



**T.C.**

**HİTİT ÜNİVERSİTESİ**

**LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**İLERİ MALZEMELER VE NANOTEKNOLOJİ ANABİLİM DALI**

**İKİNCİL LİTYUM İYON PİLLER İÇİN ÇİFT AKTİF MALZEMELİ  
KATOTLARIN GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Ezgi YILMAZ**

**Çorum - 2023**



**İKİNCİL LİTYUM İYON PİLLER İÇİN ÇİFT AKTİF MALZEMELİ  
KATOTLARIN GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU**

**Ezgi YILMAZ**

**Lisansüstü Eğitim Enstitüsü**

**İleri Malzemeler ve Nanoteknoloji Anabilim Dalı**

**Yüksek Lisans Tezi**

**TEZ DANIŞMANI**

**Doç. Dr. Öncü AKYILDIZ**

**Çorum 2023**

Ezgi YILMAZ tarafından hazırlanan “İkincil Lityum Piller için Çift Aktif Malzemeli Katotların Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu” adlı tez çalışması 13/06/2023 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Hitit Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü İleri Malzemeler ve Nanoteknoloji Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Aytekin UZUNOĞLU

.....

Doç. Dr. Öncü AKYILDIZ

.....

Doç. Dr. Kubilay KARACİF

.....

Hitit Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun .../.../..... tarih ve ..... sayılı kararı ile Ezgi YILMAZ'ın İleri Malzemeler ve Nanoteknoloji Anabilim Dalında Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.

(İmza)

Prof. Dr. Muhammed Asif YOLDAŞ  
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

## TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını beyan ederim.

Ezgi YILMAZ

# İKİNCİL LİTYUM İYON PİLLER İÇİN ÇİFT AKTİF MALZEMELİ KATOTLARIN GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Ezgi YILMAZ

ORCID:0000-0003-3671-3443

HİTİT ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

Yüksek Lisans Tezi

Haziran 2023

## ÖZET

Lityum iyon pillerin ana bileşenlerinden olan katot aktif malzemelerden elektrikli araç teknolojileri, tüketici elektroniği vb. gibi uygulamalarda istenen performans (enerji yoğunluğu, güç yoğunluğu, güvenlik ve fiyat) elde edilememektedir. Bu nedenle katot aktif malzeme gruplarının her birinin nano yapılandırma, katkılama, yüzey modifikasyonu gibi tekniklerle performanslarının iyileştirilmesine yönelik sayısız çalışma yürütülmektedir. Performans iyileştirmeye yönelik nispeten yeni stratejilerden biri de farklı gruplardan iki veya üç malzemeyi fiziksel karıştırma ile harmanlayarak, bu malzeme gruplarının her birinin avantajlarını dengeleyen, üstün özellikli elektrotlar üretmektir. Harmanlama yoluyla ana malzemelerin eksiklikleri en aza indirilebilir ve ortaya çıkan harman, daha yüksek kararlılık ve daha düşük maliyetle daha yüksek enerji veya güç yoğunluğuna sahip olacak şekilde ayarlanabilir. Bu motivasyonla hazırlanan tez kapsamında, katmanlı oksit ( $\text{Li}[\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}]\text{O}_2$ , NMC) ve fosfo-olivin ( $\text{LiFePO}_4$ , LFP) yapıdaki katot aktif malzemelerin farklı oranlarda harmanlanması yoluyla kompozit katotların üretimi gerçekleştirilmiş ve bu katotlara sahip CR2032 tipinde lityum iyon pillerin elektrokimyasal performansları araştırılmıştır. Katot bileşimine bağlı olarak özelliklerin belirlenmesi için şarj-deşarj hızı performansı, döngü performansı, döngüsel voltametri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan testlerde yüksekdeşarj hızlarında ( $> 2\text{C}$ ) ağırlıkça %20 LFP içeren elektrotun diğer elektrotlara göre belirgin şekilde daha yüksekdeşarj kapasitesi verdiği gözlemlenmiştir. 1C hızında yapılan döngü performansı testlerinde ise harman elektrotların artan LFP içeriği ile 100 döngü sonrası kapasite korunumlarını arttırdıkları gözlemlenmiştir. Döngüsel voltametri analizlerinde LFP oranı ~%20 olduğunda demir ve nikel iyonlarının redoks tepe noktası akım şiddetlerinin aynı değeri aldığı, bu

değerden sonra büyüklük sıralamasının değiştiği gözlemlenmiştir. Nyquist eğrilerine bakıldığında ise taze kapatılmış pillerde %20 LFP'ye kadar düşük iç direnç gözlemlenirken, tüm elektrotlarda artan döngü sayısına bağlı olarak yüzey direncinde bir artış gözlemlenmiştir. Bulgular değerlendirildiğinde yüksek enerji yoğunluğu ve çevrim ömrü istenilen uygulamalar için %80NMC+%20LFP harman elektrotun en iyi bileşim olduğu sonucuna varılmıştır. Bu değerler gözenekli elektrodu oluşturan parçacıkların boyut ve şekil dağılımlarına göre değişebileceği göz önünde bulundurulmalıdır.

**Anahtar Kavramlar:** Lityum iyon pil, katot aktif malzeme, harman elektrot, LFP, NMC, elektrokimya.

**Bilim Kodu:** 91514



# DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF DUAL ACTIVE MATERIAL CATHODES FOR SECONDARY LITHIUM ION BATTERIES

Ezgi YILMAZ

ORCID: 0000-0003-3671-3443

HITIT UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL

Master of Science Thesis

June 2023

## ABSTRACT

Cathode active materials, one of the main components of lithium ion batteries, are still unable to deliver the performance (energy intensity, power intensity, security and price) required by many applications. For this reason, numerous studies are carried out to improve the performance of each of the cathode active material groups with techniques such as nano configuration, doping and surface modification. One of the relatively new strategies for performance improvement is to blend two or three materials from different groups with physical mixing and produce superior electrodes that balance the advantages of each of these material groups. Through blending, the deficiencies of the main materials can be minimized and the resulting blend can be tailored to have higher energy or power density with higher stability at a lower cost. In this dissertation, prepared with this motivation, composite cathodes were produced by blending layered oxide ( $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ , NMC) and phospho-olivine ( $\text{LiFePO}_4$ , LFP) active materials in different proportions and the electrochemical performance of the CR2032 type batteries having these composite cathodes were investigated. To determine the electrochemical properties depending on the cathode composition rate performance, cycle performance, cyclic voltmetry and electrochemical impedance spectroscopy measurements were performed. It was observed that the blended electrode containing 20% LFP shows significantly higher discharge capacity at high discharge rates ( $> 2\text{C}$ ) compared to other electrodes. It was also observed that the capacity retention of the blended electrodes increased with increased amount of LFP after 100 cycles at 1C. In cyclic voltmetry, it was observed that, at about 20% LFP the redox peak intensities of iron and nickel ions have similar values. When

the Nyquist curves were examined, lowering of internal resistance up to 20% LFP addition was observed in freshly batteries, while an increase in interface resistance was observed with the increase in the number of cycles for all electrodes. It was concluded that 80%NMC+20%LFP blended electrode is the best composition for the applications that require high energy density with high cycle life. It should be noted that this value may vary for different size and shape distributions of the particles that make up the porous electrode.

**Key Terms:** Lithium ion battery, cathode active materials, blended electrode, LFP, NMC, electrochemistry.

**Science Code:** 91514





*Annem'e...*

## TEŞEKKÜR

Öncelikle beni akademik hayatın içerisine dahil eden, sabrını ve emeklerini esirgemeyen, deneyimlerini her koşulda aktaran, lisans, yüksek lisans ve tez çalışmam boyunca yol gösterici olan ve her zaman öğrencisi olmaktan gurur duyacağım danışmanım Doç. Dr. Öncü AKYILDIZ'a,

Tez çalışmalarımındaki birçok analizi laboratuvarında gerçekleştirmeme olanak sağlayan, vizyonunu örnek aldığım ve desteğini her zaman hissettiğim Prof. Dr. Servet TURAN'a,

Tez savunma jürisinde yer alan kıymetli hocalarım Doç. Dr. Kubilay KARACİF ve Doç. Dr. Aytekin UZUNOĞLU'na,

Tez çalışma sürecime yön veren, çalışmalarımı çok farklı noktalara taşıyan ve her daim destekçim olan Dr. Tayfun KOÇAK'a, çalışmalarımın her anında desteğini esirgemeyen Dr. Semih ENGÜN'e,

Tez yazma sürecimde yol gösterici olan ve motivasyonumu her daim yükselten Arş. Gör. Duygu CANDEMİR ve Arş. Gör. Bülent ALKAN'a, tez çalışma sürecimde analizlerimi gerçekleştirmemde yardımcı olan Ahmet Furkan BULUÇ'a,

Çalışmalarına hep destek olan ve yüksek motivasyonla devam ettirmem için bütün koşulları sağlayan Tayko Pil ekibine ve bu ekibin çok değerli üyeleri Ahmet Uygur ŞİMŞEK, Furkan NAZLI, Muhammet Ali ARSLAN ve Betül GÜR'e,

Zaman ve koşul fark etmeksizin tez çalışmamın her anında beni destekleyen, motivasyonumu her daim üst düzeye çıkaran, her fırsatta beni aile sıcaklığıyla karşılayan Ezgi Beyda KAMACI'ya teşekkürlerimi sunuyorum.

Son olarak bu günlere gelebilmem için her türlü olanağı sağlayan, her zaman daha iyisine ulaşabilmem için benden daha çok çaba gösteren annem Nezaket YILMAZ'a, babam Mitat YILMAZ'a ve ablam Şeyda YILMAZ'a, bütün çıkmazlarımda beni aydınlığa çıkartan ve hayatımın her alanında destekçim olan abim Eren YILMAZ'a, hep ışık olmak istediğim ve asıl motivasyon kaynağım kendileri olan yeğenlerim Ahmet Eren YILMAZ ve Ali Ege YILMAZ'a sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Ezgi YILMAZ

Bu tez çalışması MUH19001.21.014 proje numarası ve 'İkincil Lityum İyon Piller İçin Yüksek Enerji Yoğunluğu ve Yüksek Çevrim Ömrüne Sahip Çift Aktif Malzemeli Kompozit Katotların (NMC532/LFP/C) Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu' başlığı ile Hitit Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından desteklenmiştir.

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET .....	iv
ABSTRACT .....	vi
TEŞEKKÜR.....	ix
İÇİNDEKİLER .....	xi
TABLolar DİZİNİ.....	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	xvii
GİRİŞ.....	1

### 1. BÖLÜM

#### LİTERATÜR ÖZETİ

1.1. Pillerin Tarihçesi .....	4
1.2. Lityum İyon Piller.....	10
1.3. Katot Aktif Malzemeler .....	15
1.3.1. Fosfo-olivin yapılı katot aktif malzemeler .....	16
1.3.2. Katmanlı oksit yapılı katot aktif malzemeler .....	17
1.3.3. Kompozit yapılı katot aktif malzemeler .....	22

### 2. BÖLÜM

#### MALZEME ve METOT

2.1. Malzeme Karakterizasyonu.....	24
2.1.1. X-Işını kırınımı analizi .....	25
2.1.2. Partikül boyut analizi.....	26
2.1.3. Taramalı elektron mikroskobu.....	27
2.2. Katot Üretimi.....	28
2.3. Lityum İyon Pil Üretimi .....	29

2.4. Elektrokimyasal Karakterizasyon .....	31
2.4.1. Döngüsel voltametri .....	31
2.4.2. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi.....	31
2.4.3. Galvanostatik şarj-deşarj testleri.....	32

### **3. BÖLÜM**

#### **DENEY SONUÇLARI ve TARTIŞMA**

3.1. X-ışını Kırınım Desenleri .....	33
3.2. Patikül Boyutu, Boyut Dağılımı ve Morfolojisi .....	34
3.3. Deşarj Profilleri .....	37
3.4. Deşarj Hızı ve Döngü Performansları .....	39
3.5. Döngüsel Voltametri .....	41
3.6. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi.....	50
<b>SONUÇ</b> .....	<b>57</b>
<b>KAYNAKLAR</b> .....	<b>58</b>
<b>EKLER</b> .....	<b>71</b>
<b>EK-1</b> .....	<b>72</b>

## TABLolar DİZİNİ

<b>Tablo</b>	<b>Sayfa</b>
<b>Tablo 1.1.</b> Pil teknolojisinin tarihsel gelişimi (Padbury ve Zhang, 2011; Macdonald ve Schmuki, P. 2007).....	<b>6</b>
<b>Tablo 1.2.</b> Birincil pillerin karşılaştırılması (Macdonald ve Schmuki, 2007).....	<b>8</b>
<b>Tablo 1.3.</b> İkincil pillerin karşılaştırılması (Macdonald ve Schmuki, 2007). ....	<b>9</b>
<b>Tablo 2.1.</b> LiFePO <sub>4</sub> ve Li[Ni <sub>0,5</sub> Mn <sub>0,3</sub> Co <sub>0,2</sub> ]O <sub>2</sub> tozlarından hazırlanan harmanların kompozisyonları ve isimlendirilmesi.....	<b>24</b>
<b>Tablo 2.2.</b> Partikül boyutunun bazı elektrot özelliklerine etkisi (Anonim 2018) .....	<b>26</b>
<b>Tablo 3.1.</b> LFP ve NMC parçacıklarının ortalama yarıçapları, teorik yoğunlukları ve hesaplanan hacim, yüzey alanı ve kütleleri .....	<b>48</b>
<b>Tablo 3.2.</b> Harman elektrotlardaki LFP ve NMC parçacıklarının toplam ağırlıkları, sayıları ve yüzey alanları. ....	<b>48</b>
<b>Tablo 3.3.</b> LFP, NMC ve harman elektrotların potansiyel-akım eğrilerindeki tepe noktası değerleri .....	<b>50</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Bağdat pili (Buchmann, 2021) .....	5
Şekil 1.2. Farklı pil çeşitlerinin güç yoğunluğu ve enerji yoğunluğu karşılaştırılması (Van den Bossche vd., 2006).....	10
Şekil 1.3. 2021-2030 Lityum iyon pil pazarının yıllara göre değişimi (Anonim, 2022c) .....	11
Şekil 1.4. Lityum iyon pil türlerinin şematik gösterimi: a) düğme, b) silindir, c) prizma ve d) kese şekilleri (Liang vd., 2019) .....	12
Şekil 1.5. Şarj edilebilir lityum iyon hücrenin şematik diyagramı (Gülbeyaz, 2019).....	13
Şekil 1.6. LiFePO <sub>4</sub> 'ün kristal yapısı FeO <sub>6</sub> oktahedreleri koyu yeşil, LiO <sub>6</sub> oktahedreleri açık yeşil, PO <sub>4</sub> tetrahedreleri sarı, lityum atomları kırmızı renkle gösterilmiştir (Tarascon ve Armand, 2001).....	16
Şekil 1.7. LiCoO <sub>2</sub> 'in yapısı: a) eş altıyüzlü katmanlı kristal yapı, b) CoO <sub>6</sub> oktahedreleri, c) oksit katmanların istif düzeni (ABCABC) (Freitas vd., 2017).....	18
Şekil 1.8. Li[Ni <sub>x</sub> Mn <sub>y</sub> Co <sub>z</sub> ]O <sub>2</sub> bileşikleri için üçlü faz diyagramı (Schipper vd., 2016).....	21
Şekil 1.9. a) katmanlı oksit, b) fosfo-olivin ve c) spinel oksit katot aktif malzemelerin tipik özellikleri.....	22
Şekil 2.1. Gelen ve kırılan X-ışınları.....	25
Şekil 2.2. Küçük ve büyük parçacıkların bimodal partikül karışımının paketleme yoğunluğunun büyük parçacıkların yüzdesi ile değişiminin şematik gösterimi (Bennet ve Smith, 2001).....	27
Şekil 2.3. Lityum-iyon piller için katot hazırlama akış şeması. ....	29
Şekil 2.4. Eldivenli kabin sistemi (Şen, 2014).....	30
Şekil 2.5. Lityum iyon düğme pil kapatma sırasının şematik gösterimi (Skare, 2016).....	31
Şekil 3.1. LFP, NMC, B10, B20, B30 ve B40 katot tozlarının X-ışını kırınım desenleri.....	33
Şekil 3.2. LFP tozunun tane boyutu dağılımı (yarı logaritmik ölçekte) .....	34
Şekil 3.3. NMC tozunun tane boyutu dağılımı (yarı logaritmik ölçekte) .....	35
Şekil 3.4. a-b) LFP ve c-d) NMC tozlarına ait SEM görüntüleri .....	36

<b>Şekil 3.5.</b> Harmanlanmış tozların SEM görüntüleri: a) %10, b) %20, c) %30 ve d) %40 LFP içeren numuneler.....	<b>36</b>
<b>Şekil 3.6.</b> LFP ve NMC tozlarından üretilen katotlardan oluşturulan pillerin 2,7-4,4 V potansiyel aralığında, C/10'da 5. çevrimdeki voltaj profilleri .....	<b>37</b>
<b>Şekil 3.7.</b> LFP ve NMC tozlarından üretilen harman katotlardan oluşturulan pillerin 2,7-4,4 V potansiyel aralığında, C/10'da 5. çevrimdeki voltaj profilleri .....	<b>38</b>
<b>Şekil 3.8.</b> LFP ve NMC tozlarından üretilen katotlardan oluşturulan pillerin 2,7-4,4 V potansiyel aralığında deşarj hızı performansları .....	<b>40</b>
<b>Şekil 3.9.</b> LFP ve NMC tozlarından üretilen katotlardan oluşturulan pillerin 2,7-4,4 V potansiyel aralığında 1C hızında döngü performansları.....	<b>41</b>
<b>Şekil 3.10.</b> LFP elektrodunun CV grafiği .....	<b>43</b>
<b>Şekil 3.11.</b> NMC elektrodunun CV grafiği.....	<b>43</b>
<b>Şekil 3.12.</b> B10 elektrodunun CV grafiği.....	<b>44</b>
<b>Şekil 3.13.</b> B20 elektrodunun CV grafiği.....	<b>44</b>
<b>Şekil 3.14.</b> B30 elektrodunun CV grafiği.....	<b>45</b>
<b>Şekil 3.15.</b> B40 elektrodunun CV grafiği.....	<b>45</b>
<b>Şekil 3.16.</b> LFP ve NMC elektrotlarının kıyaslamalı CV grafiği.....	<b>46</b>
<b>Şekil 3.17.</b> NMC ve harman elektrotların kıyaslamalı CV grafiği.....	<b>46</b>
<b>Şekil 3.18.</b> Harmanladaki LFP miktarına göre anot pik akımı şiddetindeki değişme.....	<b>47</b>
<b>Şekil 3.19.</b> Toplam parçacık alanı (A) ve redoks reaksiyonları sırasında alıp verilen elektron sayısı çarpımının harman elektrotlardaki ağırlıkça % LFP miktarına göre değişimi. ....	<b>49</b>
<b>Şekil 3.20.</b> LFP elektrodunun Nyquist eğrileri.....	<b>51</b>
<b>Şekil 3.21.</b> NMC elektrodunun Nyquist eğrileri.....	<b>51</b>
<b>Şekil 3.22.</b> B10 elektrodunun Nyquist eğrileri.....	<b>52</b>
<b>Şekil 3.23.</b> B20 elektrodunun Nyquist eğrileri.....	<b>52</b>
<b>Şekil 3.24.</b> B30 elektrodunun Nyquist eğrileri.....	<b>53</b>
<b>Şekil 3.25.</b> B40 elektrodunun Nyquist eğrileri.....	<b>53</b>
<b>Şekil 3.26.</b> NMC ve harman elektrotlardan üretilen pillerin ilk döngü sonrası karşılaştırmalı Nyquist eğrileri.....	<b>54</b>

**Şekil 3.27.** NMC ve harman elektrotlardan üretilen pillerin ilk döngü sonrası karşılaştırmalı Nyquist eğrileri.....55



## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

$A_i$	Tek bir parçacığın yüzey alanı
$V_i$	Tek bir parçacığın hacmi
$m_i$	Tek bir parçacığın kütlesi
$r_i$	Ortalama parçacık yarıçapı
$\rho_i$	Teorik malzeme yoğunluğu
$d$	Düzlemler arası mesafe
$d_{50}$	Ortalama partikül boyutu
$I$	Elektrik akımı
$I(t)$	Alternatif akım
$R$	Direnç
$U(t)$	Sinüzoidal gerilim sinyali
$Z$	Atom numarası
$\theta$	Kırınım açısı
$\lambda$	X-Işını dalga boyu

### Kısaltmalar

BSE	Geri Saçılan Elektron (BackScattered Electron)
CNF	Karbon Nanofiber (Carbon Nanofiber)
CNT	Karbon Nanotüp (Carbon Nanotube)
DEC	Dietil Karbonat (Diethyl Carbonate)
DMC	Dimetil Karbonat (Dimethyl Carbonate)
DME	Dimetoksietan (Dimethoxyethane)
EC	Etilen Karbonat (Ethylene Carbonate)
EIS	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (Electrochemical Impedance Spectroscopy)

EMC	Etil Metil Karbonat (Ethyl Methyl Carbonate)
EV	Elektrikli Araç (Electric Vehicle)
HEV	Hibrid Elektrikli Araç (Hybrid Electric Vehicle)
HF	Hidrojen Florür (Hydrogen Fluoride)
LCO	Lityum Kobalt Oksit, $\text{LiCoO}_2$ (Lithium Cobalt Oxide)
LFP	Lityum Demir Fosfat, $\text{LiFePO}_4$ (Lithium Iron Phosphate)
LMO	Lityum Manganez Oksit, $\text{LiMnO}_2$ (Lithium Manganese Oxide)
LMP	Lityum Manganez Fosfat, $\text{LiMnPO}_4$ (Lithium Manganese Phosphate)
M	Geçiş Metali (Transition Metal)
MO	Metal Oksit (Metal Oxide)
NCA	Lityum Nikel Kobalt Alüminyum Oksit, $\text{LiNiCoAlO}_2$ (Lithium Nickel Cobalt Aluminum Oxide)
NMC	Lityum Nikel Mangan Kobalt Oksit, $\text{LiNiMnCoO}_2$ (Lithium Nickel Manganese Cobalt Oxide)
PC	Propilen Karbonat (Propylene Carbonate)
SE	İkincil Elektronlar (Secondary Electrons)
SEI	Katı-Elektrolit Arafaz (Solid-Electrolyte Interphase)
XRD	X-Işını Kırınımı (X-Ray Diffraction)

## GİRİŞ

Gelişen kentleşme ile artan insan hareketliliği enerjiye olan gereksinimi arttırmaktadır. Diğer enerji kaynaklarına göre daha fazla enerji yoğunluğuna sahip olan fosil yakıtlar ( $\sim 3000 \text{Whl}^{-1}$ ) günümüzde bu ihtiyaca cevap verse de fosil yakıt (benzin, motorin, LPG, doğalgaz, vs.) kullanımı çevresel problemlere neden olmakta ve yüzyıllar içerisinde oluşmuş rezervler hızla tükenmektedir (Tarascon, 2010). Örneğin, şehirlerde hava kirliliğine sebep olan en büyük etken içten yanmalı motorlu araçların çıkardığı karbon dioksit ( $\text{CO}_2$ ) gazı olarak gösterilmektedir. İçten yanmalı bir araç 1 litre fosil yakıt tükettiğinde ortalama 1,5 kg  $\text{CO}_2$  emisyonuna neden olmaktadır (Tarascon, 2010). Yanma sonucu ortaya çıkan metan ( $\text{CH}_4$ ) ve diazot monoksit ( $\text{N}_2\text{O}$ ) gibi sera etkisi olan gazlar ise iklim değişikliği ve küresel ısınma gibi birçok soruna yol açmaktadır (Kılıç, 2008). Bu nedenlerle rüzgâr, güneş, dalga ve hidroelektrik enerjisi gibi yenilenebilir temiz enerji kaynaklarına olan talep giderek artmaktadır. Ancak bu enerji kaynaklarının kullanımının önündeki en büyük engel elde edilen enerjinin konum, mevsim ve zaman gibi değişkenlere bağlı olmasıdır. Bu nedenle enerji verimliliğinin yüksek olduğu zamanlarda enerjiyi depolayabilen, enerji verimliliğinin düşük olduğu zamanlarda da depoladığı enerjiyi geri besleyebilen “enerji depolama sistemleri” önem kazanmıştır. Benzer şekilde elektrik enerjisinin de güvenli, düşük maliyetli, kesintisiz ve daha verimli kullanılabilmesi, depolanabilmesine bağlıdır. Taşınabilir tüketici elektroniği, hibrit elektrikli araçlar (Hybrid Electric Vehicles, HEV) ve elektrikli araçlar (Electric Vehicles, EV) gibi uygulamalarda “elektrokimyasal enerji depolama sistemleri” kullanılır. Elektrokimyasal enerji depolama, elektrik enerjisinin bir pilin veya süper kapasitörün elektrot malzemelerinin kimyasal bağlarında depolanmasını ve kimyasal enerji ile elektrik enerjisi arasındaki dönüşüm reaksiyonlarını içerir. Bu nedenle bu sistemlerde kullanılan elektrot malzemeleri “enerji malzemeleri” olarak da adlandırılır. Bu kapsamda lityum iyon piller ve bu pillerde kullanılan enerji malzemeleri ön plana çıkmaktadır.

Anot (negatif elektrot), katot (pozitif elektrot) ve elektrolitten oluşan elektrokimyasal sistemler olan lityum iyon piller, yüksek enerji depolama kapasitesi, enerjiyi en düşük hacim ve ağırlıkta depolayabilme, uzun döngü ömrü, yüksek şarj/deşarj verimi ve düşük maliyet gibi avantajlara sahiptir. Bu sistemlerde lityum iyon depolama kapasitesini belirleyen faktörler şunlardır: (1) elektrotun değerlik durumunu değiştirebilme yeteneği; (2)  $\text{Li}^+$  iyonlarını barındırmak için mevcut alan; ve (3) elektrokimyasal reaksiyonların tersine çevrilebilirliği. Anlaşılacağı üzere yüksek enerji yoğunluğuna sahip pillerin elde edilebilmesi ancak yüksek kapasiteye sahip elektrot malzemelerinin geliştirilmesine bağlıdır. Ticari olarak üretilen pillerde elektrotlar aktif madde adı verilen çok sayıda parçacığın bağlayıcı bir matris içerisinde dağınık olarak yerleştiği gözenekli yapılar şeklindedir. Pilin şarj vedeşarj olması esnasında lityum atomları gözenekli elektrodu oluşturan aktif maddenin kristal örgüsündeki boşluklara girip çıkabilir ve bu olaya lityum interkalasyonu denir (Huggins, 2009). Aktif malzemeler genel olarak yapılarına göre üç ana grupta toplanır. Bunlar; katmanlı oksit, fosfo-olivin ve spinel yapıdaki katot aktif malzemelerdir. Her bir malzeme grubunun kendine özgü özellikleri vardır.

Lityum kobalt oksit ( $\text{LiCoO}_2$ , LCO), lityum nikel mangan kobalt oksit ( $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ,  $x+y+z=1$ , NMC) veya lityum nikel kobalt alüminyum oksit ( $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ ,  $x+y+z=1$ , NCA) gibi katmanlı oksit grubuna dahil olan aktif malzemeler yüksek özgül kapasite, yüksek enerji yoğunluğu, ortalama güç yoğunluğu ve çevrim ömrüne sahiptirler. Bu avantajların yanı sıra ısıl kararlılık, neme karşı duyarlılık, toksiklik ve yüksek hammadde fiyatları gibi etkenler ise ciddi anlamda dezavantaj sağlamaktadır (Chikkannanavar vd., 2014; Olivetti, vd., 2017; Xu, vd., 2017b; Zhang vd., 2019). Lityum demir fosfat ( $\text{LiFePO}_4$ , LFP) veya lityum mangan fosfat ( $\text{LiMnPO}_4$ , LMP) gibi fosfo-oliviner yüksek ısıl ve kimyasal kararlılığa sahip olmaları (Yamada vd., 2001) nedeniyle yüksek güvenlik ve çevrim ömrü gerektiren uygulamalar için uygun malzemelerdir. Ortalama bir özgül kapasite ile yüksek deşarj hızı sağlayabilirler, toksik olmayıp katmanlı oksitlerden daha ucuzlardır (Padhi vd., 1997; Zaghbi vd., 2008; Lanjan vd., 2020). Diğer taraftan, lityum mangan oksit ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , LMO) gibi spinel malzemelerde yüksek güç yoğunluğu ve düşük fiyata, oldukça düşük bir özgül kapasite ve düşük enerji yoğunluğu eşlik etmektedir. Manganlı spinel malzemelerin en büyük dezavantajı ise elektrolitle temas halindeyken kimyasal olarak kararlı olmalarıdır (Lee vd., 2010; Pieczonka vd., 2013).

Ülkemizin de yatırım yapmakta olduğu elektrikli araçların yaygın olarak kullanılmaya başlanması karşısındaki ana engel uygun pil teknolojisinin bulunmaması, esas olarak da var olan katot malzemeleri ile istenen enerji yoğunluğu, güç yoğunluğu, güvenlik ve fiyatın elde edilememesidir (Demir, 2020; Scrosati vd., 2011; Blomgren, 2017; Kim vd., 2019). Bu nedenle yukarıda bahsedilen üç ana katot aktif malzeme grubunun her birinin nano yapılandırma (Kunduracı, 2007; Nie vd., 2018), katkılama (Chung vd., 2002; Pişkin, 2018), yüzey modifikasyonu (Geng ve Ohno 2013; Gao vd., 2018) gibi tekniklerle elektrikli otomotiv uygulamaları için performanslarının iyileştirilmesine yönelik sayısız çalışma yürütülmektedir. Katot ölçeğinde bakıldığında performans iyileştirmeye yönelik stratejilerden biri de farklı gruplardan iki (Julien vd., 2016a; Lee vd., 2019) veya üç malzemeyi (Manivanna vd., 2010; Jobst vd., 2020) fiziksel karıştırma ile harmanlayarak, bu malzeme gruplarının her birinin avantajlarını dengeleyen, üstün özellikli elektrotlar üretmektir. Harmanlama yoluyla ana malzemelerin eksiklikleri en aza indirilebilmekte ve ortaya çıkan harman daha yüksek kararlılık ve daha düşük maliyetle daha yüksek enerji veya güç yoğunluğuna sahip olacak şekilde ayarlanabilmektedir (Chikkannanavar vd., 2014; Heubner vd., 2018). Bu nedenlerle katmanlı oksit, fosfo-olivin ve/veya spinel yapıların harmanlama yoluyla birden fazla aktif malzemeli kompozit katotlu bataryaların üretimine yönelik çalışmalar artmaktadır.

Bu motivasyonla hazırlanan tez kapsamında katmanlı oksit ( $\text{Li}[\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}]\text{O}_2$ , NMC) ve fosfo-olivin (LFP) yapıdaki aktif malzemelerin farklı oranlarda harmanlanması yoluyla farklı katotlar üretilmiş ve bu katotlara sahip CR2032 tipinde lityum iyon pillerin elektrokimyasal performansları araştırılmıştır. Tezin literatür özeti bölümünde pillerin tarihçesi, lityum iyon pillerin bileşenleri ve çalışma prensipleri, fosfo-olivin ve katmanlı oksit yapıdaki katot aktif malzemelerin yapıları ve özellikleri, ve harmanlanmış elektrotlar hakkında literatür taraması sunulmuştur. İkinci bölümde bu tez kapsamında kullanılan malzeme ve metotlar hakkında bilgi

verilmiştir. Üçüncü bölümde ise elde edilen deneysel bulgular sunularak literatürdeki çalışmalar ile karşılaştırılmış ve tartışılmıştır. Tezin son bölümünde sonuç ve önerilerden bahsedilmiş ve bu çalışmadan elde edilen bilgiler ışığında gelecekte yapılacak çalışmalar tartışılmıştır.



# 1. BÖLÜM

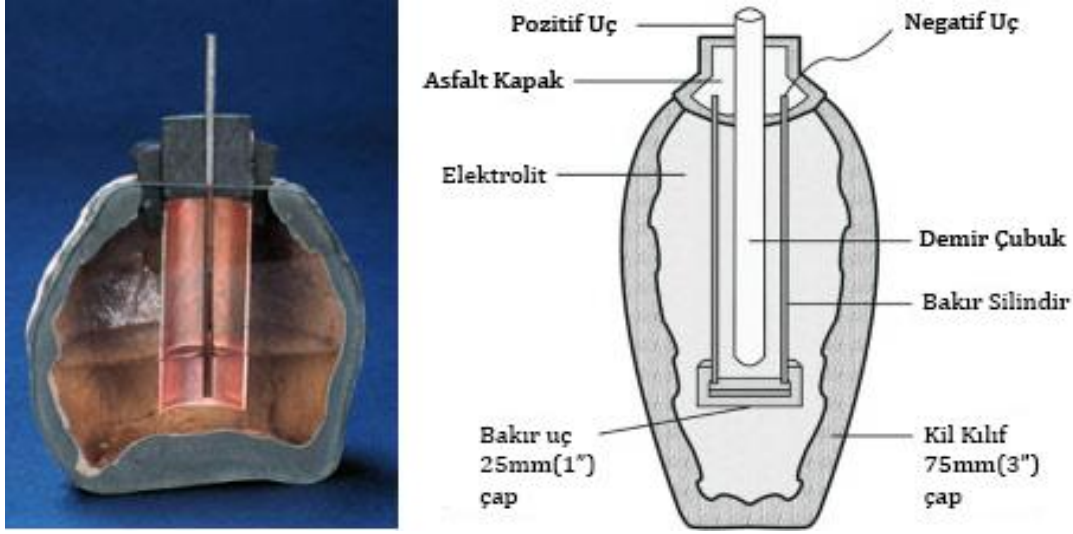
## LİTERATÜR ÖZETİ

### 1.1. Pillerin Tarihçesi

Elektriğin tarihçesi yaklaşık üç yüz yıl önce Benjamin Franklin'in yapmış olduğu çalışmalara dayandırılabilir (Büçkün, 2020). Keşfinden sonra, insanlar elektrik enerjisini hayatlarının her alanında kullanmak istemişlerdir. Bu enerji türüne artan taleple birlikte gerek elektrik enerjisinin başka enerji türlerine dönüştürülmesi gerekse farklı enerji türlerinin elektrik enerjisine dönüştürülmesi için yoğun bir serüven başlamıştır. Bu kapsamda elektrik enerjisinin üretiminin yanı sıra nasıl depolanacağı konusunda yapılan öncü araştırmalar sonucunda günümüzde insan hayatında önemli bir rolü olan piller ortaya çıkmıştır. Piller en geniş tanımıyla yükseltgenme ve indirgenme tepkimelerinden yararlanarak kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürebilen ve depolayan taşınabilir elektrokimyasal hücrelerdir.

Alman arkeolog Wilhelm Konig'in 1936 yılında Bağdat'ın Khujut Rabu bölgesinde gerçekleştirdiği arkeolojik kazılar sırasında yaklaşık iki bin yıl önce üretildiği tahmin edilen kilden yapılmış bir kupa'nın içine yerleştirilmiş bakır bir silindirden oluşan yapı Şekil 1.1'de gösterilmiştir (Kul, 2020). Bu buluntu üzerine yapılan araştırmalarda bakır borunun içine demir bir çubuk yerleştirilmesi ve sirke gibi asidik bir sıvı ile doldurulması durumunda 1,1 ila 2,0 volt (V) arasında elektrik gerilimi üretebileceği öne sürülmüştür (Buchmann, 2021). Geçmişte tam olarak ne amaçla kullanıldığı bugün bir tartışma konusu olan 'Bağdat Pili' bir tarafa koyarsak, tarihte bilinen ilk elektrokimyasal hücrenin 18. yüzyılın sonlarında İtalyan Luigi Galvani ve Alessandro Volta'nın çalışmaları sonucunda ortaya çıkmış olduğu kabul edilmektedir. Galvani, iki metal arasına konulan kurbağa bacağının metal ile temas ettiğinde seğirmesi sonucu bir biyoelektriksel enerji gözlemlemiştir. Galvani'nin çalışmasından ilham alan Volta ise çinko ve gümüş diskler arasına kumaş parçası yerleştirerek tuzlu suyun içine daldırması ve bir elektrokimyasal hücre oluşturmuştur. 'Voltaik yığın' adını verdiği bu hücreden elektrik akımı elde etmiştir (Scrosati, 2011). Bu icat, geçen üç yüzyıldan beri pil teknolojisine ışık tutmuş ve bu alanda yapılan birçok çalışmanın temelini oluşturmuştur.

Tarihteki ilk şarj edilen pil 1859 yılında Fransız kimyacı Gaston Plantie tarafından icat edilmiştir. Plantie, gözenekli bir kumaş parçasıyla birbirinden ayırdığı iki kurşun levhayı, sülfürik asit ile doldurduğu bir cam kabın içerisine yerleştirerek oluşturduğu hücreden 2 V gerilim elde etmiştir (Doğrusöz, 2014).



Şekil 1.1. Bağdat pili (Buchmann, 2021).

Lityum iyon pillerle ilgili ilk çalışmalar ise 1912 yılında G.N. Lewis tarafından başlatılmıştır (Lewis ve Keyes, 1913). Negatif elektrot olarak metalik halde lityum, pozitif elektrot olarak ise mangan dioksitin ( $MnO_2$ ) kullanıldığı bu pillerden 1,5 ile 3,7 V gerilim elde edilmiştir (Doğrusöz, 2014). Katot malzemesi olarak titanyum disülfür ( $TiS_2$ ) ve anot malzemesi olarak lityum metalinin kullanıldığı ilk ticari şarj edilebilir (ikincil) lityum iyon piller Exxon firması tarafından 1975 yılında üretilmiştir. Katmanlı yapıya sahip olan lityum titanyum disülfür ( $Li_xTiS_2$ ) tersinir şekilde lityum giriş çıkışına (interkalasyonuna) izin verir (Whittingham, 1976). Bu pillerde lityum metalinin dendritik büyümesine bağlı olarak pil kısa devre yaptığında ortaya çıkan aşırı ısınma nedeniyle güvenlik problemleri oluşmuş ve anotta lityum interkalasyonuna izin verecek aktif malzemelerin kullanılmasının bir ihtiyaç olduğu görülmüştür (Tarascon ve Armand, 2001). Bu problemi çözerek ticari başarı yakalayan ilk pil 1991 yılında SONY firması tarafından piyasaya sürülmüştür. 4 V gerilim üretebilen bu lityum iyon pilde katot olarak 1980'lerin başında Goodenough ve ekibi tarafından geliştirilen katmanlı yapıdaki lityum kobalt oksit ( $LiCoO_2$ ), anot olarak grafit ve susuz bir elektrolit kullanılmıştır (Nagaura ve Tozawa, 1990). Günümüzde, ikincil lityum iyon pil teknolojisi halen interkalasyon bileşiklerinin geliştirilmesine bağlı olarak ilerlemektedir. Pil teknolojisinin geçmişten günümüze kadar gelen tarihsel gelişimi Tablo 1.1'de verilmiştir.

**Tablo 1.1.** Pil teknolojisinin tarihsel gelişimi (Padbury ve Zhang, 2011; Macdonald ve Schmuki, 2007).

<i>Yıl</i>	<i>Kişi veya şirket adı</i>	<i>İcat</i>
1600	William Gilbert	İlk elektrokimyasal çalışmanın yayınlanması
1791	Luigi Galvani	Hayvansal elektriğin keşfi
1800	Alessandro Volta	Voltaik hücrenin icadı
1820	Andre Marie	Manyetizmadan elektrik elde edilmesi
1830	Micheal Faraday	Faraday yasası
1836	John Frederic Daniell	Daniell hücresinin icadı
1839	William Robert Grove	Yakıt hücresinin icadı
1859	Gaston Plante	Kurşun-asit pilinin icadı
1868	Georges Leclanche	Çinko-karbon pilinin icadı
1878	Maiche	Hava pilinin icadı
1899	Waldmar Jungner	Nikel-kadmiyum pilinin icadı
1901	Thomas Edison	Nikel-demir pilinin icadı
1912	G. N. Lewis	İlk lityum pillerin geliştirilmesi
1920	Henri André	Çinko-gümüş oksit pilinin keşfi
1965	Union Carbide	Birincil alkali pillerin geliştirilmesi
1970	D.A Nole ve V. Moss	Lityum-sülfür pillerin icadı
1970	-	Nikel-hidrür pilinin icadı
1973	Saft Şirketi	İlk ticari lityum-iyon piller
1975	-	Şarj edilebilir alkali piller
1980	J. B. Goodenough	LiCoO <sub>2</sub> katot bileşiğinin sentezlenmesi
1981	J. B. Goodenough	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> katot bileşiğinin sentezlenmesi
1982	Stanford R. Ovshinsk	Nikel-metal hibrit piller
1991	Sony	Lityum iyon pillerin ticarileştirilmesi
1996	Akira Yoshino	LiNi <sub>x</sub> Mn <sub>y</sub> Co <sub>z</sub> Sentezlenmesi
1997	J. B. Goodenough	LiFePO <sub>4</sub> katot bileşiğinin sentezlenmesi

Piller, farklı uygulamaların çeşitli ihtiyaçlarını karşılamak üzere birincil (şarj edilemez) ve ikincil (şarj edilebilir) olmak üzere iki grupta sınıflandırılmaktadır (Kim, 2004). Birincil piller tek seferde kimyasal enerjilerini elektrik enerjisine çevirip deşarj olurlar. Reaktif bileşenler deşarj esnasında tümüyle harcadığı için pilin tekrar kullanılması mümkün değildir. Ticari olarak çeşitli elektronik ve elektrikli cihazlarda kullanılan bu piller düşük maliyetli ve hafiftir (Annamalai, 2007). Oyuncaklar, hesap makinaları, saatler, el fenerleri, işitme cihazları gibi bataryalı taşınabilir aletlerde kullanılan ve pil pazarının büyük bir kısmına hitap eden bu piller kurşun, civa, nikel, çinko, gümüş, kadmiyum gibi insan sağlığına ve doğaya zararlı ağır metal elementleri içermektedir. Çinko-karbon, alkali ve gümüş oksit piller bu sınıfa örnek olarak verilebilir.

Şarj edilebilen piller ise deşarj akımının tersi yönünde bir akım uygulandığında elektrik enerjisini kimyasal enerji olarak depolayabilen pillerdir. Bu işlem yüzlerce kez tekrar edebilir. Şarj edilebilen piller uzun kullanım süreleri, yüksek enerji sağlayabilmeleri nedeniyle akıllı telefonlar, dizüstü bilgisayarlar, tabletler, dijital kameralar ve bluetooth cihazlar gibi taşınabilir elektronik cihazlarda kullanılmaktadırlar. En sık kullanılan şarj edilebilen pil çeşitleri nikel kadmiyum, nikel metal hidrür, kurşun asit, alkali ve lityum iyon pillerdir. Bu piller arasında, nikel kadmiyum piller ağır, toksik ve hafıza etkisine sahiptirler. Nikel metal hidrür pillerin de tıpkı nikel kadmiyum pillerde olduğu gibi insan sağlığı ve çevreye olumsuz etkileri vardır. Buna ilaveten, hızlı şarj sırasında ısınma ve kendi kendine deşarj olma gibi dezavantajları da vardır. Kurşun asit piller ise yüksek ağırlık, düşük enerji yoğunluğu ve sınırlı şarj-deşarj döngüsü gibi bazı sınırlayıcı özelliklere sahiptirler. Bu tez kapsamında ilerleyen bölümlerde detaylı olarak anlatılacak olan lityum iyon piller ise düşük bakım gereksinimi, uzun ömürlü olmaları ve geniş uygulama alanlarına sahip olmalarından dolayı araştırmacıların odağı konumuna gelmiştir (Biçer vd., 2021) Birincil ve ikincil pillerin genel karakteristik özelliklerinin karşılaştırılması Tablo 1.2 ve Tablo 1.3'te sunulmuştur.

**Tablo 1.2.** Birincil pillerin karşılaştırılması (Macdonald ve Schmuki, 2007).

<i>Pilin bileşimi</i>	<i>Enerji yoğunluğu (Wh/kg)</i>	<i>Açık devre potansiyeli (V)</i>	<i>Çalışma potansiyeli (V)</i>	<i>Kesme potansiyeli (V)</i>	<i>Kendi kendine deşarj hızı (% kayıp/yıl)</i>	<i>Elektrolit</i>	<i>Fiyat karşılaştırması<sup>1</sup></i>
Leclanche Pili Zn/C-MnO <sub>2</sub>	65	1,5 - 7,5	1,5	0,9	10	Sulu	1
Magnezyum Piller Mg-MnO <sub>2</sub>	100	1,9 - 2,0	1,6	1,2	3	Sulu	3
Alkali Piller Zn-MnO <sub>2</sub>	125	1,5 - 1,6	1,5	0,9	4	Sulu	2
Gümüş Oksit Ag <sub>2</sub> O/Zn	120	1,6	1,5	1,0	6	Sulu	5
Zn/Hava	340	1,45	1,5	0,9	3	Sulu	3
Li/SO <sub>2</sub>	260	3,1	3,0	2,0	2	Susuz <sup>2</sup>	5
Li/MnO <sub>2</sub>	230	3,5	3,0	2,0	1-2	Susuz <sup>3</sup>	4

<sup>1</sup> Ucuzdan pahalıya 1'den 5'e sıralama. <sup>2</sup> Asetonitril, <sup>3</sup> Propilen karbonat veya 1,2-dimethoxyethan.

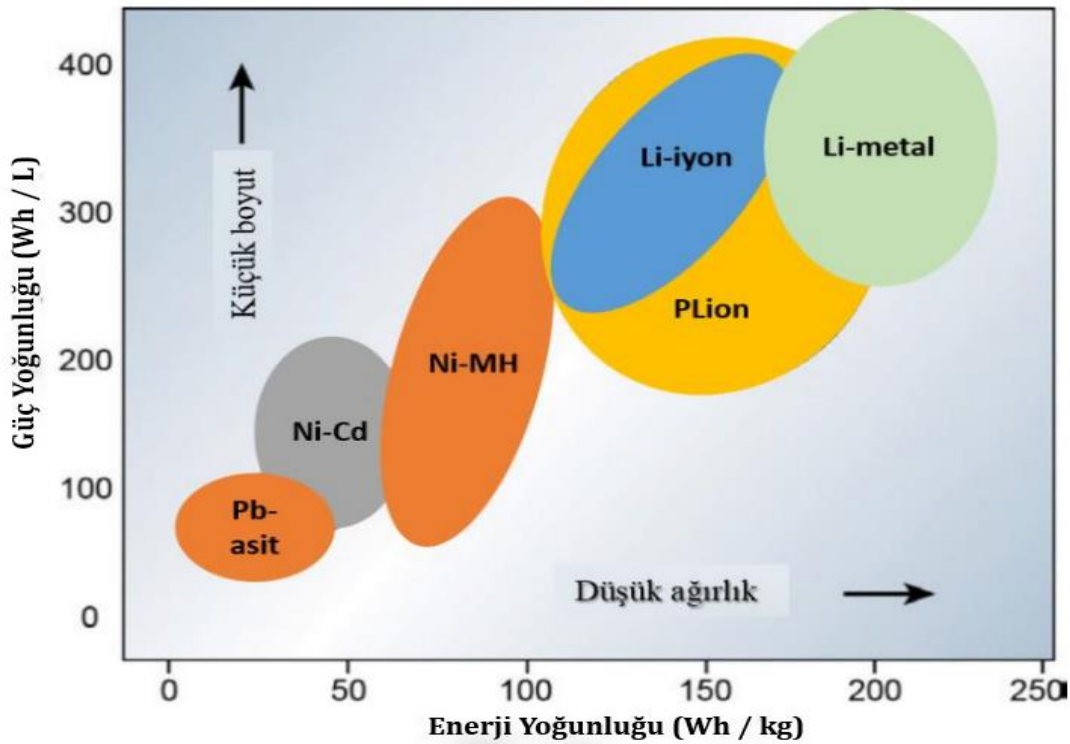
**Tablo 1.3.** İkincil pillerin karşılaştırılması (Macdonald ve Schmuki, 2007).

<i>Pilin bileşimi</i>	<i>Enerji yoğunluğu (Wh/kg)</i>	<i>Çalışma potansiyeli (V)</i>	<i>Çalışma sıcaklığı (°C)</i>	<i>Kendi kendine deşarj hızı (% kayıp/ay)</i>	<i>Çevrim ömrü</i>	<i>Yüksek deşarj hız performansı</i>	<i>Elektrolit</i>	<i>Fiyat karşılaştırması<sup>1</sup></i>
Kurşun Asit Piller	35	2,0 - 1,8	-40 - 50	2 - 3	200 - 700	İyi	Sulu	1
Ni/Cd Piller	30-35	1,25 - 1,0	-40 - 50	15 - 50	300 - 700	İyi	Sulu	2
Ni/H Piller	55	1,3 - 1,15	0 - 50	60	1500 - 6000	İyi	Sulu	4
Ni/MH Piller	50	1,25 - 1,1	-20 - 50	20	300 - 600	İyi	Sulu	3
Li-iyon Piller	90	4,0 - 2,5	-20 -55	5 -10	500 - 1000	Orta	Susuz <sup>2</sup>	3

<sup>1</sup> Ucuzdan pahalıya 1'den 5'e sıralama. <sup>2</sup> Organik çözeltiler; propilen karbonat, etilen karbonat, etil-metil karbonat gibi çözücüler.

## 1.2. Lityum İyon Piller

Lityum, metaller arasında  $0,534 \text{ g/cm}^3$  yoğunluğu ile en hafif olan elementtir. Elektrokimyasal sistemlerde karşı elektrotla oluşturulan potansiyel farkı kurşun-asit piller için 2,1 V ve çinko-karbon piller için 1,5 V iken lityum iyon pillerde 3,0 V üzerindedir (Biçer vd., 2021). Bu nedenlerle şarj edilebilen lityum iyon piller, kurşun asit ve ikincil alkalın (Ni-Cd veya Ni-MH) pillerden daha yüksek enerji yoğunluğu ile günümüzde en hızlı gelişen pil teknolojilerindedir (Anonim, 2011). Örneğin, EV ve HEV'lerde kullanılacak bataryalarda  $300 \text{ Wh/kg}^{-1}$ lik enerji yoğunluğu ihtiyacını karşılamak için, Şekil 1.2'ye incelendiğinde yaklaşık  $150 \text{ Wh/kg}$  enerji yoğunluğuna sahip 2 adet lityum iyon pili seri bağlamak yeterli olurken, nikel kadmiyum piller için bu sayı yaklaşık 6'ya çıkar. Bu aynı zamanda daha fazla depolama alanı ve daha fazla ağırlığa sebep olacağından menzil mesafesi katbekat düşer. Ulaşım sektöründe HEV uygulamalarında kullanılan bataryalar 15-20 kWh, EV uygulamalarında kullanılan bataryalar ise 85 kWh'ye kadar enerji kapasitesi gerektirmektedir (Anonim, 2011). Bundan dolayı günümüzde lityum iyon piller tüketici elektroniği ve HEV/EV pazarında enerji depolama teknolojisine hakim konuma gelmişlerdir. Yapılan araştırmalar (Şekil 1.3), 2022 yılında 69,45 milyar ABD doları olan lityum iyon pil pazarının yıllık %18,9 büyüme oranıyla 2030 yılına gelindiğinde yaklaşık 278,27 milyar ABD dolarına ulaşacağına işaret etmektedir (Anonim, 2022c).



Şekil 1.2. Farklı pil çeşitlerinin güç yoğunluğu ve enerji yoğunluğu karşılaştırılması (Van den Bossche vd., 2006).

Enerji yoğunluklarının yüksek olmasının yanı sıra lityum iyon piller, geleneksel şarj edilebilir pillere kıyasla uygulama kolaylığı sağlayan birçok avantaja sahiptir. Bu avantajlar, geniş sıcaklık aralığında çalışabilmesi, hızlı şarj/deşarj olabilmesi, uzun çevrim ömrüne ve yüksek coulomb verimliliğine sahip olması, kapasitenin kolay ölçülebilmesi, yüksek güvenlik performansı ve çevre dostu olması şeklinde sıralanabilir. Aynı zamanda, hafıza etkisinin neredeyse yok denecek kadar az olması lityum iyon pillere istenilen zaman aralığında şarj olabile özelliğini de kazandırmaktadır (Lee vd., 2022).

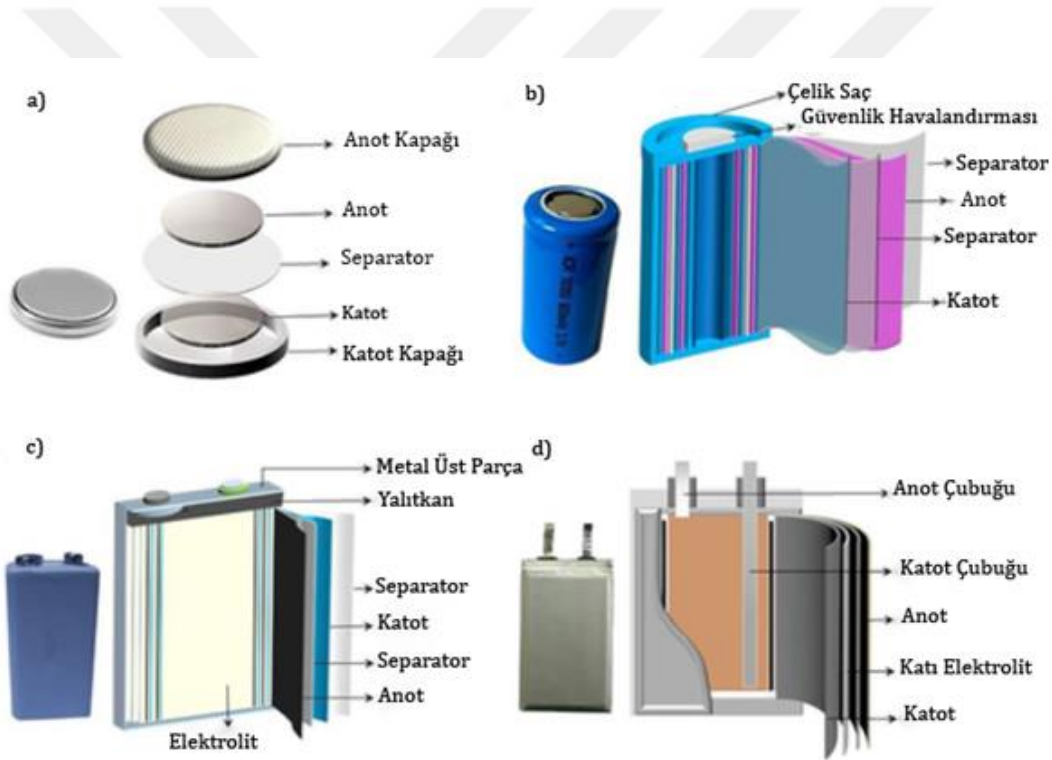


**Şekil 1.3.** 2021-2030 Lityum iyon pil pazarının yıllara göre değişimi (Anonim, 2022c).

Bütün bunlara ek olarak, lityum iyon pillerin raf ömürlerinin uzun olması da kullanım açısından önemli bir avantajdır. Bir pilin uzun bir raf ömrüne sahip olması, kapasitesini kaybetmeden daha uzun süre depolanabileceği anlamına gelir bu da pili daha güvenilir ve uygun maliyetli hale getirir. Raf ömrüne etki eden en büyük etken depolama alanının sıcaklığıdır. Kubiak ve arkadaşları yaptıkları çalışmada seri ve paralel bağlanan lityum iyon pillerden (LFP) oluşturulan bir akü sisteminin, +40 °C'ye ulaşan sıcaklıklarda 3 yılı aşkın bir süre bekledikten sonra ölçülen kullanılabilir kapasitesinin ilk kapasitenin %93'ü kadar olduğunu belirlemişlerdir (Kubiak vd., 2017).

Lityum iyon piller, küçük ev aletlerinden EV ve HEV'lere kadar farklı güç ihtiyaçlarını karşılamak için farklı boyutlarda üretilir. Örneğin bir elektrikli aracı çalıştırmak için aracın kumandasını çalıştıran pilden çok daha büyük pile ihtiyaç vardır. Günümüzde kullanılan ticari

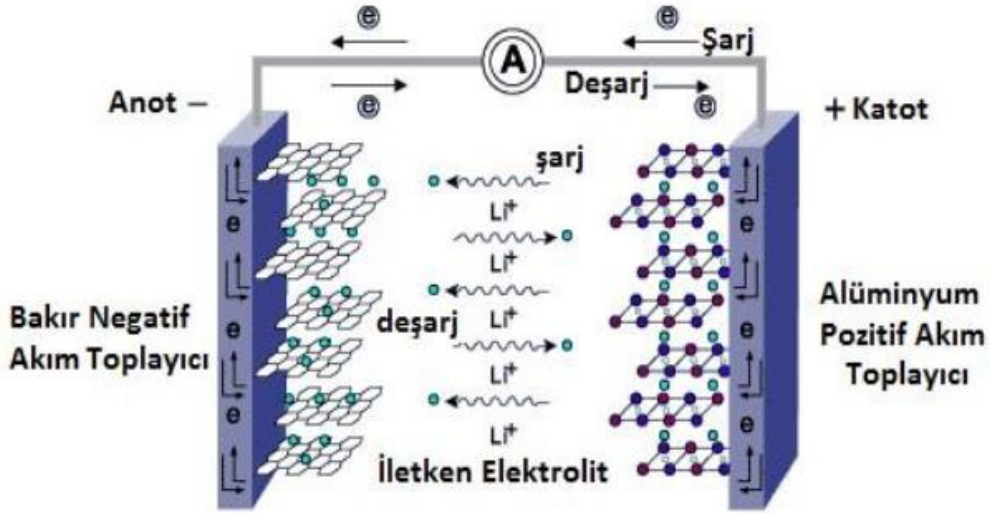
lityum iyon pil türleri Şekil 1.4'te gösterildiği gibi düğme, silindir, prizma ve kese formundadır (Liang vd., 2019). Silindirik lityum iyon pillere örnek olarak 49,2-50,5 mm uzunluğunda, 13,5-14,5 mm çapındaki tek hücreli standart AA piller ve daha çok batarya paketlerinde kullanılan standart 18650 (18 mm çap, 65 mm uzunluk) piller verilebilir (Choi ve Aurbach, 2016). Tipik olarak 18650 piller, prizmatik ve kese pillere göre %20 daha yüksek hacimsel enerji yoğunluğu (600-650 Wh/L'ye kadar) sağlar (Howard ve Spotnitz, 2007). Diğer taraftan paketleme düzeyinde daha az ölü hacim ve tasarım serbestliği sağlamaları nedeniyle prizmatik ve kese tipi piller, silindirik pillere göre daha yaygın kullanılmaktadır (Chen vd., 2020). Küçük oyuncaklardan tıbbi implantlara kadar çeşitli elektronik cihazlarda kullanılan düğme piller ise genellikle 1,5-3 V arası bir voltaj aralığında çalışır. Küçük boyutlarına rağmen yüksek enerji yoğunluğuna sahiptirler. En yaygın kullanılan düğme piller CR2016 (20 mm çap, 1,6 mm kalınlık), CR2032, CR2025, ve CR2450 olarak sıralanabilir.



**Şekil 1.4.** Lityum iyon pil türlerinin şematik gösterimi: a) düğme, b) silindir, c) prizma ve d) kese şekilleri (Liang vd., 2019).

Şekil 1.5'te gösterildiği gibi tipik bir lityum iyon pil hücresi elektrotlar (anot ve katot), elektrolit ve seperatörden oluşur. Pilin çalışması sırasında elektrolit/elektrot ara yüzeylerinde redoks tepkimeleri gerçekleşirken, elektrolit içerisinde de lityum iyonları ( $Li^+$ ) hareket eder.  $Li^+$  iyonlarının şarj esnasında katot aktif malzemenin kristal örgüsünden ayrılıp elektrolit içerisinde geçerek anot aktif malzemenin kristal örgüsüne yerleşir ve elektro aktif bileşik

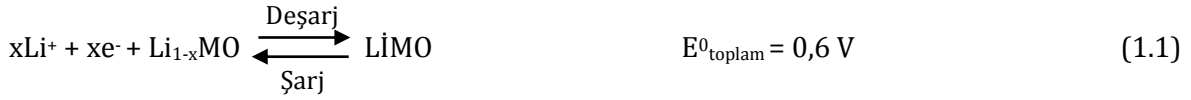
oluşturur. Deşarj sırasında ise bu durumun tam tersi gerçekleşir (Liu vd., 2016). Elektro aktif bileşikler konak adı verilen bir kristalin örgü boşluklarına konuk adı verilen uygun büyüklükteki bir atom ya da atom grubunun yerleşmesiyle oluşan bileşiklerdir. Konuk atom veya atom grubunun konak türün kristal örgü boşluklarına yerleşmesi kristal yapıyı bozmayan küçük bir değişime neden olursa tepkimeler tersinir olarak gerçekleşebilir (Whittingham ve Jacobson 1982).



**Şekil 1.5.** Şarj edilebilir bir lityum iyon hücrenin şematik diyagramı (Gülbeyaz, 2019).

İkincil lityum iyon piller, şarj ve deşarj esnasında lityum iyonlarının elektrolit içerisinde anot ve katot arasında iki yönlü hareketinden dolayı salıncak pil olarak da adlandırılır (Wakihara, 2001). Bir metal oksit (MO) katot ve lityumlanmış grafit ( $\text{LiC}_6$ ) anottan oluşan pil hücrelerinde şarj sırasında anot/elektrolit arayüzeyinde indirgenme reaksiyonları gerçekleşirken katot/elektrolit arayüzeyinde ise yükseltgenme reaksiyonları gerçekleşir (Eşitlik 1.1, 1.2). Bir hücrenin teorik voltajı Eşitlik 1.3'te verilen reaksiyonun serbest enerjisi ( $\Delta G^0$ ) ile ilişkili olup,  $\Delta G^0 = -nFE^0$  eşitliğiyle ifade edilir. Buradaki 'n' aktarılan elektron sayısını, 'F' Faraday'ın sabitini ve 'E<sup>0</sup>' hücrenin teorik voltajını göstermektedir. Kullanılan anot ve katot aktif malzemelerinin arasındaki potansiyel farktan kaynaklı olarak lityum iyon piller farklı gerilim değerlerine sahip olmaktadır (Whittingham ve Jacobson 1982). Pilin kapasitesi ise gerçekleşen tepkimeler sırasında alınan ya da verilen elektron sayısı ile ilişkilidir. Şarj-deşarj süresi boyunca dış devreden elektrotlar arasında taşınan  $\text{Li}^+$  iyon miktarını karşılayacak kadar akım geçmektedir (Biçer vd., 2021).

Pozitif Elektrot;



Negatif Elektrot;



Toplam Reaksiyon;



Günümüzde lityum iyon pillerin geliştirilmesi amacıyla anot, katot, elektrolit ve separatörler üzerine birçok çalışma yürütülmektedir. Separatörler lityum iyon pillerde katot ile anodu birbirinden ayırmak ve kısa devreyi engellemek amacıyla kullanılan ayırıcılardır. Bu ayırıcılar lityum iyonlarının geçişine izin verecek şekilde uygun gözenekli yapıdadırlar. İyi bir seperatörün elektriksel iletkenliğinin düşük, kimyasal, termal ve mekanik kararlılığının yüksek olması gerekir. Ticari uygulamalarda çoğunlukla polietilen ve polipropilen gibi polimerik içerikli seperatör kullanılmaktadır (Wang vd., 2016).

1970 yılında lityum iyonlarının titanyum disülfür bileşiği içerisine girebildiği keşfedildikten sonra geliştirilen ilk lityum iyon pilde negatif elektrot olarak lityum metali kullanılmıştır. Ancak lityum metali yüksek reaktif özelliği ve neme karşı hassasiyeti nedeniyle şarj esnasında stabilitesini koruyamaz ve uzun çevrim sürelerinde lityum anot üzerinde dendritik yapılar oluşur. Oluşan dentiritler zamanla uzar ve seperatörü delerek kısa devreye neden olur (Biçer vd., 2021). Bu durum kısa sürede pil sıcaklığını yükselterek patlamalara sebep verebilir. Karşılaşılan bir başka problem de lityum metalinin termodinamiksel olarak kararsız yapıda olmasından dolayı çevrim sırasında anot ile elektrolitin birleştiği ara yüzeyde katı-elektrolit arafazı (Solid-Electrolyte Interface, SEI) adı verilen ince bir film oluşmasıdır. SEI oluşumu pil iç direncini artırarak lityum iyon transferini engeller ve pil verimi azaltır. SEI tabakasının oluşumu çok büyük oranda elektrot malzemesine, elektrolit tuzlarına ve çözücüsüne bağlıdır. Bu etmenlerin yanı sıra pilin yaşlanması, uzun elektrokimyasal çevrimler, yüksek sıcaklık (>60°C) ve yüksek şarj hızlarında SEI tabakanın kalınlaşması önemli ölçüde performans düşüşüne neden olmaktadır (Subramanian vd., 2021). Bunun yanı sıra lityum metalinin elektrolit içindeki organik çözücülerle reaksiyona girmesi sonucunda karbondioksit (CO<sub>2</sub>), etilen (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) ve metan (CH<sub>4</sub>) gibi yanıcı gaz çıkışının meydana gelmesi patlamalara neden olmaktadır. Bu problemlerin çözülmesine yönelik lityum metali yerine daha kararlı ve uzun çevrimli karbon nanotüp, karbon nanofiber, grafit, grafen ve sert karbon gibi daha kararlı aktif

malzemeler geliştirilmiştir. Wang ve arkadaşları yaptıkları çalışmada gaz-elektrik karışımı kullanılarak gözenekli karbon nanofiber anot sentezlediklerini ve 0,2C akım yoğunluğunda 1783,8 mAh/g'lik yüksek spesifik kapasite elde ettiklerini raporlamışlardır Wang vd., (2022).

Lityum iyon pillerde elektrolit döngü esnasında tersinir biçimde pozitif ve negatif elektrotlar arasında Li<sup>+</sup> iyon transferini gerçekleştirecek ortam görevini görmektedir. Genel olarak lityum iyon pillerin çalışma sıcaklığın -20 ile +60°C arasında olduğu için düşük erime noktası, yüksek kaynama noktası ve düşük buhar basıncı olan elektrolitler tercih edilmesi büyük önem taşır. Elektrolitler katı, sıvı veya jel fazda olabilmektedir (Buchmann, 2021). İyi bir elektrolit, yüksek iyonik iletkenliğe ve kısa devreye yol açmayacak şekilde düşük elektronik iletkenliğe sahip olmalıdır. Geleneksel sıvı elektrolitler, organik çözücüler içinde çözülmüş LiPF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub> gibi lityum tuzlarından oluşmaktadır. Tipik organik çözücüler etilen karbonat (EC), propilen karbonat (PC), dimetil karbonat (DMC), dietil karbonat (DEC), etil metil karbonat (EMC) vb. karbonatlar ve dimetoksietan (DME) içerir (Wang vd., 2002).

Şarj edilebilir lityum iyon pillerin bütün bileşenleri pil performansında önemli etkiye sahip olsa da temel etken pilin bünyesinde bulundurduğu aktif malzemelerin lityum depolama kapasitesidir (Ji vd., 2011). Literatürde yer alan çalışmalara bakıldığında elektrot malzemeleri içerisinde anot aktif malzemelerin çok daha yüksek lityum depolama kapasitesi sunduğu görülmektedir (Wang vd., 2022). Bu yüzden lityum iyon pil performansını arttırmaya yönelik çalışmalar büyük oranda katot aktif malzemelerin araştırılması üzerine yoğunlaşmıştır.

### 1.3. Katot Aktif Malzemeler

Yukarıdaki bölümde değinildiği gibi katot aktif malzemelerin özellikleri lityum depolama kapasitesini ve pil performansını etkilemektedir. Bir katot aktif malzeme bulunması gereken özellikler aşağıdaki maddelerle özetlenebilir (Thackeray, 1997; Erikson, 2001):

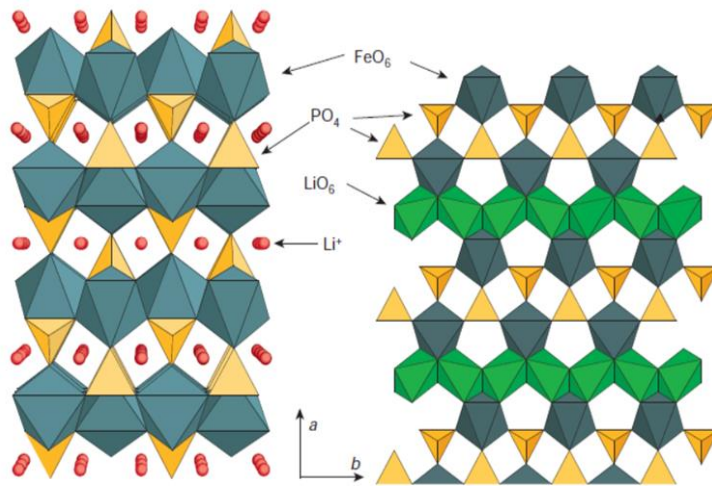
- Kristal örgü boşlukları lityum iyonlarının giriş-çıkışına izin verecek büyüklükte olmalı,
- Lityum giriş-çıkışında yapıdaki deformasyon ve kafes parametrelerindeki değişme minimum düzeyde olmalı (yüksek şarj deşarj ömrü ve düşük kapasite kaybı),
- Lityum atomlarının difüzyon katsayısı büyük olmalı (yüksek şarj deşarj hızı),
- Elektronik iletkenliği yüksek olmalı,
- Elektrolit içinde çözünmemeli ve elektrolitle reaksiyona girmemeli (yüksek kararlılık),
- Mol kütlesi küçük olmalı (yüksek gravimetrik kapasite),
- Molar hacmi küçük olmalı (yüksek enerji yoğunluğu),

- Deşarj reaksiyonunun Gibbs serbest enerjisi büyük negatif değere sahip olmalı (yüksek deşarj potansiyeli),
- Ham madde ve ulaşılabilirlik noktasında maliyeti düşük olmalı,
- Düşük toksisiteye sahip ve çevre dostu olmalı,
- Kolay işlenebilmeli.

Günümüzde yaygın olarak kullanılan ticari katot malzemeleri; fosfo-olivin ( $\text{LiMPO}_4$ ), spinel oksit ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ), silikat ( $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$ ), tabakalı oksit ( $\text{LiMO}_2$ ) ve tavorit ( $\text{LiMSO}_4\text{F}$ ) olmak üzere beş farklı kristal yapıdan oluşmaktadır (M: geçiş metali). Bu çalışma kapsamında çalışılan fosfo-olivin ve katmanlı oksit yapıları katot aktif malzemeler, aşağıdaki bölümlerde detaylı olarak anlatılmıştır.

### 1.3.1 Fosfo-olivin yapıları katot aktif malzemeler

Mineral olivine benzer yapıya sahip fosfat bazlı malzemeler  $\text{LiMPO}_4$  (M: Mn, Fe, Co, Ni) genel formülüne sahiplerdir. Bu yapı içerisinde en iyi bilenen  $\text{LiFePO}_4$  (LFP) ilk olarak 1997'de Goodenough ve ekibi tarafından katot aktif malzeme olarak kullanılmıştır (Padhi vd., 1997). Yüksek teorik kapasitesi ( $170 \text{ mAhg}^{-1}$ ), Li/Li<sup>+</sup> elektroda karşı 3,4 V'da düz bir voltaj platosuna sahip olması, uzun çevrim ve raf ömrü, yapısında kobalt gibi toksik metal bulunmamasından kaynaklı çevre dostu olması, demirin doğada bol bulunmasına bağlı olarak düşük maliyeti ve üstün termal kararlılığından kaynaklanan güvenilirliği ile LFP gün geçtikçe popülerliği artan bir malzemedir (Huang vd., 2013).



**Şekil 1.6.**  $\text{LiFePO}_4$ 'ün kristal yapısı:  $\text{FeO}_6$  oktahedra koyu yeşil,  $\text{LiO}_6$  oktahedra açık yeşil,  $\text{PO}_4$  tetrahedra sarı, lityum atomları kırmızı renkle gösterilmiştir (Tarascon ve Armand, 2001).

Morgan ve arkadaşları da  $\text{LiMPO}_4$  (M: Mn, Fe, Co, Ni) bileşimli olivin yapılarında ilk prensipler hesaplamaları ile lityum atomlarının 1B tünellerden hızla geçiş yaptıklarını ve bu tünellerin safsızlık ve hatalar ile tıkanmalara duyarlı olduklarını göstermişlerdir (Morgan vd., 2004). LFP'nin diğer dezavantajı  $10^{-9} \sim 10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$  aralığındaki düşük elektronik iletkenliğidir. Bu iki kusur LFP'nin yüksek şarj-deşarj hız performansı gerektiren uygulamalarda kullanılmasını engeller. Bu nedenle LFP'nin iyi bir iletken olan karbon ile kaplanması ve nanometre boyutlarında parçacıklar üretilmesi üzerine odaklanan çok sayıda çalışma vardır. Stenina ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, farklı parçacık boyutlarında sentezledikleri LFP/C aktif malzemelerinin yüzeylerini karbon nanotüp (CNT) ve karbon nanofiber (CNF) ile kaplanmış ve teorik kapasiteye en yakın değeri 42 nanometre parçacık boyutundaki LFP/C/CNF numunesi ile  $164 \text{ mAhg}^{-1}$  elde ettiklerini raporlamışlardır (Stenina vd., 2021).

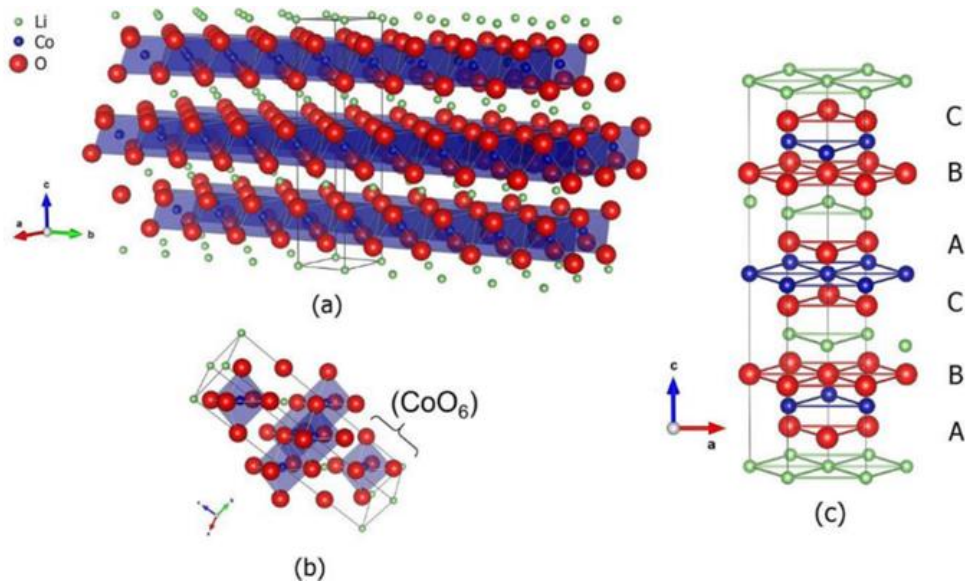


Eşitlik 1.4 ve 1.5'te  $\text{LiFePO}_4$ 'ün şarj-deşarj esnasında meydana gelen değişimler verilmiştir. Şarj esnasında lityum katot yapısından ayrılırken  $\text{LiFePO}_4$  fazı kendisi ile aynı kristal yapıya sahip olan  $\text{FePO}_4$  fazına dönüşür. Pilin deşarjı sırasında katotta yeniden  $\text{LiFePO}_4$  fazı oluşur. Faz dönüşümleri esnasında yapıda meydana gelen hacim değişiminin küçük (% 6,81) tepkimenin tersinir olmasının ve pilin kapasite kaybına uğramadan defalarca doldurulabilmesinin (uzun çevrim ömrü) temel sebebidir (Yuan vd., 2011). Lityum iyonları deşarj esnasında  $\text{FePO}_4$  fazındaki katot partiküllerinin arasına girdiğinde partikül yüzeylerinde  $\text{LiFePO}_4$  fazı oluşur. İki faz bölgesi birbirinden bir faz sınırı ile ayrılır. Tek fazlı yapı oluşana kadar faz sınırının ilerlemesi ile  $\text{LiFePO}_4$  fazı büyür,  $\text{FePO}_4$  fazı küçülür. Şarj sırasında ise partikül yüzeylerinde  $\text{FePO}_4$  fazı oluşur ve faz sınırının ilerlemesi, tüm  $\text{LiFePO}_4$  fazı dönüşene kadar büyür. Böylece tam bir şarj/deşarj döngüsü tamamlanır. İki fazlı tepkime lityum miktarındaki artış ile voltaj değişimi yaratmaz, eğri  $\text{Li}^+/\text{Li}$  çiftine göre 3,4 V değerinde sabitlenerek bir voltaj platosu oluşturur (Wu vd., 2011).

### 1.3.2. Katmanlı oksit yapılı katot aktif malzemeler

$\text{Li}_x\text{MO}_2$  (M = Co, Mn ve Ni) formülüne sahip olan katmanlı oksit yapılı malzemeler 1980 yılında J. Goodenough ve arkadaşları tarafından keşfedilmiştir (Mizushima vd., 1980). 1991 yılında Sony firması tarafından ticarileştirilen  $\text{LiCoO}_2$ , kolay sentezlenmesi, uzun çevrim ömrü, yüksek voltaj aralığı, yüksek özgül kapasite ve iyi termal stabiliteye sahip olması nedeniyle pil endüstrisinde büyük bir pazar payına sahiptir. Bu önemli avantajlarının yanı sıra  $10^{-3} \text{ S}^{-1}\text{cm}^3$  civarı yüksek elektronik iletkenliğine ve  $5 \times 10^{-9} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  lityum difüzyonu katsayısına sahiptir

(Mizushima vd., 1980). R3m uzay grubuna ait LiCoO<sub>2</sub>, Şekil 1.7'de gösterildiği gibi CoO<sub>6</sub> oktahedrelerinden oluşan levhalar arasında lityum iyonlarının hızlı bir şekilde girip çıkabildiği katmanlı α-NaFeO<sub>2</sub> eş altıyüzlü (rhombohedral) kristal yapıdadır (Ohkubo ve Mori 2016). ABCABC istif düzenine sahip oksijen atomları sıkı paketlenmiş düzlemler oluştururken, lityum ve kobalt atomları oktahedral konumların değişen katmanlarını işgal eder (Orman ve Wiseman, 1984). Kobalt ve lityum atomları (111) düzleminde sırasıyla 3a ve 3b, oksijen atomları ise 6c konumlarında bulunur. Geleneksel katot aktif malzeme olarak kabul edilen bu yapının sentezi yüksek sıcaklık gerektirir (>800 °C) (Delmas vd., 1982).



**Şekil 1.7.** LiCoO<sub>2</sub>'in yapısı: a) eş altıyüzlü katmanlı kristal yapı, b) CoO<sub>6</sub> oktahedreleri, c) oksit katmanların istif düzeni (ABCABC) (Freitas vd., 2017).

Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> (x=0,1-1) teorik deşarj kapasitesi 274 mAhg<sup>-1</sup>'dir. Ancak pratikte Li<sup>+</sup> iyonları yapıdan x=0,5'e kadar ayrılabilirdiği için, teorik kapasitenin %50'sine (yaklaşık 140 mAhg<sup>-1</sup>) ancak ulaşılabilir (Reimers ve Dahn, 1992). Bu değerin üzerine çıkıldığında, O<sub>2</sub>-:2p bandında bulunan elektronların uzaklaşması sonucu bileşik kimyasal olarak kararsız hale gelmektedir (Choi ve Manthiram, 2005). Ayrıca, 4,4 V üzerinde ve yüksek akım yoğunluklarında şarj edildiğinde Co<sup>4+</sup> iyonlarının elektrolit içerisinde çözünür. Bu nedenle kesme geriliminin Li/Li<sup>+</sup>'ya karşı 4,2 V ile sınırlandırılmalıdır (Reimers ve Dahn, 1992). Diğer taraftan kobalt elementinin toksik, küresel rezervlerinin kısıtlı olması, pahalı olması çevresel ve ekonomik sorunları beraber getirmiş, artan enerji talebiyle de kısıtlanmalara neden olmuştur. Dünyada karasal kobalt rezervi yaklaşık 25 milyon ton (Anonim, 2022b) civarıyken nikel rezervinin 94 milyon ton mangan rezervinin ise kobalt rezervinden 760 milyon ton (yaklaşık 31 kat daha fazla) olduğu bilinmektedir (Anonim, 2022a). Bu yüzden mangan, kobalt ve nikelden daha ucuzdur (Wang

vd., 2020). LiCoO<sub>2</sub> bileşiğine %5 nikel ve mangan katkılayarak 5C hızında 140 mAhg<sup>-1</sup> kapasite değerine ulaşmıştır.

LiNiO<sub>2</sub>, α-NaFeO<sub>2</sub> tipinde ve altıyüzlü kristal yapıya sahip LiCoO<sub>2</sub>'nin bir türevidir. LiCoO<sub>2</sub> ile benzer teorik kapasiteye (279 mAhg<sup>-1</sup>) sahip olan LiNiO<sub>2</sub> daha ucuz ve daha çevre dostu bir malzemedir. Nikel yüksek elektrik iletkenliği, yüksek Li<sup>+</sup> iyon depolama kapasitesi ve yüksek sıcaklıklarda kararlılığı gibi özellikler ile lityum iyon piller için ideal bir metaldir. Ancak LiNiO<sub>2</sub> bileşiğinin sentezlemesi ve üretimi oldukça zordur. Sentez işlemi sırasında Ni<sup>+2</sup> iyonunun Ni<sup>+3</sup> değerlik konumunu elde etmek için gerekli en düşük sıcaklık yaklaşık 700°C'dir (Rougier vd., 1996). Bileşiğin yapısında bulunan Ni<sup>+2</sup> iyonları (rNi<sup>+2</sup>=0,69Å) Li<sup>+</sup> iyonlarına (rLi<sup>+</sup>=0,76Å) benzer iyonik yarıçapla sahip olduğu için Ni<sup>+2</sup> iyonları lityum pozisyonlarına yerleşerek katyonik bozukluğa neden olur. Katyonik bozukluk lityum iyonlarının difüzyonunu engelleyerek pil kapasitesini önemli oranda düşürmekte ve çevrimsel/ısı kararsızlığa neden olmaktadır (Caurant vd., 1996).

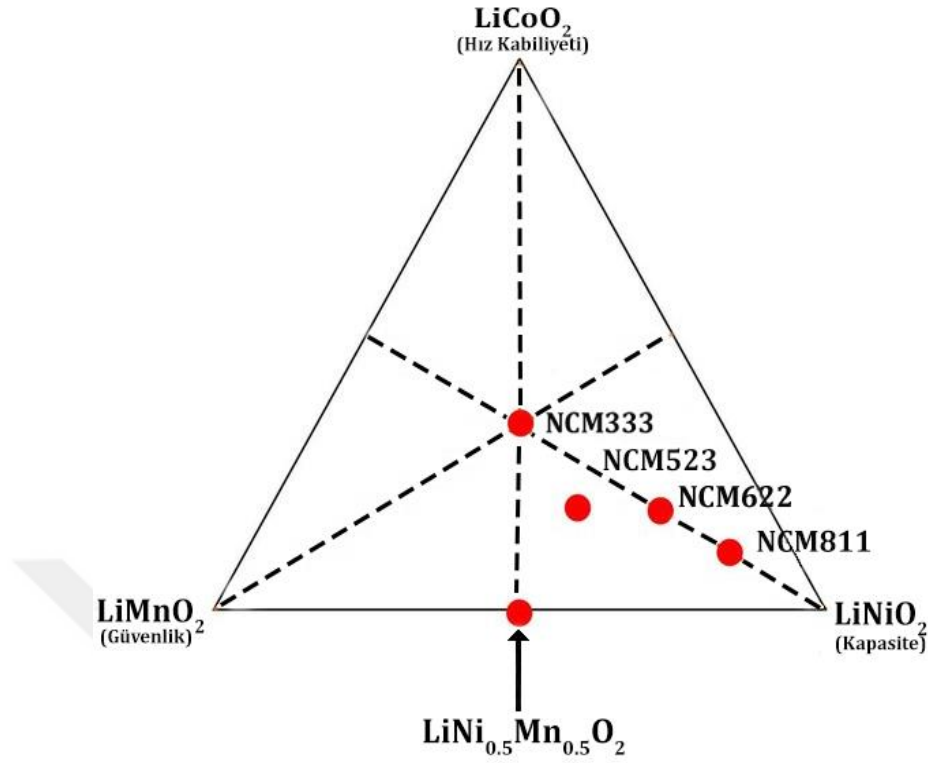
LiMnO<sub>2</sub> ise yine tabakalı α-NaFeO<sub>2</sub> tipinde e Pmmn uzay grubuna ait ortorombik bir yapıdadır. LiMnO<sub>2</sub> düşük maliyeti, düşük toksisitesi ve güvenli olması nedeniyle araştırmacılar için ilgi çekici katot aktif malzemedir. 2,5 – 4,3 V aralığında 285 mAhg<sup>-1</sup> gibi yüksek teorik kapasiteye ulaşır (Gitzendanner vd., 2012). Katmanlı LiMnO<sub>2</sub>, iki allotropik çeşitte kristalleşmektedir. Bu yapılar; lityum ve manganın zikzak düzenlenmesiyle oluşan ortorombik (o-LiMnO<sub>2</sub>) yapı ve düzenli bir NaCl tipi yapıya sahip monoklinik (m-LiMnO<sub>2</sub>) biçimindedir (Liu vd., 2008). o-LiMnO<sub>2</sub> termodinamiksel olarak monoklinik yapıdaki LiMnO<sub>2</sub>'den daha kararlı ve elde edilmesi nispeten daha kolaydır. Ancak o-LiMnO<sub>2</sub> düşük elektronik iletkenliğe, düşük lityum iyonu difüzyon katsayısına ve düşük çevrim performansına sahiptir (Paulsen vd., 1999). o-LiMnO<sub>2</sub>'nin zayıf döngü performansı birkaç etkene bağlıdır. Bunlar; Mn<sup>+2</sup> kararsız yapısının elektrolit içerisinde çözünmesi (2Mn<sup>3+</sup> → Mn<sup>2+</sup> + Mn<sup>4+</sup>) (Huang vd., 1999), 3 V ve üzeri gerilimlerde veya yüksek hızlarda kararsız ve yüksek oksijen aktivitesi nedeniyle Mn<sup>+3</sup> tane yüzeyinde oksit oluşumu ve döngü esnasından ortorombik fazın spinel faza dönüşümü (Shao-Horn vd., 1999) gibi yapısal sorunlardır.

#### 1.3.2.1. Li[Ni<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>Co<sub>z</sub>]O<sub>2</sub> (NMC)

1999 yılında Liu ve ekibi tarafından tanıtılan Li[Ni<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>Co<sub>z</sub>]O<sub>2</sub> (NMC<sub>xyz</sub>, x+y+z=1) bileşiği R3m kristal uzay grubuna ait eş altıyüzlü kristal yapıda olup, Li, O ve geçiş metalleri (Ni, Mn, Co) sırasıyla 3b, 6c ve 3a konumlarında bulunur (Sun ve Zhao, 2017; Liu vd., 1999). Şekil 1.8'de verilen üçlü faz diyagramında gösterilen bileşikler geçiş metallerinin miktarına bağlı olarak deşarj kapasitesi, deşarj hızı ve güvenlik açısından farklı özellikler sergiler (He vd., 2012). Elektrikli araç uygulamaları için yüksek voltajda yüksek kapasite ile çalışabilen kararlı malzemeler arzu edilir. Ancak bu özellikleri aynı anda elde etmek güçtür. Şekil 1.8'de gösterildiği gibi, nikel miktarının artması özgül kapasitede artışa neden olurken ısı kararlılıkta düşüşe neden olur. Nikel açısından zengin Li[Ni<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>Co<sub>z</sub>]O<sub>2</sub> aktif bileşenleri için (NMC811, NMC622 vs.) en kritik sorunlar düşük döngü performansı ve termal kaçak nedeniyle ortaya

çıkan güvenlik sorunlarıdır. Genel olarak bu sorunlar elektrokimyasal döngü sırasında kristal yapının bozulmasından kaynaklanır (Zheng vd., 2023). Nikel, katmanlı oksit yapı içinde nispeten kuvvetli manyetik momentinden dolayı kararsızdır (Li ve Lu, 2020). Manyetik momenti olmayan  $\text{Li}^+$  iyonları, katmanlar arasına yerleştiğinde  $\text{Ni}^{3+}$  iyonlarının yerini alarak, manyetik bozulmayı etkili şekilde azaltır. Ancak  $\text{Li}^+$  ve  $\text{Ni}^{3+}$  iyonlarının yer değiştirmesi kafes yapısını bozar ve katot yapısının hızlı bir şekilde bozulmasına yol açar (Li ve Lu, 2020). Ayrıca Li/Ni katyonlarının karışımı, aşağıda da değinileceği gibi kapasitede düşüşe neden olur. Bu noktada kobalt, kapasite, döngü kararlılığı, elektronik iletkenlik ve hız performansının geliştirilmesi için kritik önem taşır. Katot yapısına Co eklendiğinde, yalnızca manyetik engellenmeyi gidermekle kalmaz, aynı zamanda kararlı katot yapısını da korur çünkü  $\text{Co}^{3+}$  iyonlarının da manyetik momenti yoktur (Li ve Lu, 2020). Ayrıca  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z]\text{O}_2$ 'de kobalt oranındaki artış Li/Ni katyonlarının karışmasını da azaltır (Hoang ve Johannes, 2016). Ancak, Co içeriğindeki artma toksisite problemlerini ve yüksek maliyeti beraberinde getirir. Mangan ise iç direnci düşürüp, termal kararlılığı iyileştirerek güvenlik problemlerini azaltırken kapasitede düşüşe neden olur.

Yapısal kararlılık için, geçiş metallerinin hem üretimden sonra hem de döngü sırasında oksidasyon durumları kritik öneme sahiptir. NMC sistemindeki ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ) geçiş metallerinin oksidasyon durumu  $\text{LiMO}_2$  sisteminden farklıdır ( $\text{M} = \text{Ni}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ) (Wei vd., 2015). Elektrokimyasal olarak etkin olmayan ve bundan dolayı yapının kararlılığını arttıran  $\text{Mn}^{4+}$  iyonunun yükseltgenme durumundaki meydana gelebilecek bir değişme geri döndürülemez kapasite kayıplarına sebebiyet verir (Julien vd., 2016b). Kobaltın oksidasyon durumu da kritiktir. Çünkü elektrolit içinde çözünme eğiliminde olan  $\text{Co}^{4+}$  iyonları kapasite azalmasına yol açan yapısal kararsızlığa neden olmaktadır (Lin vd., 2014). Diğer taraftan  $\text{Ni}^{2+}$  ve  $\text{Li}^+$  iyonları benzer iyonik yarıçapa (sırasıyla 0,69 ve 0,76 Å) sahiptir. Bu da yapıdaki  $\text{Ni}^+$  ve  $\text{Li}^+$  iyonları arasında katyon karışımına neden olabilir (Ben-Kamel vd., 2012). Li/Ni katyon karışımı, katmanlar arası mesafeyi azaltır ve  $\text{Li}^+$  iyon difüzyon bariyerini artırarak kapasitede düşüşe neden olur. Sentez yöntemleri, yapıdaki geçiş metallerinin oksidasyon durumlarını da etkiledikleri için NMC'nin elektrokimyasal performansı için de önemlidir (Zhu vd., 2023).



**Şekil 1.8.** Li[Ni<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>Co<sub>z</sub>]O<sub>2</sub> bileşikleri için üçlü faz diyagramı (Schipper vd., 2016).

Wang ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada (Wang vd., 2012), farklı geçiş metali (Ni, Mn ve Co) oranlarında Li[Ni<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>Co<sub>z</sub>]O<sub>2</sub> bileşiklerini sentezlemiş ve şarj/deşarj kapasiteleri incelenmiştir. Bileşikler 2,5-4,7 V aralığında C/10 ve 2C aralığında farklı C hızlarındadeşarj edilmiştir. Li[Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.3</sub>Co<sub>0.2</sub>]O<sub>2</sub> (NMC532) bileşiğinin 2Cdeşarj hızında 170 mAhg<sup>-1</sup> gibi yüksekdeşarj kapasitesi verdiği, buna karşın Li[Ni<sub>0.4</sub>Mn<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>]O<sub>2</sub> (NMC442) bileşiğinin 2C hızında yaklaşık 130 mAhg<sup>-1</sup>deşarj kapasitesine sahip olduğu bildirilmiştir. Sonuç olarak Ni içeriği arttıkça, Li açısından zengin katodun hız kapasitesi önemli ölçüde iyileştirildiği görülmüştür (Wang vd., 2012). Li[Ni<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>Co<sub>z</sub>]O<sub>2</sub>'nin en yaygın ve ticarileştirilmiş türü olan ve nikel, kobalt, manganın eşit stokiometrik oranda bulunduğu Li[Ni<sub>0.33</sub>Mn<sub>0.33</sub>Co<sub>0.33</sub>]O<sub>2</sub> (NMC111 veya NMC333) Ohzuku ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir (Lu vd., 2001). Li/Ni kation karışımı NMC111 yapı malzemelerde yüksek Ni içeren malzemelere göre daha düşüktür. NMC111, Li/Li<sup>+</sup> karşın 2,5-4,4 V aralığında şarj edildiğinde 160 mAhg<sup>-1</sup> tersinir birdeşarj kapasitesi gösterdiği raporlanmıştır (Ohzuku ve Makimura, 2001). Ni, Mn ve Co'nun varlığı lityum/boşluk sıralamasını baskılayarak düzgün bir voltaj eğrisi oluşturmasına yol açar.

### 1.3.3 Kompozit yapılı katot aktif malzemeler

Katmanlı oksitler, yüksek özgül kapasite ve enerji yoğunluğu ile ön plana çıkarken, fosfo-olivinler yüksek güç yoğunluğu ve yüksek kararlılıkları ile ön plana çıkarlar (Şekil 1.9). Literatürde raporlanan çalışmalara bakıldığında genellikle katmanlı oksitlerin düşük deşarj hızı, ısıl kararsızlık, neme duyarlılık, toksiklik ve yüksek hammadde fiyatları gibi dezavantajlarının önüne geçmek için fosfo-olivinler ile harmanlandığı görülür. Örneğin, yüksek kapasiteli bir katmanlı oksit olan  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3(1-x)\text{LiMO}_2$  ( $M=\text{Mn, Co, Ni}$ ) ve LFP'nin harmanlanması ile üretilen fosfo-olivin ağırlıklı katotlarda enerji yoğunluğu artarken, katmanlı oksit ağırlıklı katotlarda güç yoğunluğu ve ısıl kararlılığın geliştiği raporlanmıştır (Gallagher vd., 2011). Bir başka çalışmada %70 NMC333 ve %30 LFP'de oluşan harmanlanmış katotun 1C hızında 125 şarj/deşarj çevriminde önemli bir kapasite kaybı göstermeden kararlı kalabildiğini gösterilmiştir (Julien vd., 2016a). Benzer şekilde Lee ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada oksit tabanlı bir katı elektrolit ile NMC70 ve LFP'nin homojen olarak karıştırılması ile oluşturulan katota sahip CR2032 tipinde tamamen katı hal pillerin 1C hızında 50 şarj/deşarj çevriminden sonra bile %89 kapasite ile çalışabildiklerini göstermiştir (Lee vd., 2019).



**Şekil 1.9.** a) katmanlı oksit, b) fosfo-olivin ve c) spinel oksit katot aktif malzemelerin tipik özellikleri.

2007 yılında yapılan bir çalışmada LFP ve LCO tozlarının tamamen karıştırılması veya Al akım toplayıcı film üzerine farklı sıralarda üst üste serilmesi ile üretilen katotların aşırı şarj edilmeye karşı gösterdikleri tolerans kıyaslanmıştır. LFP'nin LCO ve Al arasında kaldığı konfigürasyonda (sıralama: LCO/LFP/Al) aşırı şarj edilmeye karşı toleransın arttığı raporlanmıştır. Bu olayın nedeni, arada kalan LFP katmanının elektriksel direncinde ortaya çıkan artışın, aşırı şarj nedeni ile seperatör zarar görmeden önce devreyi kesmesi olarak yorumlanmıştır (Imachi vd., 2007). Farklı elektrot konfigürasyonlarının denendiği bir başka çalışmada, karbon kaplı LFP ve  $\text{Li}[\text{Li}_{0,17}\text{Mn}_{0,58}\text{Ni}_{0,25}]\text{O}_2$  veya LCO tozlarının tamamen karıştırılması, karıştırmadan akım toplayıcı film üzerine yan yana (tamamen ayrı) ve üst üste serilmesi (kat kat) yoluyla kompozit katotlar üretmiş ve davranışlarını incelemiştir. Bu elektrotlar kullanılarak oluşturulan pillerde farklı hızlarda şarj/deşarj ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi çalışmaları yapılmıştır. LFP/ $\text{Li}[\text{Li}_{0,17}\text{Mn}_{0,58}\text{Ni}_{0,25}]\text{O}_2$  çiftindeki gibi iki aktif malzeme arasında iletkenlik farkının yüksek olduğu durumlarda en iyi sonucun akım toplayıcı film üzerine yan yana

serileren katotlardan elde edildiği raporlanmıştır. LFP/LCO harmanında ise kat kat üretilen katotların 0,05C ila 5C arasında değişen deşarj hızlarında, sadece LFP'den üretilmiş katotlara göre daha ucuz maliyetle daha iyi performans sergilediği raporlanmıştır (Whittacre vd. 2008).

Diğer taraftan çift fazlı şarj/deşarj mekanizmaları nedeniyle şarj durumundaki değişmeyi ayırt etmeyi zorlaştıran uzun, düz bir voltaj platosu sergileyen fosfo-olivinlerin, katmanlı oksitler ile harmanlanması voltaj profilini değiştirerek fosfo-olivin ağırlıklı elektrotların şarj durumunun izlenmesini kolaylaştırdığı raporlanmıştır (Chikkannanavar vd., 2014; Gallagher vd., 2011). Bir harmanlanmış katot sisteminde voltaj profili ana katot malzemelerin voltaj profillerinden ağırlıklı ortalama veya karışımlar kuralı ile elde edilenden farklılaşabilir. Bir başka deyişle bir ana katot malzemesindeki Li interkalasyon mekanizması diğerinden etkilenebilir (Kitao vd., 2005; Albertus vd., 2009; Gao ve Manthiram, 2009; Nam vd., 2009; Manivannan vd., 2010; Tran vd., 2011).

Wu ve arkadaşları yaptıkları çalışmada NMC532 parçacıkların yüzeylerini nanoboyutlu (50 nm) LFP ile kütlece %5-15 aralığında yüksek hızda (500 rpm/min) 5 saat karıştırma ve ardından ısı işlem (100°C, 1 saat) uygulayarak kaplamış ve çekirdek-kabuk yapısında malzemeler elde etmiştir. %10 LFP kaplanarak oluşturulan yapının 0,3C'de 3,0 ile 4,6 V arasında şarj/deşarj döngüsünden sonra 173,3 mAh/g (%8,5 kapasite kaybı) deşarj kapasitesiyle üstün döngü kararlılığı sağladığını raporlanmıştır (Wu vd., 2016; Kalluri vd., 2017). Bilgimiz dahilinde NMC ve LFP'nin katot içerisinde kaplama oluşturmadan ayrı parçacıklar halinde yer aldığı harman yapılar ise sistematik şekilde çalışılmamıştır.

Yukarıda sunulan literatür özetinden anlaşılacağı gibi harmanlanmış katotlar aktif malzemelerin doğasına ve kombinasyonuna bağlı olarak karışımlar kuralı ile tahmin edilemeyen üstün özellikler sergileyebilmektedir. Bu tez kapsamında farklı kompozisyonda oluşturulan NMC/LFP kompozit katotların yapısal ve elektrokimyasal özellikleri araştırılmış ve aşağıdaki temel araştırma sorularının cevapları aranmıştır:

- NMC532'nin c-hızına bağlı deşarj kapasitesi harmanlama ile nasıl değişir?
- NMC532'nin çevrim performansı harmanlama ile nasıl değişir?

## 2. BÖLÜM

### MALZEME ve METOT

Bu bölümde lityum iyon pil üretiminde kullanılan kimyasallar, cihazlar, LFP-NMC/C kompozit katot üretimi, yapısal ve elektrokimyasal karakterizasyon çalışmaları ayrıntılı olarak verilmiştir.

#### 2.1. Malzeme Karakterizasyonu

Çalışmada kullanılan  $\text{LiFePO}_4$  ve  $\text{Li}[\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}]\text{O}_2$  katot aktif malzemeler toz formunda Nanografi firmasından (Nanografi Nano Teknoloji A.Ş, Türkiye) temin edilmiş ve 6 farklı oranda toz karışımı hazırlanmıştır. Bu amaçla,  $\text{Li}[\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}]\text{O}_2$  tozu içerisine toplam ağırlık 0,8 gram olacak şekilde kütlece %10, 20, 30 ve 40 oranlarında  $\text{LiFePO}_4$  katot tozu ilave edilip gezegen değirmende (Pulverisette 7, Fritsch, Almanya) 500 rpm'de 4 saat karıştırılmıştır. Hazırlanan numunelerin kompozisyonları ve isimlendirilmesi Tablo 2.1'de verilmiştir.

**Tablo 2.1.**  $\text{LiFePO}_4$  ve  $\text{Li}[\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}]\text{O}_2$  tozlarından hazırlanan harmanların kompozisyonları ve isimlendirilmesi.

Numune Adı	Numune Kodu	Aktif malzeme kompozisyonu (%)	
		$\text{LiFePO}_4$	$\text{Li}[\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}]\text{O}_2$
$\text{LiFePO}_4$	LFP	100	0
$\text{Li}[\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}]\text{O}_2$	NMC	0	100
$0,9\text{Li}[\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}]\text{O}_2-0,1\text{LiFePO}_4$	B10	10	90
$0,8\text{Li}[\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}]\text{O}_2-0,2\text{LiFePO}_4$	B20	20	80
$0,7\text{Li}[\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}]\text{O}_2-0,3\text{LiFePO}_4$	B30	30	70
$0,6\text{Li}[\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}]\text{O}_2-0,4\text{LiFePO}_4$	B40	40	60

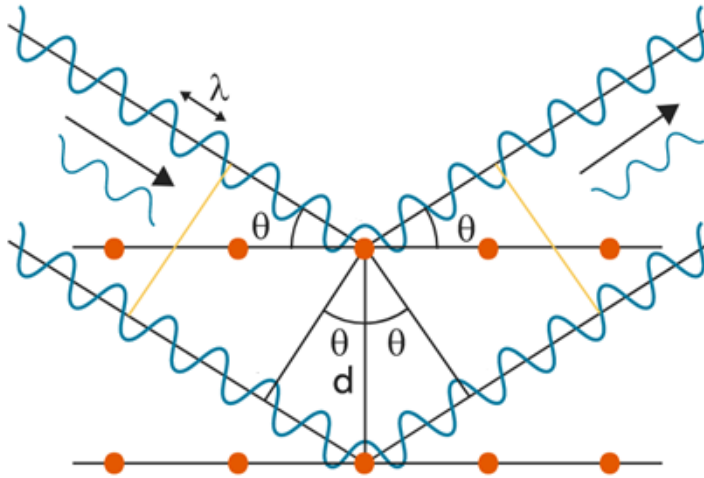
Üretilen numunelerin X-ışını kırınımı, lazer kırınımı ve taramalı elektron mikroskopisi yöntemleri ile yapısal özellikleri belirlenmiştir.

### 2.1.1. X-Işını kırınımı analizi

X-ışını kırınımı (X-Ray Diffraction, XRD) en sık kullanılan malzeme karakterizasyon tekniklerinden biridir. Bu yöntemle malzemenin kristal yapısı, kafes parametreleri, kristalit boyutu gibi yapısal özelliklerinin tayini yapılabilmektedir. X-ışınları  $10^{-11}$  ile  $10^{-8}$  m aralığında dalga boylarına sahip olan yüksek enerjili elektromanyetik dalgalardır. Bu dalga boyları katı malzemelerdeki atomlar arası mesafelerle aynı büyüklüktedir. Malzeme üzerine gönderilen x-ışını demeti katı malzemenin üzerine çarptığında yapı içerisinde bulunan elektronlar ile çarpışarak saçılmaya uğrar. X-ışını dalga boyu ( $\lambda$ ), düzlemler arası mesafe ( $d$ ) ve kırınım açısını ( $\theta$ ) ilişkilendiren Bragg Kanunu Eşitlik 2.1'de verilmiştir.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.1)$$

Bu ilişki sağlandığında yapıcı girişim gerçekleştiren kırınan ışınlar hareket halindeki dedektörler tarafından toplanır ve girişimin şiddeti  $2\theta$ 'ya göre çizdirilir (Callister ve Rethwisch 2015). Şekil 2.1'de XRD çalışma prensibi gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Gelen ve kırınan X-ışınları.

Bu tez çalışması kapsamında LFP, NMC, B10, B20, B30 ve B40 katot aktif malzemelerinin X-ışını toz kırınım ölçümleri, Ni-filtrelenmiş Cu  $K_{\alpha}$  radyasyonunu kullanarak ( $\lambda = 1,54046 \text{ \AA}$ ) Rigaku-Miniflex 600 X-ışını toz kırınım ölçer ile gerçekleştirilmiştir. Desenler,  $2^{\circ} \text{ dk}^{-1}$  tarama hızında, 0,02 adım genişliğinde  $15-75^{\circ}$  aralığında çekilmiştir. Bütün çekimler X-ışını tüpüne 40 kV voltaj ve 30 mA akım değerleri uygulanarak gerçekleştirilmiştir.

### 2.1.2. Partikül boyut analizi

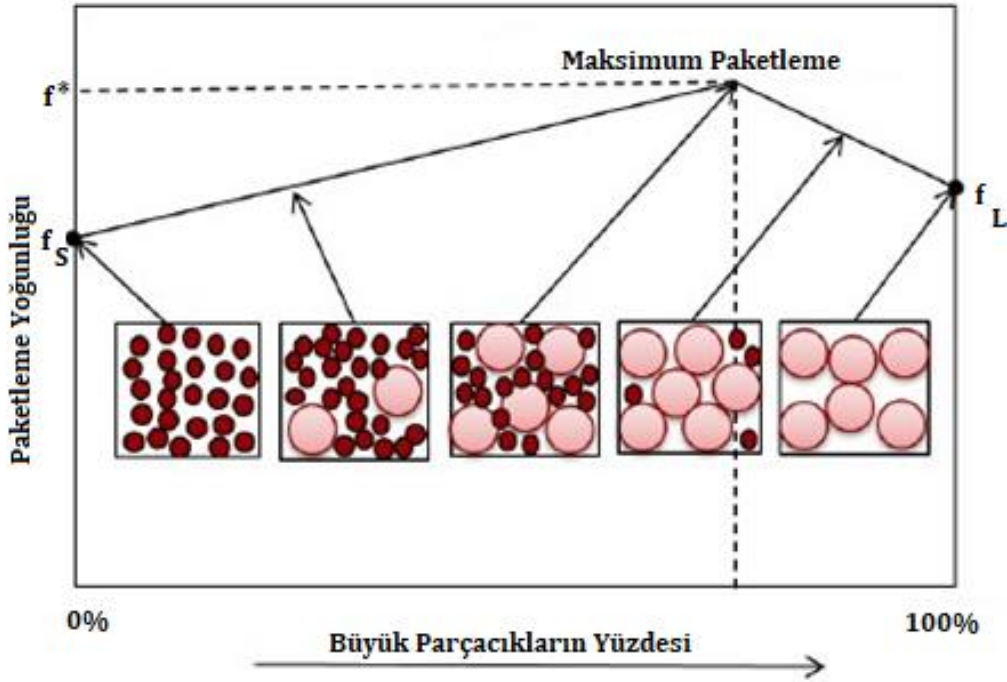
Lazer ışık saçılımı prensibi ile partikül boyut analizi, bir numunede yer alan parçacıkların boyut dağılımını karakterize edebilmek için kullanılan bir yöntemdir. Lazer kırınımı yöntemi, partiküllerin büyüklüğü ile kırınım açısı arasındaki ters orantı ilişkisine dayanmaktadır. Gönderilen lazer ışınları partiküllere çarparak kırınır, saçılan ışınlar bir mercekten geçtikten sonra bir dedektörün üzerine düşer. Partiküllerin boyutu partiküllerden saçılan ışığın açı şiddetinin ölçümünden hesaplanmaktadır. Partikül boyutu düştükçe saçılma açısı logaritmik olarak artar. Büyük partiküllerin saçılma açıları düşük, saçılan lazer ışığının şiddeti ise yüksektir. Küçük partiküllerin ise saçılma açıları yüksek, saçılan lazer ışığının şiddeti düşüktür (Malgır, 2011). Bu presibe dayanarak dedektörün üzerine düşen ışınlar bir dönüştürücü yoluyla sayısallaştırılıp partikül büyüklüğü ve yüzdesi hesaplanır (Anonim, 2018).

Elektrot malzemelerinin partikül boyutu ve boyut dağılımı üretilen pilin güç yoğunluğunu (serbest bırakılan akım, hız performansı) ve enerji yoğunluğunu (depolanan enerji, pil kapasitesi) değiştirir (Anonim, 2023). Tablo 2.2’de partikül boyutunun değişmesi ile pil performansına etki eden özelliklerde genellikle gözlemlenen farklılıklar sunulmaktadır.

**Tablo 2.2.** Partikül boyutunun bazı elektrot özelliklerine etkisi (Anonim, 2018).

	<b><i>Küçük Partikül</i></b>	<b><i>Büyük Partikül</i></b>
<b><i>Elektrot içinde lityum iyonlarının difüzyonu</i></b>	Hızlı ( kısa difüzyon yolu)	Yavaş (lityum iyonları yığından güçlkle ayrılır)
<b><i>Yüzeydeki elektrolitle etkileşim nedeniyle bozulma</i></b>	Yüksek (artan yüzey alanı)	Düşük
<b><i>Çevrim sırasında oluşan hacim değişikliği</i></b>	Küçük	Büyük
<b><i>Kırılmaya karşı direnç</i></b>	Yüksek	Düşük

Partikül boyut dağılımına bakıldığında ise, tekdüze boyut dağılımına sahip düzensiz şekilli küçük partiküllerden oluşan elektrotların yüksek yüzey alanı sayesinde elektrolit çözeltisi ile temasının yüksek olduğu söylenebilir (Sinha ve Nookala, 2009). Bu durum kısa sürede yüksek enerji salınımına (yüksek güç yoğunluğu) imkan verir. Diğer taraftan, çift tepeli (bimodal) geniş partikül boyut dağılımı ile karakterize edilen, büyük ve küçük partiküllerin karışımından oluşan elektrotlar yüksek paketleme yoğunluğuna sahiptir (Şekil 3.2.). Bu durum da enerji yoğunluğunun artmasına katkıda bulunan yüksek yüklemeli elektrotların (kalın elektrotlar) üretilmesine imkan tanır (Jiang ve Peng, 2016; Chung vd; 2014).



**Şekil 2.2.** Küçük ve büyük parçacıkların bimodal partikül karışımının paketlenme yoğunluğunun büyük parçacıkların yüzdesi ile değişiminin şematik gösterimi (Bennet ve Smith, 2001).

Bu tez çalışma kapsamında LFP ve NMC katot aktif malzemelerinin partikül boyutu ölçümleri lazer difraksiyonu yöntemi ile Malvern Instruments marka Mastersizer 2000 cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

### 2.1.3. Taramalı elektron mikroskobu

Taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope, SEM) odaklanmış bir elektron demeti ile yüzeyi tarayarak numunenin görüntüsünü üreten bir tür mikroskoptur. Elektronlar numunedeki atomlarla etkileşime girerek numunenin yüzey yapısı ve bileşimi hakkında bilgi içeren çeşitli sinyaller üretir. Numune yüzeyine gönderilen birincil elektron demetinin numunenin elektronlarıyla etkileşimiyle elastik olarak geri saçılan elektron (backscattered electrons, BSE) ve elastik olmayan şekilde saçılan ikincil elektronlar (secondary electrons, SE) ve karakteristik X-ışınları meydana gelir. İkincil elektronlar yüzey topografik kontrastı için kullanılırken, geri saçılan elektronlar ise görüntülerdeki kimyasal kontrastı ortaya koymaktadır. Bunun nedeni, geri saçılma katsayısının atom numarasına (Z) bağlı olmasıdır. Geri saçılma katsayısı atom numarası arttıkça artar. Bu nedenle, BSE görüntülerinde görüntülenen bölgeler daha parlaktır yani daha yüksek atom numaralı elementlere karşılık gelmektedir. SEM görüntülerini oluşturmak için ikincil elektronları tespit edebilen SE dedektörü veya hem ikincil elektronları hemde geri saçılan elektronları tespit edebilen

Everhart-Thornley ikincil elektron geri saçılım dedektörü kullanılır (Callister ve Rethwisch, 2015). SEM cihazında numunelerin bulunduğu ortamın yüksek vakuma alınması gerekmektedir. Elektron tabancasında çıkan elektron demetlerinin doğrudan numuneye ulaşması istenir. Cihaz içerisinde ortam koşullarından kaynaklı O<sub>2</sub>, H, N ve diğer empürite gazlar bulunmaktadır. Vakuma alınmadan tabancadan gönderilen elektron demetleri numune yüzeyine gönderildiğinde elektronlar bu empürite gazların içerisindeki atomlara çarpar, sapmalar yaşanır ve doğru sonuçlara ulaşılamaz

Bu tez çalışmasında kullanılan tozlar tane boyutu ve yüzey morfolojisini belirlemek için Zeiss marka Supra 50 VP model SEM-EDS cihazı ile incelenmiştir. SEM ölçümleri için numuneler izopropil alkol içerisinde çözündürülüp etüvde 50°C'de kurutulduktan sonra yüksek vakum altında iletkenliğini arttırmak için Au-Pd ile kaplanmıştır.

## 2.2. Katot Üretimi

Tablo 2.1'de verilen kompozisyonlarda hazırlanan harmanlar cam krozenin içerisine alınarak yapısında bulanabilecek fiziksel suyu uzaklaştırmak amacıyla 2 saat süresince 80°C'de vakum etüvünde kurutulmuştur. Kurutma işlemi katot aktif malzemelerin elektrokimyasal davranışları için oldukça önemlidir. Aktif malzemelerin yapısında nemin bulunması, yüzey alanlarının su tutmasına ortam koşullarına ve sıcaklığına bağlıdır. Yapıda bulunan su içeriği, organik elektrolit içerisinde bulunan LiPF<sub>6</sub> iletken tuz ile reaksiyona girerek gaz halindeki hidrojen florür (HF) vb. asidik bozunma ürünlerinin oluşumuna yol açar. İstenmeyen bu reaksiyonlar etken tuzun kaybına (LiPF<sub>6</sub>), elektrolit iletkenliğinin azalmasına, buna bağlı olarak elektrik direncinde artışa ve hücre kapasitesinde düşüşe yol açar. Ayrıca yapıda bulanabilecek az miktardaki su dahi SEI'nin oluşumunu ve kararlılığını geliştirmektedir (Huttner vd., 2019). Çamurları hazırlamak için 0,8 gr katot aktif toz, 0,1 gr iletken karbon karası (Abcr, Almanya) ve 0,1 gr bağlayıcı poliviniliden diflorür (PVDF, Sigma Aldrich, USA) tartılarak zirkonyum dioksit kavanozlar içerisine alınmıştır. Hazırlanan toz karışımı içerisine N-methylpyrrolidone (NMP, Merck, Almanya), çözücü ilave edilerek 12 mm çapında 2 adet alümina bilye ile gezegen tipi bilyeli değirmende yaş karıştırma yapılmıştır.

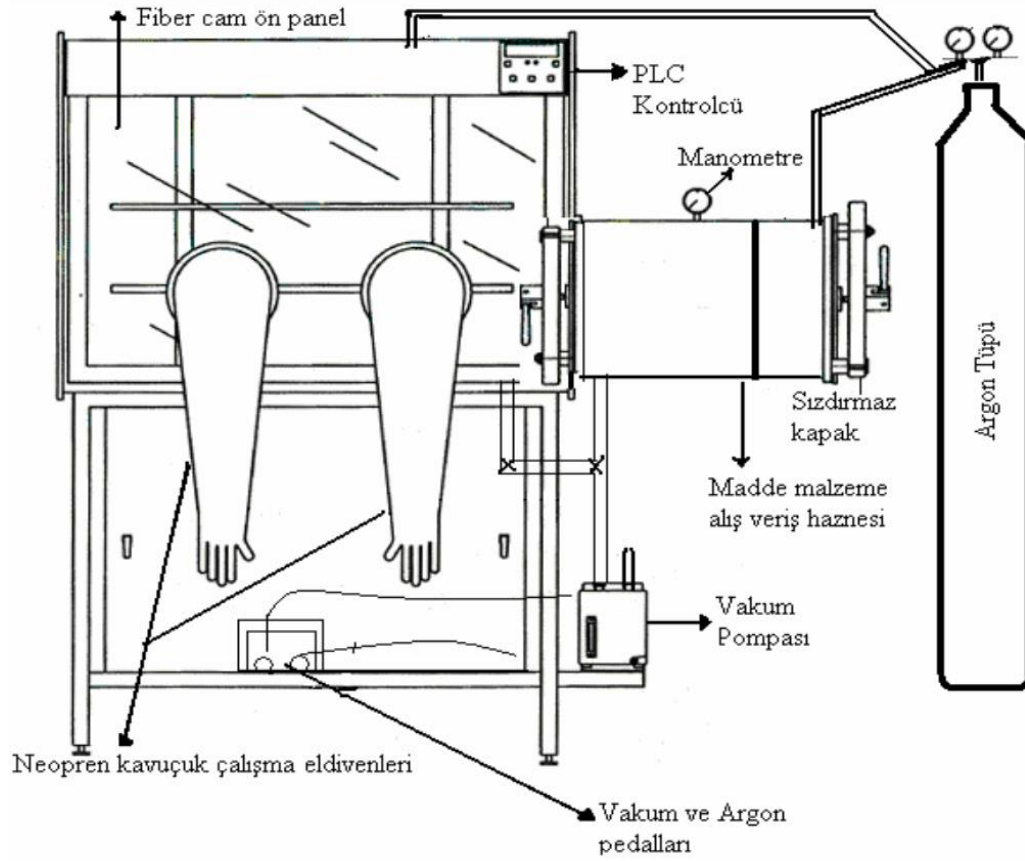
Hazırlanan çamurlar çeker ocak içerisine alınarak şerit çekim cihazıyla alüminyum akım toplayıcı üzerine eşit ve boşluk kalmayacak şekilde sürülerek 150 µ kalınlığında filmler oluşturulmuştur. Elde edilen filmler alümina kayıklara alınarak yapıdan NMP'nin uzaklaşması için vakum etüvünde 90°C' de 17 saat kurutulmuştur. Kuruyan filmler 12 mm pança kesilerek katot olarak kullanılacak olan diskler elde edilmiştir. Katotlar hassas terazide tartılarak üzerinde bulunan aktif malzeme miktarı kaydedilmiştir. Üretilen bütün katotlar Şekil 2.3'de gösterilen akış şemasına göre elde edilmiştir. Katotlar empürite ve neme maruz kalmaması için hemen eldivenli kabin içerisine alınmıştır.



**Şekil 2.3.** Lityum-iyon piller için katot hazırlama akış şeması.

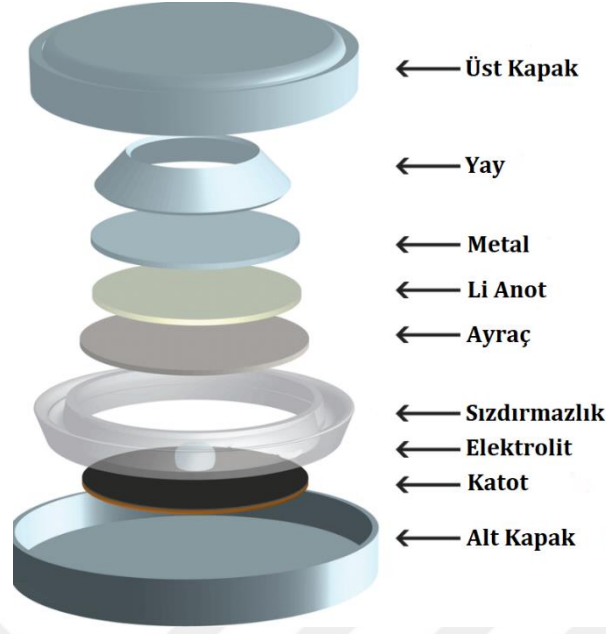
### 2.3. Lityum İyon Pil Üretimi

Montaj işlemi esnasında gerçekleştirilen bütün işlemler Şekil 2.4'te gösterilen Inert I-Lab markalı eldivenli kabin içinde yapılmıştır. Öncelikle, elde edilen katot diskler, vakumlu küçük poşetlere konularak eldivenli kabinin malzeme giriş-çıkış bölümüne yerleştirilmiştir. Bu bölme 3 defa vakuma alınarak içerisi tamamen argon gazıyla yıkanmış ve katot diskler eldivenli kabin içerisine alınmıştır. Tüm işlemler sırasında eldivenli kabin, oksijen ve nem seviyesi 1 ppm'den düşük olacak şekilde kontrol altında tutulmuştur. CR2032 tip düğme pil haznesinin alt kapağına anot olarak 16 mm çapında 1 mm kalınlığında saf lityum yerleştirilmiştir. Lityum gümüş renkli, yumuşak ve oldukça reaktif bir metaldir. Bu sebepten hava ile veya empürite gazlarla temas haline geçtiğinde yüzeyinde lityum oksit ( $\text{LiO}_2$ ) tabakası oluşturur. Bu ince tabaka  $\text{Li}^+$  çıkışını fazlaca zorlaştırır ve pil hücrelerini kısa devre yapabilir. Pil kapatma esnasında eğer lityum yüzeyinde oksit tabakası var ise lityum yüzeyine çok hasar vermeden kazıma işlemi yapılır.



**Şekil 2.4.** Eldivenli kabin sistemi (Şen, 2014).

Lityum anodun üzerine 16mm pala kesilen iyon geçirgenliği yüksek 25  $\mu\text{m}$  kalınlığındaki Celgrad marka seperatör yerleştirilmiştir. Seperatör zerine yaklaşık 90  $\mu\text{L}$  elektrolit damlatılmıştır. Elektrolit olarak 4:3:3 oranında VC (vinilen karbonat) katkılı, hacimce etilen karbonat (EC), dimetil karbonat (DMC) içerisinde zndrlmř 1 M'lık  $\text{LiPF}_6$  kullanılmıştır (Nanografi Nano Teknoloji A.Ő, Türkiye). Şekil 2.5'te gösterilen sırayla bileşenler dizilmiş, eldivenli kabin içerisine daha önceden yerleştirmiş olan dijital kontrollü elektrikli pil kapatma makinası (Electric Coin Cell Crimper Machine MSK-160D, in) kullanılarak hücre montajı gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.5. Lityum iyon düğme pil kapatma sırasının şematik gösterimi (Skare, 2016).

## 2.4. Elektrokimyasal Karakterizasyon

### 2.4.1 Döngüsel voltametri

Döngüsel voltametri yöntemi (Cyclic Voltammetry, CV), elektroaktif türlerin redoks potansiyelleri hakkında bilgi sağlayan tekniklerden biridir. Bu yöntemde, hücre potansiyeli belirli bir tarama hızı ile zamana göre değiştirilirken, elektrotta gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar tarafından üretilen akımdaki değişiklikler ölçülür. Testin sonunda, döngüsel voltamogram adı verilen akıma karşı potansiyel grafiği oluşturulur.

Bu tez çalışması kapsamında LFP, NMC, B10, B20, B30 ve B40 katot aktif tozlarından hazırlanan pillerin döngüsel voltametri analizleri, BaSyTec marka batarya test cihazıyla, 4,4-2,7 V potansiyel aralığında 0,05 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla taze kapatılan piller kullanılmıştır.

### 2.4.2. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS), kaplama, korozyon, yakıt hücreleri ve piller gibi enerji depolama sistemlerindeki elektriksel ve elektrokimyasal reaksiyon mekanizmalarını araştırmak için sıklıkla kullanılan bir karakterizasyon yöntemidir. Empedans, devre elemanlarından geçen elektrik akımına (I) karşı bir direnç (R) olarak tanımlanır ve temelinde Faraday yasasıyla açıklanır (Bakalcı, 2015). Belirli bir frekansta gerçekleştirilen tarama sonucunda, genellikle alternatif akıma ait küçük

sinüzoidal gerilim sinyali  $U(t)$  ile ölçülür. Alternatif akımın cevabı,  $I(t)$ , farklı fazda aynı frekansın sinüzoidal eğrisi olarak elde edilir. EIS verileri Bode veya Nyquist grafikleri ile ifade edilmektedir.

Bu tez çalışması kapsamında LFP, NMC, B10, B20, B30 ve B40 katot aktif tozlarından hazırlanan pillerin elektrokimyasal empedans testleri Gamry Instrument marka Interface 600 model cihazında, 0,01 Hz- 10 mHz arasında 10 mV genliğinde gerçekleştirilmiştir.

### **2.4.3. Galvanostatik şarj-deşarj testleri**

Pillerin kullanım süreleri boyunca sergileyecekleri performansı belirlemek için sabit akım altında (galvanostatik) iki tip test gerçekleştirilmiştir. Bunlardan ilki olan hız performans testleri, farklı akımlarda pilin davranışını anlamak için önemli bir karakterizasyon yöntemidir. Bu yöntemde pile uygulanan sabit akım değeri değiştirilerek farklı C-hızlarında şarj-deşarj işlemi gerçekleştirilerek elektrokimyasal kapasite belirlenir ve pilin farklı hızlarda elektrik enerjisini depolama ve bırakma yeteneği analiz edilir (An vd., 2016). İkinci test olan çevrim performansı testlerinde ise piller belirlenen bir akım ve voltaj aralığında tekrarlanan şarj-deşarj işlemine tabi tutulur. Bu sayede pilin zaman içerisinde koruduğu kapasite, döngü ömrü ve bozulma mekanizmaları hakkında bilgi edinilmektedir.

Bu tez çalışması kapsamında LFP, NMC, B10, B20, B30 ve B40 katot aktif tozlarından hazırlanan pillerin hız performansı ve çevrim performansı testleri 4,4-2,7 V potansiyel aralığında ve BaSyTec marka batarya test cihazında gerçekleştirilmiştir. C/10, C/3, C/2, C, 2C ve 4C çevrim hızları kullanılarak hız performans testleri gerçekleştirilmiştir. Çevrim performansı testleri ise 100 döngüde 1C hızında gerçekleştirilmiştir.

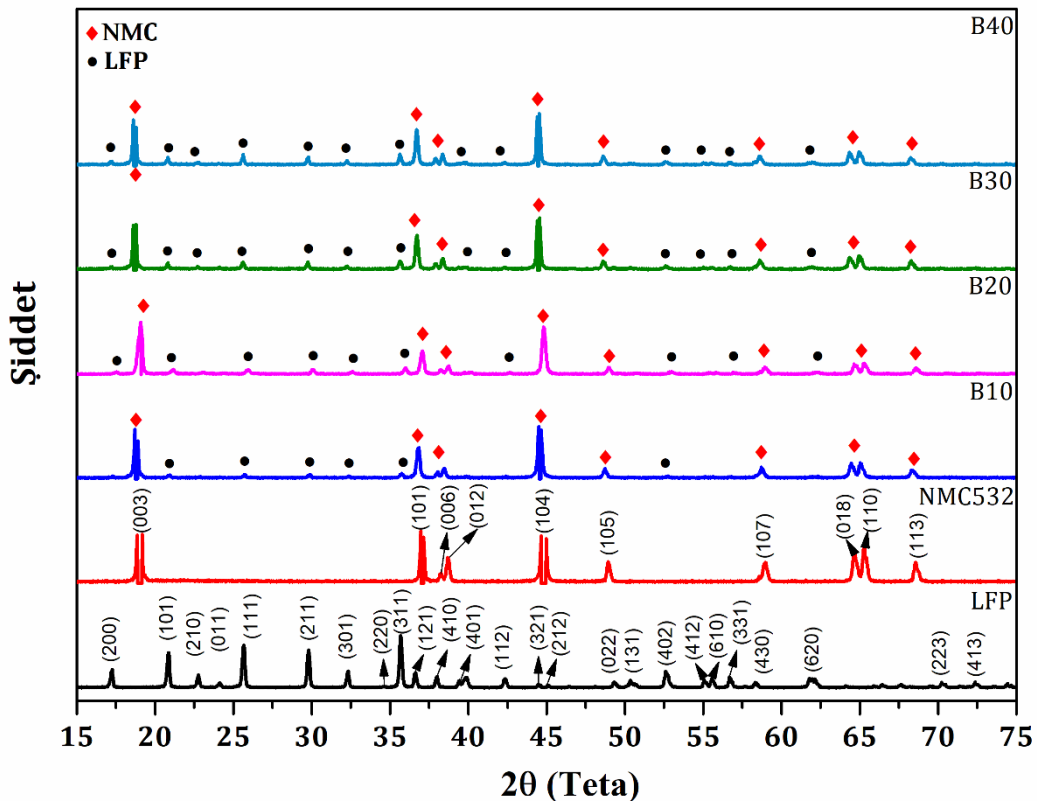
### 3. BÖLÜM

#### DENEY SONUÇLARI ve TARTIŞMA

Bu bölümde,  $\text{LiFePO}_4$  ve  $\text{Li}[\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}]\text{O}_2$  katot aktif tozlarından ve bu aktif tozlarının harmanlaması yöntemiyle elde edilen B10, B20, B30 ve B40 katotların yapısal ve elektrokimyasal karakterizasyonuna ait deney sonuçları sunulmaktadır.

#### 3.1. X-Işını Kırınım Desenleri

Şekil 3.1'de LFP, NMC, B10, B20, B30 ve B40 katot tozlarının X-ışını kırınım desenleri verilmiştir. NMC katot tozuna ait kırınım desenindeki tüm piklerin R-3m uzay grubundaki hekzagonal  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  tipi kristal yapı ile iyi bir şekilde eşleştiği gözlemlenmiştir. Ayrıca XRD spektrumunda gözlemlenen net olarak ayrılmış (006)/(102) ve (018)/(110) pikleri başarılı bir katmanlı yapı oluşumunun göstergesidir (Kang vd., 2002; Li vd., 2005).

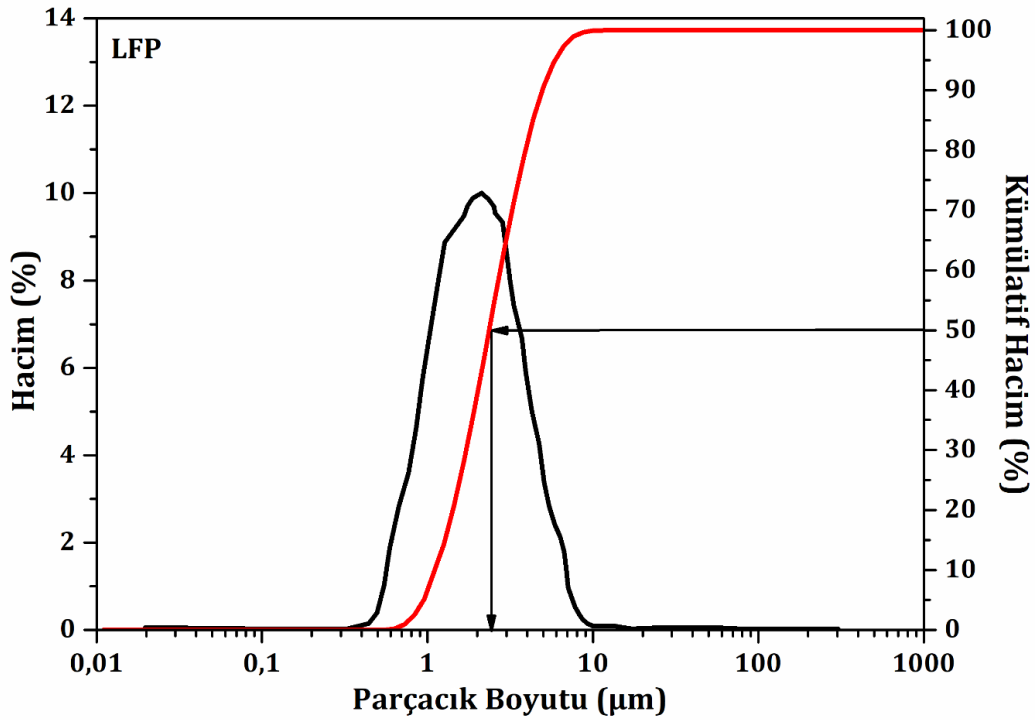


Şekil 3.1. LFP, NMC532, B10, B20, B30 ve B40 katot tozlarının X-ışını kırınım desenleri.

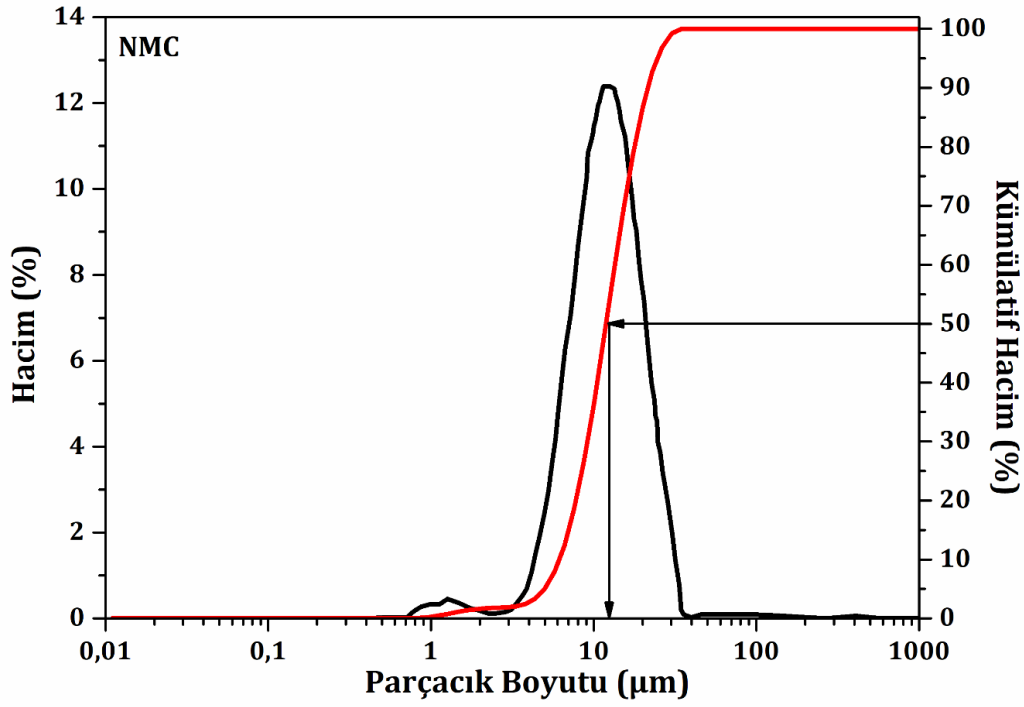
LFP tozuna ait kırınım desenindeki piklerin ise Pnma uzay grubundaki ortorombik olivin kristal yapı ile iyi bir şekilde eşleştiği gözlemlenmiştir. B10, B20, B30 ve B40 katot tozlarına ait kırınım desenlerindeki piklerin NMC ve LFP pikleri ile çakıştıkları gözlemlenmiştir. LFP tozu miktarının NMC tozuna oranla daha az olması nedeniyle, harmanlanmış tozların XRD spektrumlarında olivin yapıya ait pik şiddetleri daha düşüktür. B10 harmandan B40'a doğru, LFP toz miktarının artmasından kaynaklı, LFP pik şiddetlerinde belirgin bir artış gözlemlenmiştir. NMC ve LFP piklerine ait olmayan herhangi bir safsızlık pikine rastlanmamıştır.

### 3.2. Patikül Boyutu, Boyut Dağılımı ve Morfolojisi

Bu tez kapsamında çalışılan ticari LFP ve NMC katot tozlarının lazer kırınımı yöntemi ile belirlenen tane boyut dağılımları Şekil 3.2 ve Şekil 3.3'de verilmiştir. LFP ve NMC katot tozlarının ortalama tane boyutlarının ( $d_{50}$ ) sırasıyla 2,36 ve 11,93  $\mu\text{m}$  olduğu belirlenmiştir. Şekillerde görüldüğü gibi LFP ve NMC katot tozları dar bir boyut dağılımına sahiptir.



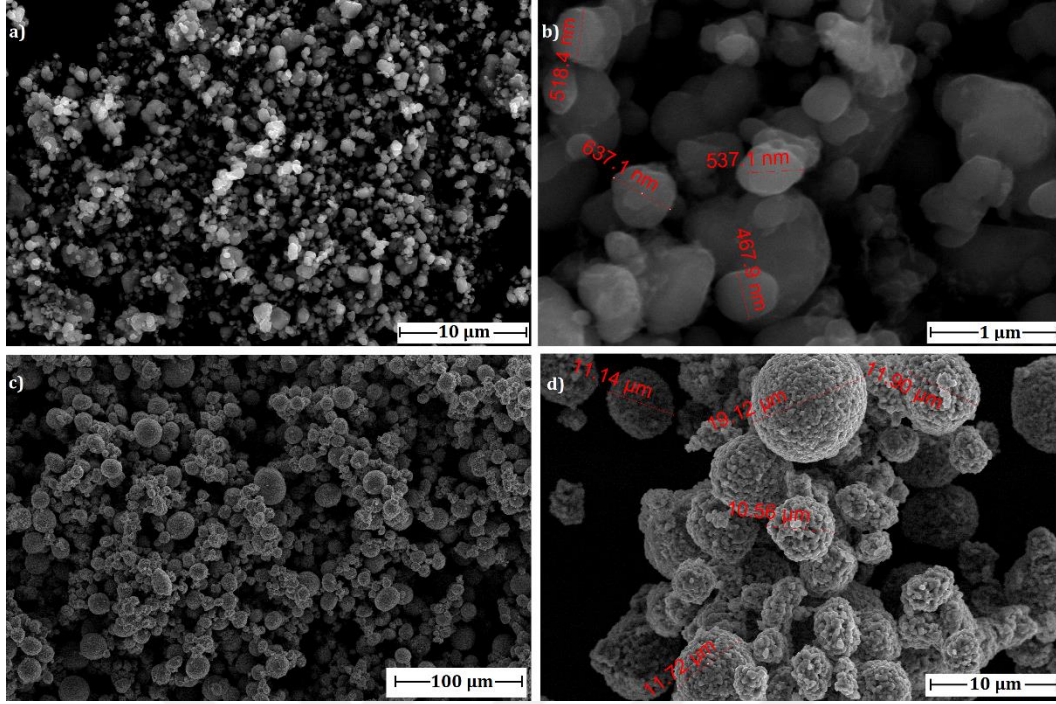
Şekil 3.2. LFP tozunun tane boyutu dağılımı (yarı logaritmik ölçekte).



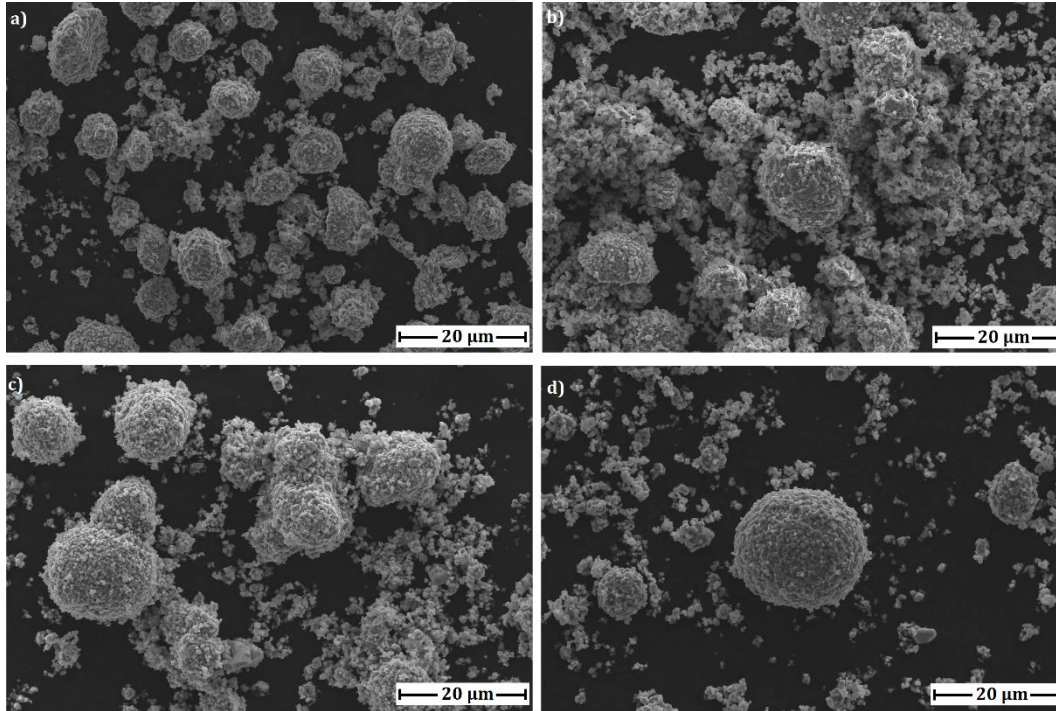
**Şekil 3.3.** NMC tozunun tane boyutu dağılımı (yarı logaritmik ölçekte).

Tozların büyüklükleri ve morfolojileri için bir değerlendirme yapabilmek amacı ile taramalı elektron mikroskopu (SEM) görüntüleri de alınmıştır (Şekil 3.4). SEM fotoğraflarından görülebileceği gibi LFP tozları köşeleri yuvarlatılmış altıgen benzeri plakalar şeklindeyken, NMC tozları küresel yapıdadır. Şekil 3.3'te sunulan lazer kırınımı yöntemi ile belirlenen parçacık boyutu dağılımının SEM fotoğraflarından alınan ölçümler ile uyumlu olduğu görünür.

Harmanlanmış tozların genel görünüşleri ise Şekil 3.5'te sunulmuştur. Şekilden görüldüğü gibi, uygulanan karıştırma işlemi ile parçacıkların homojen olarak dağılması ve kırılmaması sağlanmıştır. Harmanlanmış katot tozlarının SEM görüntülerinde, bu karışımın iki farklı bileşenden oluştuğu (NMC ve LFP) net bir şekilde ayırt edilebilir. Fiziksel karıştırma yöntemiyle hazırlanan katot malzemelerinde büyük küresel şekiller ( $d_{50} = 11,93 \mu\text{m}$ ) NMC partiküllerini, küçük şekiller ise ( $d_{50} = 2,36 \mu\text{m}$ ) LFP partiküllerini göstermektedir.



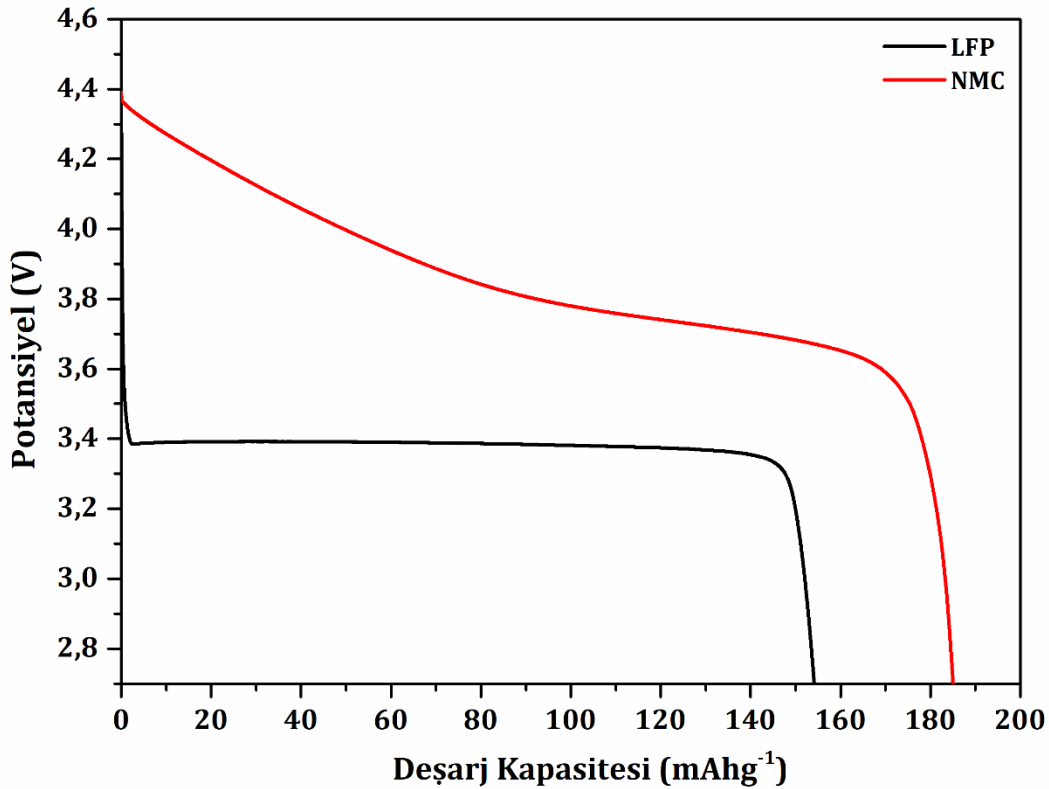
Şekil 3.4. a-b) LFP ve c-d) NMC532 tozlarına ait SEM görüntüleri.



Şekil 3.5. Harmanlanmış tozların SEM görüntüleri: a) %10, b) %20, c) %30 ve d) %40 LFP içeren numuneler.

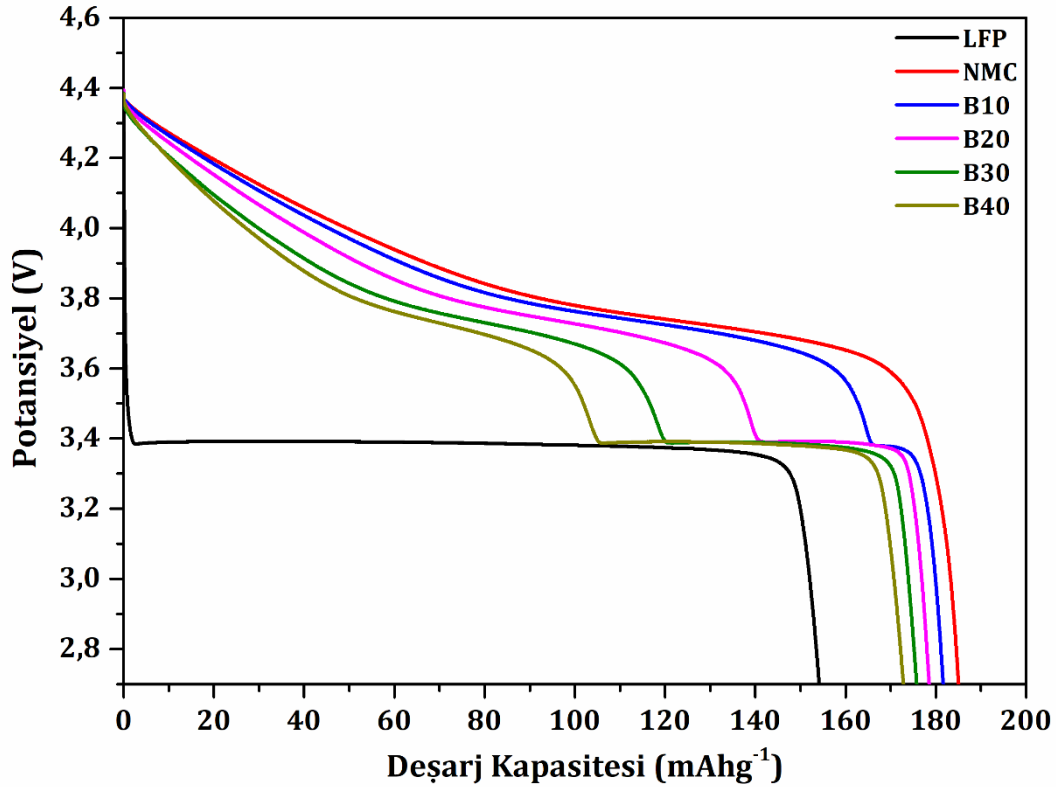
### 3.3. Deşarj Profilleri

LFP ve NMC tozlarından üretilen elektrotlardan oluşturulan piller kapatıldıktan sonra Li/Li<sup>+</sup> karşı 2,7-4,4 V potansiyel aralığında, C/10 hızında beş kez şarj-deşarj edilmişlerdir. LFP ve NMC elektrotların beşinci döngüdeki voltaj/deşarj kapasite eğrileri Şekil 3.6'da verilmiştir. İlk dört şarj-deşarj döngüsü katı-elektrolit arayüzü oluşumu için gerçekleştirildiğinden 'oluşum döngüleri' olarak adlandırılmaktadır. Ayrıca düşük akımlarda gerçekleştirilen ilk beş çevrim, elektrot yüzeyinde oluşacak koruyucu tabaka oluşumuna izin verirken, yüksek akıma maruz kalacak hücre elektrotlarının ve elektrolitin bozunmasını önlemek içinde gereklidir. LFP elektrodunun deşarj profiline bakıldığında 3,6 V civarında deşarj işleminin başladığı, pil voltajının hızlı şekilde düştüğü (%0,5 deşarj durumundaki voltaj 3,5 V'dur), kısa bir geçiş bölgesinden sonra (%4 deşarj durumundan itibaren) katot parçacıklarının tamamının iki fazlı yapıya geçişinden kaynaklanan 3,4 V değerindeki sabit voltaj platosunun oluştuğu görülmüştür. LFP elektrodunda %90 deşarj durumundan sonra platodan aşağı hızlı bir düşüş başlar. 2,7 V kesme voltajı noktasına gelindiğinde ise LFP elektrotun deşarj kapasitesi 154 mAhg<sup>-1</sup> olarak ölçülmüştür.



Şekil 3.6. LFP ve NMC tozlarından üretilen katotlardan oluşturulan pillerin 2,7-4,4 V potansiyel aralığında, C/10'da 5. çevrimdeki voltaj profilleri.

NMC elektrodunun deşarj işleminin ise 4,4 V civarında başladığı ve deşarj profilinde herhangi bir voltaj platosunun bulunmadığı görülmüştür. Bu durum deşarj sırasında katot parçacıklarının her kompozisyonda katı çözelti oluşturabilmesinden kaynaklanmaktadır. NMC'nin 2,7V kesme voltajında ölçülen deşarj kapasitesi  $185 \text{ mAhg}^{-1}$ 'dir. LFP ve NMC elektrotların hesaplanan pratik kapasitelerinin tamamınının deşarj edildiği görülmüştür. Şekil 3.7'de harman katotların Li/Li<sup>+</sup> karşı deşarj kapasite profillerinde farklı iki ana aktif malzemenin karakteristik voltaj profilleri bir arada görülmektedir. Tüm harman profillerinde (B10, B20, B30 ve 40), harman içindeki NMC parçacıklarından lityum çıkışı ile deşarj işleminin 4,4 V'ta başladığı ve 3,4 V'a kadar deşarj profilinin NMC profiline benzediği, 3,4 V'a yaklaştığında ise LFP parçacıklarından lityum çıkışının başlaması ile bu değerde karakteristik voltaj platosunun oluştuğu ve LFP profiline benzer şekilde işlemin tamamlandığı görülmektedir.



**Şekil 3.7.** LFP ve NMC tozlarından üretilen harman katotlardan oluşturulan pillerin 2,7-4,4 V potansiyel aralığında, C/10'da 5. çevrimdeki voltaj profilleri.

Harmanlamadaki LFP oranı arttıkça, 3,4 V'ta LFP nin gösterdiği karakteristik voltaj platosunun genişlediği gözlemlenmiştir. B10, B20, B30 ve B40 harmanlanmış katot elektrotların deşarj kapasiteleri sırasıyla 181,6, 178,7, 175,9 ve 172,8  $\text{mAhg}^{-1}$  olarak ölçülmüştür. Elektrotlar içerisinde %LFP miktarı arttıkça kademeli olarak deşarj kapasitesinde azalma meydana

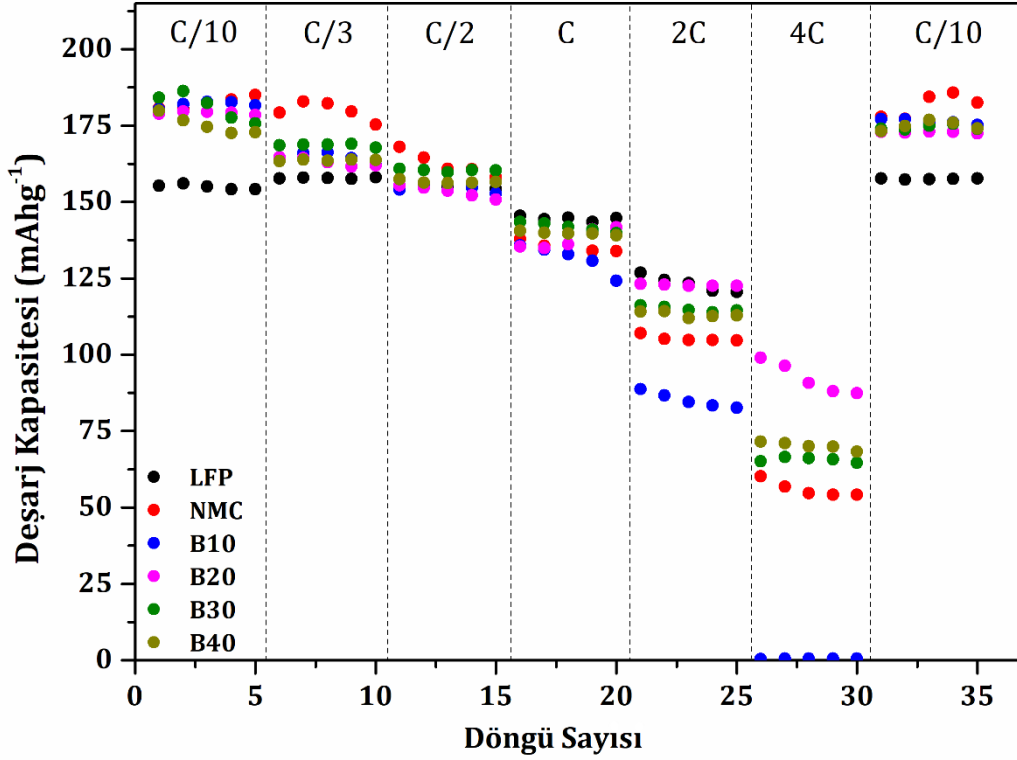
gelmiştir. Beklenildiği gibi harmanlanan elektrotların deşarj kapasitelerinin, LFP ve NMC'nin deşarj kapasitelerinin arasında yer aldıkları görülmüştür. Bu iki malzemenin harmanlanması ile oluşturulan elektrotların voltaj profilleri LFP ve NMC için sunulan profillerin ağırlıklı ortalamalarının alınması ile elde edilemediği gözlemlenmiştir.

### 3.4. Deşarj Hızı ve Döngü Performansları

NMC, LFP ve harman elektrotların (B10, B20, B30 ve B40) farklı çevrim hızlarında deşarj kapasiteleri Şekil 3.8'de sunulmuştur. Deşarj hızları sırasıyla C/10, C/3, C/2, C, 2C ve 4C olarak belirlenip her hızda beş defa şarj/deşarj işlemi yapılmıştır. Deşarj akımındaki artışla birlikte deşarj kapasitelerindeki düşüş NMC'de LFP'ye göre çok daha büyüktür. Öyle ki 1C'deki kapasiteleri C/10'daki kapasiteleri ile kıyaslandığında NMC'nin %72,4, LFP'nin ise %93,9 kapasite korunumu sağladığı görülmüştür. C/10 hızında NMC en yüksek kapasite sergilerken, 1C'de LFP elektrotu en yüksek kapasite göstermektedir. C/10 hızındaki deşarj kapasiteleri LFP için 144,8 mAhg<sup>-1</sup> ve NMC için 133,9 mAhg<sup>-1</sup> olarak ölçülmüştür.

Harman elektrotların hepsinde kaplama şekli, kalınlığı ve koşulları aynı olsa da başlangıç malzemeleri farklı oranlarda olduğu için (LFP ve NMC) deşarj kapasiteleri değişkenlik göstermektedir. Şekil 3.8'de görüldüğü gibi C/10'daki harman elektrotların (B10, B20, B30 ve B40) deşarj kapasiteleri 4. döngüden itibaren Şekil 3.7'de verilen profiller ile uyumlu olarak deşarj kapasitesi en düşük değere sahip olan LFP ve en yüksek değere sahip olan NMC arasına yerleşmiştir. Harman elektrotların basit karışımlar olduğunu varsayarsak karışımların deşarj kapasiteleri doğrusal olarak değişmelidir. Harman elektrotların C/10 hızında kapasiteleri sırasıyla 181,6, 178,7, 175,9, 172,8 mAhg<sup>-1</sup> olarak ölçülmüştür.

Tüm elektrotlarda deşarj hızının artmasıyla birlikte kademeli olarak deşarj kapasitelerinde azalma meydana gelmektedir. Yüksek akım yoğunluğunda lityum iyon hareketleri düzensizleştiği için artan C hızıyla birlikte Li<sup>+</sup> iyon difüzyonuna müsade edilen süre azalmaktadır. Bu nedenle lityum iyonları elektrot yüzeyine ulaşacak yeterli zamanı bulamamaktadır. Ayrıca elektrot/elektrolit ara yüzeyinde elektron transfer hızı yüksek olur ve akım akışıyla paralel devam edemez ve elektrot/elektrolit yüzeyinde lityum iyonları birikir. Oluşan bu direnç ise polarizasyonu meydana getirmektedir. Yüksek C hızlarında yani şarj-deşarj döngüsündeki yüksek akım yoğunluklarında kapasitenin düşmesi yüksek polarizasyondan kaynaklanmaktadır (Lanjan vd., 2020). Artan dirençle birlikte pil içerisinde artan sıcaklık, elektrotun akım toplayıcı ile teması, elektrota uygulanan basınç, elektrot bulamacının homojenliği veya bulamacın bağlayıcı maddesi kapasiteye etki eden faktörlerdir (Qi vd., 2017). Yüksek çevrim performansına sahip olan LFP'nin elektrot içerisine ilave edilmesiyle çevrim stabilitesi artırmaktadır. Buna bağlı olarakta LFP ilavesi, döngü sırasında NMC'de gerçekleşen yapısal değişiklikler nedeni ile gözlemlenen bozulmayı baskılamaktadır (Lee vd., 2019).

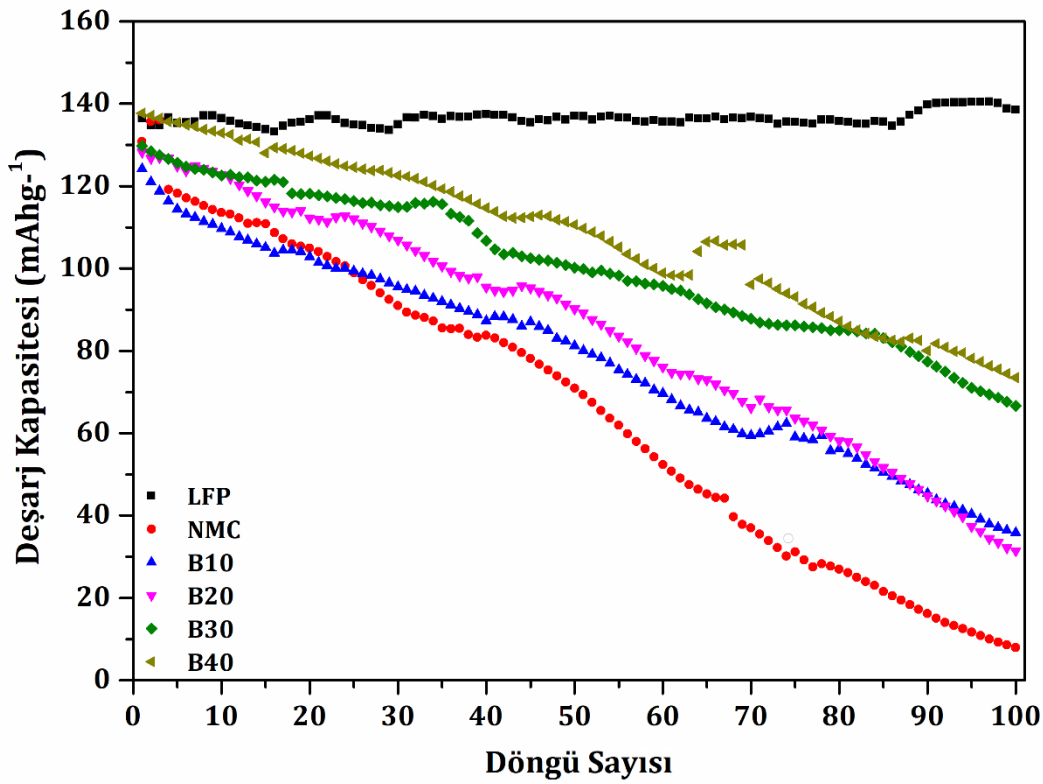


**Şekil 3.8.** LFP ve NMC tozlarından üretilen katotlardan oluşturulan pillerin 2,7-4,4 V potansiyel aralığında deşarj hızı performansları.

Harman elektrotların 1C hızında kapasiteleri sırasıyla 124,2, 141,8, 139,9 ve 133,1 mAhg<sup>-1</sup> olarak ölçülmüştür. 1C hızında 5. döngüde harman elektrotları içerisinde en iyi deşarj kapasitesi veren elektrotun B20 olduğu görülmektedir. Hızın 2C'ye çıkması ile birlikte LFP, NMC, B10, B20, B30 ve B40 elektrotların deşarj kapasiteleri sırasıyla 120,6, 104,6, 82,6, 122,6, 114,5 ve 112,9 mAhg<sup>-1</sup> olarak ölçülmüştür. B20 elektrotu 5. döngüde LFP elektrotu ile kıyaslanabilir oranda deşarj kapasitesi verdiği görülmektedir. %20 LFP ilavesiyle NMC'nin kapasite tutma yeteneğinin %56,6'dan %68,9'a yükseldiği görülmüştür. Hız 4C'ye çıktığında ise LFP ve B10 elektrotlarında kapasite ölçülemedi. NMC ise 54,2 mAhg<sup>-1</sup> deşarj kapasitesi ile %29,3 kapasite korunumu sağlar. B20, B30 ve B40 elektrotlarından sırasıyla 88,1, 65,7, 67,9 mAhg<sup>-1</sup> deşarj kapasitesi ölçülmüştür. B20 bütün elektrotlar içerisinde belirgin şekilde en yüksek deşarj kapasitesi vererek %49,0 kapasite korunumuna sahiptir. B10 harman elektrotu hariç diğer bütün harman elektrotlar NMC'den yüksek deşarj kapasitesi vermiştir. Sonuç olarak NMC katot malzemesine LFP ilave edilmesi düşük C hızlarında özgül kapasitesiyi düşürürken yüksek C hızlarında (2C ve 4C) saf NMC532'nin hız kabiliyetini arttırmıştır.

NMC, LFP ve harman elektrotların 2,7-4,4 V potansiyel aralığında 1C hızındaki döngü performansları Şekil 3.9 verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi NMC'nin deşarj kapasitesi hızlı bir düşüşle 100 döngüden sonra 7,98 mAhg<sup>-1</sup>'a kadar düşerek %6,1 kapasite korunumu

sergilemektedir. Bu durumun NMC'nin 1C hızında yüksek polarizasyona uğraması ve uzun döngülerde elektrolit içerisinde  $Co^{+4}$  iyonlarının çözünmesiyle elektrot yüzeyinde oluşan SEI tabakasından kaynaklı olduğu bilinmektedir (Reimers ve Dahn, 1992). LFP ise 100 döngüden sonra  $138,6 \text{ mAhg}^{-1}$  ile tam kapasite korunumu sağlamaktadır LFP katot malzemesinin kristal yapısının kararlı olması mükemmel döngüsel performans sergilemesini sağlamaktadır (Lee vd., 2019). Buna uygun olarak harman elektrotların artan LFP içeriği ile kademeli olarak 1C'deki kapasite korunumlarını arttırdıkları gözlemlenmiştir. Artan LFP miktarı ile sırasıyla deşarj kapasiteleri  $35,8, 31,4, 66,6$  ve  $73,5 \text{ mAhg}^{-1}$  olarak ölçülmüştür (% 28,8, %24,5, %44,5, %53,4 kapasite korunumu).



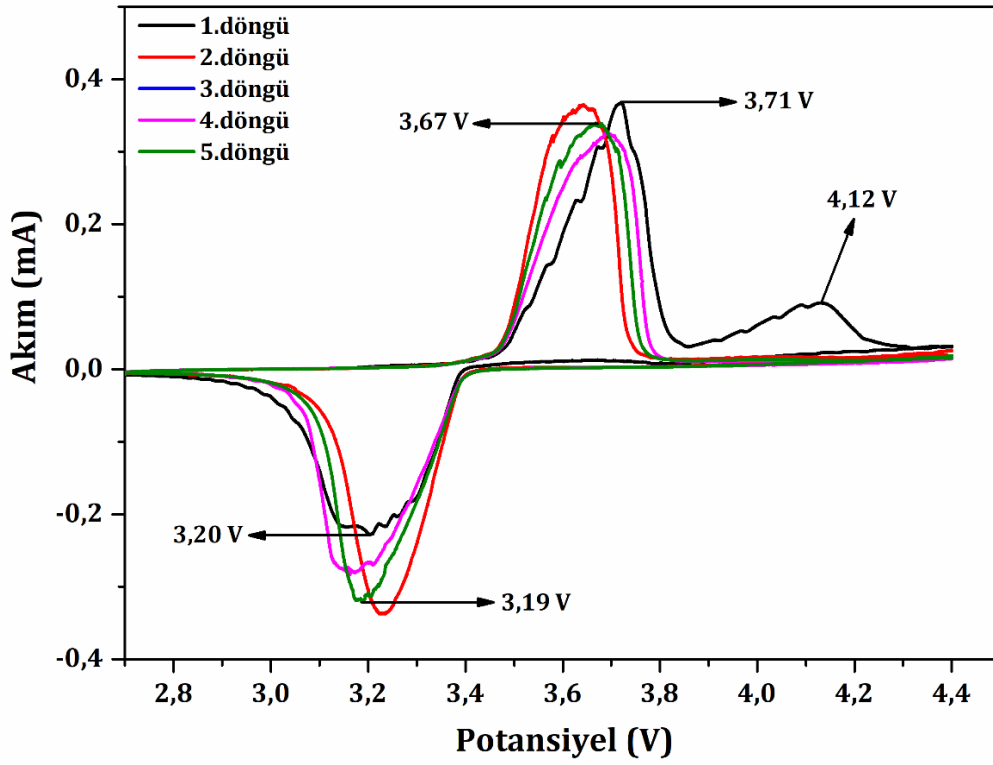
**Şekil 3.9.** LFP ve NMC tozlarından üretilen katotlardan oluşturulan pillerin 2,7-4,4 V potansiyel aralığında, 1C hızında döngü performansları.

### 3.5. Döngüsel Voltametri

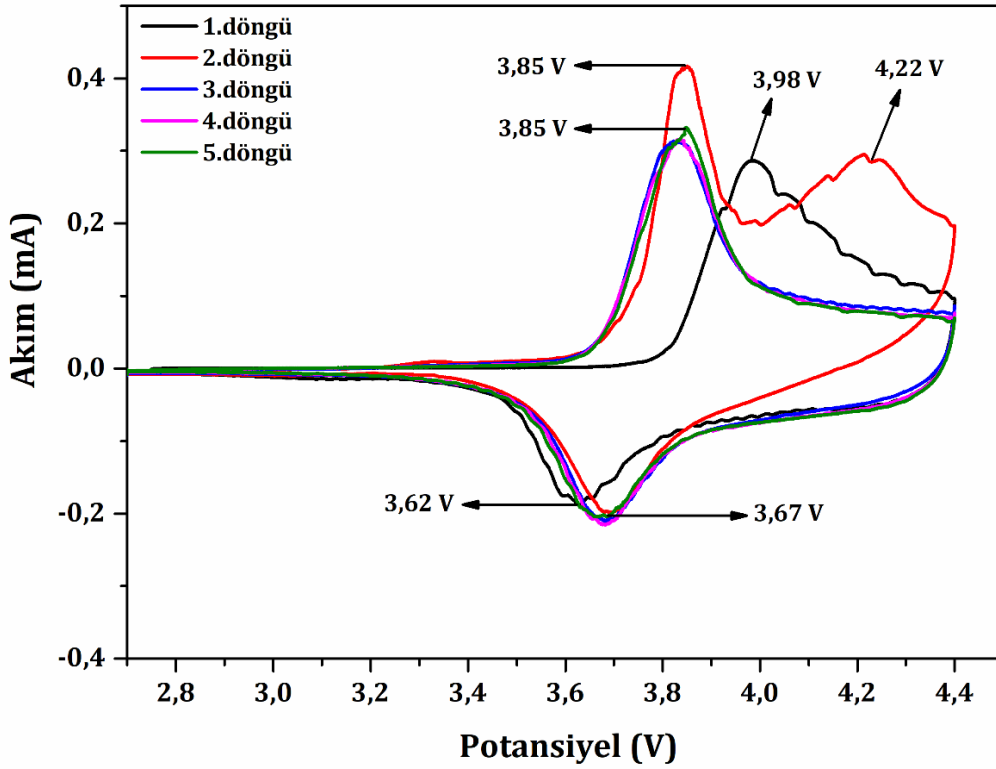
Elektro-aktif malzemelerin indirgenme ve yükseltgenme potansiyellerini belirlemek için 0,05 mV/s tarama hızında 2,7-4,4 V potansiyel aralığında voltametri analizleri gerçekleştirilmiştir. Bütün analizler oda sıcaklığında ve beş döngüde gerçekleştirilmiştir. Tüm elektrotlarda birinci ve ikinci döngü (kırmızı ve siyah seriler) sırasında ortaya çıkan anodik ve katodik tepe noktalarının diğer döngülere kıyasla daha yüksek olduğu, sonrasında görülmüştür. Bu durum, ilk döngülerde katı-elektrolit arayüzünün oluşumu ile açıklanmaktadır (Ang vd., 2019). Akım-

potansiyel eğrilerindeki (voltammogram) anodik ve katodik piklerin varlığı elektrotların şarj/deşarj kabiliyetlerinin varlığını göstermektedir. Voltammogramların üst kısmında kalan, akımın pozitif değerler aldığı bölge şarj işlemine karşılık gelir ve burada gözlemlenen tepe noktaları oksidasyon (yükseltgenme) tepe noktası ya da anodik tepe noktası olarak adlandırılır. Benzer şekilde, akımın negatif değerler aldığıdeşarj bölgesinde (alt kısım) gözlemlenen tepe noktaları ise indirgenme tepe noktası (katodik tepe noktası) olarak adlandırılır.

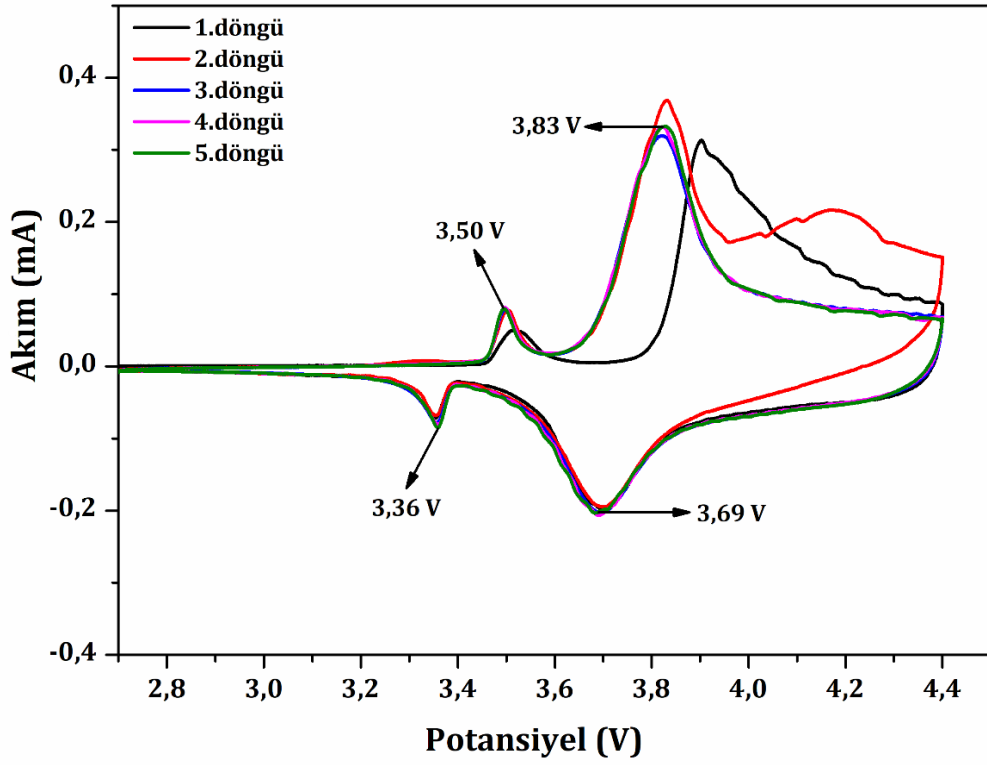
Şekil 3.10'da LFP elektroduna ait voltammogram sunulmuştur. İlk döngüde LFP için anodik bölgede 3,71 V ve 4,12 V'da iki tepe noktası gözlemlenmiştir. 4,12 V'da gözlemlenen anodik tepe noktası SEI oluşumuna atfedilebilir (Ang vd., 2019). İlk döngüden sonra 4,12 V tepe noktası kaybolur ve ilerleyen döngülerde birer tane anodik ve katodik tepe noktası gözlemlenir. 5. döngüde 3,19 V'daki tepe noktası  $Fe^{3+}$  iyonunun  $Fe^{2+}$  iyonuna indirgenmesine, 3,67 V'daki tepe noktası ise  $Fe^{2+}$  iyonunun tekrar  $Fe^{3+}$  iyonuna yükseltgenmesine aittir (Ma vd., 2014). Voltammogramdaki tepe noktalarının tekrarı lityum interkalasyonunun/de-interkalasyonun iyi bir şekilde tersinir olarak gerçekleştiğini göstermektedir. Şekil 3.11'de sunulan NMC'nin voltammogramına bakıldığında ikinci döngüde 3,85 V ve 4,23 V'da iki adet anodik tepe gözlemlenir (Şekil 3.11). Bu durum yukarıda bahsedilen SEI oluşumundan kaynaklanmaktadır. 5. döngüde  $Ni^{2+}$  iyonunun,  $Ni^{4+}$  iyonuna yükseltgenmesine ait anodik tepe 3,85 V'da gözlenirken, geri döngüde  $Ni^{4+}$  iyonunun,  $Ni^{2+}$  iyonuna indirgenmesine ait katodik tepe 3,67 V'da gözlenmiştir (Zhuang vd., 2020). Şekil 3.12-15'te harmanlanmış elektrotların CV grafikleri verilmiştir. Tüm harman elektrotlarda, beklenildiği gibi LFP ve NMC'nin karakteristik tepe noktaları bir arada görülmüştür. Artan LFP miktarı ile birlikte LFP'ye ait tepe noktalarının şiddetlerinin ( $i_{1p}$ ) kademeli olarak arttığı, NMC'ye ait tepe noktalarının şiddetlerinin ( $i_{2p}$ ) ise kademeli olarak düştüğü gözlemlenir (Şekil 3.17). Bu değişim, anodik tepe noktaları için Şekil 3.18'deki gibi resmedildiğinde, LFP oranı ~%20 olduğunda tepe noktası akımlarının aynı değeri aldığı, daha fazla LFP ilavesi ile  $i_{1pa}$  değerinin  $i_{2pa}$  değerinin üzerine çıktığı gözlemlenir.



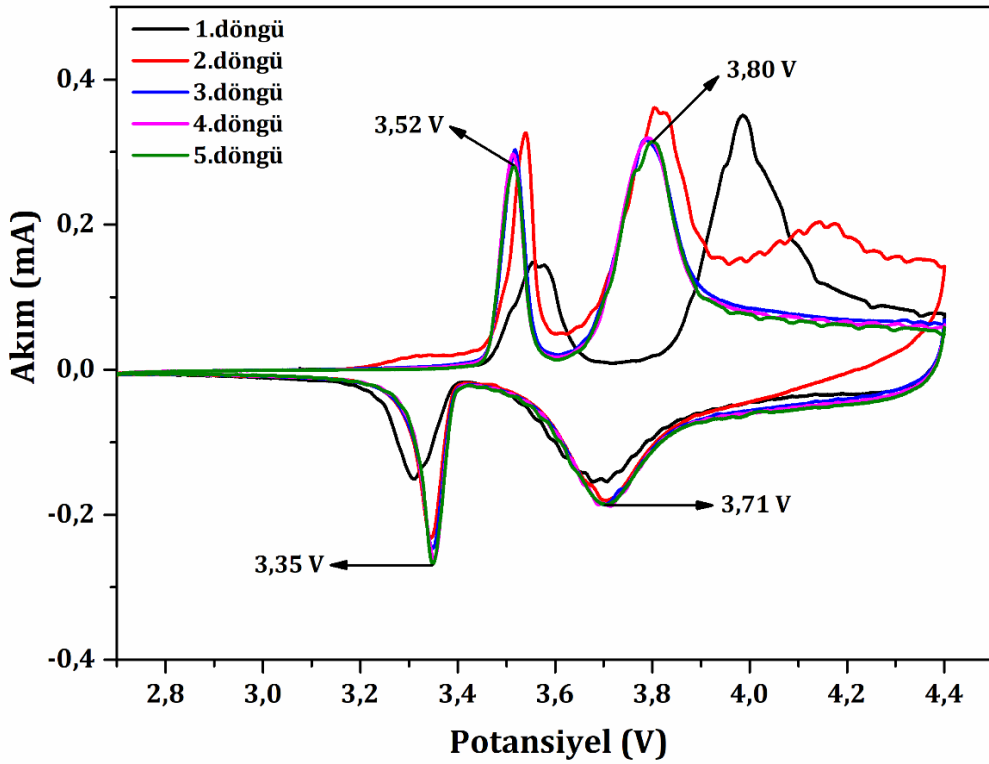
Şekil 3.10. LFP elektrodunun CV grafiği.



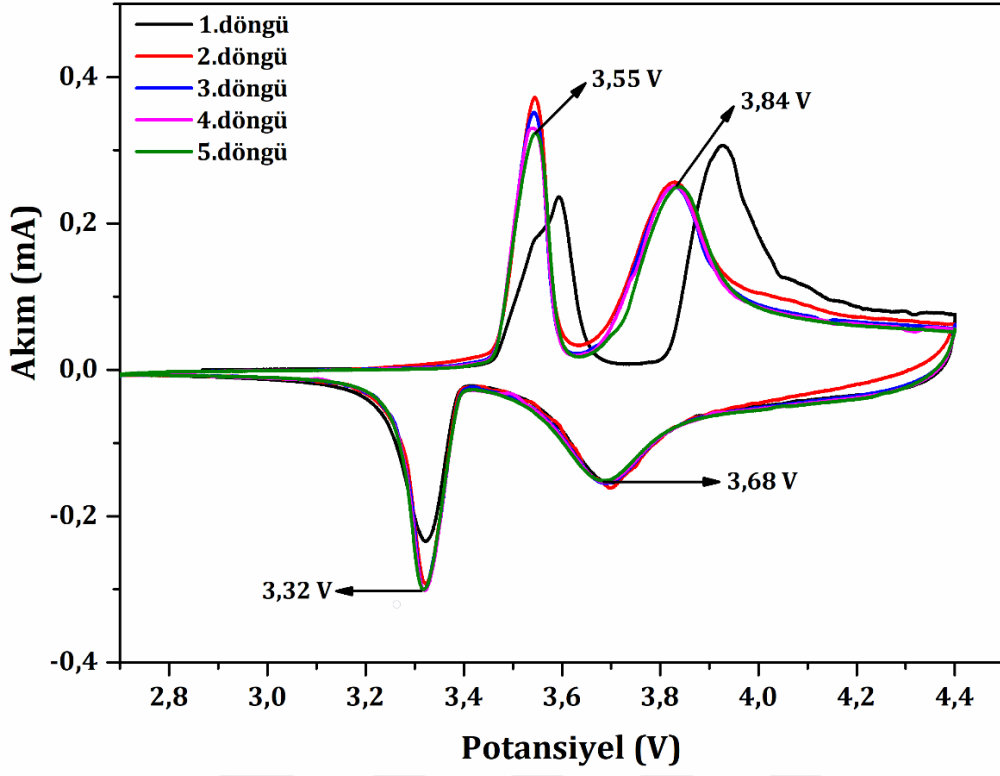
Şekil 3.11. NMC elektrodunun CV grafiği.



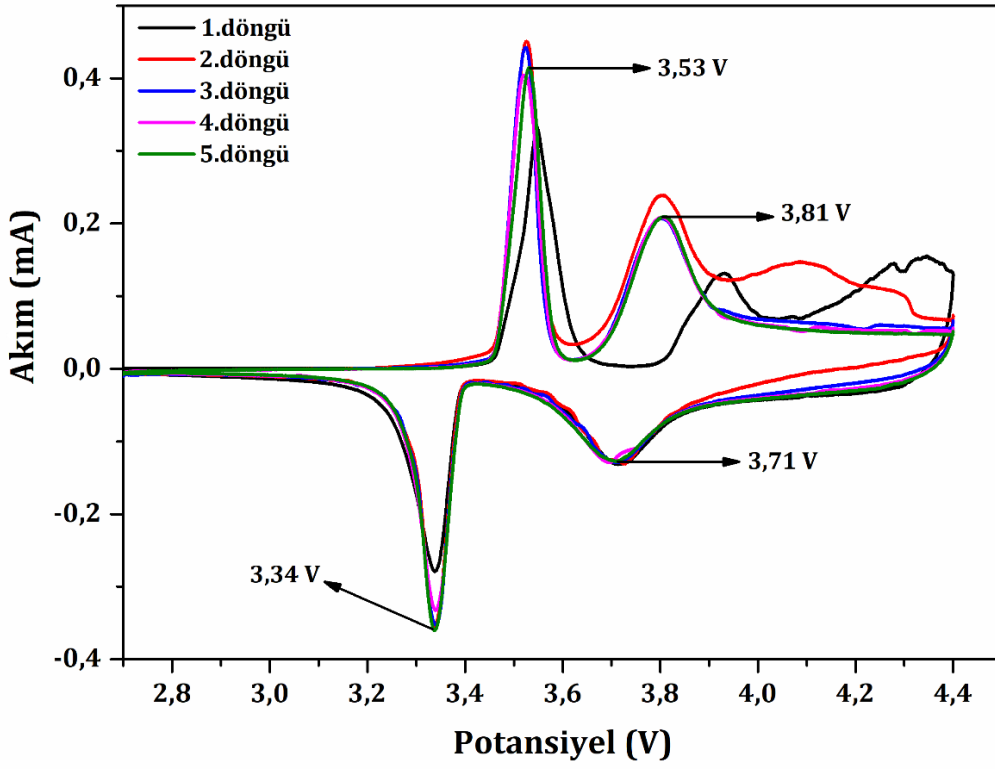
Şekil 3.12. B10 elektrodunun CV grafiği.



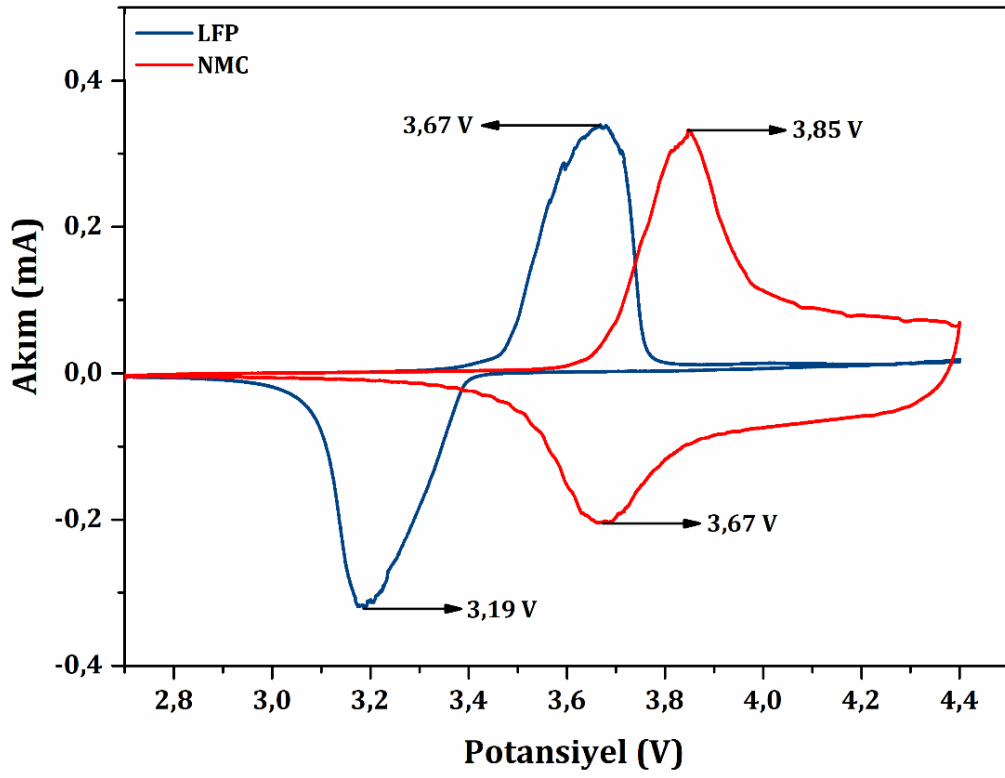
Şekil 3.13. B20 elektrodunun CV grafiği.



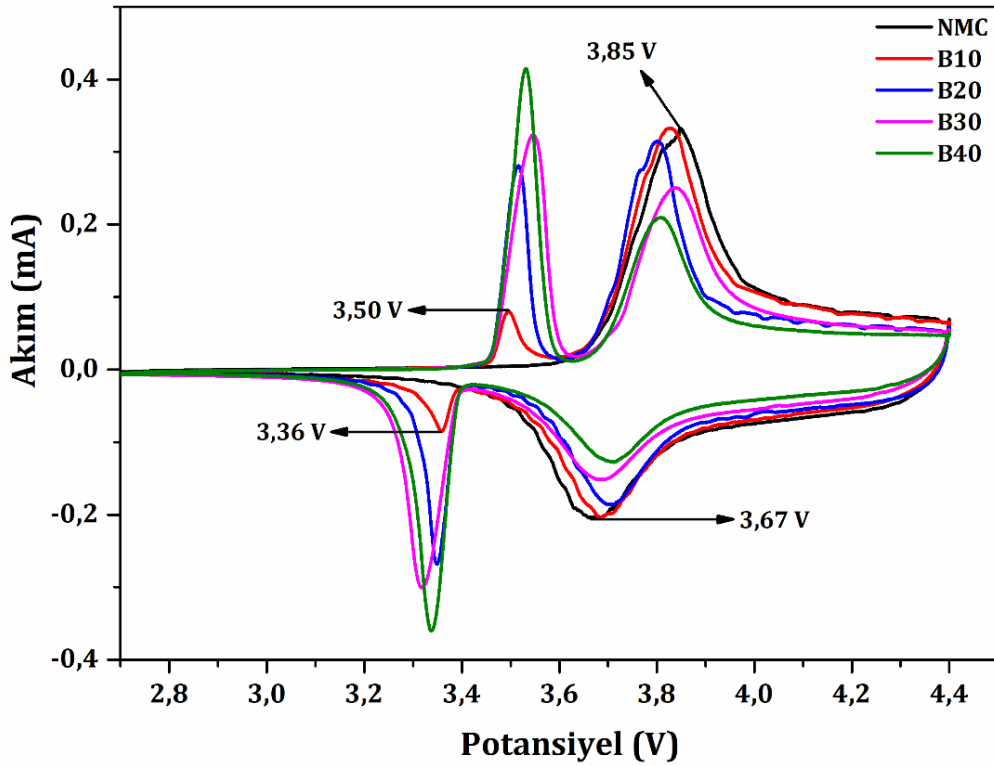
Şekil 3.14. B30 elektrodunun CV grafiği.



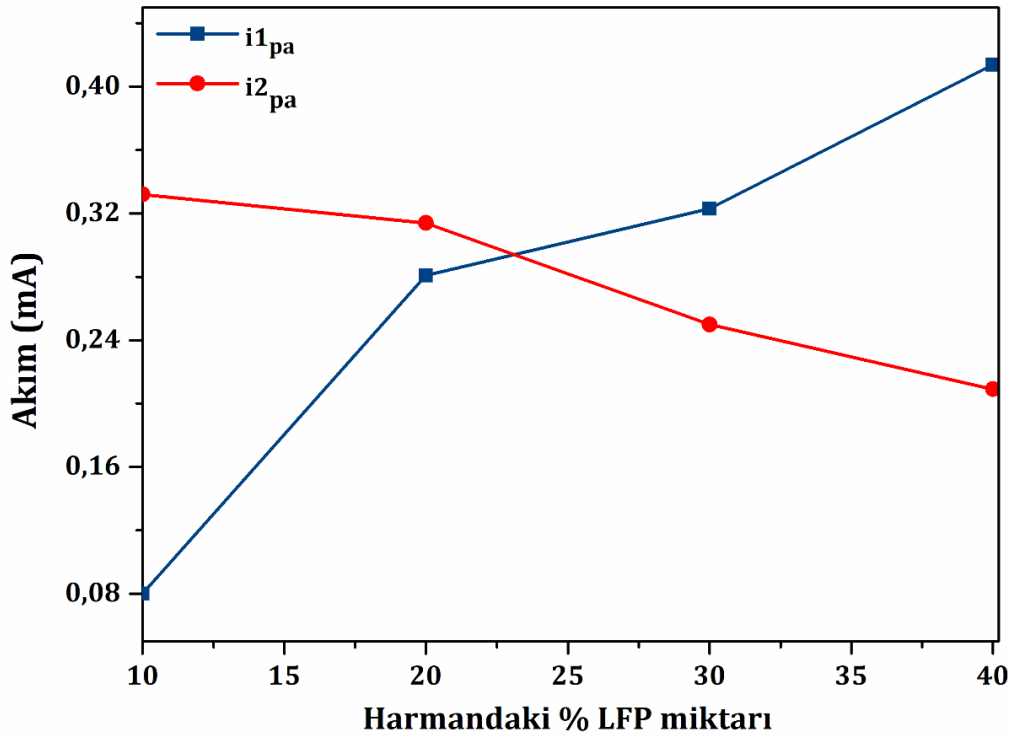
Şekil 3.15. B40 elektrodunun CV grafiği.



Şekil 3.16. LFP ve NMC elektrotlarının kıyaslamalı CV grafiği.



Şekil 3.17. NMC ve harman elektrotların kıyaslamalı CV grafiği.



**Şekil 3.18.** Anodik tepe noktalarındaki akım yoğunluklarının harmandaki LFP miktarına göre değişimi.

CV analizinde oluşan akım değerleri redoks reaksiyonlarının gerçekleştiği elektrot parçacıklarının toplam yüzey alanı ve reaksiyon sırasında alınıp verilen elektron sayısı ile orantılıdır. Yüzey alanı arttıkça akımın şiddeti artar. Parçacıkların eşit hacimli kürelerden oluştuğu varsayılarak belirli bir ağırlıktaki harman içinde kapladıkları alan tahmin edilebilir. Bu varsayımdan yola çıkarak, tek bir parçacığın hacmi ( $V_i$ ), yüzey alanı ( $A_i$ ) ve kütlesi ( $m_i$ ) Eşitlik 3.1, 3.2 ve 3.3'teki gibi hesaplanabilir:

$$V_i = \frac{4}{3} \pi r_i^3 \quad (3.1)$$

$$A_i = 4 \pi r_i^2 \quad (3.2)$$

$$m_i = \rho_i V_i \quad (3.3)$$

Burada,  $r_i$ , ( $i = \text{LFP, NMC}$ ) partikül boyut analizi ile elde edilen ortalama parçacık yarıçapı,  $\rho_i$  ise teorik malzeme yoğunluğudur. LFP ve NMC için hesaplanan değerler Tablo 3.1'de sunulmuştur.

**Tablo 3.1.** LFP ve NMC parçacıklarının ortalama yarıçapları, teorik yoğunlukları ve hesaplanan hacim, yüzey alanı ve kütleleri.

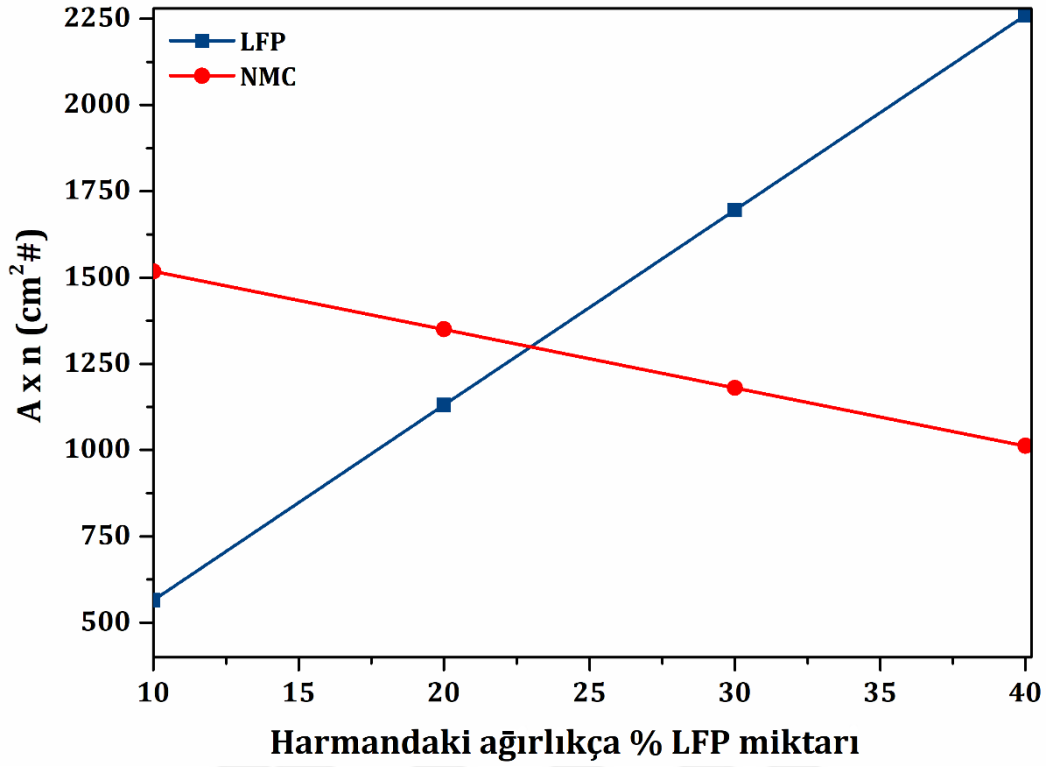
$i$	$r_i(\mu\text{m})$	$\rho_i(\text{g}/\text{cm}^3)$	$V_i(\mu\text{m}^3)$	$A_i(\mu\text{m}^2)$	$m_i(\text{g})$
<b>LFP</b>	1,18	3,60	6,88	17,50	$2,48 \times 10^{-11}$
<b>NMC</b>	5,97	4,77	889,04	447,13	$4,24 \times 10^{-9}$

Karışımlardaki her bir bileşenin toplam kütlesi tek bir parçacığın kütlesine bölünerek parçacık sayısı tahmin edilebilir (Tablo 3.2). Parçacık yüzey alanı ve sayısı çarpılarak harman elektrotlardaki NMC ve LFP parçacıklarının toplam yüzey alanları hesaplanabilir.

**Tablo 3.2.** Harman elektrotlardaki LFP ve NMC parçacıklarının toplam ağırlıkları, sayıları ve yüzey alanları.

	<b>Toplam ağırlık (g)</b>		<b>Parçacık sayısı (#)</b>		<b>Toplam yüzey alanı (cm<sup>2</sup>)</b>	
	<b>LFP</b>	<b>NMC</b>	<b>LFP</b>	<b>NMC</b>	<b>LFP</b>	<b>NMC</b>
<b>B10</b>	0,08	0,72	$3,23 \times 10^9$	$1,70 \times 10^8$	565	759
<b>B20</b>	0,16	0,64	$6,46 \times 10^9$	$1,51 \times 10^8$	1.130	675
<b>B30</b>	0,24	0,56	$9,69 \times 10^9$	$1,32 \times 10^8$	1.695	590
<b>B40</b>	0,32	0,48	$1,29 \times 10^{10}$	$1,13 \times 10^8$	2.260	506

Redoks reaksiyonları sırasında alıp verilen elektron sayıları ( $n$ ) da hesaba katılarak ( $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ )redoks çifti için  $n=1$ ,  $\text{Ni}^{+2}/\text{Ni}^{+4}$  çifti için  $n=2$ ) toplam parçacık yüzey alanları ile çarpıldığında elde edilen büyüklüğün karışımdaki LFP miktarına göre değişimi Şekil 3.19'da verilmiştir. Bu basit yaklaşım LFP ve NMC parçacıklarının yüzey alanlarının redoks reaksiyonları sırasında alıp verilen elektron sayıları ile çarpımının kütlece ~%20 LFP ilavesinde eşitlendiğini göstermekte ve CV ölçümlerinde edilen sonuçları desteklemektedir.



**Şekil 3.19.** Toplam parçacık alanı (A) ve redoks reaksiyonları sırasında alıp verilen elektron sayısı çarpımının harman elektrotlardaki ağırlıkça % LFP miktarına göre değişimi.

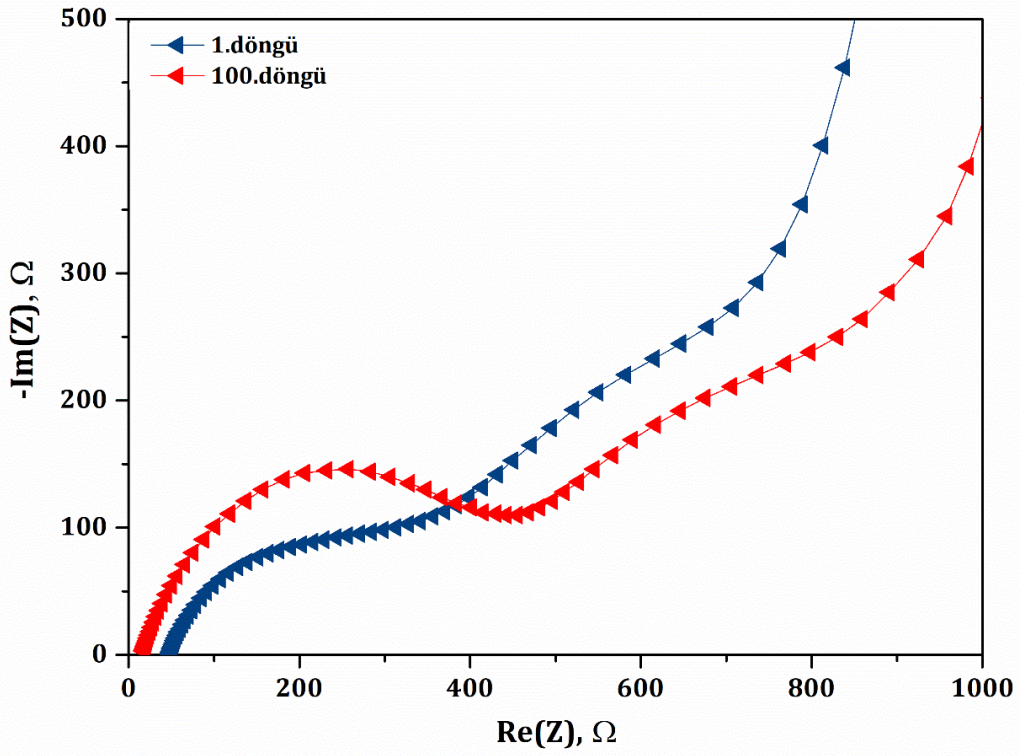
Tüm elektrotların beşinci döngüdeki anodik ve katodik tepe noktası değerleri Tablo 3.3'de verilmiştir. Tabloda  $\Delta E_{1p}$   $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  redoks çiftinin,  $\Delta E_{2p}$  ise  $Ni^{2+}/Ni^{4+}$  redoks çiftinin anodik ve katodik tepe potansiyelleri arasındaki farkı ifade etmektedir. Anodik ve katodik tepe noktaları arasındaki voltaj farkı ne kadar fazla olursa, polarizasyon o kadar yüksek olur. Bir başka deyişle, voltaj farkı arttıkça şarj/deşarj reaksiyonlarının tersinirliği düşer ve kapasitede düşüş gözlemlenir (Kim vd., 2014). NMC elektrodunun 0,18 V olarak ölçülen  $\Delta E_{2p}$  değerinin, B10'da  $\Delta E_{2p}=0,14$  V'a, B20'de ise  $\Delta E_{2p}=0,09$  V'a düştüğü gözlemlenmiştir. Bu durum harmanlanma ile lityum de-interkalasyonunun kolaylaşmasına atfedilebilir (Wu vd., 2016). B20 elektrodunun Şekil 3.8'de görülen yüksek çevrim hızlarında en yüksek kapasiteyi göstermesi bu etkinin bir sonucu olabilir. Harmanlarda, artan LFP oranı ile tepe noktası potansiyellerinde anlamlı bir değişimin meydana gelmediği gözlemlenmiştir.

**Tablo 3.3.** LFP, NMC ve harman elektrotların potansiyel-akım eğrilerindeki tepe noktası değerleri.

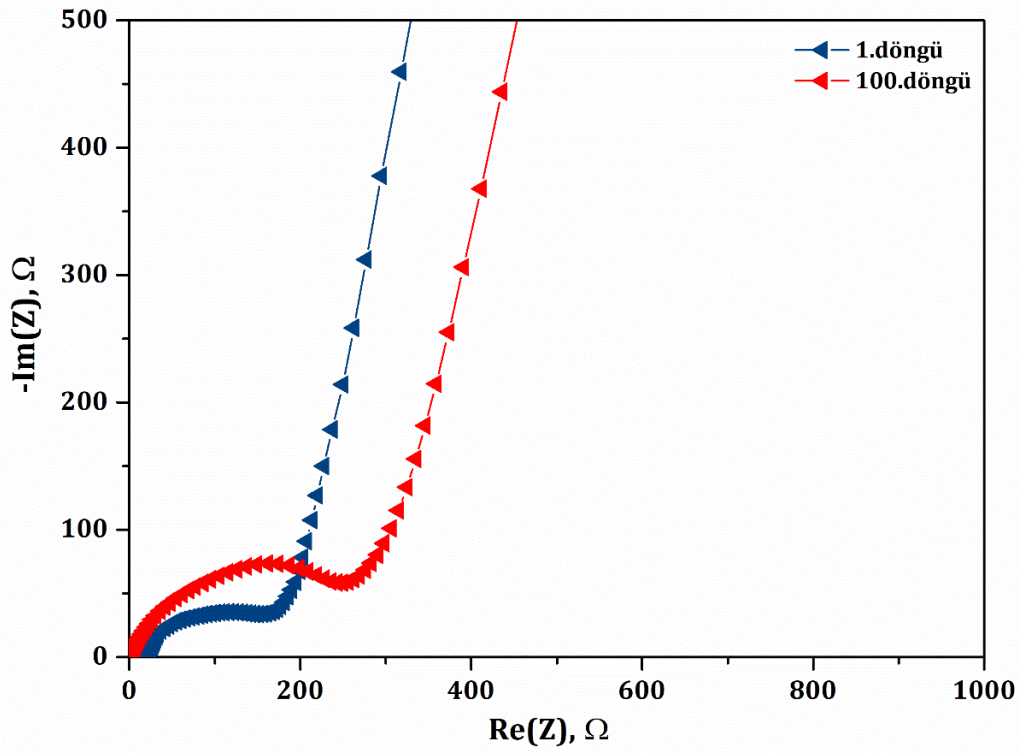
	$E1_{pa}$	$E1_{pk}$	$\Delta E1_p$	$E2_{pa}$	$E2_{pk}$	$\Delta E2_p$
<b>LFP</b>	3,67	3,19	0,48	-	-	-
<b>NMC</b>	-	-	-	3,85	3,67	0,18
<b>B10</b>	3,50	3,36	0,14	3,83	3,69	0,14
<b>B20</b>	3,52	3,35	0,17	3,80	3,71	0,09
<b>B30</b>	3,55	3,32	0,23	3,84	3,70	0,14
<b>B40</b>	3,53	3,34	0,19	3,81	3,71	0,10
E <sub>pa</sub> : anodik tepe potansiyeli, E <sub>pk</sub> : katodik tepe potansiyeli ve $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pk}$ arasındaki farktır. Potansiyel birimi V'dur.						

### 3.6. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi

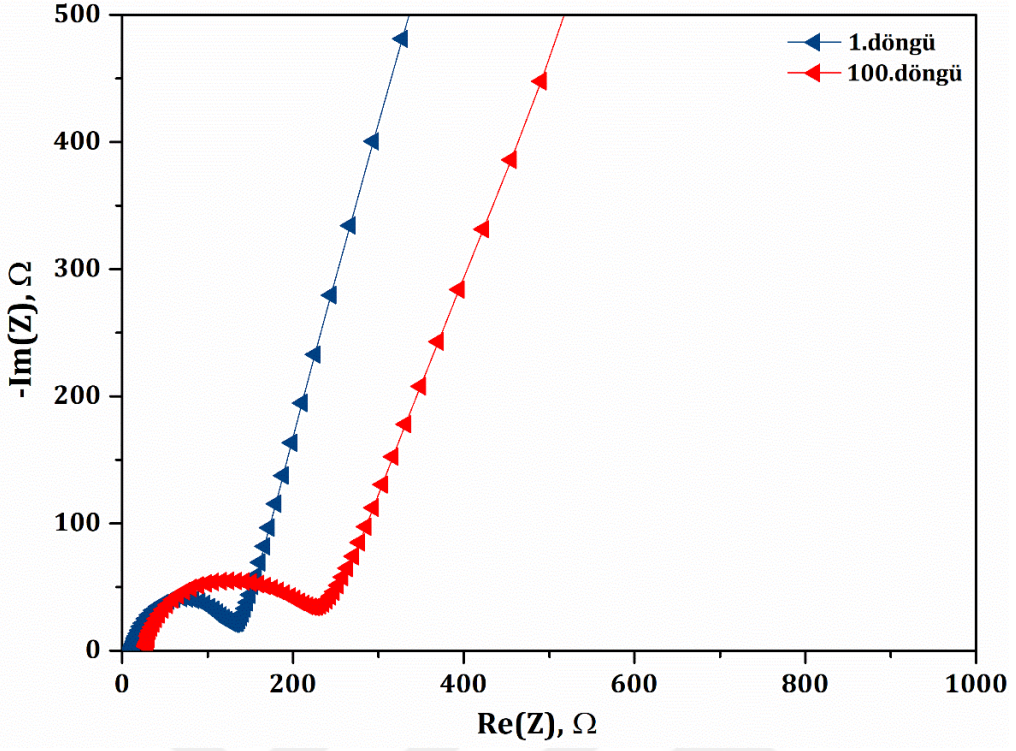
Harmanlamanın yük transfer kinetiği üzerindeki etkilerini araştırmak için LFP, NMC, B10, B20, B30 VE B40 elektrotlardan oluşturulan pillerde oda sıcaklığında 10 mHz-100 kHz frekans aralığında ve 10 mV AC potansiyeli uygulanarak elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri alınmıştır. Şekil 3.20-25'te taze kapatılan pillerin C/10 hızındaki ilk döngü sonrasında ve 1C'de 100 döngü sonrasında alınan EIS ölçümlerinin sonuçlarından oluşturulan Nyquist eğrileri gösterilmektedir. Nyquist eğrileri, yüksek ila orta frekans aralığında bir yarım daire ve düşük frekans aralığında eğimli bir çizgiden oluşmaktadır. Küçük çaplı yarım daireler elektron ve iyon transferlerine karşı daha küçük yüzey direncinin göstergesidir (Wang vd., 2012). Düşük frekanstaki eğik çizgi, Li<sup>+</sup> iyon difüzyonuna karşılık gelen Warburg empedansını temsil etmektedir (Cai vd., 2016). Lityum iyon pil katotlarının bozunmasındaki ana mekanizma elektrolit olarak kullanılan iletken tuzların (ör. LiPF<sub>6</sub>) ayrışmasıyla ortaya çıkan ürünlerin (ör. fosfor pentaflorür, PF<sub>5</sub>) çok düşük miktarlardaki su veya alkol ile reaksiyona girerek hidrojen florür (HF) oluşumuna yol açması ve HF'nin de katyonlarla reaksiyona girerek katı-elektrolit arayüzeyinde interkalasyonu engelleyen arafaz katmanlarının (SEI) çökmesine yol açması olarak tanımlanmaktadır (Waldman vd., 2016). Tüm elektrotlarda artan döngü sayısına bağlı olarak arafaz katman kalınlığının artması nedenli yüzey direncinde bir artış gözlemlenir (Wang vd., 2012; Aurbach ve Zaban, 1993).



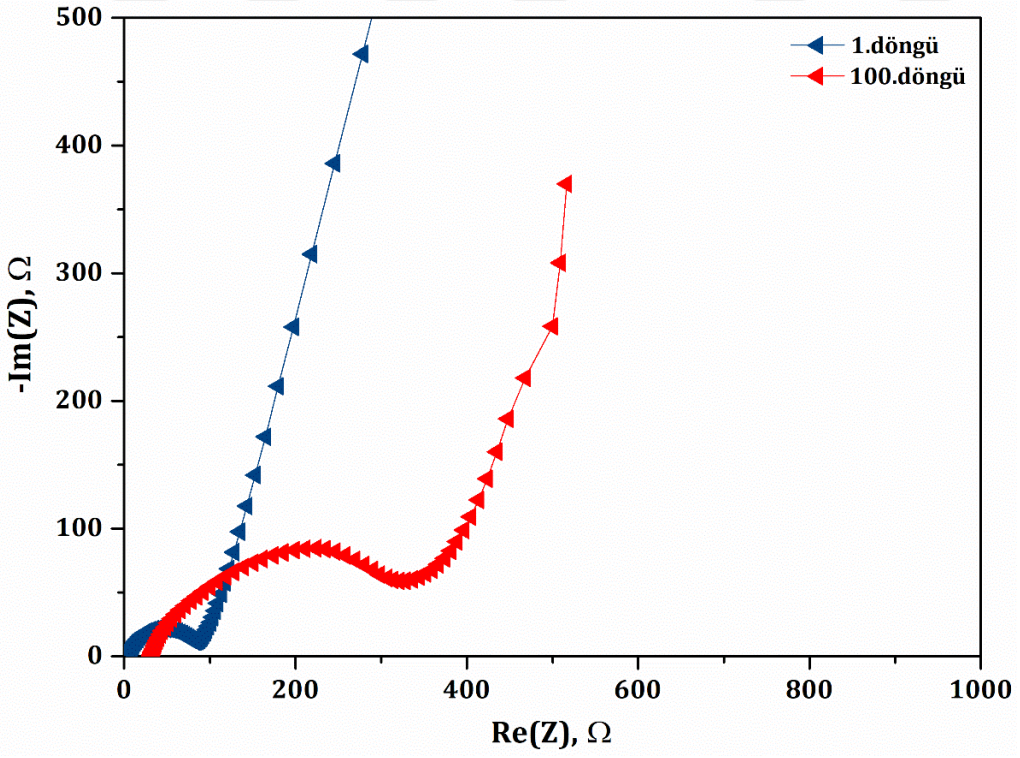
Şekil 3.20. LFP elektrodunun Nyquist eğrileri.



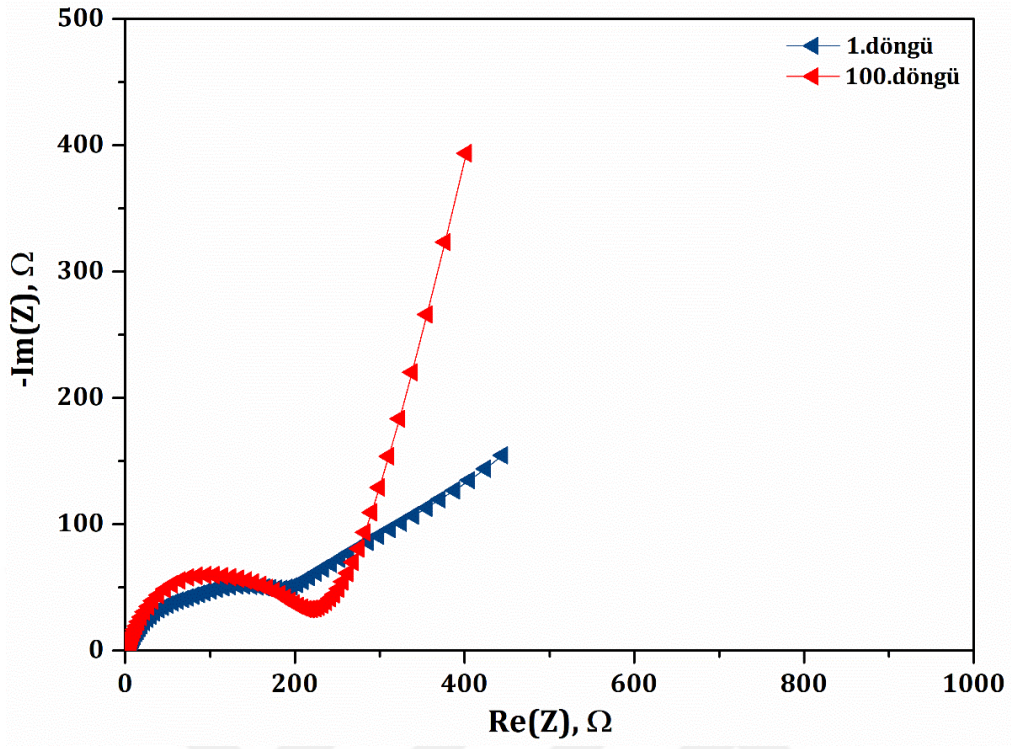
Şekil 3.21. NMC elektrodunun Nyquist eğrileri.



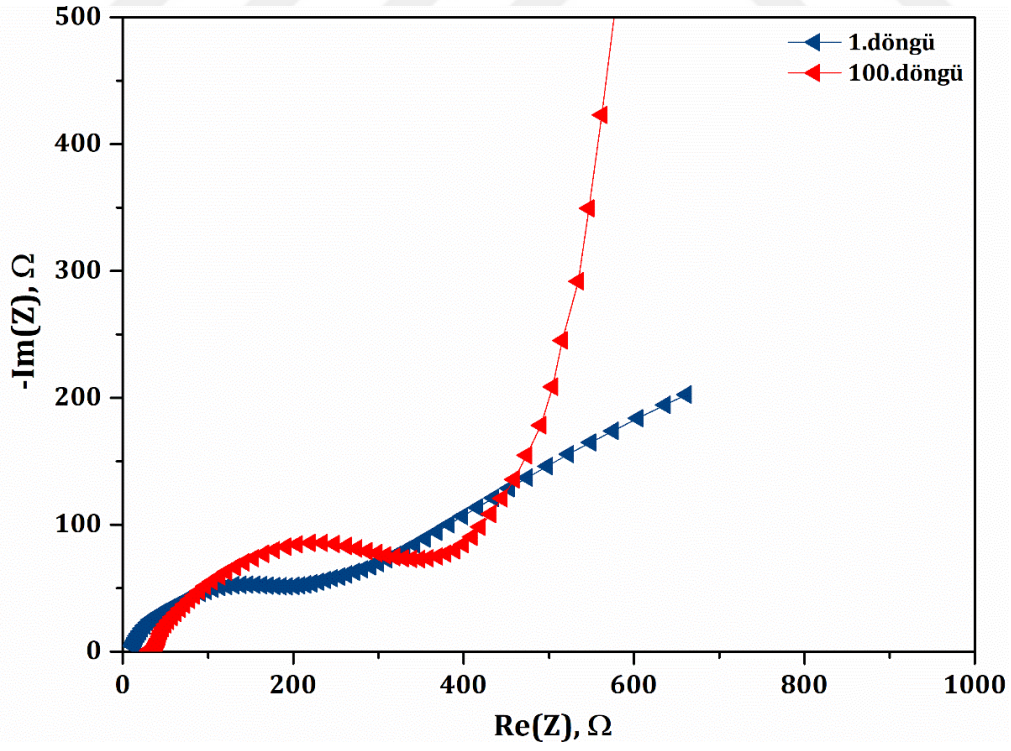
Şekil 3.22. B10 elektrodunun Nyquist eğrileri.



Şekil 3.23. B20 elektrodunun Nyquist eğrileri.

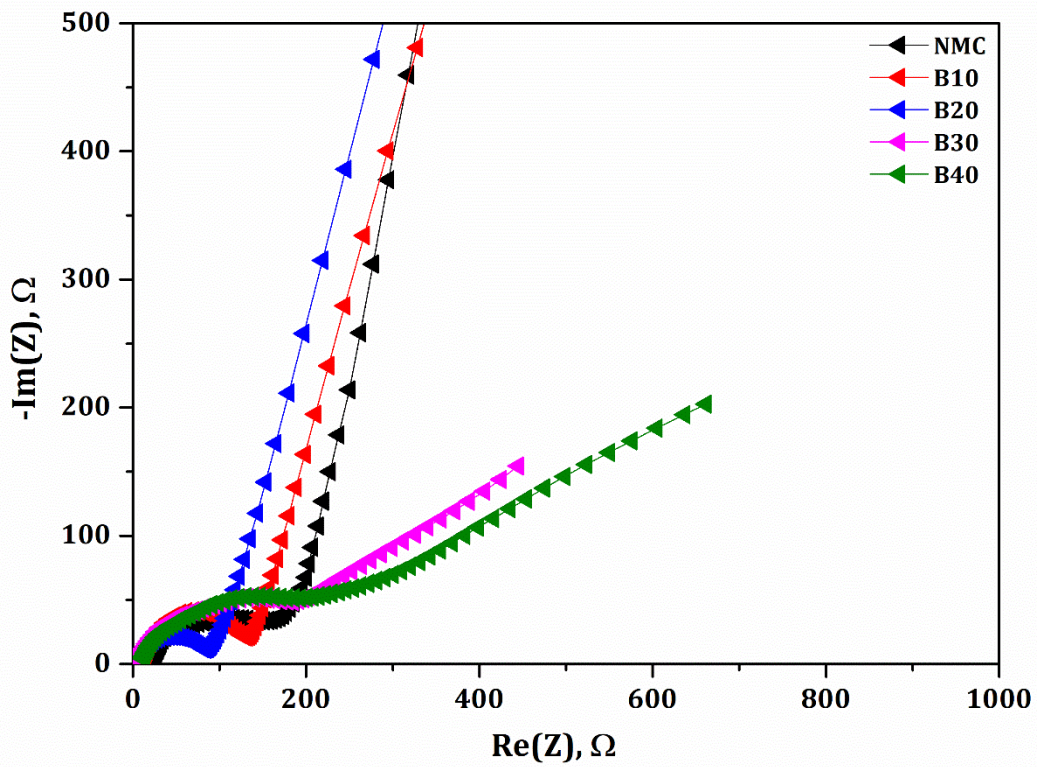


Şekil 3.24. B30 elektrodunun Nyquist eğrileri.

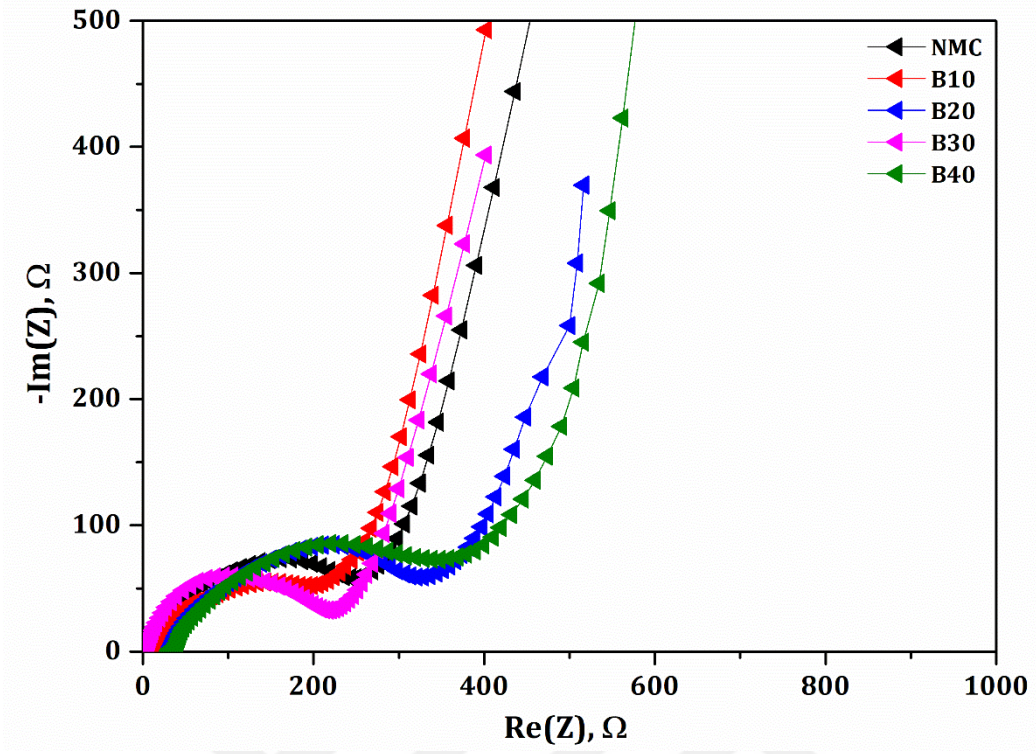


Şekil 3.25. B40 elektrodunun Nyquist eğrileri.

NMC ve harman elektrotlardan üretilen pillerin 1C hızında 100 döngü öncesinde ve sonrasındaki EIS ölçümleri kıyaslamalı olarak Şekil 3.26 ve Şekil 3.27’de verilmiştir. Taze kapatılmış piller için, B10 ve B20 elektrotlarda gözlemlenen düşük iç direnç parçacık paketleme yoğunluğu ile ilişkili olabilir. Küçük parçacık boyutuna sahip olan LFP’nin ( $d_{50}=2,36 \mu\text{m}$ ), daha büyük NMC parçacıkları ( $d_{50}=11,93 \mu\text{m}$ ) arasına kütlece %20’ye kadar ilave edildiğinde gevşek yapı bir parçacık sistemi oluşturduğu ve bu gevşek yapının elektrolit ile daha yüksek bir teması neden olarak daha düşük iç dirence neden olduğu düşünülebilir (Pişkin, 2018). 1C hızında 100 döngü sonrası için verilen eğrilerde tüm pillerde iç dirençte benzer bir artış olduğu gözlemlenmekle birlikte sistematik bir davranış gözlenmemiştir.



Şekil 3.26. NMC ve harman elektrotlardan üretilen pillerin ilk döngü sonrası karşılaştırmalı Nyquist eğrileri.



**Şekil 3.23.** NMC ve harman elektrotlardan üretilen pillerin 100 döngü sonrasındaki karşılaştırmalı Nyquist eğrileri.

## SONUÇ VE ÖNERİLER

Yüksek enerji yoğunluğu veya yüksek güç kapasitesi gibi karakteristik özellikler sergileyen katot aktif malzemeler harmanlanarak her bir malzemenin avantajlarını dengeleyen üstün özellikli elektrotlar üretilebilir. Harmanlama yoluyla ana malzemelerin eksiklikleri en aza indirilebilir ve ortaya çıkan harman daha yüksek kararlılık ve daha düşük maliyetle yüksek enerji veya güç yoğunluğuna sahip olacak şekilde ayarlanabilir. Bu motivasyonla yürütülen bu tez çalışması kapsamında, NMC aktif malzemesine ağırlıkça %10, 20, 30 ve 40 LFP ilave edilerek harman elektrotlar üretilmiş ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir.

Kullanılan NMC tozunun ortalama 11,93  $\mu\text{m}$  büyüklüğündeki küresel parçacıklardan, LFP tozunun ise ortalama 2,36  $\mu\text{m}$  büyüklüğündeki altıgen plaka şeklindeki parçacıklardan oluştuğu ve tozların her ikisinin de tekdüze bir parçacık boyut dağılımına sahip olduğu belirlenmiştir. Harmanlanan katot tozlarına ait X-ışını kırınım desenlerindeki piklerin NMC ve LFP pikleri ile çakıştıkları, B10 harmandan B40'a doğru LFP pik şiddetlerinde artış olduğu gözlemlenmiştir. Bu tozlardan üretilen elektrotların 4,4-2,7 V aralığında ölçülen deşarj profilleri incelendiğinde, harman içindeki NMC parçacıklarından lityum çıkışı ile (de-interkalasyon) deşarj işleminin 4,4 V'ta başladığı, 3,4 V'a kadar deşarj profilinin NMC profiline benzediği gözlemlenmiştir. 3,4 V'a yaklaşıldığında ise LFP parçacıklarından lityum çıkışının başlaması ile bu değerde bir voltaj platosunun oluştuğu ve LFP profiline benzer şekilde işlemin tamamlandığı görülmüştür. Harmandaki LFP oranı arttıkça, gözlemlenen voltaj platosunun genişlediği ve kesme gerilimindeki (2,7 V) deşarj kapasitelerinin düştüğü görülmüştür. Harman elektrotların C/10 hızında ölçülen deşarj kapasitelerinin LFP ve NMC için ölçülen değerler arasında olduğu gözlemlenmiştir. Bu deşarj hızındaki en yüksek kapasiteye ağırlıkça %10 LFP içeren harmanda ulaşılmıştır (180 mAhg<sup>-1</sup>).

Yüksek deşarj hızlarında (> 2C) ağırlıkça %20 LFP içeren elektrodun (B20) diğer elektrotlara göre belirgin şekilde daha yüksek deşarj kapasitesi verdiği gözlemlenmiştir. Buna göre B20 elektrodu 2C hızında %68,8 kapasite tutma yeteneğiyle 120,6 mAhg<sup>-1</sup> kapasite sağlarken 4C hızında %49,9 kapasite tutma yeteneğiyle 88 mAhg<sup>-1</sup> kapasite sağlamıştır.

1C hızında yapılan döngü performansı testlerinde, uzun çevrim ömrüne ve kararlı yapıya sahip olduğu bilinen LFP elektrodu 138,56 mAhg<sup>-1</sup> deşarj kapasitesiyle tam kapasite korunumu sağlarken, NMC elektrodu sadece %6,1 kapasite korunumu sağlayıp 7,9 mAh/g ile en düşük deşarj kapasitesini vermiştir. Harman elektrotların ise artan LFP içeriği ile birlikte NMC'ye oranla 100 döngü sonrası kapasite korunumlarını arttırdıkları gözlemlenmiştir.

Döngüsel voltametri analizi harman elektrotlardaki LFP ve NMC bileşenlerinin elektrokimyasal olarak aktif olduğunu ve LFP bileşeninin elektrokimyasal aktivitesinin artan LFP oranı ile arttığını göstermiştir. B20 elektrodundaki Fe<sup>+2</sup>/Fe<sup>+3</sup> ve Ni<sup>+2</sup>/Ni<sup>+4</sup> redoks çiftlerinin tepe akımlarının yakınsaması, LFP ve NMC bileşenlerinin elektrotta daha eşit dağıldığını gösterir. Bu noktada, parçacıkların küresel olduğu varsayılarak yapılan hesaplamalarda

ağırlıkça %20 LFP içeren elektrotta, LFP parçacıklarının toplam yüzey alanı NMC parçacıklarının toplam yüzey alanının yaklaşık iki katı olduğu bulunmuştur. Bunun yanısıra redoks reaksiyonları sırasında alıp verilen elektron sayıları  $Fe^{+2}/Fe^{+3}$  redoks çifti için  $n=1$ ,  $Ni^{+2}/Ni^{+4}$  çifti için  $n=2$ 'dir. Döngüsel voltametriye ölçülen tepe akımı hem toplam parçacık yüzey alanı hem de redoks reaksiyonları sırasında alıp verilen elektron sayıları ile doğru orantılıdır. %20 LFP içeren elektrotta  $Fe^{+2}/Fe^{+3}$  ve  $Ni^{+2}/Ni^{+4}$  redoks çiftlerinin tepe akımlarının birbirine yakın değerler alması, yapılan bu hesaplama ile açıklanmıştır. Anodik ve katodik tepe noktaları arasındaki voltaj farkı da yine B20 elektrodunda en düşük değerini aldığı gözlemlenmiştir.

Nyquist eğrilerine bakıldığında taze kapatılmış pillerde ağırlıkça %20 LFP'ye kadar iç dirençte düşme gözlemlenirken, LFP oranının daha fazla artmasının iç direnci arttırdığı gözlemlenmiştir. İç dirençteki düşme, bu yapılarda parçacık - elektrolit temasının daha yüksek olduğuna işaret eden olumlu bir bulgudur ve LFP'nin NMC katotlu lityum iyon pillerin performansını artırmak için kullanılabileceğini gösterir. Ancak, daha yüksek LFP oranlarında iç direncin artması pil performansını artırmak için kullanılacak LFP miktarının bir sınırı olduğunu gösterir. 1C deşarj hızında gerçekleştirilen 100 çevrim sonrasında alınan ölçümlerde ise arafaz katman kalınlığının artması nedeniyle tüm elektrotlarda iç dirençte artma gözlemlenmiştir.

Sonuç olarak, NMC içerisine ağırlıkça %20 LFP ilavesiyle oluşturulan harman yüksek enerji yoğunluğu ve uzun çevrim ömrüne sahip pillerde kullanım için ümit verici bir malzeme olarak belirlenmiştir.

Karışımın bileşimini optimize etmek ve parçacıkların boyut ve şeklinin harman elektrotların performansı üzerindeki etkilerini anlamak için daha fazla araştırmaya ihtiyaç vardır. Örneğin, üretilen katotlardaki gözenekliliği lityum iyonlarının taşınması için yeterli seviyeye indirerek hücrenin enerji yoğunluğunu arttırdığı bilinen kalenderleme/sıkıştırma işleminin etkileri harman katotlar için incelenebilir. Öte yandan, harman elektrotların bozunma mekanizmalarını gözlemlemek için döngü sonrası (post-mortem) fiziko-kimyasal analizler gerçekleştirilebilir. Tez kapsamında hazırlanan katotlardan farklı olarak, yüksek güç yoğunluğu ve enerji yoğunluğunu bir araya getirebilecek katmanlı oksit ve spinel oksit yapılı harman katotlar üretilebilir. Bunun yanısıra, yüksek güç yoğunluğu ve uzun çevrim ömrü için fosfo-olivin ve spinel oksit yapılı katot aktif malzemelerden harman katotlar da üretilebilir. Diğer taraftan, fiyat, enerji yoğunluğu, güç yoğunluğu, güvenlik ve çevrim ömrü gibi farklı özellikleri bir arada sergileyebilen üç malzeme grubunu bünyesinde bir arada barındıran harman katotlar üretilebilir. Üretilen katotların harman kompozisyonuna bağlı elektrokimyasal özellikleri araştırılabilir.

## KAYNAKÇA

Abdellahi, A., Akyıldız, Ö., Malik, R., Thornton, K. ve Ceder, G. (2014). Particle-Size and Morphology Dependence of the Preferred Interface Orientation in LiFePO<sub>4</sub> Nano-Particles. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(1), 15437–15447. doi: 10.1039/c4ta02935f.

Albertus, P., Christensen, J. ve Newman, J. (2009). Experiments on and Modeling of Positive Electrodes with Multiple Active Materials for Lithium-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 156(7), A606-A618. doi:10.1149/1.3129656.

An, F., Chen L., Huang J., Zhang J. ve Li P. (2016). Rate Dependence of Cell-to-Cell Variations of Lithium-Ion Cells. *Scientific Reports*, 6(1), 3505, 1-7. doi:10.1038/srep35051.

Ang, W. A., Gupta, N., Prasanth, R., ve Madhavi, S. (2019). High-Performing Mesoporous Iron Oxalate Anodes for Lithium-Ion Batteries. *ACS applied materials ve interfaces*, 4(12), 7011-7019. doi:/10.1021/am3022653.

Annamalai, A. K. T. (2007). *Chemical, Structural and Electrochemical Characterization of 5V Spinel and Complex Layered Oxide Cathodes Of Lithium Ion Batteries*. (Doktora Tezi), Austin, Teksas Üniversitesi.

Anonim (2018). Bursa Teknik Üniversitesi DBMMF Kimya Mühendisliği Bölümü. 6. *Tanecik Büyüklüğü Dağılımının Analizi* [PDF belgesi]. 08.01.2023 tarihinde [https://depo.btu.edu.tr/dosyalar/kimyamuh/Dosyalar/6\\_TANECIK%20BUYUKLUGU%20DAGILIMINI%20ANALIZI.pdf](https://depo.btu.edu.tr/dosyalar/kimyamuh/Dosyalar/6_TANECIK%20BUYUKLUGU%20DAGILIMINI%20ANALIZI.pdf) adresinden erişildi.

Anonim. (2011). Quadrennial Technology Review: An Assessment of Energy Technologies and Research Opportunities. 16.03.2022 tarihinde [https://www.energy.gov/sites/prod/files/QTR\\_report.pdf](https://www.energy.gov/sites/prod/files/QTR_report.pdf) adresinden erişildi.

Anonim. (2022a). Nikel. 01 Mart 2023 tarihinde <https://enerji.gov.tr/tabii-kaynaklar-nikel#:~:text=Amerikan%20Jeoloji%20Ara%C5%9Ft%C4%B1rmalar%C4%B1%20Kurumunun%20> adresinden erişildi.

Anonim. (2022b). Kobalt. 01 Mart 2023 tarihinde <https://www.mta.gov.tr/v3.0/metalik-madenler/kobalt> adresinden erişildi.

Anonim. (2022c). Energy and Power. 02 Mart 2023 tarihinde <https://www.precedenceresearch.com/district-heating-market> adresinden erişildi.

Anonim. (2023). Particle Size and Zeta Potential of Electrode Materials: Better Characterization, Better Performance. 02.05.2023 tarihinde <https://www.anton-paar.com/corp-en/services-support/document-finder/application-reports/particle-size-and-zeta-potential-of-electrode-materials-better-characterization-better-performance/> adresinden erişim sağlandı.

Aurbach, D. ve Zaban, A. (1993). Impedance Spectroscopy of Lithium Electrodes: Part 1. General Behavior in Propylene Carbonate Solutions and the Correlation to Surface Chemistry and Cycling Efficiency. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 348(1–2), 155-179. doi:10.1016/0022-0728(93)80129-6.

Bakalcı H. (2015). *Investigation of Anode Properties And Battery Performances Of Metal Mixed Graphites For Lithium Ion Batteries*. (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul, İstanbul Teknik Üniversitesi, Enerji Bilimi ve Teknolojisi Programı.

Ben-Kamel, K., Amdouni, N., Mauger, A ve Julien, C.M. (2012). Study of the local structure of  $\text{LiNi}_{0.33+\delta}\text{Mn}_{0.33+\delta}\text{Co}_{0.33-2\delta}\text{O}_2$  ( $0.025 \leq \delta \leq 0.075$ ) oxides. *Journal of Alloys and Compounds*, 528, 91–98. doi: 10.1016/j.jallcom.2012.03.018.

Bennet, J. P. ve Smith, J. D. (2001). *Fundamentals of Refractory Technology*. Ceramic Transactions, 125.

Besnard, N., Etienne, A., Douillard, T., Dubrunfaut, O., Tran-Van, P., Gautier, L., ... Lestriez, B. (2017). Multiscale Morphological and Electrical Characterization of Charge Transport Limitations to the Power Performance of Positive Electrode Blends for Lithium-Ion Batteries. *Advanced Energy Materials*, 7(8):1602239, 1-16. doi: 10.1002/aenm.201602239.

Biçer, E., Mazman, M., Kaypmaz, C. ve Uzun, D. (2021). *Li-iyon Piller ve Uygulamaları* (2.bs.). Türkiye: Nobel Yayın Grubu.

Blomgren, G. E. (2017). The Development and Future of Lithium Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 164(1), A5019–5025, doi: 10.1149/2.0251701jes.

Boddula, R., Inamuddin, I., Pothu, R. ve Asiri, A. M. (Der.). (2020). *Rechargeable Batteries History, Progress, and Applications, 1st Edition*. New Jersey: Wiley.

Buchmann, I. (2021). Learn About Batteries. *Battery University*. 29.09.2022 tarihinde <https://batteryuniversity.com/articles> adresinden erişildi.

Büçkün, M. (2020). Elektrik Kelimesini Bulan Doktor. 14 Ekim 2022 tarihinde [https://www.emo.org.tr/ekler/dbffbd150f71d3a\\_ek.pdf?dergi=1222](https://www.emo.org.tr/ekler/dbffbd150f71d3a_ek.pdf?dergi=1222) adresinden erişildi.

Cai, G., Fung, K. Y., Ng, K. M., Chu, K. L., Hui, K., ve Xue, L. (2016). Critical Assessment of Particle Quality of Commercial  $\text{LiFePO}_4$  Cathode Material Using Coin Cells—a Causal Table for Lithium-Ion Battery Performance. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 20, 379–387. doi: 10.1007/s10008-015-3032-3.

Callister, W. D. ve Rethwisch D. D. (2015). *Malzeme Bilimi ve Mühendisliği*. (K. Genel, Çev.). Ankara: Nobel Yayın Grubu. (30 Aralık 2009).

Caurant, D., Baffier, N., Garcia, B. ve Pereira-Ramos, J.P. (1996). Synthesis by a Soft Chemistry Route and Characterization of  $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) Cathode Materials. *Solid State Ion*, 91(1-2), 45–54. doi: 10.1016/S0167-2738(96)00418-3.

Ceder, G. ve Kang, B. (2009). Response to Unsupported Claims of Ultrafast Charging of Li-Ion Batteries. *Journal of Power Sources*, 194(2), 1024–28. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.07.004.

Ceder, G., Van der Ven, A. ve Aydınol, M. K. (1998). Lithium-Intercalation Oxides for Rechargeable Batteries. *JOM* 50(9), 35–40. doi:10.1007/s11837-998-0412-5.

Chen, T., Jin, Y., Lv, H., Yang, A., Liu, M., Chen, B., ... Chen Q. (2020). Applications of Lithium-Ion Batteries in Grid-Scale Energy Storage Systems. *Transactions of Tianjin University*, 26(1), 208-217. doi:10.1007/s12209-020-00236-w.

Chikkannanavar, S. B., Bernardi, D. M. ve Liu, L. (2014). A Review of Blended Cathode Materials for Use in Li-Ion Batteries. *Journal of Power Sources*, 248, 91–100. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.09.052.

- Choi, J. ve Manthiram, A. (2005). Structural and Electrochemical Characterization of the Layered  $\text{LiNi}_{0.5-y}\text{Mn}_{0.5-y}\text{CO}_{2y}\text{O}_2$  ( $0 \leq 2y \leq 1$ ) Cathodes. *Solid State Ionics*, 176(29-30), 2251-2256. doi:10.1016/j.ssi.2005.06.004.
- Choi, J. W. ve Aurbach, D. (2016). Promise and Reality of Post-Lithium-Ion Batteries With High Energy Densities. *Nature Reviews Materials*, 1(4), 16013. doi: 10.1038/natrevmats.2016.13.
- Chung, D.-W., Shearing, P. R., Brandon, N. P., Harris, S. J., García, E. (2014). Particle Size Polydispersity in Li-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* 161(3), A422-A430. doi: 10.1149/2.097403jes.
- Chung, S.-Y., Bloking, J. T. ve Chiang, Y.-M. (2002). Electronically Conductive Phospho-Olivines as Lithium Storage Electrodes. *Nature Materials*, 1(2),123–128. doi:10.1038/nmat732.
- Croce, F., Epifanio, A. D., Hassoun, J., Deptula, A., Olczac, T. ve Scrosati, B. (2002). A Novel Concept for the Sythesis of an Improved  $\text{LiFePO}_4$  Lithium Battery Cathode. *Electrochem and Solid-State Letters*, 5(3), A47-A50. doi:10.1149/1.1449302.
- Delmas, C., Braconnier, J.-J. ve Hagenmuller, P. (1982). A New Variety  $\text{LiCoO}_2$  with an Unusual Oxygen Packing Obtained by Exchange Reaction. *Materials Research Bulletin*, 17(1), 117-123. doi:10.1016/0025-5408(82)90192-1.
- Demir, A. (2020). Türkiye'nin Otomobili'nin GZFT Analiz. *Ekonomik ve Sosyal Araştırmalar Dergisi* 1(1), 24–46. <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/1048221> adresinden erişildi.
- Doğrusöz, M. (2014). *Lityum İyon Piller İçin Nano Yapılı Katot Aktif Maddesinin Sentezlenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi), Gebze: Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Erikson, T. (2001). *LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as a Li-Ion Battery Cathode*. (Doktora tezi). Acta Universitatis Upsaliensis – Faculty of Science and Technology, Uppsala.
- Erođlu, G. ve Şahiner, M. (Der.). (2019). *Dünyada ve Türkiyede Manganez*. Ankara: Fizibilite Etütleri Daire Başkanlığı.
- Etiemble, A., Besnard, N., Bonnin, A., Adrien, J., Douillard, T., Tran-Van, P., ... Lestriez, B. (2017). Multiscale Morphological Characterization of Process Induced Heterogeneities in Blended Positive Electrodes for Lithium-Ion Batteries. *Journal of Materials Science*, 52(7), 3576–96. doi:10.1007/s10853-016-0374-x.
- Fan, X. ve Wang, C. (2021). High-Voltage Liquid Electrolytes for Li Batteries: Progress and Perspectives. *Chemical Society Reviews*, 50, 10486-10566 doi: <https://doi.org/10.1039/D1CS00450F>.
- Fang, H., Pan, Z., Li, L., Yang, Y., Yan, G., Li, G. ve Wei, S. (2008). The Possibility of Manganese Disorder in  $\text{LiMnPO}_4$  and Its Effect on Electrochemical Activity. *Electrochemistry Communications*, 10(7), 1071-1073. doi:10.1016/j.elecom.2008.05.010.
- Freitas, B. G. A., Siqueira, J. M., Costa, L. M., Ferreira, G. B. ve Resende, J. A. L. C. (2017). Synthesis and Characterization of  $\text{LiCoO}_2$  from Different Precursors by Sol-Gel Method., *Journal of Brazilian Chemical Society*, 28(11), 2254-2266. doi:10.21577/0103-5053.20170077.
- Gaines, L. ve Cuenca, R. (2000). Cost of Lithium Ion Batteries for Vehicle. *Journal of Passenger Cars: Mechanical Systems Journal*. 109(6), 1920-1931. doi:10.2172/761281.

- Gallagher, K. G., Kang, S.-H., Park, S. U. ve Han, S. Y. (2011).  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$  Blended with  $\text{LiFePO}_4$  to Achieve High Energy Density and Pulse Power Capability. *Journal of Power Sources*, 196(22):9702–7. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.07.054.
- Gao, H., Zeng, X., Hu Y., Tileli, V., Li, L., Ren, Y., ... Chen, Z. (2018). Modifying the Surface of a High-Voltage Lithium-Ion Cathode. *ACS Applied Energy Materials*, 1(5), 2254–2260. doi:10.1021/acsaem.8b00323.
- Gao, J. ve Manthiram, A. (2009). Eliminating the Irreversible Capacity Loss of High Capacity Layered  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$  Cathode by Blending with Other Lithium Insertion Hosts. *Journal of Power Sources*, 191(2):644–47. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.02.005.
- Geng, W.-T. ve Ohno, T. (2013). Carbon Coating of  $\text{LiFePO}_4$  Can Be Strengthened by Sc and Ti. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(1), 276–279. doi:10.1021/jp308903v.
- Gitzendanner, R. L., Armstrong, A. R. ve Bruce, P. G. (2012). *Layered  $\text{LiMnO}_2$  as a cathode material for Lithium ion batteries.* (Doktora tezi) Centre for Materials, School of Chemistry University of St. Andrews, Fife Scotland.
- Gülbeyaz, F. (2019). Şarj Edilebilir Pillerin Genel Özellikleri. 30 Ağustos 2022 tarihinde <https://malzemebilimi.net/sarj-edilebilir-lityum-pillerin-genel-ozellikleri.html> adresinden erişildi.
- Gwon, H., Seo, D.-H., Kim, S.-W., Kim, J. ve Kang, K. (2009). Combined First-Principle Calculations and Experimental Study on Multi-Component Olivine Cathode for Lithium Rechargeable Batteries. *Advanced Functional Materials*, 19, 3285–3292. doi:10.1002/adfm.200900414.
- He, P., Yu, H., Li, D. ve Zhou, H. (2012). Layered Lithium Transition Metal Oxide Cathodes Towards High Energy Lithium-Ion Batteries. *Journal of Materials Science*, 22(9), 3680-3695. doi: 10.1039/c2jm14305d.
- Heubner, C., Liebmann, T., Schneider, M. ve Michaelis, A. (2018). Recent Insights Into the Electrochemical Behavior of Blended Lithium Insertion Cathodes: A Review. *Electrochimica Acta*, 269, 745–760. doi:10.1016/j.electacta.2018.02.165.
- Hoang, K. ve Johannes, M. (2016). Defect Physics and Chemistry in Layered Mixed Transition Metal Oxide Cathode Materials:(Ni, Co, Mn) vs (Ni, Co, Al). *Chemistry of Materials*, 28(5), 1325–1334. doi: 10.1021/acs.chemmater.5b04219.
- Howard, W. F. ve Spotnitz, R. M. (2007). Theoretical Evaluation of High-Energy Lithium Metal Phosphate Cathode Materials in Li-Ion Batteries. *Journal of Power Sources*, 165(2), 887–891. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.12.046.
- Hu, J.-P., Sheng, H., Deng, Q., Ma, Q., Liu, J., Wu, X.-W., ... Wu, Y.-P. (2020). High-Rate Layered Cathode of Lithium-Ion Batteries through Regulating Three-Dimensional Agglomerated Structure. *Energies*, 13(7):1–12. doi:10.3390/en13071602.
- Huang, G., Li, W., Sun, H., Wang, J., Zhang, J., Jiang, H. ve Zhai, F. (2013). Polyvinylpyrrolidone (PVP) Assisted Syntesized Nano- $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  Composite with Enhanced Low Temperature Performance. *Electrochimica Acta*, 97, 92-98. doi: 10.1016/j.electacta.2013.02.066.
- Huang, H., Vincent, C. A. ve Bruce, P. G. (1999). Correlating Capacity Loss of Stoichiometric and Nonstoichiometric Lithium Manganese Oxide Spinel Electrodes with Their Structural Integrity. *Journal of The Electrochemical Society*, 146(10), 3649-3654. doi:10.1149/1.1392528.

Huang, H., Yin, S. C. ve Nazar, L. F. (2001). Approaching Theoretical Capacity Of  $\text{LiFePO}_4$  At Room Temperature at High Rates. *Electrochemical and Solid State Letters*, 4, (10), A170-A172. doi:10.1149/1.1396695.

Huggins, R. A. (2009). *Advanced batteries*. New York, NY: Springer.

Huttner, F., Haselrieder, W. ve Kwade, A. (2019). The Influence of Different Post-Drying Procedures on Remaining Water Content and Physical and Electrochemical Properties of Lithium-Ion Batteries. *Energy Technology*. 8(2), 1-11. doi:10.1002/ente.201900245.

Imachi, N., Takano, Y., Fujimoto, H., Kida, Y. ve Fujitani, S. (2007). Layered Cathode for Improving Safety of Li-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(5), A412-A416. doi:10.1149/1.2709503.

Inamuddin, R. B., Pothu, R., Asiri, A. M. (Der.). (2020). *Rechargeable Batteries History, Progress, and Applications, 1st Edition*. Beverly, MA: Scrivener Publishing Wiley.

Ji, L., Lin, Z., Alcoutlabi, M. ve Zhang, X. (2011). Recent Developments in Nanostructured Anode Materials for Rechargeable Lithium-Ion Batteries., *Energy and Environmental Science*, 4(8), 2682–2699. doi:10.1039/C0EE00699H.

Jian, G., Shi, S.-Q. ve Li, H. (2016). Brief Overview of Electrochemical Potential in Lithium Ion Batteries. *Chinese Physics B*, 25(1), 018210, 1-24. doi:10.1088/1674-1056/25/1/018210.

Jiang, F. ve Peng, P. (2016). Elucidating the Performance Limitations of Lithium-ion Batteries due to Species and Charge Transport through Five Characteristic Parameters. *Scientific Reports*, 6, 32639, 1-18. doi: 10.1038/srep32639.

Jobst, N. M., Hoffmann, A., Klein, A., Zink, S. ve Wohlfahrt-Mehrens, M. (2020). Ternary Cathode Blend Electrodes for Environmentally Friendly Lithium-Ion Batteries. *ChemSusChem*, 13(15), 3928–3936. doi:10.1002/cssc.202000251.

Julien, C. M., Mauger, A., Trottier, J., Zaghbi, K., Hovington, P. ve Groult, H. (2016a). Olivine-Based Blended Compounds as Positive Electrodes for Lithium Batteries. *Inorganics*, 4(2), 1-12. doi:10.3390/inorganics4020017.

Julien, C. M., Mauger, A., Zaghbi, K. ve Groult, H. (2016b). Optimization of Layered Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Materials*, 9(7), 1-26 doi:10.3390/ma9070595.

Kalluri, S., Moonsu, Y., Jo, M., Liu, H. K., Dou, S. X., Cho, J. ve Guo, Z. (2017). Feasibility of Cathode Surface Coating Technology for High-Energy Lithium-ion and Beyond-Lithium-ion Batteries. *Advanced Materials*, 29, 1605807, 1-12. doi:10.1002/adma.201605807.

Kamel, K., Amdouni, N., Mauger, A. ve Julien C. (2012). Study of the Local Structure of  $\text{LiNi}_{0.33+\delta}\text{Mn}_{0.33+\delta}\text{Co}_{0.33-2\delta}\text{O}_2$  ( $0.025 \leq \delta \leq 0.075$ ) Oxides. *Journal of Alloys and Compounds*, 528, 591–598. doi:10.1016/j.jallcom.2012.03.018.

Kang, B. ve Ceder, G. (2009). Battery Materials for Ultrafast Charging and Discharging. *Nature*, 458, 190–93. doi:10.1038/nature07853.

Kang, S.-H., Kim, J., Stoll, M. E., Abraham, D. P., Sun, Y.-K., Amine, K. (2002). Layered  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{0.5-x}\text{M}_{2x})\text{O}_2$  ( $\text{M}=\text{Co, Al, Ti; } x=0, 0.025$ ) Cathode Materials for Li-Ion Rechargeable Batteries. *Journal of Power Sources*, 112, 41–48. doi:10.1016/S0378-7753(02)00360-9.

Kılıç, F. (2008). *Bazı Lityum İçerme Bileşiklerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi), Kahramanmaraş: Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Kim, K. J., Jo, Y. N., Lee, W. J., Subburaj, T., Prasanna, K. ve Lee, C. W. (2014). Effects of Inorganic Salts on the Morphological, Structural and Electrochemical Properties of Prepared Nickel-Rich  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$ . *Journal of Power Sources*, 268, 349-355. doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.06.057.

Kim, T., Song, W., Son, D.-Y., Ono, L. K. ve Qi, Y. (2019). Lithium-Ion Batteries: Outlook on Present, Future, and Hybridized Technologies. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(7), 2942-2964. doi:10.1039/C8TA10513.

Kim, W.-S. (2004). *Enhanced Electrochemical Characteristics Of Lithium Manganese Oxide Thin Film Cathodes For Li-Ion Rechargeable Microbatteries*. (Doktora Tezi), Florida Üniversitesi, ABD.

Kitao, H., Fujihara, T., Takeda, K., Nakanishi, N. ve Nohma, T. (2005). High-Temperature Storage Performance of Li-Ion Batteries Using a Mixture of Li-Mn Spinel and Li-Ni-Co-Mn Oxide as a Positive Electrode Material. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 8(2), A87-A90. doi:10.1149/1.1843792.

Kleperis, J., Wojcik, G., Czerwinski, A., Skowronski, J., Kopczyk, M. ve Beltowska-Brzezinska M., (2001). Electrochemical Behavior of Metal Hydrides., *Journal of Solid State Electrochemistry*, 5(4), 229- 249. doi: 10.1007/s100080000149.

Kubiak, P., Cen, Z., López, C. M. ve Belharouak I. (2017). Calendar Aging of a 250 kW/500 kWh Li-Ion Battery Deployed for The Grid Storage Application. *Journal of Power Sources*, 372, 16-23. doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.10.063.

Kul, B. (2020). Geçmişten Günümüze Piller: Derleme Makale. *Dergi Park*, 8(1), 104-115.

Kunduracı, M. (2007). *High Power 4.7 V Nanostructured Spinel Lithium Manganese Nickel Oxide Lithium-Ion Battery Cathode Materials*. (Doktora Tezi). Mersin: Tarsus Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Lanjan, A., Choobar, B. G. ve Sepideh, A.-I. (2020). Promoting Lithium-Ion Battery Performance by Application of Crystalline Cathodes  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{PO}_4$ . *Journal of Solid State Electrochemistry*, 24(4), 157-171. doi:10.1007/s10008-019-04480-6.

Lee, H.-W., Muralidharan, P., Ruffo, R., Mari, C. M., Cui, Y., ve Kim, D. K. (2010). Ultrathin Spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Nanowires as High Power Cathode Materials for Li-Ion Batteries. *Nano Letters* 10(10), 3852-3856. doi:10.1021/nl101047f.

Lee, J.-S., Heo, K., Kim, H.-S., Kim, M.-Y., Kim, J., Kang, S.-W. ve Lim, J. (2019). Blended Cathode Materials for All-Solid-State Li-Ion Batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 781, 553-559. doi:10.1016/j.jallcom.2018.12.025.

Lee, T. K. ve Cho, J. (2011). Roles of Nanosize in Lithium Reactive Nanomaterials for Lithium Ion Batteries. A Review. *Nano Today*, 6(1), 28-41. doi:10.1016/j.nantod.2010.11.002.

Lee, Y.-J., Reddy, B. S., Hong, H.-A., Kim, K.-W., Cho, S.-J., Ahn, H.-J., ... Cho, K.-K. (2022). Synthesis and Electrochemical Properties of Nickel Sulfide/Carbon Composite as Anode Material For Lithium-Ion and Sodium-Ion Batteries. *International Journal of Energy Research*, 46,12, 16883-16895. doi:10.1002/er.8355.

- Lewis, G. N. ve Keyes, F. G. (1913). The Potential of the Lithium Electrode. *Journal of the American Chemical Society*, 35(4), 340-344. doi: 10.1021/ja02193a004.
- Li, D., Sasaki, Y., Kageyama, M., Kobayakawa, K. ve Sato, Y. (2005). Structure, Morphology and Electrochemical Properties of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  Prepared by Solid State Reaction. *Journal of Power Sources*, 148, 85–89. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.02.006.
- Li, H., Liu, A., Zhang, N., Wang, Y., Yin, S., Wu, H. ve Dahn, J. R. (2019). An Unavoidable Challenge for Ni-Rich Positive Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Chemistry of Materials*, 31(18), 7574–7583. doi:10.1021/acs.chemmater.9b02372.
- Li, J., Arbizzani, C., Kjelstrup, S., Xiao, J., Xia, Y.-Y., Yu, Y., ... Passerini, S. (2020). Good Practice Guide for Papers on Batteries for the Journal of Power Sources. *Journal of Power Sources*, 452, 227824, 1-4. doi:10.1016/j.jpowsour.2020.227824.
- Li, L., Hu, G., Cao, Y., Gong, D., Fu, Q., Peng, Z. ve Du, K. (2022). Effect of Grain Size of Single Crystalline Cathode Material of  $\text{LiNi}_{0.65}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.28}\text{O}_2$  On Its Electrochemical Performance. *Electrochimica Acta*, 435, 141386, 1-10. doi:10.1016/j.electacta.2022.141386.
- Li, M. ve Lu, J. (2020). Cobalt in Lithium-Ion Batteries. *Science*, 367, 6481, 979-980. doi: 10.1126/science.aba9168.
- Li, T., Yuan, X.-Z., Zhang, L., Song, D., Shi, K. ve Bock, C. (2020). Degradation Mechanisms and Mitigation Strategies of Nickel-Rich NMC-Based Lithium-Ion Batteries. *Electrochemical Energy Reviews*, 3, 43–80. doi:10.1007/s41918-019-00053-3.
- Li, Y., Li, Y., Zhong, S., Li, F. ve Yang, J. (2011). Synthesis and Electrochemical Properties of Y-Doped  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  Cathode Materials for Li-Ion Battery. *Integrated Ferroelectrics*, 127(1), 150–56. doi:10.1080/10584587.2011.575736.
- Liang, Y., Zhao, C.-Z., Yuan H., Chen, Y., Zhang, W., Huang, j.-Q., ... Zhang, Q. (2019). A Review of Rechargeable Batteries for Portable Electronic Devices. *InfoMat*, 1, (6-32), 1-27. doi: /10.1002/inf2.12000.
- Lin, F., Markus, I. M., Nordlund, D., Weng T.-C., Asta, M.D., Xin, H.L. ve Doeff, M. M. (2014). Reconstruction and Chemical Evolution of Stoichiometric Layered Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Nature Communications*, 5, 1–9. doi:10.1038/ncomms4529.
- Liu, C., Neale, Z. G. ve Cao, G. (2016). Understanding Electrochemical Potentials of Cathode Materials in Rechargeable Batteries. *Materials Today*, 19(2), 109-123. doi:10.1016/j.mattod.2015.10.009.
- Liu, Q., Li, Y., Hu, Z., Mao, D., Chang, C. ve Huang, F. Q. (2008). One-Step Hydrothermal Routine for Pure-Phased Orthorhombic  $\text{LiMnO}_2$  for Li Ion Battery Application. *Electrochimica Acta*, 53(24), 7298- 7302. doi:10.1016/j.electacta.2008.04.008.
- Liu, R., Duay, J. ve Lee, S. B. (2011). Heterogeneous Nanostructured Electrode Materials for Electrochemical Energy Storage. *Chemical Communications*, 47(5), 1384–1404. doi:10.1039/C0CC03158E.
- Liu, Z., Yu, A. ve Lee, J. Y. (1999). Synthesis and Characterization of  $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$  as the Cathode Materials of Secondary Lithium Batteries. *Journal of Power Sources*, 81-82, 416-419. doi:10.1016/S0378 7753(99)00221-9.

- Lu, J., Zhang, M. ve Hu, C. (2016). Fabrication and Electrochemical Properties of 1D Mesoporous TiO<sub>2</sub> Nanorods Doped-LiNi<sub>0.7</sub>Mn<sub>0.2</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> as the Anode Material For Lithium Ion Battery. *Micro & Nano Letters*, 11(12), 851-853. doi:10.1049/mnl.2016.0152.
- Lu, Z., MacNeil, D. D. ve Dahn, J. R. (2001). Layered Li[Ni<sub>x</sub>Co<sub>1-2x</sub>Mn<sub>x</sub>]O<sub>2</sub> Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 4(12), A200-A203. doi:10.1149/1.1413182.
- Ma, Z., Shao, G., Wang, G., Zhang, Y. ve Du, J. (2014). Effects of Nb-doped on the Structure and Electrochemical Performance of LiFePO<sub>4</sub>/C Composites. *Journal of Solid State Chemistry*, 210(1), 232-237. doi:10.1016/j.jssc.2013.11.032.
- Macdonald D. D. ve Schmuki, P. (2007). Electrochemical Engineering. *Encyclopedia of Electrochemistry*, 5, 379-423.
- MacNeil, D. D., Lu, Z. H. ve Dahn, J. R. (2002). Structure and Electrochemistry of Li[2Co<sub>1-2x</sub>Mn<sub>x</sub>]O<sub>2</sub> (0 ≤ x ≤ 1/2). *Journal of The Electrochemical Society*, 149(10), A1332-A1336. doi:10.1149/1.1505633.
- Malgır, E. (2011) Lazer Kırınım Yöntemiyle Tane Büyüklüğü Dağılımının Hesaplanmasında Fraunhofer ve Mie Kuramı, *Boyatürk*, Haziran/Temmuz, 68-71. <https://www.nigtas.com/~yonetim/upload/makale.pdf> adresinden erişildi.
- Manivannan, V., Chennabasappa, M. ve Garrett, J. (2010). Optimization and Characterization of Lithium Ion Cathode Materials in the System (1-x-y)LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>•xLi<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>•yLiCoO<sub>2</sub>. *Energies*, 3(4), 847-865. doi:10.3390/en3040847.
- Marschilok, A. C., Bruck, A. M., Abraham, A., Stackhouse, C. A., Takeuchi, K. J., Takeuchi, E. S., ... Gallaway, J. W. (2020). Energy Dispersive X-Ray Diffraction (EDXRD) for Operando Materials Characterization within Batteries. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22(37), 20972-20989. doi:10.1039/D0CP00778A.
- Maxisch, T. ve Ceder, G. (2006). Elastic Properties of Olivine Li<sub>x</sub>FePO<sub>4</sub> from First Principles. *Physical Review B*, 73(17), 1-4. doi:10.1103/PhysRevB.73.174112.
- Meethong, N., Huang, H.-Y. S., Carter, W. C. ve Chiang, Y.-M. (2007). Size-Dependent Lithium Miscibility Gap in Nanoscale Li<sub>1-x</sub>FePO<sub>4</sub>. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 10(5), A134, A138. doi:10.1149/1.2710960.
- Mizushima, K., Jones, P., Wiseman, P. ve Goodenough, J. (1980). Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> (0 < x < 1): A new Cathode Material for Batteries of High Energy Density. *Materials Research Bulletin*, 15(6), 783 - 789. doi:10.1016/0025-5408(80)90012-4.
- Morgan, D., Van der Ven, A. ve Ceder, G. (2004). Li Conductivity in Li<sub>x</sub>MPO<sub>4</sub> (M=Mn, Fe, Co, Ni) Olivine Materials. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 7, (2), A30-A32. doi: 10.1149/1.1633511.
- Myung, S.-T., Takahashi, N., Komaba, S., Yoon, C. S., Sun, Y.-K., Amine, K. ve Yashiro, H. (2011). Nanostructured TiO<sub>2</sub> and Its Application in Lithium-Ion Storage. *Advanced Functional Materials*, 21(17), 3231-3241. doi:10.1002/adfm.201002724.
- Nagaura, T. ve Tozawa, K. (1990). Lithium Ion Rechargeable Battery. *Progress in Batteries Solar Cells*, 9, 209-217.

- Nam, K.-W., Yoon, W.-S., Shin, H., Chung, K. Y., Choi, S. ve Yang, X.-Q. (2009). In Situ X-Ray Diffraction Studies of Mixed  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ - $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  Composite Cathode in Li-Ion Cells During Charge-Discharge Cycling. *Journal of Power Sources*, 192(2), 652-59. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.02.088.
- Nie, P., Xu, G., Jiang, J., Dou, H., Wu, Y., Zhang, Y., ... Zhang, X. (2018). Aerosol-Spray Pyrolysis toward Preparation of Nanostructured Materials for Batteries and Supercapacitors. *Small Methods*, 2(2), 1700272, 1-24. doi: 1002/smt.201700272.
- Noh, H.-J., Youn, S., Yoon, C. S. ve Kook Sun, Y.-K. (2013). Comparison of the Structural and Electrochemical Properties of Layered  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$  ( $x = 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$  and  $0.85$ ) Cathode Material for Lithium-Ion Batteries. *Journal of Power Sources*, 233, 121-30. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.01.063.
- Ohkubo, I. ve Mori, T. (2016). Anisotropic Thermoelectric Properties in Layered Complex Nitrides with  $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$ -Type Structure. *APL Materials*, 4, 10, 1-5. doi: 10.1063/1.4955399
- Ohzuku, T. ve Makimura, Y. (2001). Layered Lithium Insertion Material of  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  for Lithium-Ion Batteries. *Chemistry Letters*, 30(7), 642-643. doi: 10.1246/cl.2001.642.
- Okubo, M., Hosono, E., Kim, J., Enomoto, M., Kojima, N., Kudo, T., ... Honma, I. (2007). Nanosize Effect on High-Rate Li-Ion Intercalation in  $\text{LiCoO}_2$  Electrode. *Journal of the American Chemical Society*. 129, 23, 7444-7452. doi: c
- Olivetti, E. A., Ceder, G., Gaustad, G. G. ve Fu, X. (2017). Lithium-Ion Battery Supply Chain Considerations: Analysis of Potential Bottlenecks in Critical Metals. *Joule*, 1(2), 229-243. doi:10.1016/j.joule.2017.08.019.
- Orman, H. J. ve Wiseman, P. J. (1984). Cobalt(III) Lithium Oxide,  $\text{CoLiO}_2$ : Structure Refinement by Powder Neutron Diffraction. *Supplement Acta Crystallography*, 40, 12-14. doi:10.1107/S0108270184002833.
- Öztürk, M. (2011). *Pil/akü kullanımı ve atık piller ile akülerin zararları* [PowerPoint slaytı]. 12.11.2022 tarihinde <https://docplayer.biz.tr/5609569-Pil-aku-kullanimi-ve-atik-piller-ile-akulerin-zararlari.html> adresinden erişildi.
- Padbury, R. ve Zhang, X. (2011). Lithium-Oxygen-Batteries-Limiting Factors That Effect Performance. *Journal of Power Sources*, 196(10), 4436-4444. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.01.032.
- Padhi, A. K., Nanjundaswamy, K. S. ve Goodenough, J. B. (1997). Phospho-Olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 144(4), 1188-1194. doi: 10.1149/1.1837571.
- Park, K., Park, J.-H., Choi, B., Kim, J. H., Hong, S.-G. ve Han, H. N. (2017). Metal Phosphate-Coated Ni-Rich Layered Oxide Positive Electrode Materials for Li-Ion Batteries: Improved Electrochemical Performance and Decreased Li Residuals Content. *Electrochimica Acta*, 257, 217-223 doi: doi.org/10.1016/j.electacta.2017.10.101.
- Patat, S., Saban, H., Dokan, F. K., Akkus, N., Veziroglu, S., Aydin, A. (2012). Şarj Edilebilir Lityum Bataryalarda Katot Aktif Madde Olarak Kullanılan  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Bileşiğinin Çoklu Katyon Katkılama ile Döngü Performansının İyileştirilmesi, TUBITAK Proje No:109T811.

- Paulsen, J. M., Thomas, C. L. ve Dahn, J. R. (1999). Layered Li-Mn-Oxide with the O2 Structure: A Cathode Material for Li-Ion Cells Which Does Not Convert to Spinel. *Journal of The Electrochemical Society*, 146(10), 3560–3565. doi:10.1149/1.1392514.
- Pieczonka, N. P. W., Liu, Z., Lu, P., Olson, K. L., Moote, J., Powell, B. R. ve Kim, J.-H. (2013). Understanding Transition-Metal Dissolution Behavior in LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> High-Voltage Spinel for Lithium Ion Batteries. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(31), 15947–159457, doi:10.1021/jp405158m.
- Pişkin, B. (2018). *Development and Characterization of New Layered*. (Doktora Tezi). Ankara: Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Qi, C. ve Koenig, G. M. (2017). Electrochemical Evaluation of Suspensions of Lithium-Ion Battery Active Materials as an Indicator of Rate Capability. *Journal of the Electrochemical Society*, 164(2), A151-A155. doi:10.1149/2.0681702jes.
- Ramasamy, R. P., White, R. E ve Popov, B. N. (2017). Calendar Life Performance of Pouch Lithium-Ion Cells. *Journal of Power Sources*, 141(2), 298-306. doi: 10.1016/j.jpowsour.2004.09.024.
- Reimers J.N. ve Dahn, J.R. (1992). Electrochemical and In Situ X-Ray Diffraction Studies of Lithium Intercalation in Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>. *Journal of the Electrochemical Society*, 139(8), 2091–2097. doi: 10.1149/1.2221184.
- Rougier, A., Gravereau, P. ve Delmas, C. (1996). Optimization of the Composition of the Li<sub>1-z</sub>Ni<sub>1+z</sub>O<sub>2</sub> Electrode Materials: Structural, Magnetic and Electrochemical Studies. *Journal of The Electrochemical Society*, 143(4), 1168–1175. doi:10.1149/1.1836614.
- Schipper, F., Erickson, E. M., Erk, C., Shin, J.-Y., Chesneau, F. F. ve Aurbach, D. (2016). Review—Recent Advances and Remaining Challenges for Lithium Ion Battery Cathodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 164( 1), A6220-A6228. doi:10.1149/2.0351701jes.
- Scrosati, B. (2011). History of Lithium Batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 15, 1623-1630. doi: 10.1007/S10008-011-1386-8.
- Şen, S. (2014). *Lityum İyon Pillerde Katot Aktif Madde Olarak Kullanılan LiFePO<sub>4</sub> Bileşiğinin İletkenliğinin Artırılması*. (Yüksek Lisans Tezi), Kayseri: Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Shao-Horn, Y., Hackney, S. A., Kahaian, A. J., Kepler, K. D., Skinner, E., Vaughey, J. T. ve Thackeray, M. M. (1999). Structural Fatigue in Spinel Electrodes in Li/Li<sub>x</sub>[Mn<sub>2</sub>]O<sub>4</sub> Cells. *Journal of Power Sources*, 81, 496-499. doi: 10.1016/S0378-7753(98)00223-7.
- Singh, S. ve Mitra, S. (2014). Electrochimica Acta Improved Electrochemical Activity of Nanostructured Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub>/MWCNTs Composite Cathode. *Electrochimica Acta*, 123, 378–386, 2014. doi:10.1016/j.electacta.2014.01.045.
- Sinha, N. N. Ve Nookala, M. (2009). The Effect of Particle Size on Performance of Cathode Materials of Li-Ion Batteries. *Journal of the Indian Institute of Science* 89(4), 381-392.
- Skare, M. (2016). Coated Silicon Nanoparticles as Anode in Lithium Ion Batteries. (Proje Tezi) Department of Materials Science and Engineering, Norwegian University of Science and Technology, Norwegian. doi: 10.13140/RG.2.2.29135.89766

- Stenina, I. A., Minakova, P. V., Kulova, T. L., Deysatov, A. V. ve Yaroslavtsev, A. (2021). LiFePO<sub>4</sub>/Carbon Nonomaterial Composites for Cathodes of High-Power Lithium Ion Batteries. *Inorganic Materials*, 57(6), 620–628. doi:10.1134/S0020168521060108.
- Subramanian, K., Alexander, G. V., Karthik, K., Patra, S., Indu, M. S., Sreejith, O. V., ... Murugan, R. (2021). A Brief Review of Recent Advances In Garnet Structured Solid Electrolyte Based Lithium Metal Batteries. *Journal of Energy Storage*, 33, 102157, 1-24. doi:10.1016/j.est.2020.102157.
- Sun, H. ve Zhao, K. (2017). Electronic Structure and Comparative Properties of LiNi<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>Co<sub>z</sub>O<sub>2</sub> Cathode Materials. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(11), 6002–6010. doi:10.1021/acs.jpcc.7b00810.
- Sun, J., Sheng, C., Cao, X., Wang, P., He, P., Yang, H., ... Zhou, H. (2022). Restraining Oxygen Release and Suppressing Structure Distortion in Single-Crystal Li-Rich Layered Cathode Materials. *Advanced Functional Materials*, 32(10), 2110295. doi: 10.1002/adfm.20211029.
- Tarascon, J.-M. (2010). Key Challenges in Future Li-Battery Research. A Review. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 368, 3227-3241. doi:10.1098/rsta.2010.0112.
- Tarascon, J.-M. ve Armand, M. (2001). Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries. *Nature*, 414, 359-367. doi: 10.1038/35104644.
- Thackeray, M. M. (1997). Manganese Oxides for Lithium Batteries. *Progress in Solid State Chemistry*, 25(1-2), 1-71. doi:10.1016/S0079-6786(97)81003-5.
- Tran, Y., Täubert, C., Fleischhammer, M., Axmann, P., Küppers, L. ve Wohlfahrt-Mehrens, M. (2011). LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel/LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> Blends as Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 158(5), A556-A561. doi:10.1149/1.3560582.
- U.S. Department of Energy (2011) Quadrennial Technology Review: An Assessment of Energy Technologies and Research Opportunities. 8 Ekim 2019 tarihinde [https://www.energy.gov/sites/prod/files/QTR\\_report.pdf](https://www.energy.gov/sites/prod/files/QTR_report.pdf) adresinden erişildi.
- Van den Bossche, P., Vergels, F., Mierlo, J. V., Matheys, J. ve Autenboer, W. V. (2006). SUBAT: An Assessment of Sustainable Battery Technology. *Journal of Power Sources*, 162(2), 913–919. doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.07.039.
- Wakihara, M. (2001). Recent Developments in Lithium Ion Batteries. *Materials Science and Engineering R: Reports*, 33(4), 109-134. doi: 10.1016/S0927-796X(01)00030-4.
- Waldmann, T., Iturrondobeitia, A., Kasper, M., Ghanbari, N., Aguesse, F., Bekaert, E., ... Wohlfahrt-Mehrens, M. (2016). Review—Post-Mortem Analysis of Aged Lithium-Ion Batteries: Disassembly Methodology and Physico-Chemical Analysis Techniques. *Journal of The Electrochemical Society*, 163(10), A2149-A2164. doi: 10.1149/2.1211609jes.
- Wang, F. ve Tang, M. (2020). A Quantitative Analytical Model for Predicting and Optimizing the Rate Performance of Battery Cells. *Cell Reports Physical Science*, 1(9), 100192, 1-20. doi.org/10.1016/j.xcrp.2020.100192.
- Wang, J., Qiu, B., Cao, H., Xia, Y. ve Liu, Z. (2012). Electrochemical Properties of 0.6Li[Li<sub>1/3</sub>Mn<sub>2/3</sub>]O<sub>2</sub>–0.4LiNi<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>Co<sub>1-x-y</sub>O<sub>2</sub> Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Journal of Power Sources*, 218, 128-133. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.06.067.

- Wang, L., Zhao, J., He, X., Gao, J., Li, J., Wan, C. ve Jiang, C. (2012). Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) Study of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  for Li-ion Batteries. *International Journal of Electrochemical Science*, 7(1), 345 – 353. <http://www.electrochemsci.org/papers/vol7/7010345.pdf> adresinden erişildi.
- Wang, X., Li, X., Lu, Z., Liu, J., Bai, L., Dong, J. ve Nan, D. (2022). Constructing Porous Lignin-Based Carbon Nanofiber Anodes With Flexibility For High-Performance Lithium/Sodium-Ion Batteries. *Materials Today Sustainability*, 20, 100234 .doi:10.1016/j.mtsust.2022.100234.
- Wang, Y., Cheng, T., Yu, Z.-E., Lyu, Y. ve Gua, B. (2020). Study on the Effect of Ni and Mn Doping on the Structural Evolution of  $\text{LiCoO}_2$  Under 4.6V High-Voltage Cycling. *Journal of Alloys and Compounds*, 842,155827, 1-23. doi:10.1016/j.jallcom.2020.155827.
- Wang, Y., He, P. and Zhou, H. (2011). Olivine  $\text{LiFePO}_4$ : Development and Future. *Energy and Environmental Science*, 4(3), 805-817. doi: 10.1039/c0ee00176g.
- Wang, Y., Nakamura, S., Tasaki, P. ve Balbuena, P. B. (2002). Theoretical Studies to Understand Surface Chemistry on Carbon Anodes for Lithium-Ion Batteries How Does Vinylene Carbonate Play Its Role as an Electrolyte Additive? *Journal of the American Chemical Society*, 124(16), 4408-4421. doi: 10.1021/ja017073i.
- Wang, Y., Wu, Y., Xing, L., Wang, Q ve Xue, X.-Y. (2016).  $\text{CoMoO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$  Core-Shell Nanorods with High Lithium-Storage Performance as the Anode of Lithium-Ion Battery. *Journal of Alloys and Compounds*, 689, 655-661. doi:10.1016/j.jallcom.2016.08.023.
- Wei, Y., Zheng, J., Cui, S., Song, X., Su, Y., Deng, W., ... Pan F. (2015). Kinetics Tuning of Li-Ion Diffusion in Layered  $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ . *Journal of the Electrochemical Society*, 137, 26, 8364–8367. doi: 10.1021/jacs.5b04040.
- Whitacre, J. F., Zaghbi, K., West, W. C. ve Ratnakumar, B. V. (2008). Dual Active Material Composite Cathode Structures for Li-Ion Batteris. *Journal of Powder Sources*, 177(2), 528-536. 528-536. doi:10.1016/j.powsour.2007.11.076.
- Whittingham, M. S. (1976). Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry. *Science Magazine*, 192, 4244, 1126-1127. doi:10.1126/science.192.4244.1126.
- Whittingham, M. S. (2014). Ultimate Limits to Intercalation Reactions for Lithium Batteries. *Chemical Reviews*, 114, 23, 11414–11443. doi: 10.1021/cr5003003.
- Whittingham, M. S. ve Jacobson, A. J. (1982). Intercalation Chemistry, Academic Press. New York, 540.
- Wise, A., Ban, C., Weker, J. N., Misra, S., Cavanagh, A., Wu, Z., ... Toney, M. F. (2015). Effect of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Coating on Stabilizing  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  Cathodes. *Chemistry of Materials*, 27, 17, 6146–6154. doi:10.1021/acs.chemmater.5b02952.
- Wu, B., Ren, Y. and Li, N., (2011).  $\text{LiFePO}_4$  Cathode. Electric Vehicles. Ş. Soylu (Der.), *The Benefits and Barriers* içinde (ss. 200-216). Croatia: InTech Open Access Company.
- Wu, Z., Ji, S., Liu, T., Duan, Y., Xiao, S., Lin, Y., ... Pan, F. (2016). Aligned  $\text{Li}^+$  Tunnels in Core–Shell  $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2@ \text{LiFePO}_4$  Enhances Its High Voltage Cycling Stability as Li-ion Battery Cathode. *Nano Letters*, 16,10, 6357–6363. doi:10.1021/acs.nanolett.6b02742.

- Xu, J., Lin, F., Doeff, M. M. ve Tong, W. (2017). A Review of Ni-Based Layered Oxides for Rechargeable Li-Ion Batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(3), 874–901, doi:10.1039/C6TA07991A.
- Yamada, A., Chung, S. C. ve Hinokuma, K. (2001). Optimized LiFePO<sub>4</sub> for Lithium Battery Cathodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 148(3), A224-A229. doi:10.1149/1.1348257.
- Yamada, A., Koizumi, H., Nishimura, S.-I., Sonoyama, N., Kanno, R., Yonemura, M., ... Kobayashi, Y. (2006). Room-Temperature Miscibility Gap in Li<sub>x</sub>FePO<sub>4</sub>. *Nature Materials* 5(5), 357–360. doi: 10.1038/nmat1634.
- Yuan, L.-X., Wang, Z.-H., Zhang, W.-X., Hu, X.-L., Chen, J.-T., Huang, Y.-H. ve Goodenough, J. B. (2011). Development and Challenges of LiFePO<sub>4</sub> Cathode Material for Lithium-Ion Batteries. *Energy and Environmental Science*, 4(2), 269-284. doi:10.1039/C0EE00029A.
- Zaghib, K., Goodenough, J. B., Mauger, A. ve Julien, C. (2009). Unsupported Claims of Ultrafast Charging of LiFePO<sub>4</sub> Li-Ion Batteries. *Journal of Power Sources*, 194(2),1021–1023. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.05.043.
- Zaghib, K., Mauger, A., Gendron, F., Massot, M. ve Julien, C. M. (2008). Insertion Properties of LiFe<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub> Electrode Materials for Li-Ion Batteries. *Ionics*, 14(5), 371–376. doi:10.1007/s11581-008-0231-2.
- Zhang, N., Zaker, N., Li, H., Liu, A., Inglis, J., Jing, L., ... Dahn, J. R. (2019). Cobalt-Free Nickel-Rich Positive Electrode Materials with a Core–Shell Structure. *Chemistry of Materials*, 31(24), 10150–10160, doi: acs.chemmater.9b03515.
- Zhang, S. S. (2020). Problems and Their Origins of Ni-Rich Layered Oxide Cathode Materials. *Energy Storage Materials*, 24, 247–254. doi:10.1016/j.ensm.2019.08.013.
- Zheng, X., Cai, Z., Sun, J., He, J., Rao, W., Wang, J., ... Zhang, Y. (2023). Nickel-Rich Layered Oxide Cathodes for Lithium-Ion Batteries: Failure Mechanisms and Modification Strategies. *Journal of Energy Storage*, 58, 1-11. doi: doi.org/10.1016/j.est.2022.106405.
- Zhu, X., Yu, H., Cheng, L., Xu, F., Wang, Z. ve Fan, L.-Z. (2023). Pr Doped Single-Crystal LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.3</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> Cathode Enables High Rate Capability and Cycle Stability for Lithium Ion Batteries. *Journal of Materiomics*, 9(1), 82-89. doi:10.1016/j.jmat.2022.09.001.
- Zhuang, Z., Yang, L., Ju, B., Yin, A., Lei, G., Zhou, Q., ... Qin, S. (2020). Engineering LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub>/poly(propylene carbonate) Interface by Graphene Oxide Modification for All-Solid-State Lithium Batteries. *Energy Storage*, 12, 1-30. doi:10.1002/est.2.109.

## EKLER



## EK-1. Lityum İyon Pillerde Kullanılan Elektrokimyasal Terimler

**Aktif malzeme:** Pillerin anot veya katot kısmında Li iyonları bulunduran kimyasal bileşiklerdir. Katot için genellikle lityum metal oksitler kullanırken anot için grafit, lityum titanat ya da saf lityum metali kullanılır.

**Döngü sayısı (Döngü ömrü):** Şarj edilebilir bir pilin döngü sayısı pil arızalanana veya kapasite tutma yeteneğini kaybetmeye başlamadan önce kaç kez tam şarj ve deşarj sürecinden geçebileceğini gösterir.

**Açık devre gerilimi:** Pil yük altında değilken anot ile katot arasındaki kimyasal potansiyel farkıdır. Eşitlik Ek- 1.1'de verilen açık devre gerilimi denkliği  $V$  ile ifade edilir.

$$V_{oc} = \frac{\mu_{Li}^c - \mu_{Li}^a}{F} \quad (\text{Ek-1.1})$$

Burada  $\mu_{Li}^c$ , katot malzemesinin elektrokimyasal potansiyeli;  $\mu_{Li}^a$  anot malzemesinin elektrokimyasal potansiyeli ve  $F$ , Faraday sabitidir.

**Nominal gerilim:** Pilin çalışma gerilimi olarak kabul edilir. Anma gerilimi olarak da ifade edilebilir.

**Kesme gerilimi:** Şarj - deşarj işlemlerinin sona erdirildiği, maksimum izin verilen (güvenli olarak çıkabilecek) gerilimi ifade etmektedir.

**Teorik kapasite:** Bir pilin şarj edildikten sonra 1 saat içerisinde geri verebileceği en yüksek enerji miktarıdır. Bir pilin teorik kapasitesi pilde bulunan aktif maddelerin miktarına ve kimyasına bağlıdır. Lityum iyon pillerde teorik kapasite Eşitlik Ek-1.2'de verilen formül ile hesaplanabilir.

$$Q_{th} = \frac{n.F}{3.6.Mw} \quad (\text{Ek-1.2})$$

Burada  $n$  alınıp verilen elektron sayısını,  $F$  Faraday sabitini (96487 C/mol) ve  $Mw$  aktif malzemenin molekül ağırlığını ifade etmektedir.

**Enerji yoğunluğu:** Pilin enerji yoğunluğu, birim kütle başına düşen enerji miktarı ( $\text{Whkg}^{-1}$ ) veya birim hacim başına depolayabileceği enerji miktarı ( $\text{WhL}^{-1}$ ) olarak tanımlanır.

**Güç yoğunluğu:** Bir pilin güç yoğunluğu birim kütle başına ( $\text{Wkg}^{-1}$ ) veya birim hacim başına ( $\text{WhL}^{-1}$ ) sağlayabileceği güç miktarını ifade eder.

### EK-1. Lityum İyon Pillerin Elektrokimyasal Kavramları (Devam)

**Şarj-Deşarj Hızı (C hızı):** Şarj-deşarj hızı C/h olarak formüle edilebilir. Bu formülde C, Ah cinsinden kapasite ve h ise saat olarak belirlenmiş deşarj süresidir. C hızını belirlemek için ilk olarak katottaki aktif madde miktarından toplam kapasite hesaplanmalıdır. Eşitlik Ek-1.3'de verilen formül ile hesaplanabilir:

$$Hız = \frac{C_{th} \cdot m}{t} \quad (\text{Ek-1.3})$$

Burada  $C_{th}$  teorik kapasiteyi,  $m$  kütleyi (g) ve  $t$  zamanı (saat) ifade etmektedir. 1C ifadesi bir pilin kapasitesinin 1 saatte tamamen deşarj edilmesini, 2C ifadesi pilin kapasitesinin 30 dakikada tamamen deşarj edilmesini ifade etmektedir.

