıştır.



Şekil 6.8. LA133-SBR bağlayıcı ile üretilen NCA elektrotuna ait EDS noktasal haritalama analizi (a) ve EDS paterni (b).

LA133-SBR bağlayıcı ile üretilen NCA katot elektrotunun kesit görüntüsüne ait EDS analizi Şekil 6.8.(a)'da verilmiştir. Yapı içerisinde NCA partiküllerine ait elementlerin ve karbonun homojen olarak dağıldığı görülmektedir. Karbonun, NCA tozlarına ait elementler arasında homojen dağılımı elektrotun iletkenlik verimini arttırmaya yardımcı olabilmektedir. Şekil 6.8.(b) SEM'de elde edilen LA133-SBR bağlayıcı ile üretilen elektrota ait EDS paternidir. Elde edilen bulgulara göre % ağırlıkça en fazla karbon elementi bulunmaktadır.

6.3. Elektrokimyasal Analizler



Şekil 6.9. (a) CMC-SBR, (b) PVDF, (c) LA133-SBR ile üretilen elektrot malzemelerinin çevrimsel voltametri testleri.

Elektrotların şarj ve deşarj işlemleri sırasında faz dönüşümünü daha fazla araştırmak için elektrokimyasal kinetik davranışı çevrimsel voltametri (CV) ile değerlendirilmiştir. NCA katot elektrotlarının 2,8 V ile 4,3 V potansiyel aralığında $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ tarama hızında gerçekleştirilmiş olan CV eğrileri Şekil 6.9'da verilmiştir. Şekil 6.9 (a)'da CMC-SBR ile üretilen elektrota ait CV eğrisi verilmiştir. İlk çevrimde 3,87 V ile 4,26 V arasında anodik zirveler, 4,10 V ile 3,60 V arasında katodik zirveler gözükmemektedir. Elde edilen egride, 3 adet oksidasyon eğrisi, 3 adet indirgenme eğrisi mevcuttur. Tam oksidasyon ile ilişkili 3,87 V, 4,08 V ve 4,26 V şarj işlemi sırasında voltaj platolarının karakteristiğini göstermektedir. Deşarj işlemi sırasında 3,60 V, 3,86 V ve 4,1 V'daki ana katodik pikler bu arada indirgenme reaksiyonunu atfedilmektedir. 3,87V/3,60 V'daki ilk oksidasyon zirvesi $\text{Ni}^{+3}/\text{Ni}^{+4}$ oksidasyon/indirgenme reaksiyonuna atfedilmektedir. 4,26V/4,1V'daki oksidasyon zirvesi $\text{Co}^{+3}/\text{Co}^{+4}$ oksidasyon/indirgenmesine atfedilmektedir. 3,87V/3,60V

anodik/katodik piki hegzagonal fazdan(H1) monoklinik faza (M), 4,08V/3,86V anodik/katodik piki monoklinikten hegzagonal (H2), 4,26 V/4,1V anodik/katodik piki hegzagonaldan(H2) hegzagonal(H3) faz geçişine karşılık gelmektedir [137].

CMC-SBR ile üretilen elektrotun sonraki döngülerinde CV eğrilerinde büyük bir değişiklik olmamıştır. Bu da lityumun interkalasyonu ve deinterkalasyonu sırasında Li^+ iyonlarının daha iyi tersinirliğini göstermektedir. Sonuç olarak elektrotun iyi elektrokimyasal stabiliteye ve düşük polarizasyon değerine sahip olduğunu göstermektedir.

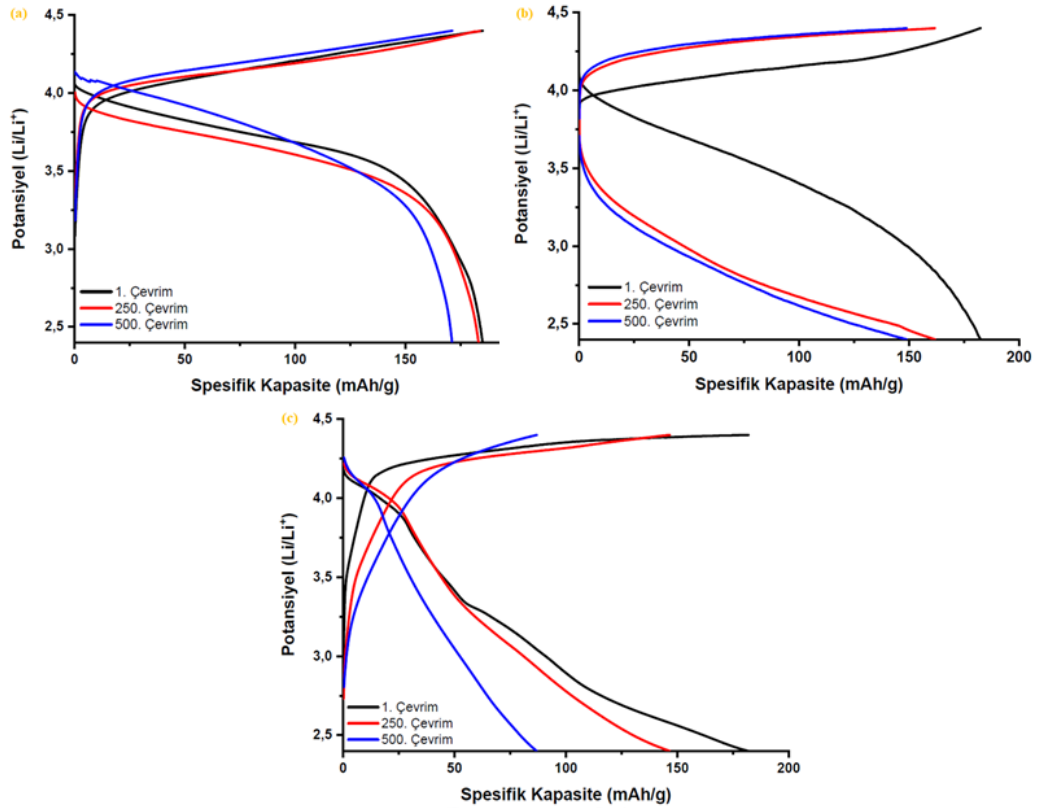
Şekil 6.9. (b)'de PVDF ile üretilen NCA elektrotunun çevrimsel voltametri (CV) eğrisi verilmiştir. 3 çift oksidasyon/indirgenme pikleri görülmektedir. Elde edilen eğride 3,85 V, 4,09 V ve 4,24 V' da anodik pikler mevcuttur ve 3,59V, 3,90V ve 4,09 V üzerinde ana katodik pikler mevcuttur. 3,85V/3,59V'daki ilk oksidasyon zirvesi $\text{Ni}^{+3}/\text{Ni}^{+4}$ oksidasyon/indirgenmesine karşılık gelmektedir. 4,24V/4,09V'da bulunan oksidasyon zirvesi $\text{Co}^{+3}/\text{Co}^{+4}$ oksidasyon/indirgenme zirvesine karşılık gelmektedir. Ayrıca 3,85V/3,59V; 4,09V/3,90V; 4,24V/4,09V oksidasyon indirgenme pikleri sırasıyla hegzagonaldan (H1) monokliniğe, monoklinikten hegzagonal (H2), hegzagonaldan (H2) hegzagonal (H3) faz geçişine karşılık gelmektedir. Elektrotun sonraki döngülerinde bulunan eğrileride büyük bir değişiklik mevcut olmaması polarizasyon derecesinin düşük olduğunu göstermektedir.

Şekil 6.9. (c)'de LA133-SBR ile üretilen NCA elektrotunun çevrimsel voltametri (CV) eğrisi verilmiştir. 3 çift oksidasyon/indirgenme pikleri görülmektedir. Elektrotun sahip olduğu anodik pikler sırasıyla 3,86 V, 4,07 V ve 4,25 V'da gözükmektedir. Katodik pikler ise 3,60 V, 3,89 V ve 4,12 V'da zirve göstermiştir. 3,86V/3,60V'daki ilk oksidasyon zirvesi $\text{Ni}^{+3}/\text{Ni}^{+4}$ oksidasyon/indirgenmesine karşılık gelmektedir. 4,25V/4,12V'da bulunan oksidasyon zirvesi $\text{Co}^{+3}/\text{Co}^{+4}$ oksidasyon/indirgenme zirvesine karşılık gelmektedir. Ayrıca 3,86V/3,60V; 4,07V/3,89V; 4,25V/4,12V oksidasyon/indirgenme pikleri sırasıyla H1'den M'ye, M'den H2'ye, H2'den H3'e faz geçişine karşılık gelmektedir. 5. çevrimde döngüler arası mesafe açılmıştır ve polarizasyon derecesi artmıştır. Tablo 6.2.'de NCA katot

elektrotlarının 5 döngü için redoks potansiyelleri ve polarizasyon değerleri verilmiştir. En düşük polarizasyon değeri CMC-SBR ile üretilen NCA katot elektrotunda elde edilmiştir.

Tablo 6.2. CMC-SBR, PVDF ve LA133-SBR bağlayıcıları ile üretilen NCA katot elektrotlarının 5 döngü için redoks potansiyelleri ve polarizasyon değerleri.

CMC-SBR bağlayıcı ile üretilen NCA elektrot					
Döngü Sayısı	1	2	3	4	5
Oksidasyon	3,867	3,856	3,86	3,842	3,84
İndirgenme	3,613	3,606	3,606	3,6	3,598
Polarizasyon	0,254	0,25	0,254	0,242	0,242
PVDF bağlayıcı ile üretilen NCA elektrot					
Döngü Sayısı	1	2	3	4	5
Oksidasyon	3,851	3,862	3,858	3,86	3,858
İndirgenme	3,593	3,598	3,6	3,611	3,609
Polarizasyon	0,258	0,264	0,258	0,249	0,249
LA133-SBR bağlayıcı ile üretilen NCA elektrot					
Döngü Sayısı	1	2	3	4	5
Oksidasyon	3,867	3,878	3,864	3,856	3,85
İndirgenme	3,6	3,604	3,591	3,6	3,598
Polarizasyon	0,278	0,274	0,273	0,256	0,252



Şekil 6.10. (a) CMC-SBR, (b) PVDF, (c) LA133-SBR elektrot malzemelerinin galvanostatik şarj ve deşarj eğrileri.

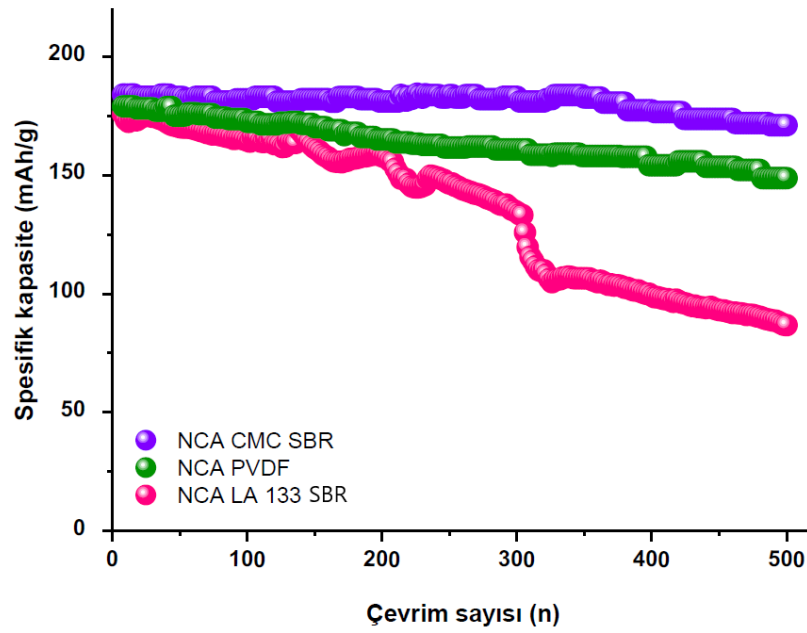
CMC-SBR, PVDF ve LA133-SBR bağlayıcı ile üretilen NCA katot elektrotlarının galvanostatik şarj/deşarj eğrileri Şekil 6.10.'da verilmiştir. Elektrokimyasal testler 0,5C sabit akım yoğunluğunda 2,4 V ile 4,4 V çalışma aralığında gerçekleştirilmiştir. CMC-SBR bağlayıcı ile üretilen NCA katot elektrotunun ilk döngü sonucu spesifik kapasitesi 185,05 mAh g⁻¹ olarak elde edilmiştir. 250. çevrimden sonradeşarj kapasitesi 183,82 mAh g⁻¹'dir. 250 çevrim sonucu %99,33'lük mükemmel bir kapasite tutma oranına sahiptir. Bu da CMC-SBR bağlayıcı ile üretilen NCA katot elektrotunun iyi döngü stabilitesine sahip olduğunu açıkça göstermektedir. 500. çevrim sonucudeşarj kapasitesi 171,11 mAh g⁻¹'dir ve 500 çevrim sonucu kapasite tutma oranı %92,46'dır. Bu bağlayıcı ile üretilen elektrotun çok düşük kapasite kaybı yaşadığı grafikten anlaşılmaktadır. Bu durum CMC-SBR bağlayıcısının partiküller arası güçlü bağlanma sağlaması ve döngü sırasında hacim genişlemesine maruz kalınsa bile yüksek adhezyon ajanı, iyi döngü performansı, güçlü dispersiyon ortamı ve mekanik stabilite sağlaması, NCA katot elektrotunun yüksek verimli çalışmasını sağlamaktadır. Bu bağlayıcı kararlı bir elektrot sağladığını ve özellikle Ni bakımından zengin katot elektrotunun hazırlanmasında önemli bir rol oynadığını göstermiştir.

PVDF bağlayıcı kullanarak üretilen NCA katot elektrotunun ilk döngü sonucu spesifik kapasitesi 182, 53 mAh g⁻¹ olarak elde edilmiştir (Şekil 6.10(b)). 250. çevrim sonrasıdeşarj kapasitesi 161,71 mAh g⁻¹ olarak elde edilmiştir. 250 çevrim sonucunda katot elektrotu sahip olduğu kapasitenin %88,59'unu koruyabilmiştir. 500. çevrim sonucundadeşarj kapasitesi 148,81 mAh g⁻¹'dir ve 500 çevrim sonucunda %18,47 kapasitesini kaybetmiştir. Bu durum, karşıt elektrot lityum metaline karşı belirli bir reaktivite göstermesi ve özellikle yüksek sıcaklıklarda elektrot yüzeyinde dirençli LiF, C ve CF türleri üretmesinden kaynaklanabilir. Bu nedenden dolayı pillerin şarj-deşarj döngüsü performansı sırasında bozulmaya uğrayabilir. PVDF elektrotunun başlangıçdeşarj kapasitesi CMC-SBR elektrotu ile çok yakın olmasına rağmen 500 çevrim sonucunda kapasite tutma oranları arasında fark oluşmuştur. Ancak LA133'e kıyasla yüksek kapasite tutma oranına sahiptir.

LA133-SBR bağlayıcı kullanarak üretilen NCA katot elektrotunun ilk döngü sonucu spesifik kapasitesi $181,92 \text{ mAh g}^{-1}$ olarak elde edilmiştir (Şekil 6.10(c)). 250. çevrim sonrası deşarj kapasitesi $146,51 \text{ mAh g}^{-1}$ olarak elde edilmiştir. 250 çevrim sonucunda katot elektrotu sahip olduğu kapasitenin %80,53'ünü koruyabilmiştir. 500. Çevrim sonucunda deşarj kapasitesi $86,74 \text{ mAh g}^{-1}$ 'dir. Bu da LA133-SBR ile üretilen elektrotun 500 çevrim sonucunda %52,38 kapasitesini kaybettiğini göstermektedir. Bu durum LA133'ün aktif materyalin yüzeyleri ve iletken ajan partikülleri arasında güçlü kovalent bağlar oluşturmadığını göstermektedir. Bunun sonucunda artan çevrim sayısı ile birlikte elektrotun kararlılığını koruyamadığı ve enerji verimliliğinin ciddi şekilde düştüğü gözlenmektedir. LA133-SBR ile üretilen elektrotun başlangıç deşarj kapasitesi diğer bağlayıcılar ile yakın olmasına rağmen en düşük kapasite tutma oranına sahiptir. Tablo 6.3.'de NCA esaslı katotların galvanostatik şarj/deşarj test sonuçları karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Tablo 6.3 NCA esaslı katotların galvanostatik şarj/deşarj test sonuçları.

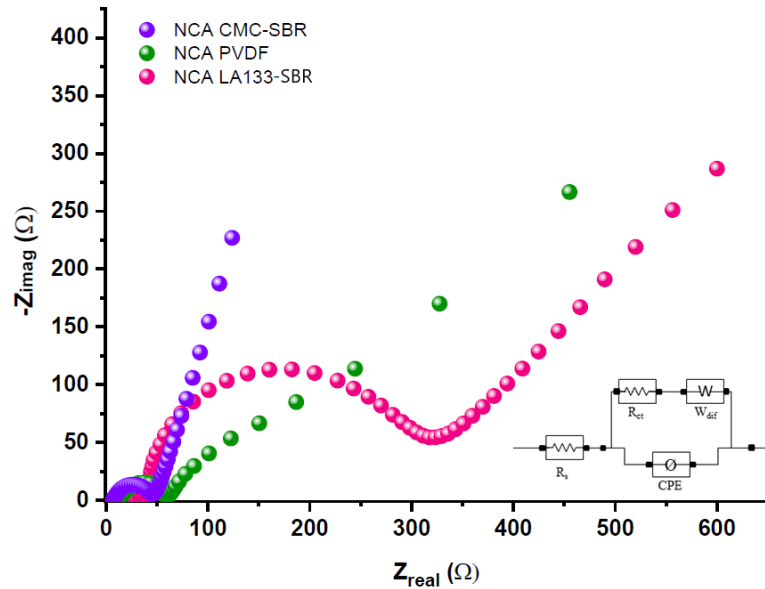
Numune / Çevrim Sayısı	NCA CMC-SBR (mAh g ⁻¹)	NCA PVDF (mAh g ⁻¹)	NCA LA133-SBR (mAh g ⁻¹)
1. Çevrim	185,05	182,53	181,92
250. Çevrim	183,82	161,71	146,52
500. Çevrim	171,11	148,81	86,74
Kapasite Kaybı	%7,54	%18,47	%52,38



Şekil 6.11. CMC-SBR, PVDF, LA133-SBR ile üretilen elektrot malzemelerinin 500 döngümlük çevrim sayısı-spesifik kapasite eğrileri.

CMC-SBR, PVDF ve LA133-SBR bağlayıcı kullanarak üretilen NCA katot elektrotlarının karşılaştırmalı çevrimsel şarj/deşarj testleri Şekil 6.11.'de sunulmuştur. CMC-SBR ile üretilen elektrotun en yüksek başlangıçdeşarj kapasitesine sahip olduğu şekilde görülmektedir. Sırasıyla birincideşarj kapasiteleri; $185,05 \text{ mAh g}^{-1}$, $182,53 \text{ mAh g}^{-1}$ ve $181,92 \text{ mAh g}^{-1}$ olarak elde edilmiştir. İlk döngü sonunda elde edilen değerlerin NCA'nın teorik kapasitesine oldukça yakındır. CMC-SBR ile üretilen elektrot 250. Çevrim sonucu $183,82 \text{ mAh g}^{-1}$ kapasite değerine sahip olarak % 99,33 oranında kapasitesini koruyarak, sahip olduğu performansını sürdürmüştür. PVDF ile üretilen elektrot 250. çevrim sonucu $161,71 \text{ mAh g}^{-1}$ kapasite değerine sahiptir ve kapasitesinin %88,59'unu koruyarak CMC-SBR ile üretilen elektrottan daha düşük elektrokimyasal performans sergilemiştir. LA133-SBR 250. çevrim sonucu $146,51$ kapasite değerine sahiptir ve %80,53 oranında kapasitesini koruyabilmiştir. 250 çevrim sonucu en yüksek kapasite kaybına uğrayan elektrot LA133-SBR olmuştur. 500 çevrim sonucunda spesifik kapasiteleri sırasıyla $171,11 \text{ mAh g}^{-1}$, $148,81 \text{ mAh g}^{-1}$ ve $86,74 \text{ mAh g}^{-1}$ olarak elde edilmiştir. CMC-SBR 500 çevrim sonucu, kapasitesini %92,46 oranında koruyarak en yüksek performansı sergileyen elektrot olmuştur. PVDF %81,53, LA133-SBR %47,62 oranında

koruyabilmiştir. LA133-SBR bağlayıcı ile üretilen elektrotun çevrim performansı zayıftır ve ciddi kapasite kaybına uğrayarak düşük pil performansına neden olmuştur.



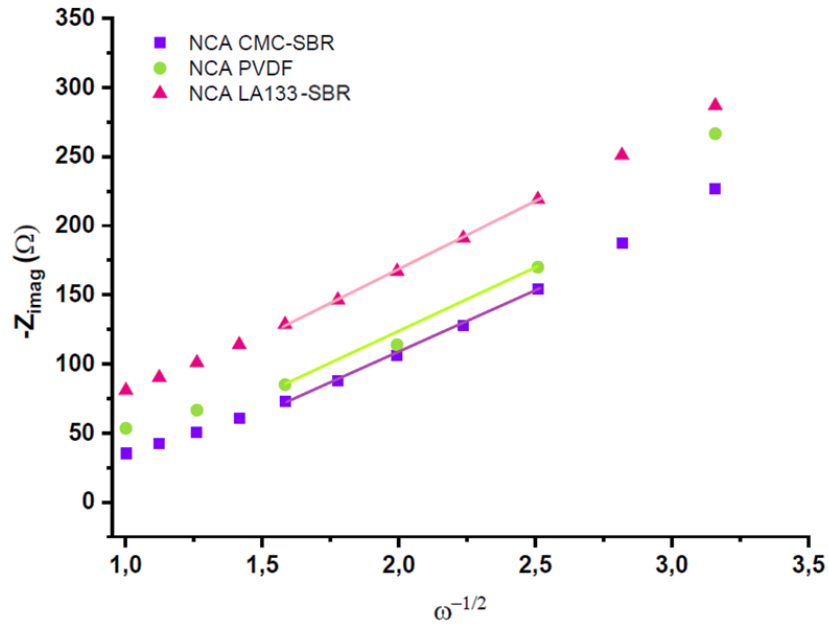
Şekil 6.12. CMC-SBR, PVDF ve LA133-SBR bağlayıcıları üretilen NCA katot elektrot malzemelerinin elektrokimyasal empedans spektroskopisi eğrileri.

Farklı bağlayıcılar kullanarak üretilen NCA elektrot malzemesinin elektrokimyasal kinetiğini ve iletkenliğini incelemek için 0,01 Hz - 100 kHz frekans aralığında EIS ölçümü gerçekleştirilmiştir. CMC-SBR, PVDF ve LA133-SBR bağlayıcı ile üretilen NCA katot elektrotlarının Nyquist grafikleri Şekil 6.12.'de gösterilmiştir. EIS analizinden elde edilen veriler aynı zamanda Şekil 6.12.'deki empedans devresine uyarlanmıştır. Elektrokimyasal empedans spektrometresi katot elektrotlarının kinetiğini anlayabilmek için etkili bir tekniktir. Empedans spektrumları yüksek frekanslı bölgede yarım daireden ve düşük frekanslı bölgede eğimli doğru olmak üzere iki kısımdan meydana gelmektedir. Yüksek frekanslı bölgede bulunan R_s , hücrenin ohmik direncidir ve R_{ct} , elektrot ile elektrolit arasındaki şarj transfer direncini ifade etmektedir. Düşük frekans bölgesinde ortaya çıkan eğimli doğru, elektrotun katı fazındaki Li^+ iyon difüzyon işlemine atfedilen Warburg empedansına (Z_w) karşılık gelmektedir [138].

Tablo 6.4. EIS simülasyonu ile belirlenmiş NCA esaslı katot elektrotlarının “Rs” ve “Rct” değerleri.

Numune	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)
NCA CMC-SBR	0,88	47,29
NCA PVDF	5,18	60,53
NCA LA133-SBR	21,77	321,13

CMC-SBR, PVDF ve LA133-SBR bağlayıcıları kullanarak üretilen NCA elektrotlarına ait R_s ve R_{ct} değerleri Tablo 6.4.’de belirtilmiştir. Şarj transfer direnç (R_{ct}) değerleri sırasıyla 47,29 Ω , 60,53 Ω ve 321,13 Ω olarak elde edilmiştir. CMC-SBR katodunun PVDF ve LA133-SBR katoduna kıyasla daha düşük yük transfer direncine sahip olduğu görülmektedir. Bu durum gelişmiş iyonik iletkenliğe ve aktif madde ile elektrolit arasındaki düşük yan reaksiyonun olmasına bağlanabilir. CMC-SBR ve PVDF’in düşük çaplı yarım daireye sahip olması, hızlı bir elektrokimyasal reaksiyona ve aktif malzemelerin tercih edilen kapasitesini korumaya yardımcı olduğunu göstermiştir bu da iyi çevrilebilirlikleri ile uyumludur. Ayrıca üretilen elektrotun kararlı yapısı ile de açıklanabilmektedir. LA133-SBR katodunun R_{ct} değerinin 321,13 Ω ’a sahip olması daha az elektrik temasının mevcut olduğu anlamına gelmektedir. Yük transfer direncindeki ciddi artış LA133 bağlayıcısının yalıtkan karakterinden kaynaklanmaktadır. Artan gerilim elektrot yüzeyindeki Li^+ etkileşimi azaltmaktadır. Bu durum galvanostatik şarj/deşarj testi sonucu elde edilen yapının kararlı olmaması ile uyumsuzdur. Grafikten Warburg empedansları incelediğinde NCA CMC-SBR’nin daha düşük Li^+ iyon transfer direncine sahip olduğu görülmektedir bu da hazırlanmış olan katot elektrotunun daha yüksek performansa sahip olduğu açıkça göstermektedir.



Şekil 6.13. CMC-SBR, PVDF ve LA133-SBR bağlayıcıları üretilen NCA katot elektrot malzemelerinin difüzyon katsayısı grafiği.

Şekil 6.13. $\omega^{-1/2}$ ve $-Z_{imag}(\Omega)$ grafiğini göstermektedir. Li^+ difüzyon katsayısı (D), denklem kullanılarak empedans spektrumlarındaki grafikler aracılığıyla hesaplanabilmektedir [139].

$$D = \frac{R^2 T^2}{2A^2 n^4 F^4 C^2 \sigma^2} \quad (6.1)$$

D = Li iyon difüzyon katsayısı

R = Molar gaz sabiti ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

T = Mutlak sıcaklık

A = Elektrotun yüzey alanı (m^2)

n = Elektronik transfer reaksiyonuna katılan molekül başına elektron sayısı

F = Faraday sabiti

C = Elektrottaki lityum iyonunun konsantrasyonu

σ = $\omega^{-1/2}$ ve $-Z_{imag}(\Omega)$ grafiğinin eğimi

Denklem (6.1.) kullanılarak her üç elektrot için D_{Li^+} değerleri hesaplanmış ve Tablo 6.5’de listelenmiştir. σ değerinin düşük olması daha yüksek difüzyon katsayısı anlamına gelmektedir.

Tablo 6.5. NCA esaslı elektrotlara ait Li^+ difüzyon katsayı sonuçları.

Numune	σ ($\Omega \cdot s^{-1/2}$)	D_{Li^+} ($cm^2 \cdot s^{-1}$)
NCA CMC-SBR	86,541	$1,173 \times 10^{-9}$
NCA PVDF	91,197	1.057×10^{-9}
NCA LA133-SBR	96,857	$0,937 \times 10^{-9}$

CMC-SBR, PVDF ve LA133-SBR ile üretilen NCA katot elektrotlarının difüzyon katsayıları sırasıyla $1,173 \times 10^{-9}$, 1.057×10^{-9} ve $0,937 \times 10^{-9}$ olarak hesaplanmıştır. D_{Li^+} değerleri incelendiğinde LA133-SBR’nin daha düşük difüzyon katsayısına sahip olduğu görülmektedir. Bu da Li-iyon transferinin engellediğini göstermektedir. CMC-SBR ve PVDF için yüksek difüzyon katsayısının olması, mükemmel Li-iyon taşıma difüzyon kabiliyetine ve stabilize katot yapısına sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Ayrıca bu durum hücre içi kinetik performansın gelişmiş olduğunu göstermektedir. PVDF florlanmış polimer olduğu için lityum metale karşı belirli bir reaktivite gösterebilir ve elektrot yüzeyinde dirençli LiF oluşturabilir. PVDF’in difüzyon katsayısı incelediğinde yan reaksiyonlar tarafından üretilen yüzeydeki elektrokimyasal olarak inert LiF’in düşük olmasını göstermektedir. Böylece Li^+ taşınımını iyileştirebilir ve olağanüstü Li^+ difüzyon kinetiği ortaya çıkmaktadır. Bu sonuçlar doğrultusunda hazırlanmış olan CMC-SBR ve PVDF bağlayıcıları ile üretilen NCA katot elektrotları yüksek deşarj kapasitesi ve üstün çevrim kararlılığı açısından katot malzemesinin mükemmel elektrokimyasal performansını göstermektedir. Aynı zamanda yüksek difüzyon katsayısı yapı içerisindeki düşük gerilim konsantrasyonundan kaynaklanmaktadır.

BÖLÜM 7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

7.1. Sonuçlar

Daha çevreci, ucuz ve güvenli pillerin geliştirilmesi, günümüzde pil teknolojisi için stratejik öneme sahip bir hedef olarak görülmektedir. Bu tür pillerin gerçekleştirilmesi ve yeni nesil cihazlara uygulanması için yeni olanaklar oluşabilir. Böylece pil pazarı için muazzam sonuçlarla otomotiv endüstrisinde büyük kullanımlarını mümkün kılabilir. Son birkaç yılda, çok sayıda grup, daha çevreci pillerin gerçekleştirilmesi için uygun özelliklere sahip yeni elektrot ve elektrolit malzemeleri üzerinde çalışmakta ve şimdiden umut verici sonuçlar elde edilmektedir.

Ancak bu tür özelliklere sahip pilleri üretilebilmesi için sadece aktif ve elektrolit malzemeleri değil, genel olarak tüm pil bileşenlerini ve hatta pilleri seri üretim süreçlerini de dikkate almak ve geliştirmek gerekir. Elektrot üretiminin yanı sıra aktif olmayan malzemelerin iyileştirilmesine de odaklanan çeşitli çalışmalar bulunmaktadır. Bu bağlamda, bağlayıcı kesinlikle kilit bir rol oynamaktadır. Nitekim bağlayıcı sadece aktif maddelerin ve iletken maddenin metal akım toplayıcılara bağlanmasından sorumlu değildir, aynı zamanda elektrot işlemeyi de güçlü bir şekilde etkiler. Sonuç olarak, bağlayıcının iyileştirilmesi, yeni daha çevreci pillerin geliştirilmesi için mutlaka bir kilit nokta olarak düşünülmelidir.

Bağlayıcının daha çevreci pillerin gelişimi üzerindeki etkisinin ilginç bir örneği, NCA'ya dayalı elektrotların hazırlanması düşünüldüğünde gözlenir. NCA, uzun süreli döngü sırasında kapasitenin yüksek stabilitesini gösterir; çevre dostu, ucuz ve güvenlidir. Bu özelliklerinden dolayı bugün çok çekici bir katodik malzeme olarak kabul edilmekte ve daha çevreci ve daha ucuz pillerin geliştirilmesi için umut verici bir aday olarak görülmektedir. Bununla birlikte, şimdiye kadar, kompozit

katotlardaki ve ayrıca NCA'ya dayalı olanlar için yapılan araştırma ve geliştirmelerin çoğu, florlu bağlayıcıların kullanımına odaklanmıştır ve pratik olarak tüm ticari lityum iyon piller, poliviniliden florür "PVDF" kullanılarak yapılmıştır. Bununla birlikte, bu polimer, seri üretim ölçeğinde endüstriyel maliyet açısından maliyetlidir. Seri üretim maliyeti yaklaşık olarak 15-18 EUR/kg civarındadır ve proses süresince N-metil-2-pirolidon gibi toksik olan uçucu organik bileşiklerin kullanılmasını gerektirir. Bu nedenle, genel elektrot hazırlama süreci düşünüldüğünde, daha çevreci pillerin geliştirilmesi için yalnızca NCA gibi güvenli ve ucuz bir malzemenin kullanılmasının yetersiz olduğu açıktır. Ayrıca, alternatif bağlayıcıların yanı sıra geliştirilmiş bir hazırlama prosedürü de gereklidir.

Son zamanlarda, lityum iyon piller için anot üretimi için alternatif bağlayıcılar ortaya çıkmaktadır. Bunlar arasında en ilginçlerinden biri kesinlikle karboksimetil selüloz esaslı bir sodyum tuzudur. CMC, doğal selüloza karboksimetil gruplarının eklenmesiyle üretilir. Bu grupların varlığı CMC'yi suda çözünür hale getirir. Bunun yanı sıra diğer önemli bir bağlayıcı aday ise ticarileşmiş alktik asit tabanlı LA133 bağlayıcısıdır. Suda çözünür olmaları her iki bağlayıcının da en büyük avantajıdır. Suda çözünebilmeleri hem sağlık hem de çevre açısından büyük avantajlara sahip olmalarını sağlar. Diğer önemli bir avantajları ise pil ömrünün sonunda kolayca atılabilir olmasıdır. Elektrot çıkarıldıktan sonra aktif elektrot malzemesi, bağlayıcının pirolizi ile kolayca geri kazanılabilir. Fakat en önemli avantajları ise endüstriyel fiyatlarının yaklaşık 1-2 EUR/kg olmasıdır, yani PVDF'den yaklaşık 15 kat kadar daha ucuzu mal edilebilmektedirler.

Bununla birlikte, bu sonuçlar kesinlikle çok umut verici olsa bile, bağlayıcı olarak CMC ve LA133 içeren NCA elektrotlarının uzun vadeli performansı tam olarak araştırılmamış ve iyi tanımlanmamıştır. Bu tez çalışması ile, bağlayıcı olarak CMC ve LA133 kullanan NCA bazlı elektrotların çalışmasına odaklanılmıştır. İki farklı bağlayıcı ile hazırlanan elektrotların morfolojisi ve elektrokimyasal performansı araştırılmıştır. Karşılaştırma için, PVDF içeren NCA bazlı elektrotlar da dikkate alınmış ve elde edilen sonuçlar gerek CMC gerekse LA133 bağlayıcısının ticari pillerde başarılı bir şekilde kullanılabileceğini göstermiştir.

Bu tez çalışması kapsamında NCA Sol-Jel yöntemi ile üretilmiştir. PVDF bağlayıcısına alternatif olarak suda çözünebilen CMC-SBR ve LA133-SBR bağlayıcılarının, NCA katot elektrotlarının elektrokimyasal ve yapısal özelliklerine etkisi karşılaştırmalı bir çalışma olarak başarıyla gerçekleştirilmiştir. Üretilen NCA katot elektrotlarının pil performans testleri tamamlanmıştır ve elde edilen bilimsel sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

Tez çalışmasında elektrot üretimi için kullanılan NCA, sol-jel yöntemi ile üretilmiştir ve FESEM analizleri sonucunda NCA partiküllerinin mikron altı boyutta ve çok yüzü morfolojide sentezlendiği görülmüştür.

- Sentezlenmiş NCA tozları için gerçekleştirilen X-ışınları analizi sonucunda; $2\theta=38^\circ$ ve $2\theta=65^\circ$ 'de sırasıyla (006/012) ve (018/110) pikleri tanımlanmıştır, bu durum NCA partiküllerinin katmanlı bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir.
- c/a oranı 4,97 olarak elde edilmiştir ve bu değer literatürde bildirilen 4,899 sınır değerinden yüksek olması, kristal kafes yapısındaki distorsiyonun azaldığını göstermektedir.
- Yapılan literatür çalışmalarında, $I_{(003)} / I_{(104)}$ oranı 1,2'nin altında olduğunda istenmeyen bir katyon karışımının elde edildiği raporlanmıştır [3]. Bu çalışmada $I_{(003)}/I_{(104)}$ yoğunluk oranı 1,7119 olarak elde edilmiştir. Sol-jel yöntemi ile üretilen partiküllerinin $I_{(003)}/I_{(104)}$ oranının sınır değerinden yüksek olması, yapıda katyon karışımı olmadığını açıkça göstermektedir.
- PVDF, CMC-SBR ve LA133-SBR bağlayıcıları ile hazırlanmış olan katot elektrotlarına yapılan CV testleri sonucunda CMC-SBR bağlayıcı kullanılan NCA katot elektrotu 0.25 V'luk potansiyel fark ile diğer bağlayıcılardan daha düşük elektrokimyasal polarizasyon göstermiştir.
- CMC-SBR, PVDF ve LA133-SBR bağlayıcı ile üretilen NCA katot elektrotlarının galvanostatik şarj/deşarj elektrokimyasal testleri 0,5C sabit akım yoğunluğunda 2,4 V ile 4,4 V çalışma aralığında gerçekleştirilmiştir. Sırasıyla birincideşarj kapasiteleri; 185,05 mAh g⁻¹, 182,53 mAh g⁻¹ ve 181,92 mAh g⁻¹ olarak elde edilmiştir. 250. çevrim sonucu sırasıyla 183,82

mAh g⁻¹, 161,71 mAh g⁻¹, 146,52 mAh g⁻¹ spesifik deşarj kapasite değerleri elde edilmiştir. Bu değerler sonucunda CMC-SBR, PVDF ve LA133-SBR bağlayıcıları ile üretilen NCA katot elektrotlarının tersinir kapasite değerleri sırasıyla %99,33, %88,59 ve %80,53 olarak hesaplanmıştır. CMC-SBR bağlayıcı ile hazırlanan NCA katot elektrot 250 çevrim sonra yalnızca %0,67 oranında kapasite kaybına uğramıştır. CMC-SBR bağlayıcı kullanarak hazırlanan elektrot, diğer numunelerle karşılaştırıldığında daha stabil çevrim performansı göstermiştir.

- CMC-SBR, PVDF ve LA133-SBR bağlayıcı ile üretilen NCA katot elektrotlarına uygulanan elektrokimyasal empedans spektroskopisi testleri sonunda incelendiğinde R_{ct} değerleri sırasıyla 47,29 Ω, 60,53 Ω, 321,13 Ω olarak hesaplanmıştır. CMC-SBR ve PVDF'in düşük şarj transfer direncine sahip olması, hızlı bir elektrokimyasal reaksiyona ve aktif malzemelerin tercih edilen kapasitesini korumaya yardımcı olduğunu göstermiştir bu da iyi çevrilebilirlikleri ile uyumludur.

Du ve arkadaşları NCA katot elektrotu üretiminde PVDF bağlayıcı kullanmışlardır ve başlangıç deşarj kapasitesini 178,9 mAh g⁻¹ olarak bildirmişlerdir. Ayrıca 100 döngü sonrası toplam kapasite tutma oranı %86,9 olarak hesaplanmıştır [135]. Bu tez çalışmasında PVDF bağlayıcı ile üretilen NCA katot elektrotunun başlangıç deşarj kapasitesi 182,53 mAh g⁻¹ elde edilmiştir ve 250 döngü sonra bile toplam kapasite tutma oranı %88,59'dur. Bu tez çalışması sonucunda Du ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmadan daha üstün NCA bataryaları üretilmiştir.

Shu ve arkadaşları, LiTi₅O₁₂ anot elektrot üretiminde PVDF ve CMC bağlayıcısını karşılaştırmalı olarak araştırmışlardır. Elde edilen sonuçlarda CMC ve PVDF bağlayıcı ile üretilen elektrotun 130 mAh g⁻¹ kapasite değeri ile birlikte 200 döngüye kadar kararlılık göstermiştir [98]. Bu tez çalışması ile 250. döngü sonucunda CMC-SBR için 183,82 mAh g⁻¹ ve PVDF için 161,71 mAh g⁻¹ kapasite değerleri elde edilmiştir. Üretilmiş olan CMC-SBR ve PVDF elektrotlarının döngü kararlılığı literatür ile karşılaştırıldığında yüksek olduğu görölmektedir.

7.2. Öneriler

Alternatif elektrot malzemelerinin elektrot yapısına daha yakından bakıldığında, performans sorunlarının çoğunun, pil bağlayıcılarının merkezi bir rol oynadığı zayıf elektrot bağlantılarından kaynaklandığı görülmektedir. İyi bağlayıcılar, büyük hacim değişiklikleri durumunda bile elektrot bütünlüğünü korumalı ve aktif malzemelere karşı güçlü bir bağlanma afinitesi yoluyla iyon çözünmesini ve yan reaksiyonları bastırmalıdır. Poliviniliden florür (PVDF), geleneksel lityum piller için en başarılı ve yaygın olarak kullanılan bağlayıcı olmasına rağmen, çeşitli sınırlamalar sergiler. Her şeyden önce, PVDF'nin polar olmayan yapısı sadece aktif maddeler ve akım toplayıcılar ile zayıf moleküller arası etkileşimler oluşturabilir. Bu nedenle, tekrarlanan şarj/deşarj döngüleri boyunca, bozulmamış elektrotun homojen kompozit yapısı, önemli hacim değişiklikleri nedeniyle bozulur, bu da mekanik arızaya ve kapasite azalmasına yol açar. İkincisi, PVDF'nin elektriksel olarak yalıtkan doğası, elektrotların elektrik iletkenliğini artırmak için karbon katkı maddelerinin eklenmesini gerektirir. Geleneksel Li-iyon pillerde, pil elektrotları içinde elektron ileten ağlar sağlamak için karbon katkı maddeleri gereklidir. Bununla birlikte, karbon katkı maddeleri, iç direnci artıran topaklanma eğilimindedir. Ayrıca, PVDF/C karışımı kendi başına çok az kapasite gösterdiğinden, karbon katkı maddelerinin eklenmesi toplam pil enerji yoğunluğunu azaltır. Son olarak, PVDF/C/aktif malzeme elektrotlarının döküm işlemi sırasında uçucu ve toksik N-Metil-2-pirolidon (NMP) çözücünün kullanılmasıyla ilgili çevresel kaygının da dikkate alınması gerekir.

Birkaç çalışma, en umut verici gelişmiş anot ve katot malzemelerinden bazılarının çevrim sorunlarının, daha verimli pil bağlayıcıları kullanılarak hafifletilebileceğini göstermiştir. İdeal elektrot matrisi;

- Döngü boyunca yapışmayı sürdürmek için aktif malzemelerle güçlü etkileşimler oluşturabilmelidir
- Elektrot delaminasyonunu önlemek için akım toplayıcılara güçlü bir yapışma sağlamalıdır
- Elektrot içinde sürekli bir iletken ağ sağlamalıdır

- Şarj/deşarj döngüsü sırasında hacim değişikliklerine kırılmadan uyum sağlamak için yeterince yüksek kırılma gerilimi sergilemelidir
- Zorlu pil ortamında elektrokimyasal ve kimyasal olarak kararlı olmalıdır
- Mevcut elektrot üretim tesisleriyle uyumlu olması için bulamaç döküm yöntemiyle uygulanabilir olmalıdır
- Geniş ölçekte ticarileştirmek için düşük maliyetle erişilebilir olmalıdır

Çeşitli araştırma grupları, sodyum karboksimetil selüloz (CMC), sodyum karboksimetil kitosan (CCTS), sodyum aljinat (SA), stiren-bütadien kauçuk (SBR) veya politetrafloroetilen (PTFE) gibi yüksek enerji yoğunluklu piller için uygulanabilecek alternatif bağlayıcılar araştırmaktadır. Bu bağlayıcıların çoğu, hidroksil ve karbonil gruplarının varlığından dolayı, katot interkalasyon ve anot dönüşüm malzemelerinin yüzeyleri ile güçlü polar etkileşimler, hatta hidrojen bağları sergiler. Aynı kimya, onları polar çözücüler içinde daha kolay dağıtarak sulu işlemeye izin verir. Diğer standart bağlayıcılar gibi, bu polimerler de yalıtkandır ve karbon tozlarının eklenmesini gerektirir. Bu ise iletken polimerlerin bağlayıcı olarak kullanılmasıyla aşılabilir. İletken polimerler genişletilmiş bir pi-elektron ağına sahip bir omurga sergiler. Katkısız iletken polimerler yarı iletkenlerdir. Bununla birlikte, katkılama yoluyla elektriksel iletkenliği, metalik benzeri elektron iletimine önemli ölçüde değiştirilebilir. İletken polimerler birçok endüstriyel uygulamada yaygın olarak kullanılmasına rağmen, iletken polimerlerin lityum iyon piller için bağlayıcı olarak kullanımı, işlenmesindeki zorluklar nedeniyle kısıtlanmıştır. Ancak, PEDOT:PSS esaslı iletken polimerlerin batarya çalışmaları hususunda umut verici sonuçlar ortaya koyduğu da bilinmektedir. NCA tabanlı katot elektrotların yanı sıra karbon esaslı anot elektrotlara da gelecekte PEDOT:PSS gibi iletken polimerlerin uygulanması daha yüksek kapasiteli, çevreci ve düşük maliyetli Li-Kükürt, Li-İyon, Na-iyon bataryaların elde edilmesi sağlanabilecektir.

KAYNAKLAR

- [1] Park, M., Zhang, X., Chung, M., Less, G. B., Sastry, A. M., A review of conduction phenomena in Li-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 195(24), 7904-7929, 2010.
- [2] Delattre, B., Amin, R., Sander, J., De Coninck, J., Tomsia, A. P., Chiang, Y. M., Impact of pore tortuosity on electrode kinetics in lithium battery electrodes: Study in directionally freeze-cast $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA), *Journal of the Electrochemical Society*, 165(2), A388, 2018.
- [3] Qiu, Z., Zhang, Y., Dong, P., Xia, S., Yao, Y., A facile method for synthesis of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ cathode material, *Solid State Ionics*, 307, 73-78, 2017.
- [4] Watanabe, S., Kinoshita, M., Nakura, K., Capacity fade of $\text{LiNi}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ cathode for lithium-ion batteries during accelerated calendar and cycle life test. I. Comparison analysis between $\text{LiNi}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ and LiCoO_2 cathodes in cylindrical lithium-ion cells during long term storage test, *Journal of Power Sources*, 247, 412-422, 2014.
- [5] Purwanto, A., Yudha, C. S., Ubaidillah, U., Widiyandari, H., Ogi, T., Haerudin, H., NCA cathode material: Synthesis methods and performance enhancement efforts, *Materials Research Express*, 5(12), 122001, 2018.
- [6] Whittingham, M. S., Yoshino, A., *Lithium-ion batteries*, The Royal Swedish Academy of Sciences, 2019.
- [7] Jungner, E. W., Sätt att på elektrolytisk väg förstora ytan af sådana metaller, hvilkas syreföreningar äro kemiskt olösliga i alkaliska lösningar, *Swedish Patent*, (15567), 1901.
- [8] Tarascon, J. M., Armand, M., Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Materials for Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group*, 171-179, 2011.
- [9] Arfwedson, A., Untersuchung einiger bei der Eisen-Grube von Utö vorkommenden Fossilien und von einem darin gefundenen neuen feuerfesten Alkali, *The Journal of Chemical Physics*, 22, 93-117, 1818.

- [10] Berzelius, J. J., Ein neues mineralisches Alkali und ein neues Metall. The Journal of Chemical Physics, 21, 44-48, 1817.
- [11] Glaize, C., Genies, S., Lithium batteries and other electrochemical storage systems, New York: Wiley. 2013.
- [12] Lewis, G. N., Keyes, F. G., The potential of the lithium electrode, Journal of the American Chemical Society, 35(4), 340-344, 1913.
- [13] Harris, W. S., Electrochemical studies in cyclic esters, Kaliforniya Üniversitesi, Lawrence Radyasyon Laboratuvarı, Kimya Bölümü, Doktora Tezi, 1958.
- [14] Yao, Y. F. Y., Kummer, J. T., Ion exchange properties of and rates of ionic diffusion in beta-alumina, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 29(9), 2453-2475, 1967.
- [15] Ulusoy, M., Geleceğin petrolü lityum mu?, Metalurji, (178), 2016.
- [16] Biçer E., Mazman M., Kaypmaz Cem., Uzun D., Li-iyon piller ve uygulamaları. içinde: Temel Bilgiler. 2. Baskı, Nobel Akademik Yayıncılık, Ankara, 6-25, 2021
- [17] Nishi, Y., The development of lithium ion secondary batteries, The Chemical Record, 1(5), 406-413, 2011.
- [18] Choi, J. W., Aurbach, D., Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities, Nature Reviews Materials, 1(4), 1-16, 2016.
- [19] Li, D., Danilov, D. L., Bergveld, H. J., Eichel, R. A., Notten, P. H., Future Lithium-ion Batteries. İçinde: Understanding Battery Aging Mechanisms, The Royal Society of Chemistry, Londra, 224, 2019.
- [20] Budak Ö., $\text{LiCu}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ve $\text{LiNi}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Lityum İyon Piller İçin Spinel Elektrot. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2016.
- [21] Ji, L., Lin, Z., Alcoutlabi, M., Zhang, X., Recent developments in nanostructured anode materials for rechargeable lithium-ion batteries, Energy & Environmental Science, 4(8), 2682-2699, 2011.
- [22] Bazzi, K., Lityum iyon piller için katot malzemesi olarak nanoyapılı lityum iron fosfat. Wayne State Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 2014.
- [23] Biçer E., Mazman M., Kaypmaz Cem., Uzun D., Li-İyon Piller ve Uygulamaları. İçinde:Li- İyon Piller. 2. Baskı, Nobel Akademik Yayıncılık, Ankara, 77,107, 2021.

- [24] Abdollahifar, M., Huang, S. S., Lin, Y. H., Sheu, H. S., Lee, J. F., Lu, M. L., Liao, Y. F., Wu, N. L., Tetragonal LiMn_2O_4 as dual-functional pseudocapacitor-battery electrode in aqueous Li-ion electrolytes, *Journal of Power Sources*, 412, 545-551, 2019.
- [25] Conway, B. E., Transition from “supercapacitor” to “battery” behavior in electrochemical energy storage, *Journal of the Electrochemical Society*, 138(6), 1539, 1991.
- [26] Jiang, J., Li, Y., Liu, J., Huang, X., Yuan, C., Lou, X. W., Recent advances in metal oxide-based electrode architecture design for electrochemical energy storage, *Advanced Materials*, 24(38), 5166-5180, 2012.
- [27] Zhao, M. S., Song, X. P., Synthesizing kinetics and characteristics for spinel LiMn_2O_4 with the precursor using as lithium-ion battery cathode material, *Journal of Power Sources*, 164(2), 822-828, 2007.
- [28] Tarascon, J. M., McKinnon, W. R., Coowar, F., Bowmer, T. N., Amatucci, G., Guyomard, D., Synthesis conditions and oxygen stoichiometry effects on Li insertion into the spinel LiMn_2O_4 , *Journal of The Electrochemical Society*, 141(6), 1421, 1994.
- [29] Lee, Y. S., Sun, Y. K., Nahm, K. S., Synthesis of spinel LiMn_2O_4 cathode material prepared by an adipic acid-assisted sol-gel method for lithium secondary batteries, *Solid State Ionics*, 109(3-4), 285-294, 1998.
- [30] Pişkin, B., Development and characterization of new layered cathode materials for lithium ion batteries. Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Doktora Tezi, 2018.
- [31] Nitta, N., Wu, F., Lee, J. T., Yushin, G., Li-ion battery materials: present and future, *Materials Today*, 18(5), 252-264, 2015.
- [32] Chao, D., Wang, L., Shen, W., Guo, S., Effects of the lateral sizes and basal plane structure of graphene on the electrochemical properties of LiCoO_2 , *Journal of Alloys and Compounds*, 785, 557-562, 2019.
- [33] Rao, B. N., Satyanarayana, N., Surface modified LiCoO_2 as cathode for Li ion battery application, *Materials Today: Proceedings*, 19, 2654-2657, 2019.
- [34] Oh, S., Lee, J. K., Byun, D., Cho, W. I., Cho, B. W., Effect of Al_2O_3 coating on electrochemical performance of LiCoO_2 as cathode materials for secondary lithium batteries, *Journal of Power Sources*, 132(1-2), 249-255, 2004.

- [35] Kim, B., Lee, J. G., Choi, M., Cho, J., Park, B., Correlation between local strain and cycle-life performance of AlPO_4 -coated LiCoO_2 cathodes, *Journal of Power Sources*, 126(1-2), 190-192, 2004.
- [36] Myung, S. T., Kumagai, N., Komaba, S., Chung, H. T., Effects of Al doping on the microstructure of LiCoO_2 cathode materials, *Solid State Ionics*, 139(1-2), 47-56, 2001.
- [37] Valanarasu, S., Chandramohan, R., Thirumalai, J., Vijayan, T. A., Structural and electrochemical investigation of Zn-doped LiCoO_2 powders, *Ionics*, 18(1-2), 39-45, 2012.
- [38] Tukamoto, H., West, A. R., Electronic conductivity of LiCoO_2 and its enhancement by magnesium doping, *Journal of the Electrochemical Society*, 144(9), 3164, 1997.
- [39] Sivajee-Ganesh, K., Purusottam-Reddy, B., Hussain, O. M., Mauger, A., Julien, C. M., Influence of Ti and Zr dopants on the electrochemical performance of LiCoO_2 film cathodes prepared by rf-magnetron sputtering, *Materials Science and Engineering: B*, 209, 30-36, 2016.
- [40] Xu, H. T., Zhang, H., Liu, L., Feng, Y., Wang, Y., Fabricating hexagonal Al-doped LiCoO_2 nanomeshes based on crystal-mismatch strategy for ultrafast lithium storage, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(37), 20979-20986, 2015.
- [41] Shim, J. H., Han, J. M., Lee, J. H., Lee, S., Mixed electronic and ionic conductor-coated cathode material for high-voltage lithium ion battery, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(19), 12205-12210, 2016.
- [42] Sheng, S., Chen, G., Hu, B., Yang, R., Xu, Y., Al_2O_3 -surface modification of LiCoO_2 cathode with improved cyclic performance, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 795, 59-67, 2017.
- [43] Taguchi, N., Akita, T., Tatsumi, K., Sakaebe, H., Characterization of MgO-coated- LiCoO_2 particles by analytical transmission electron microscopy, *Journal of Power Sources*, 328, 161-166, 2016.
- [44] Liang, D. D., Xiang, H. F., Liang, X., Cheng, S., Chen, C. H., Spinel MgAl_2O_4 modification on LiCoO_2 cathode materials with the combined advantages of MgO and Al_2O_3 modifications for high-voltage lithium-ion batteries, *RSC Advances*, 7(12), 6809-6817, 2017.
- [45] Hao, Q., Xu, C., Jia, S., Zhao, X., Improving the cycling stability of LiCoO_2 at 4.5 V through surface modification by Fe_2O_3 coating. *Electrochimica Acta*, 113, 439-445, 2013.

- [46] Li, H., Zhou, H., Enhancing the performances of Li-ion batteries by carbon-coating: present and future, *Chemical Communications*, 48(9), 1201-1217, 2012.
- [47] Tang, R., Yun, Q., Lv, W., He, Y. B., You, C., Su, F., Ke, L., Li, B., Kang, F., Yang, Q. H., How a very trace amount of graphene additive works for constructing an efficient conductive network in LiCoO₂-based lithium-ion batteries, *Carbon*, 103, 356-362, 2016.
- [48] Li, X., Zhang, X., Li, T., Zhong, Q., Zhang, Y. Y., Huang, J., Effects of Nano carbon conductive additives on the electrochemical performance of LiCoO₂ cathode for lithium ion batteries, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 18(3), 131-135, 2015.
- [49] Hong, J. K., Lee, J. H., Oh, S. M., Effect of carbon additive on electrochemical performance of LiCoO₂ composite cathodes, *Journal of Power Sources*, 111(1), 90-96, 2002.
- [50] Li, L., Wu, L., Wu, F., Song, S., Zhang, X., Fu, C., Yuan, D., Xiang, Y., Review-Recent research progress in surface modification of LiFePO₄ cathode materials, *Journal of the Electrochemical Society*, 164(9), A2138, 2017.
- [51] Hu, S., Wang, C., Zhou, L., Zeng, X., Shao, L., Zhou, J., Zhou, C., Huang, C., Xi, X., Yang, L., Hydrothermal-assisted synthesis of surface aluminum-doped LiCoO₂ nanobricks for high-rate lithium-ion batteries, *Ceramics International*, 44(13), 14995-15000, 2018.
- [52] Peng, Z., Freunberger, S. A., Chen, Y., Bruce, P. G., A reversible and higher-rate Li-O₂ battery, *Science*, 337(6094), 563-566, 2012.
- [53] Zu, C. X., Li, H., Thermodynamic analysis on energy densities of batteries, *Energy & Environmental Science*, 4(8), 2614-2624, 2011.
- [54] Manthiram, A., Yu, X., Wang, S., Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes, *Nature Reviews Materials*, 2(4), 1-16, 2017.
- [55] Taylor, Z. N., Synthesis and analysis of new lithium-ion battery cathode materials. Liverpool Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Doktora Tezi, 2018.
- [56] Jiang, C., Tang, Z., Wang, S., Zhang, Z., A truncated octahedral spinel LiMn₂O₄ as high-performance cathode material for ultrafast and long-life lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 357, 144-148, 2017.
- [57] Chen, L., Zhai, W., Chen, L., Li, D., Ma, X., Ai, Q., Xu, X., Hou, G., Zhang, L., Feng, J., Si, P., Ci, L., Nanostructured LiMn₂O₄ composite as high-rate cathode for high performance aqueous Li-ion hybrid supercapacitors, *Journal of Power Sources*, 392, 116-122, 2018.

- [58] Tron, A., Park, Y. D., Mun, J., AlF₃-coated LiMn₂O₄ as cathode material for aqueous rechargeable lithium battery with improved cycling stability, *Journal of Power Sources*, 325, 360-364, 2016.
- [59] Zhao, M., Zheng, Q., Wang, F., Dai, W., Song, X., Electrochemical performance of high specific capacity of lithium-ion cell LiV₃O₈/LiMn₂O₄ with LiNO₃ aqueous solution electrolyte, *Electrochimica Acta*, 56(11), 3781-3784, 2011.
- [60] Wang, H., Zeng, Y., Huang, K., Liu, S., Chen, L., Improvement of cycle performance of lithium ion cell LiMn₂O₄/Li_xV₂O₅ with aqueous solution electrolyte by polypyrrole coating on anode, *Electrochimica Acta*, 52(15), 5102-5107, 2007.
- [61] Li, C., Zhang, H. P., Fu, L. J., Liu, H., Wu, Y. P., Rahm, E., Holze, R., Wu, H. Q., Cathode materials modified by surface coating for lithium ion batteries, *Electrochimica Acta*, 51(19), 3872-3883, 2006.
- [62] Liu, Y., Lv, J., Fei, Y., Huo, X., Zhu, Y., Improvement of storage performance of LiMn₂O₄/graphite battery with AlF₃-coated LiMn₂O₄, *Ionics*, 19(9), 1241-1246, 2013.
- [63] Rossen, E., Jones, C. D. W., Dahn, J. R., Structure and electrochemistry of Li_xMn_yNi_{1-y}O₂, *Solid State Ionics*, 57(3-4), 311-318, 1992.
- [64] Winter, M., Besenhard, J. O., Spahr, M. E., Novak, P., Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries, *Advanced Materials*, 10(10), 725-763, 1998.
- [65] Lu, Z., Beaulieu, L. Y., Donaberger, R. A., Thomas, C. L., Dahn, J. R., Synthesis, Structure, and Electrochemical Behavior of Li[Ni_xLi_{1/3-2x/3}Mn_{2/3-x/3}]O₂, *Journal of the Electrochemical Society*, 149(6), A778, 2002.
- [66] Makimura, Y., Ohzuku, T., Lithium insertion material of LiNi_{1/2}Mn_{1/2}O₂ for advanced lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 119, 156-160, 2003.
- [67] Yoshio, M., Noguchi, H., Itoh, J., Okada, M., Mouri, T., Preparation and properties of LiCo_y Mn_xNi_{1-x-y}O₂ as a cathode for lithium ion batteries, *Journal of Power Sources*, 90, 2000.
- [68] Liu, Z., Yu, A., Lee, J. Y., Synthesis and characterization of LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO₂ as the cathode materials of secondary lithium batteries, *Journal of Power Sources*, 81, 416-419, 1999.

- [69] Ariyoshi, K., Makimura, Y., Ohzuku, T., Lithium insertion materials having spinel-framework structure for advanced batteries, *Lithium Ion Rechargeable Batteries*, 35, 220-235, 2009.
- [70] Li, W., Dolocan, A., Oh, P., Celio, H., Park, S., Cho, J., Manthiram, A., Dynamic behaviour of interphases and its implication on high-energy-density cathode materials in lithium-ion batteries, *Nature Communications*, 8(1), 1-10, 2017.
- [71] Fergus, J. W., Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries, *Journal of Power Sources*, 195(4), 939-954, 2010.
- [72] Alpay, B., Katot aktif malzemenin lityum iyon piller için ortak ayrıştırma yöntemi ile karakterizasyonu, üretimi ve reaktör tasarımı. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2020.
- [73] Padhi, A. K., Nanjundaswamy, K. S., Goodenough, J. B., Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries, *Journal of the Electrochemical Society*, 144(4), 1188, 1997.
- [74] Julien, C. M., Mauger, A., Zaghbi, K., Groult, H., Comparative issues of cathode materials for Li-ion batteries, *Inorganics*, 2(1), 132-154, 2014.
- [75] Dunning, J. S., Tiedemann, W. H., Hsueh, L., Bennion, D. N., A secondary, nonaqueous solvent battery, *Journal of The Electrochemical Society*, 118(12), 1886, 1971.
- [76] Juza, R., Wehle, V., Lithium-graphit-einlagerungsverbindungen, *The Science of Nature*, 52(20), 560-560, 1965.
- [77] Yoshio M., Brodd R., Kozawa A., *Lithium-Ion Batteries. İçinde: Carbon Anode Materials*. 1.Baskı, Springer, New York, 72-96, 2009
- [78] Wang, H., Ikeda, T., Fukuda, K., Yoshio, M., Effect of milling on the electrochemical performance of natural graphite as an anode material for lithium-ion battery, *Journal of Power Sources*, 83(1-2), 141-147, 1999.
- [79] Wang, R., Feng, L., Yang, W., Zhang, Y., Zhang, Y., Bai, W., Liu, B., Zhang, W., Chuan, Y., Zheng, Z., Guan, H., Effect of different binders on the electrochemical performance of metal oxide anode for lithium-ion batteries, *Nanoscale Research Letters*, 12(1), 1-11, 2017.
- [80] Rey-Raap, N., Piedboeuf, M. L. C., Arenillas, A., Menéndez, J. A., Léonard, A. F., Job, N., Aqueous and organic inks of carbon xerogels as models for studying the role of porosity in lithium-ion battery electrodes, *Materials & Design*, 109, 282-288, 2016.

- [81] Pohjalainen, E., Sorsa, O., Juurikivi, J., Kallio, T., Water-soluble acrylate binder for graphite electrodes in lithium-ion batteries, *Energy Technology*, 4(4), 470-472, 2016.
- [82] Yan, X., Zhang, Y., Zhu, K., Gao, Y., Zhang, D., Chen, G., Wang, C., Wei, Y., Enhanced electrochemical properties of TiO₂ (B) nanoribbons using the styrene butadiene rubber and sodium carboxyl methyl cellulose water binder, *Journal of Power Sources*, 246, 95-102, 2014.
- [83] Su, M., Liu, S., Wan, H., Dou, A., Liu, K., Liu, Y., Effect of binders on performance of Si/C composite as anode for Li-ion batteries, *Ionics*, 25(5), 2103-2109, 2019.
- [84] Nirmale, T. C., Kale, B. B., Varma, A. J., A review on cellulose and lignin based binders and electrodes: Small steps towards a sustainable lithium ion battery, *International Journal of Biological Macromolecules*, 103, 1032-1043, 2017.
- [85] Manickam, M., Takata, M., Effect of cathode binder on capacity retention and cycle life in transition metal phosphate of a rechargeable lithium battery, *Electrochimica Acta*, 48(8), 957-963, 2003.
- [86] Chen, Z., Christensen, L., Dahn, J. R., Comparison of PVDF and PVDF-TFE-P as binders for electrode materials showing large volume changes in lithium-ion batteries, *Journal of The Electrochemical Society*, 150(8), A1073, 2003.
- [87] Chai, L., Qu, Q., Zhang, L., Shen, M., Zhang, L., Zheng, H., Chitosan, a new and environmental benign electrode binder for use with graphite anode in lithium-ion batteries, *Electrochimica Acta*, 105, 378-383, 2013.
- [88] Du Pasquier, A., Disma, F., Bowmer, T., Gozdz, A. S., Amatucci, G., Tarascon, J. M., Differential scanning calorimetry study of the reactivity of carbon anodes in plastic Li-ion batteries, *Journal of the Electrochemical Society*, 145(2), 472, 1998.
- [89] Maleki, H., Deng, G., Kerzhner-Haller, I., Anani, A., Howard, J. N., Thermal stability studies of binder materials in anodes for Lithium-ion batteries, *Journal of the Electrochemical Society*, 147(12), 4470, 2000.
- [90] Lu, H., Cornell, A., Alvarado, F., Behm, M., Leijonmarck, S., Li, J., Tomani, P., Lindbergh, G., Lignin as a binder material for eco-friendly Li-ion batteries, *Materials*, 9(3), 127, 2016.
- [91] Li, J., Klöpsch, R., Nowak, S., Kunze, M., Winter, M., Passerini, S., Investigations on cellulose-based high voltage composite cathodes for lithium ion batteries, *Journal of Power Sources*, 196(18), 7687-7691, 2011.

- [92] El Ouatani, L., Dedryvère, R., Ledeuil, J. B., Siret, C., Biensan, P., Desbrières, J., Gonbeau, D., Surface film formation on a carbonaceous electrode: Influence of the binder chemistry, *Journal of Power Sources*, 189(1), 72-80, 2009.
- [93] Biensan, P., Simon, B., Peres, J. P., De Guibert, A., Broussely, M., Bodet, J. M., Pertont, F., On safety of lithium-ion cells, *Journal of Power Sources*, 81, 906-912, 1999.
- [94] Lee, J. H., Kim, J. S., Kim, Y. C., Zang, D. S., Choi, Y. M., Park, W. I., Paik, U., Effect of carboxymethyl cellulose on aqueous processing of LiFePO_4 cathodes and their electrochemical performance, *Electrochemical and Solid State Letters*, 11(10), A175, 2008.
- [95] Park, C. M., Kim, J. H., Kim, H., Sohn, H. J., Li-alloy based anode materials for Li secondary batteries, *Chemical Society Reviews*, 39(8), 3115-3141, 2010.
- [96] Sivasankaran, V., Marino, C., Chamas, M., Soudan, P., Guyomard, D., Jumas, J. C., Lippens, P.E., Monconduit, L., Lestriez, B., Improvement of intermetallics electrochemical behavior by playing with the composite electrode formulation, *Journal of Materials Chemistry*, 21(13), 5076-5082, 2011.
- [97] Mancini, M., Nobili, F., Tossici, R., Wohlfahrt-Mehrens, M., Marassi, R., High performance, environmentally friendly and low cost anodes for lithium-ion battery based on TiO_2 anatase and water soluble binder carboxymethyl cellulose, *Journal of Power Sources*, 196(22), 9665-9671, 2011.
- [98] Chou, S. L., Wang, J. Z., Liu, H. K., Dou, S. X., Rapid synthesis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ microspheres as anode materials and its binder effect for lithium-ion battery, *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(32), 16220-16227, 2011.
- [99] Wang, W., Yue, X., Meng, J., Wang, X., Zhou, Y., Wang, Q., Fu, Z., Comparative study of water-based LA133 and CMC/SBR binders for sulfur cathode in advanced lithium-sulfur batteries, *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(1), 250-257, 2018.
- [100] Buqa, H., Holzapfel, M., Krumeich, F., Veit, C., Novák, P., Study of styrene butadiene rubber and sodium methyl cellulose as binder for negative electrodes in lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 161(1), 617-622, 2006.
- [101] Wu, L., Zhou, H., Yang, J., Zhou, X., Ren, Y., Nie, Y., Chen, S., Carbon coated mesoporous Si anode prepared by a partial magnesiothermic reduction for lithium-ion batteries, *Journal of Alloys and Compounds*, 716, 204-209, 2017.

- [102] Pace, G. T., Wang, H., Whitacre, J. F., Wu, W., Comparative study of water-processable polymeric binders in LiMn_2O_4 cathode for aqueous electrolyte batteries, *Nano Select*, 2(5), 939-947, 2021.
- [103] Whitacre, J. F., Shanbhag, S., Mohamed, A., Polonsky, A., Carlisle, K., Gulakowski, J., Wu, W., Smith, C., Cooney, D., Blackwood, D., Dandrea J.C., Truchot, C., A polyionic, large-format energy storage device using an aqueous electrolyte and thick-format composite $\text{Na}_2(\text{PO}_4)_3$ /Activated carbon negative electrodes, *Energy Technology*, 3(1), 20-31, 2015.
- [104] Huang, Y., Huang, Y., Hu, X., Enhanced electrochemical performance of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ by nanoscale surface modification with Co_3O_4 , *Electrochimica Acta*, 231, 294-299, 2017.
- [105] Tian, L., Liang, K., Wen, X., Shi, K., Zheng, J., Enhanced cycling stability and rate capability of $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ cathode material by a facile coating method, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 812, 22-27, 2018.
- [106] Rao, C. V., Reddy, A. L. M., Ishikawa, Y., Ajayan, P. M., $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ -Graphene composite as a promising cathode for lithium-ion batteries, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 3(8), 2966-2972, 2011.
- [107] Yabuuchi, N., Ohzuku, T., Electrochemical behaviors of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ in lithium batteries at elevated temperatures, *Journal of Power Sources*, 146(1-2), 636-639, 2005.
- [108] Lee, S. H., Yoon, C. S., Amine, K., Sun, Y. K., Improvement of long-term cycling performance of $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$ by AlF_3 coating, *Journal of Power Sources*, 234, 201-207, 2013.
- [109] Chen, C. H., Liu, J., Stoll, M. E., Henriksen, G., Vissers, D. R., Amine, K., Aluminum-doped lithium nickel cobalt oxide electrodes for high-power lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 128(2), 278-285, 2004.
- [110] Tian, W., Liu, Y., Zhang, B., Dai, X., Li, G., Li, X., Zhang, Z., Du, C., Wang, H., Infusion of mesenchymal stem cells protects lung transplants from cold ischemia-reperfusion injury in mice, *Lung*, 193(1), 85-95, 2015.
- [111] Kleiner, K., Dixon, D., Jakes, P., Melke, J., Yavuz, M., Roth, C., Nikolowski, K., Liebau, V., Ehrenberg, H., Fatigue of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ in commercial Li ion batteries, *Journal of Power Sources*, 273, 70-82, 2015.
- [112] Tsai, P. C., Wen, B., Wolfman, M., Choe, M. J., Pan, M. S., Su, L., Thornton, K., Cabana, J., Chiang, Y. M., Single-particle measurements of electrochemical kinetics in NMC and NCA cathodes for Li-ion batteries, *Energy & Environmental Science*, 11(4), 860-871, 2018.

- [113] Watanabe, S., Kinoshita, M., Hosokawa, T., Morigaki, K., Nakura, K., Capacity fading of $\text{LiAl}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{O}_2$ cathode for lithium-ion batteries during accelerated calendar and cycle life tests (effect of depth of discharge in charge–discharge cycling on the suppression of the micro-crack generation of $\text{LiAl}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{O}_2$ particle), *Journal of Power Sources*, 260, 50-56, 2014.
- [114] Jeong, Y. K., Kwon, T. W., Lee, I., Kim, T. S., Coskun, A., Choi, J. W., Hyperbranched β -cyclodextrin polymer as an effective multidimensional binder for silicon anodes in lithium rechargeable batteries, *Nano Letters*, 14(2), 864-870, 2014.
- [115] Rougier, A., Gravereau, P., Delmas, C., Optimization of the composition of the $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ electrode materials: Structural, magnetic, and electrochemical studies, *Journal of The Electrochemical Society*, 143(4), 1168, 1996.
- [116] Kalyani, P., Kalaiselvi, N., Various aspects of LiNiO_2 chemistry: A review, *Science and Technology of Advanced Materials*, 6(6), 689, 2005.
- [117] Dong, P., Xia, S. B., Zhang, Y. J., Zhang, Y. N., Qiu, Z. P., Yao, Y., Influence of complexing agents on the structure and electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ cathode synthesized by sol-gel method: a comparative study, *International Journal Of Electrochemical Science*, 12(1), 561-575, 2017.
- [118] Li, W., Fries, D. P., Malik, A., Sol–gel stationary phases for capillary electrochromatography, *Journal of Chromatography A*, 1044(1-2), 23-52, 2004.
- [119] Aurobind, S. V., Amirthalingam, K. P., Gomathi, H., Sol-gel based surface modification of electrodes for electro analysis, *Advances in Colloid and Interface Science*, 121(1-3), 1-7, 2006.
- [120] Livage, J., Beteille, F., Roux, C., Chatry, M., Davidson, P., Sol–gel synthesis of oxide materials, *Acta Materialia*, 46(3), 743-750, 1998.
- [121] Laughlin, J. B., Sarquis, J. L., Jones, V. M., Cox, J. A., Using sol-gel chemistry to synthesize a material with properties suited for chemical sensing. Development and implementation of a materials science experiment for the undergraduate curriculum, *Journal of Chemical Education*, 77(1), 77, 2000.
- [122] Petit-Dominguez, M. D., Shen, H., Heineman, W. R., Seliskar, C. J., Electrochemical behavior of graphite electrodes modified by spin-coating with sol-gel-entrapped ionomers, *Analytical Chemistry*, 69(4), 703-710, 1997.

- [123] Lev, O., Tsionsky, M., Rabinovich, L., Glezer, V., Sampath, S., Pankratov, I., Gun, J., Organically modified sol-gel sensors, *Analytical Chemistry*, 67(1), 22A-30A, 1995.
- [124] Han, C. J., Yoon, J. H., Cho, W. I., Jang, H., Electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ prepared by a sol-gel method, *Journal of power sources*, 136(1), 132-138, 2004.
- [125] Toygun, Ş., Köneçoğlu, G., & Kalpaklı, Y., General principles of sol-gel, *Sigma: Journal of Engineering & Natural Sciences/Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 31(4), 2013.
- [126] Nam, K. W., Yoon, W. S., Yang, X. Q., Structural changes and thermal stability of charged $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode material for Li-ion batteries studied by time-resolved XRD, *Journal of Power Sources*, 189(1), 515-518, 2009.
- [127] Mooney, J. B., Radding, S. B., Spray pyrolysis processing, *Annual Review of Materials Science*, 12(1), 81-101, 1982.
- [128] Heine, M. C., Pratsinis, S. E., Droplet and particle dynamics during flame spray synthesis of nanoparticles, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(16), 6222-6232, 2005.
- [129] Afanasiev, P., Geantet, C., Synthesis of solid materials in molten nitrates, *Coordination Chemistry Reviews*, 178, 1725-1752, 1998.
- [130] Sochi, T., High throughput software for powder diffraction and its application to heterogeneous catalysis., *Birbeck Üniversitesi, Kristalografi Bölümü, Doktora Tezi*, 2010.
- [131] Arslan E., Elektrokimyasal yöntemler ile monometalik paladyum ve bimetalik paladyum-altın nanopartikül modifiye poliprolin film elektotların geliştirilmesi ve analitik uygulamaları, *Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Doktora Tezi*, 2016.
- [132] Biçer E., Mazman M., Kaypmaz Cem., Uzun D., Li-iyon piller ve uygulamaları. İçinde: *Li-iyon Pillerde Şarj/Deşarj Yöntemleri*. 2. Baskı, Nobel Akademik Yayıncılık, Ankara, 156, 2021.
- [133] Güngör H., Lityum iyon piller için NMC/karbon hibrit kompozitlerin sentezi ve elektrokimyasal karakterizasyonu, *Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi*, 2018.

- [134] Chen, T., Li, X., Wang, H., Yan, X., Wang, L., Deng, B., Ge, W., Qu, M., The effect of gradient boracic polyanion-doping on structure, morphology, and cycling performance of Ni-rich $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ cathode material, *Journal of Power Sources*, 374, 1-11, 2018.
- [135] Du, K., Huang, J., Cao, Y., Peng, Z., Hu, G., Study of effects on $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ cathode by $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ coating for lithium ion batteries, *Journal of Alloys and Compounds*, 574, 377-382, 2013.
- [136] Ding, N., Wang, X., Hou, Y., Wang, S., Li, X., Fam, D. W. H., Zong, Y., Liu, Z., Rational design of a high-energy $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ cathode for Li-ion batteries, *Solid State Ionics*, 323, 72-77, 2018.
- [137] Luo, W., Liu, L., Li, X., Yu, J., Fang, C., Templated assembly of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ /graphene nano composite with high rate capability and long-term cyclability for lithium ion battery, *Journal of Alloys and Compounds*, 810, 151786, 2019.
- [138] He, X., Du, C., Shen, B., Chen, C., Xu, X., Wang, Y., Zuo, P., Ma, Y., Cheng, X., Yin, G., Electronically conductive Sb-doped SnO_2 nanoparticles coated $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ cathode material with enhanced electrochemical properties for Li-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 236, 273-279, 2017.
- [139] Jamil, S., Ran, Q., Yang, L., Huang, Y., Cao, S., Yang, X., Wang, X., Improved high-voltage performance of $\text{LiNi}_{0.87}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ by Li^+ -conductor coating. *Chemical Engineering Journal*, 407, 126442, 2021.