

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YENİLİKÇİ NFA-SiO₂/C ELEKTROT BİLEŞENLERİ İLE TAM
HÜCRE LİTYUM İYON PİLLERİN GELİŞTİRİLMESİ**

DOKTORA TEZİ

Mustafa Mahmut SİNGİL

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

EYLÜL 2025

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YENİLİKÇİ NFA-SiO₂/C ELEKTROT BİLEŞENLERİ İLE TAM
HÜCRE LİTYUM İYON PİLLERİN GELİŞTİRİLMESİ**

DOKTORA TEZİ

Mustafa Mahmut SİNGİL

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mehmet Oğuz GÜLER

EYLÜL 2025

Mustafa Mahmut SİNGİL tarafından hazırlanan “YENİLİKÇİ NFA-SiO₂/C ELEKTROT BİLEŞENLERİ İLE TAM HÜCRE LİTYUM İYON PİLLERİN GELİŞTİRİLMESİ” adlı tez çalışması 26.09.2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **Doktora tezi** olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri Başkanı :

Jüri Üyesi :

Jüri Üyesi :

Jüri Üyesi :

Jüri Üyesi :



ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğine ve Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesine uygun olarak hazırlamış olduğum “YENİLİKÇİ NFA-SiO₂/C ELEKTROT BİLEŞENLERİ İLE TAM HÜCRE LİTYUM İYON PİLLERİN GELİŞTİRİLMESİ” başlıklı tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın tüm aşamalarında yukarıda belirtilen yönetmelik ve yönergeye uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, bu tezi başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve 20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince Sakarya Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Enstitü tarafından belirlenmiş ölçütlere uygun rapor alındığını, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim.

(26/09/2025)

Mustafa Mahmut SİNGİL





Aileme



TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim boyunca hiçbir maddi ve manevi desteğini esirgemeyen, her zaman ve her koşulda beni destekleyen, tecrübelerini ve bilgilerini paylaşan, sabır ile dinleyen ve yönlendiren sayın hocam Doç. Dr. Mehmet Oğuz GÜLER'e sonsuz teşekkür ederim. Tez çalışmalarım süresince doğru yönlendirmeler yaparak gelişimime büyük katkı sağlayan, sabırla dinleyen ve anlayışlarını esirgemeyen Prof. Dr. Hatem AKBULUT ve Prof. Dr. Ali Osman AYDIN'a şükranlarımı sunarım.

Her koşulda beni destekleyen, bir şeyleri başarabilmem ve faydalı bir birey olabilmem için sürekli itici güç olan babam Mehmet BEYAZEL'e, annem Gülsemin ACAR'a, Eniştem Murat ŞAHİN'e, ablalarım Zehra Zühal ŞAHİN ve Gül Nihal SİNGİL'e, yeğenlerim Doğa ŞAHİN ve Kalben ŞAHİN'e gönülden şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım boyunca desteğini esirgemeyen ve yanımda olan sevgili arkadaşlarım Erhan DURU, Engin ALKAN, Deniz KURUAHMET, Aslıhan GÜLER, Hatice GÜNGÖR, Esmâ UZUN, Samet USTA, Mustafa ÇELİK ve Sıdika YILDIRIM GÜLTEKİN'e içtenlikle teşekkür ederim. Ayrıca aynı kurumda birlikte çalıştığım ve her konuda desteklerini esirgemeyen Mesut AYDEMİR, Ümüt ERTUĞ ve Mevlüt İLKİS'e teşekkürlerimi sunarım.

Analizlerimin gerçekleşmesinde yardımcı olan başta SARGEM olmak üzere, MUNTEAM ve BUMER araştırma merkezlerine teşekkürlerimi sunarım. Yükseköğretim Kurulu Tarafından desteklenen YÖK 100/2000 Öncelikli Alanlar Doktora Burs Programına teşekkür ederim.

Mustafa Mahmut SİNGİL



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	v
TEŞEKKÜR	ix
İÇİNDEKİLER	xi
KISALTMALAR	xiii
SİMGELER	xv
TABLO LİSTESİ	xvii
ŞEKİL LİSTESİ	xix
ÖZET	xxi
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Kapsamı.....	6
1.2. Tezin Amacı	6
2. ŞARJ EDİLEBİLİR BATARYA TEKNOLOJİLERİ.....	11
2.1. Kurşun Asit Bataryalar.....	12
2.2. Nikel Kadmiyum (Ni-Cd) Bataryalar.....	14
2.3. Nikel Metal Hidrür (Ni-MH) Bataryalar	16
2.4. Lityum İyon Piller (LİP)	18
2.4.1. Lityum iyon piller için terminolojisi	19
2.4.2. Lityum iyon pillerdeki bozulma mekanizmaları	20
3. LİTYUM İYON PİL BİLEŞENLERİ	29
3.1. Lityum İyon Pillerde Kullanılan Katotlar	30
3.1.1. LiCoO ₂ (LCO).....	30
3.1.2. LiFePO ₄ (LFP)	32
3.1.3. Nikelce zengin katotlar	33
3.2. Lityum İyon Pillerde Kullanılan Anotlar	42
3.2.1. Karbon esaslı anotlar.....	42
3.2.2. Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ (LTO) esaslı anotlar	43
3.2.3. Silisyum esaslı anotlar	45
3.3. Lityum İyon Pillerde Kullanılan Tam Hücreler	50
3.4. Lityum İyon Pillerde Kullanılan Elektrolitler	52
3.5. Lityum İyon Pillerde Kullanılan Ayırıcılar	53
3.6. Lityum İyon Pillerde Kullanılan Bağlayıcılar	54
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	57
4.1. Katot ve Anot Malzemelerinin Sentezi	57
4.1.1. LiNi _x Fe _y Al _z O ₂ (NFA) katot malzemesini sentezi	57
4.1.2. Amorf SiO ₂ nano kürelerinin sentezi	58
4.1.3. Amorf SiO ₂ /C tozlarının sentezlenmesi	61
4.1.4. Katot ve anot elektrotlarının hazırlanması	62
4.1.5. Düğme tipi pil üretimi.....	64
4.2. Malzeme Karakterizasyonu	65
4.2.1. Morfolojik karakterizasyon.....	65

4.2.2. Elektrokimyasal Karakterizasyon	65
5. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	67
5.1. NFA Malzemelerin Analizi	67
5.1.1. NFA malzemelerinin XRD analizi	67
5.1.2. NFA numunelerinin FESEM ve HRTEM analizleri	70
5.1.3. NFA malzemesinin enerji dağılımlı X-ışınları spektrometrisi (EDS).....	72
5.1.4. NFA malzemesinin seçili alan difraksiyon (SAED) paterni	73
5.1.5. NFA malzemesinin RAMAN analizi	74
5.1.6. NFA malzemesinin FTIR analizi	75
5.1.7. NFA malzemesinin XPS analizi.....	76
5.1.8. NFA numunesinin CV testi	77
5.1.9. NFA elektrotlarının galvanostatik şarj/deşarj testleri.....	80
5.1.10. NFA elektrotlarının çevrim testleri ve kolombik verimlilikleri	83
5.1.11. NFA elektrotlarının C-hızı testleri	85
5.1.12. NFA elektrotlarının EIS testleri	87
5.2. SiO ₂ ve SiO ₂ /C Malzemelerinin Analizleri	89
5.2.1. SiO ₂ ve SiO ₂ /C malzemelerinin XRD analizleri	89
5.2.2. SiO ₂ ve SiO ₂ /C malzemelerinin FESEM ve HRTEM analizleri.....	91
5.2.3. SiO ₂ ve SiO ₂ /C malzemelerinin EDS analizleri	95
5.2.4. SiO ₂ ve SiO ₂ /C malzemelerin SAED paternleri.....	96
5.2.5. SiO ₂ ve SiO ₂ /C malzemelerin Raman spektrumu	97
5.2.6. SiO ₂ ve SiO ₂ /C malzemelerin FTIR analizi	98
5.2.7. SiO ₂ /C malzemesinin XPS analizi	99
5.2.8. SiO ₂ ve SiO ₂ /C elektrotların CV testleri	101
5.2.9. SiO ₂ ve SiO ₂ /C elektrotların galvanostatik şarj/deşarj testleri	104
5.2.10. SiO ₂ ve SiO ₂ /C elektrotların çevrim testleri ve kolombik verimlilikleri	106
5.2.11. SiO ₂ ve SiO ₂ /C elektrotların C-hızı testleri.....	108
5.2.12. SiO ₂ ve SiO ₂ /C elektrotların EIS testleri.....	109
5.3. NFA-SiO ₂ /C Tam Hücrelerinin Analizleri	111
5.3.1. NFA-SiO ₂ /C tam hücrelerinin galvanostatik şarj/deşarj eğrileri.....	111
5.3.2. NFA-SiO ₂ /C tam hücrelerinin çevrim testleri ve kolombik verimlilikleri	113
5.3.3. NFA-SiO ₂ /C tam hücrelerinin C-hızı testleri.....	115
5.3.4. NFA 1-SiO ₂ /C tam hücrelerinin EIS testleri.....	116
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	119
6.1. Sonuçlar.....	119
6.2. Öneriler.....	123
KAYNAKLAR.....	125
ÖZGEÇMİŞ.....	143

KISALTMALAR

AC	: Alternatif akım
CEI	: Katot elektrolit arayüzeyi
CMC	: Karboksimetil selüloz
CV	: Çevrimsel voltametri
CVD	: Kimyasal buhar biriktirme
DMC	: Dimetil karbonat
EC	: Etilen karbonat
EDS	: Enerji dağılımlı X ışını spektrometresi
EIS	: Elektrokimyasal empedans spektrometresi
FEC	: Flora etilen karbonat
FESEM	: Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu
HRTEM	: Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu
HOMO	: En yüksek dolu molekül orbitali
LCO	: LiCoO_2
LFP	: LiFePO_4
LİP	: Lityum iyon piller
LMO	: LiMn_2O_4
LUMO	: En düşük boş molekül orbitali
NCA	: $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$
NFA1	: $\text{LiNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.05}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$
NFA2	: $\text{LiNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.10}\text{Al}_{0.10}\text{O}_2$
NFA3	: $\text{LiNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$
SAED	: Seçilmiş alan kırınımı
SEI	: Katı elektrolit arayüzeyi
XPS	: X-ışını fotoelektron spektroskopisi
XRD	: X-ışını difraksiyonu



SİMGELER

A	: Amper [A]
Al	: Alüminyum
Ar	: Argon
Co	: Kobalt
Cu	: Bakır
E	: Potansiyel
F	: Faraday sabiti [C/mol]
F	: Flor
Fe	: Demir
Li	: Lityum
H	: Hidrojen
Mg	: Magnezyum
Mn	: Mangan
N	: Azot
Ni	: Nikel
R	: Direnç
O	: Oksijen
S	: Simens [S]
Si	: Silisyum
SiO₂	: Silisyum dioksit
V	: Voltaj [V]
Z	: Empedans
Q	: Kapasite
λ	: Dalga boyu
θ	: Kırınım açısı



TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 5.1. $\text{LiNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.05}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ ve $\text{LiNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ yapılarının kafes parametreleri.	68
Tablo 5.2. NFA 1, NFA 2 ve NFA 3 katot malzemeleri için hesaplanan şarj kapasite değerleri.....	82
Tablo 5.3. NFA 1 elektrotu için çevrim öncesi ve 100 çevrim sonrası elde edilen EIS değerleri.....	88
Tablo 5.4. SiO_2 ve SiO_2/C anot malzemeleri için hesaplanan deşarj değerleri.....	105
Tablo 5.5. SiO_2 ve SiO_2/C elektrotlarının EIS testlerinden elde edilen değerleri. ..	110
Tablo 5.6. Tam hücre için elde edilen deşarj değerleri.	112
Tablo 5.7. NFA 1 ve NCA tam hücrelerinin kapasite korunum değerlerinin karşılaştırılması.	114
Tablo 5.8. NFA 1- SiO_2/C tam hücresinin çevrim öncesi ve 100 çevrim sonrası R_s ve R_{ct} değerleri.	117



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Şarj edilebilir pillerin spesifik enerji bakımından karşılaştırılması.....	11
Şekil 2.2. Şarj edilebilir pillerin nominal voltaj karşılaştırılması.....	12
Şekil 2.3. Kurşun asit bataryaların deşarj ve şarj sırasındaki elektro kimyasal reaksiyonları.....	13
Şekil 2.4. Ni-Cd bataryaların deşarj ve şarj sırasındaki reaksiyonlarının şematik gösterimi.....	15
Şekil 2.5. Ni-MH bataryaların deşarj ve şarj sırasındaki reaksiyonlarının şematik gösterimi.....	17
Şekil 2.6. Lityum iyon pillerin şarj ve deşarj sırasındaki çalışma prensibi.....	19
Şekil 2.7. Lityum iyon pillerde bozulma mekanizmaları.....	21
Şekil 3.1. LiCoO ₂ malzemesinin kristal yapısı.....	30
Şekil 3.2. LiFePO ₄ malzemesinin kristal yapısı.....	32
Şekil 3.3. LiNiO ₂ kristal yapısı.....	34
Şekil 3.4. NFA yapısının kristal şekli.....	35
Şekil 3.5. Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ 'nin kristal yapısı.....	44
Şekil 4.1. LiNi _{0.8} Fe _x Al _y O ₂ tozlarının sentezi.....	58
Şekil 4.2. Amorf SiO ₂ nano kürelerinin üretim şeması.....	59
Şekil 4.3. SiO ₂ /C yapısının üretim şeması.....	61
Şekil 4.4. NFA ve SiO ₂ çamurlarının şematik görüntüsü.....	63
Şekil 4.5. 2032 pil bileşenlerinin şematik görüntüsü.....	64
Şekil 5.1. NFA numunelerinin XRD analiz sonuçları.....	67
Şekil 5.2. NFA 1 numunesinin FESEM ve HRTEM görüntüleri.....	70
Şekil 5.3. NFA katot malzemesinin noktasal haritalama ve HRTEM görüntüsü.....	71
Şekil 5.4. NFA 1 numunelerinin EDS analizi.....	72
Şekil 5.5. NFA 1 malzemesinin HRTEM görüntüsü ve seçili alan elektron difraksiyon (SAED) paterni.....	73
Şekil 5.6. NFA numunesinin Raman spektrumu.....	75
Şekil 5.7. NFA 1 numunesi için gerçekleştirilen FTIR analiz sonucu.....	76
Şekil 5.8. NFA 1 malzemesinin XPS analizi.....	77
Şekil 5.9. NFA 1 elektrotunun 2,7-4,6 V voltaj aralığında ve 0,1 mV/s tarama hızında CV analizi.....	78
Şekil 5.10. NFA 1 elektrotunun galvanostatik şarj/deşarj eğrisi.....	80
Şekil 5.11. NFA 2 ve NFA 3 numunesinin galvanostatik şarj ve deşarj eğrisi.....	81
Şekil 5.12. NFA 1, NFA 2 ve NFA 3 katot malzemelerinin çevrim testleri ve kolombik verimlilikleri.....	84
Şekil 5.13. NFA elektrotlarının farklı akım hızlarındaki testleri.....	85
Şekil 5.14. NFA 1 için çevrim öncesi ve 100 çevrim sonrası EIS eğrileri.....	88
Şekil 5.15. Amorf SiO ₂ nano kürelerinin ve SiO ₂ /C yapısının XRD deseni.....	90
Şekil 5.16. Amorf SiO ₂ nano küreleri ve SiO ₂ /C anot elektrotlarının FESEM ve HRTEM görüntüleri.....	91

Şekil 5.17. SiO ₂ /C çekirdek kabuk yapısı için TEM ve noktasal haritalama görüntüleri.	94
Şekil 5.18. SiO ₂ malzemesinin EDS analiz sonuçları.	95
Şekil 5.19. SiO ₂ /C malzemesinin EDS analiz sonuçları.	96
Şekil 5.20. a) SiO ₂ ve b) SiO ₂ /C malzemelerinin seçili alan elektron difraksiyon (SAED) paternleri.	96
Şekil 5.21. SiO ₂ ve SiO ₂ /C numunelerinin Raman spektrumları.	97
Şekil 5.22. SiO ₂ ve SiO ₂ /C numuneleri için gerçekleştirilen FTIR analiz sonuçları.	99
Şekil 5.23. SiO ₂ /C yapısının XPS analizi.	100
Şekil 5.24. a) Amorf SiO ₂ elektrotunun ve b) SiO ₂ /C elektrotunun 0,01-2 V aralığında ve 0,1 mV/s hızında çevrimsel voltametri (CV) testi.	101
Şekil 5.25. SiO ₂ ve SiO ₂ /C anotlarının galvanostatik şarj/deşarj eğrileri.	104
Şekil 5.26. SiO ₂ ve SiO ₂ /C anot malzemelerinin çevrim testleri ve kolombik verimlilikleri karşılaştırılması.	106
Şekil 5.27. SiO ₂ ve SiO ₂ /C elektrotlarının farklı akım hızlarında yarım hücre testleri.	109
Şekil 5.28. SiO ₂ ve SiO ₂ /C elektrotlarının çevrim öncesi ve 100 çevrim sonrası EIS testleri.	110
Şekil 5.29. NFA 1-SiO ₂ /C tam hücrelerinin galvanostatik şarj vedeşarj eğrisi.	112
Şekil 5.30. NFA 1-SiO ₂ /C ve NCA-SiO ₂ /C tam hücrelerinin karşılaştırılması.	113
Şekil 5.31. NFA1-SiO ₂ /C ve NCA-SiO ₂ /C tam hücrelerinin farklı akım hızlarında yarım hücre testleri.	115
Şekil 5.32. NFA 1-SiO ₂ /C tam hücrelerinin çevrim öncesi ve 100 çevrim sonrası EIS eğrileri.	117

YENİLİKÇİ NFA-SiO₂/C ELEKTROT BİLEŞENLERİ İLE TAM HÜCRE LİTYUM İYON PİLLERİN GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Bu doktora çalışmasında, yüksek enerji yoğunluğu ve uzun çevrim ömrü sunabilen yeni nesil lityum iyon pil elektrot malzemelerinin geliştirilmesi amacıyla nikel esaslı tabakalı katot yapıları ile SiO₂ temelli anot malzemeleri tasarlanmış ve elektrokimyasal performansları sistematik olarak incelenmiştir. Katot tarafında üç farklı bileşimde LiNi_{0.8}Fe_xAl_yO₂ (NFA) malzemeleri sentezlenmiş; anot tarafında ise amorf SiO₂ ve bunun karbon kabukla kaplanmış türevi olan SiO₂/C malzemeleri geliştirilmiştir. Her iki elektrot sınıfı, çok yönlü yapısal ve morfolojik karakterizasyon yöntemleri ile incelenmiş ve ardından hem yarım hücre hem de tam hücre konfigürasyonlarında elektrokimyasal testlere tabi tutulmuştur. Çalışma kapsamında hem katot hem anot tarafında yapılan yenilikler, tam hücre performansına taşınarak literatürde sınırlı olarak ele alınmış özgün bir yaklaşım ortaya konulmuştur.

Katot malzemeleri sol-jel yöntemi ile sentezlenmiş ve X-ışını kırınımı (XRD) analizleri sonucunda tüm numunelerin tabakalı R-3m yapıda olduğu, belirgin bir ikincil faz oluşmadığı tespit edilmiştir. Fe ve Al katkıları kafes parametrelerinde değişime yol açmış, özellikle Fe katkısının tabakalar arası mesafeyi artırarak Li⁺ difüzyon kinetiğini olumlu yönde etkilediği belirlenmiştir. SEM incelemeleri partiküllerin küresel ve homojen dağılıma sahip olduğunu, ancak Fe oranı arttıkça yüzey morfolojisinde düzensizliklerin oluştuğunu göstermiştir. TEM analizleri, tabakalı yapının korunduğunu ve kristalin düzenin Fe-Al katkıları ile stabilize edildiğini ortaya koymuştur. XPS sonuçları, Ni'nin farklı oksidasyon basamaklarında bulunduğunu, Fe ve Al katkısının yüzey oksidasyon dengesini sağladığını doğrulamıştır. Raman ve FTIR verileri, NFA1 numunesinde daha dar pik genişliği ve düzenli bağlanma karakteristikleri ile yapısal bütünlüğün daha yüksek olduğunu kanıtlamıştır. Elektrokimyasal performans açısından, üç katot arasında NFA1 numunesi öne çıkmış; 100 çevrim sonunda 148,34 mAh/g kapasite ve %83,22 kapasite korunumu ile en yüksek kararlılığı sergilemiştir. Fe oranının artışıyla çevrim ömrünün düştüğü gözlenmiş, bu da optimum Fe içeriğinin kritik önemini ortaya koymuştur. Co yerine Fe kullanımının hem çevresel ve ekonomik faydaları hem de yapısal stabilizeye katkısı bu çalışmada deneysel olarak doğrulanmıştır.

Anot malzemeleri kapsamında, Stöber yöntemi ile sentezlenen SiO₂ amorf yapıda ve küresel morfolojiye sahip elde edilmiştir. Karbon kaplama işlemi sonrasında elde edilen SiO₂/C yapılarında, TEM ve XPS analizleri homojen karbon kabuğunu doğrulamış, Raman spektrumlarında grafitik D ve G bantları net olarak gözlenmiştir. FTIR analizleri, Si-O-Si bağlarının korunduğunu ve karbon kaplamanın yüzeye ek fonksiyonel gruplar kazandırdığını göstermiştir. Elektrokimyasal testler, saf SiO₂'ye kıyasla SiO₂/C'nin daha yüksek iletkenlik sunduğunu, hacim değişimlerini daha iyi tolere ettiğini ve kararlı bir SEI tabakası geliştirdiğini ortaya koymuştur. Böylece kapasite kaybı minimize edilmiş ve çevrim ömrü önemli ölçüde uzatılmıştır.

Tam hücre performansında, NFA1 katodu ile SiO_2/C anodu birleştirilerek özgün bir hücre tasarımı gerçekleştirilmiştir. Bu tam hücre, başlangıçta 153,75 mAh/g kapasiteye ulaşmış, 100. çevrim sonunda ise 134,50 mAh/g kapasite ile %87,47 kapasite korunumu sağlamıştır. Ayrıca karşılaştırma yapmak için ticari NCA katodu ve SiO_2/C anodu birleştirilerek tam hücre oluşturulmuştur. Oluşturulan tam hücre başlangıçta 158,41 mAh/g kapasiteye ulaşmış, 100. çevrim sonunda ise 129,68 mAh/g kapasite ile %77,84 kapasite korunumu sağlamıştır. Bu veriler ışığında nikelce zengin LiNiO_2 türevi katotlarda demir ilavesi yapısal stabiliteyi ve redoks davranışını iyileştirerek kapasite performansını önemli ölçüde artırdığı tespit edilmiştir. Ayrıca NFA 1- SiO_2/C ve NCA- SiO_2/C tam hücrelerin C/10'den 2C'ye kadar artan akım hızlarında deşarj kapasiteleri karşılaştırılmıştır. Düşük akımda her iki hücre de yüksek deşarj kapasitesi vermiştir; ancak akım hızı arttıkça NCA hücresinde kapasite belirgin şekilde düşerken, demir katkılı NFA hücresi daha yüksek kapasite korumu sergilemiştir. NFA 1- SiO_2/C tam hücre için çevrim öncesi ve 100 çevrim sonunda EIS testleri gerçekleştirilmiştir. Çevrim öncesi R_{ct} değeri 93,50 ohm tespit edilirken çevrim sonrası bu değer 122,50 ohm olarak bulunmuştur. Elde edilen tüm veriler, NFA1- SiO_2/C tam hücresinin literatürde nadir görülen, özgün bir kombinasyon olduğunu göstermekte ve özellikle elektrikli araçlar ile yüksek kapasiteli enerji depolama sistemleri için umut vadeden bir alternatif sunduğunu ortaya koymaktadır.

Sonuç olarak, bu tez çalışmasıyla üç farklı NFA katodu arasında en iyi performansın NFA1 ile elde edildiği, Co yerine Fe ilavesinin yapısal ve elektrokimyasal performansı optimize ettiği, ayrıca SiO_2 'nin karbon kabuk ile kaplanması anot performansını belirgin şekilde iyileştirdiği deneysel olarak kanıtlanmıştır. Tüm bu bulgular, geliştirilmiş NFA 1- SiO_2/C tam hücresinin hem akademik hem de endüstriyel açıdan yüksek potansiyele sahip olduğunu göstermektedir. Çalışma, yüksek enerji yoğunluğu, uzun ömür ve çevresel sürdürülebilirlik gibi temel parametrelerin birlikte sağlanabileceğini kanıtlayarak lityum iyon pil teknolojilerine özgün bir katkı sunmaktadır.

YENİLİKÇİ NFA-SiO₂/C ELEKTROT BİLEŞENLERİ İLE TAM HÜCRE LİTYUM İYON PİLLERİN GELİŞTİRİLMESİ

SUMMARY

In this doctoral study, advanced electrode materials for next-generation lithium-ion batteries were systematically designed, synthesized, and evaluated with the dual goals of achieving high energy density and long cycle life. On the cathode side, three different compositions of LiNi_{0.8}Fe_xAl_yO₂ (NFA) layered oxides were developed as high-Ni cathode materials, while on the anode side, amorphous SiO₂ and its carbon-coated derivative (SiO₂/C) were synthesized. A comprehensive set of characterization methods, including X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Raman spectroscopy, Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), and various electrochemical testing protocols, were employed to reveal the structural, morphological, chemical, and electrochemical features of the materials. Both half-cell and full-cell configurations were investigated, and the outcomes provided new insights into the design of cost-effective and sustainable electrode systems for high-performance lithium-ion batteries.

The NFA cathodes were synthesized using a sol-gel route, which allowed for precise control over particle morphology and elemental distribution. XRD analyses confirmed that all three cathodes crystallized into a well-defined layered structure belonging to the rhombohedral R-3m space group, with no detectable secondary phases. Fe and Al co-doping led to measurable changes in lattice parameters; specifically, Fe substitution enlarged the interlayer spacing, which can facilitate faster Li-ion diffusion kinetics and reduce cation mixing. SEM micrographs showed that all cathode particles had spherical morphologies with relatively uniform size distributions, although increasing Fe content introduced localized surface irregularities. TEM imaging further confirmed the preservation of the layered stacking sequences, while also demonstrating that Fe–Al incorporation stabilized the crystalline order at the nanoscale. XPS results indicated the coexistence of Ni⁺² and Ni⁺³ oxidation states, with Fe and Al doping contributing to surface charge compensation and improved electronic stability. Raman spectra displayed the expected vibration modes for layered oxides, with NFA 1 showing sharper peaks and narrower linewidths compared to NFA 2 and NFA 3, suggesting a higher degree of structural ordering. Similarly, FTIR spectra confirmed the stability of characteristic metal–oxygen stretching vibrations, with subtle shifts attributable to Fe incorporation. Collectively, these analyses revealed that while all three NFA compositions preserved the essential layered framework, NFA1 exhibited the most stable and ordered crystal structure, correlating directly with its superior electrochemical performance.

The anode materials were synthesized via the Stöber process to produce amorphous SiO₂ spheres. XRD patterns confirmed the amorphous nature of pristine SiO₂, while SEM and TEM imaging revealed highly uniform spherical morphologies with smooth surfaces. A subsequent carbon-coating step produced SiO₂/C core–shell structures,

verified by TEM images showing a continuous carbon layer enveloping the silica spheres. XPS spectra confirmed the presence of sp^2 -hybridized carbon species alongside Si-O-Si bonds, demonstrating successful carbon encapsulation. Raman spectroscopy identified distinct D and G bands characteristic of graphitic domains, indicating that the carbon layer possessed partial graphitization, which enhances electronic conductivity. FTIR results confirmed the preservation of Si-O-Si linkages and the addition of surface carbon-related functional groups. From a structural standpoint, the carbon coating endowed SiO_2 with significantly improved electrical conductivity and mechanical robustness, mitigating the well-known challenges of silicon-based anodes such as large volume expansion and unstable solid-electrolyte interphase (SEI) formation. Electrochemical evaluation validated these observations, as the SiO_2 -C anode exhibited higher coulombic efficiency, reduced irreversible capacity losses, and better long-term cycle stability compared to bare SiO_2 .

Among the three NFA cathodes tested in half-cell configurations against lithium metal, NFA 1 clearly outperformed NFA 2 and NFA 3. After 100 cycles, NFA 1 maintained a capacity of 148.34 mAh/g with 83,22% capacity retention, significantly higher than the other two compositions. The increasing Fe content in NFA 2 and NFA 3 led to noticeable degradation in both capacity and retention, suggesting that while Fe substitution can stabilize the layered framework and act as a cost-effective replacement for cobalt, excessive Fe content compromises structural integrity and cycle life. The balance between Fe and Al was found to be critical: moderate Fe doping (as in NFA1) improved Li-ion transport and structural stability, whereas higher levels disrupted long-term cycling. These findings highlight the dual advantage of Fe substitution—environmental and economic sustainability combined with electrochemical stability—while emphasizing the necessity of compositional optimization.

Electrochemical testing of the anode materials reinforced the structural findings. Bare SiO_2 showed poor cycling stability and significant irreversible capacity losses, consistent with previous literature. In contrast, SiO_2 /C delivered markedly improved performance, attributed to the carbon shell's ability to enhance conductivity, accommodate volume changes, and form a more stable SEI. This demonstrates that carbon encapsulation is an effective strategy to unlock the potential of silica-based anodes, which have historically suffered from structural and electrochemical limitations.

In full-cell performance, an original cell design was achieved by combining the NFA1 cathode with the SiO_2 /C anode. This full cell initially reached a capacity of 153.75 mAh/g, and by the 100th cycle, it retained 134.50 mAh/g, corresponding to a capacity retention of 87.47%. Additionally, for comparison, a full cell was constructed using a commercial NCA cathode and SiO_2 /C anode. This cell initially reached a capacity of 158.41 mAh/g and retained 129.68 mAh/g at the end of 100 cycles, corresponding to 77.84% capacity retention. Considering these results, it was determined that the addition of iron significantly enhances capacity performance in nickel-rich $LiNiO_2$ -derived cathodes by improving structural stability and redox behavior. Furthermore, the discharge capacities of the NFA1- SiO_2 /C and NCA- SiO_2 /C full cells were compared to increasing current rates ranging from C/10 to 2C. Both cells delivered high discharge capacities at low current; however, while the capacity of the NCA cell dropped significantly with increasing current rate, the iron-doped NFA cell maintained higher capacity retention. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) tests were conducted on the NFA 1- SiO_2 /C full cell before cycling and after 100 cycles. The R_{ct} value was determined to be 93.50 ohms before cycling and increased to 122.50 ohms

after cycling. All the data obtained indicate that the NFA1-SiO₂/C full cell represents a unique combination rarely seen in the literature, and offers a promising alternative, particularly for electric vehicles and high-capacity energy storage systems.

This thesis provides several key contributions to the field of lithium-ion battery research. First, it experimentally demonstrates that Fe substitution for Co in high-Ni cathodes is a viable strategy to reduce costs and improve sustainability, provided that the Fe content is optimized. Second, it shows that carbon encapsulation of SiO₂ is an effective route to stabilize anodes based on abundant, low-cost materials, overcoming limitations associated with high volume changes and poor conductivity. Most importantly, it validates a novel full-cell system, NFA 1-SiO₂/C, which combines these two optimized electrodes into a single high-performance battery. The results establish a foundation for future research on Fe-doped Ni-rich cathodes and silica-based composite anodes, and they highlight the practical feasibility of such materials in real-world energy storage systems.





1. GİRİŞ

Enerji temel insan ihtiyaçlarının karşılanması için büyük bir önem teşkil etmektedir. İnsan sağlığı, günlük yaşam, iletişim ve hareketlilik ve genel olarak ekonomik ve sosyal kalkınma için hayati bir öneme sahiptir. Dünyanın enerji ihtiyacı son yıllarda hızla artmış ve nüfus arttıkça, ekonomik ve teknolojik büyüme ile daha da artacaktır [1].

Sanayi devrimlerinden sonra nüfusun artması, yeni teknik ve makinelerin bulunması, ekonomik kalkınma, uzak ve ücra köşelere ulaşımın kolaylaşması ve yaşam tarzındaki büyük değişiklikler nedeniyle enerji tüketimi büyük ölçüde artmıştır. Hesaplara göre, önceki zamanlarda enerji kullanımı her on yılda bir iki katına çıkmıştır. Eş zamanlı olarak enerji üretimi için elektrik giderlerinde de önemli bir artış yaşanmıştır. Enerjiye olan talebin artmasının diğer nedenleri arasında bazı ülkelerde elektriğin gerçek maliyetinin bile altında satılması, kullanım ve bina tasarımlarından kaynaklanan israf, üretim ve dağıtım ekipmanlarının verimliliğinin düşük olması da yer almaktadır. Bununla birlikte, üretim geliştirmekte olan ülkelerdeki enerji taleplerini karşılayamamıştır. Hesaplamalara göre, dünyanın birincil enerji tüketimi 146 000 terawatt-saat olarak tespit edilmiş ve bu değer 1800 yılına göre 25 kat fazla olduğu görülmüştür. Farklı kaynaktan elde edilen verilerde 2008 yılında küresel enerji tüketiminin 136 129 terawatt-saat ve 2018 yılında ise 161 250 terawatt-saat olduğu tespit edilmiştir. Bu değerlere göre 10 yıllık tüketimde %2,9 artış sağlanmıştır. Dünya Enerji Konseyi, dünyadaki artan enerji kullanımı ve kullanıcıları için temiz ve sürdürülebilir enerji için çalışmalarını sürdürmektedir. Bu kapsamda yapılan çalışmalarda 2040 yılına kadar enerji talebinde %10'luk artış öngermektedir [2].

Enerjiye olan ihtiyacın ortaya çıkardığı en büyük zorluklardan biri iklim değişikliğini ortaya çıkaran küresel ısınma problemidir. Bu problem küresel atmosferde birikerek sera etkisine neden olan CO₂ gibi gazların emisyonudur [3]. Elektrik ve ısı, CO₂ emisyonlarını ortaya çıkaran kaynaklardandır ve 2017 yılında tüm CO₂ emisyonlarının %41'ini oluşturmuştur. Bunun değeri %63 değerine denk gelen 16 974 terawatt-saat değerindeki elektrik üretimi için kullanılan fosil yakıtlardan kaynaklanmaktadır.

Küresel ölçekte insan faaliyetleri tarafından yayılan CO₂ sera gazı yanında metan, azot oksit ve flor gibi sera gazları da yayılmaktadır. Enerji tedariki, küresel sera gazı emisyonlarına en büyük katkıyı sağlayan unsurdur. Enerji tedarik sektöründen kaynaklanan sera gazı emisyonlarındaki küresel yıllık büyüme, 1990-2000'de yılda %1,7'den, 2000-2010'da %3,1'e yükselmiştir. Bu artışın başlıca nedeni, ısı ve elektrik üretimine olan talebi artıran ekonomik büyümedir. Bu ısı ve elektrik talebinin çoğu fosil yakıtlı enerji kaynakları tarafından karşılanmaktadır [4].

Modern toplumun fosil yakıtlardan yenilenebilir enerjiye kolayca geçiş yapamamasının altı önemli nedeni; enerji yoğunluğu, kesintili enerji, konum, ulaşım darboğazlılığı, çevresel etkiler ve arazi bulunabilirliğidir. Fosil yakıtların birim ağırlık veya hacim başına yüksek miktarda enerji sağlaması ve kolay taşınabilmesi nedeniyle diğer enerji kaynaklarına üstünlük sağlamaktadır. Bol miktarda bulunan fosil yakıtlar, mühendislerin güvenilir ve istikrarlı, kolayca bulunabilen ve kolayca kontrol edilebilen fosil yakıt enerji girdilerini kullanarak düşük maliyetli elektrik üretim sistemleri geliştirmelerine olanak sağlamıştır. Fosil yakıtlar, güneş ışığı, rüzgâr, biyokütle ve hidroelektrik gibi enerji kaynaklarından bazı yerlerde daha fazla mevcuttur. En yüksek elektrik ihtiyacına sahip olan kentsel alanlar genellikle bol miktarda yenilenebilir enerji kaynağına uzak mesafededirler. Ayrıca gelişmiş ülkelerde neredeyse ulaşımın tamamı petrol türevi olan benzin ve dizel yakıtıyla sağlanmaktadır. Rüzgâr, güneş ve biyoyakıtların dünyanın enerji ihtiyacının çoğunu karşılayacak şekilde ölçeklendirdiklerinde, çevreye olumsuz etkileri vardır. Rüzgâr türbinleri yüksek miktarda demir ve bakır içerdiğinden daha fazla madencilik gerektirmekte, doğal estetik değerleri bozmakta ve çevreye yeterince ses aktarmaktadır. Güneş enerjisi ise kesintili kaynak olmakla beraber alüminyum, bakır ve lantanitler gibi büyük miktarda metal gerektirmektedir. Biyoyakıtlar, gıda üretimi için ekilebilir arazilerde büyük bir azalmaya yol açmasının yanı sıra, üretimin fosil yakıtların yerini alabilecek bir şekilde genişletilmesi durumunda, toprak erozyonuna, toprak besin maddelerinin (özellikle fosfor) tükenmesine ve yaban hayatı yaşam alanının kaybolmasına da neden olacaktır. Fosil yakıtların yerini rüzgâr ve güneş enerjisinin almasıyla birlikte arazi mevcudiyeti de bir diğer zorunluk haline gelebilir [5]. Öte yandan, sanayileşmiş ülkelerde fosil yakıtların yakılmasıyla ortaya çıkan sera gazı emisyonları ve atmosfere salınan kirleticiler, iklim değişikliği ve bunlara bağlı olarak ortaya çıkan sağlıksal sorunlar fosil yakıtların kullanımından ortaya

çıkılmaktadır. Tüm bu nedenlerden dolayı, küresel ölçekte daha etkili, güvenli ve çevre dostu elektrik üretim ve depolama yöntemlerinin uygulanmasına ihtiyaç duyulmaktadır.

Güneş ve rüzgâr gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının uygulanması, şebeke dışı sistemlerde elektrik üretimi için uygulanabilen ve kendi kendine yetebilen bir çözümdür. Ancak bu enerji kaynakları hava durumuna bağlı ve kesintili yapıya sahip kaynaklardır. Güvenilir enerji tedarikini sağlamak ve kesintileri azaltmak için, enerji depolama aygıtları modülerlikleri ve esneklikleri ile en uygun teknoloji olarak öne çıkmaktadır [6].

Elektrokimyasal enerji depolama, 18. yüzyılda Alessandro Volta'nın bir dokuyla ayrılmış ve bir elektrolit ile bağlanmış, alternatif katot ve anot katmanlarından oluşan "yığınını" inşa etmesiyle başlayan, giderek daha önemli ve büyüyen bir konu haline gelmiştir. Volta'nın orijinal amacı enerji depolamaktan ziyade biyolojik deneyler yapmak olsa da pilin temel kurulumu hala herhangi bir modern pilin şablonudur. 19. ve 20. yüzyıldaki teknik ilerleme ve elektrik uygulamalarının gelişmesiyle birlikte, elektrik güç kaynakları giderek daha fazla araştırmanın odağına yerleşmiş ve bir dizi şarj edilebilir ("ikincil") ve şarj edilemez ("birincil") pil geliştirilmiştir. 20. yüzyılın ikinci yarısındaki teknolojik ilerleme ve elektronik ve mekanik uygulamaların çeşitlenmesiyle birlikte, tüketici uygulamalarında daha uzun çalışma süreleri, daha küçük boyut, daha hafif ağırlık, yeniden şarj edilebilirlik, yüksek güvenlik ve düşük maliyetli pillere olan talep artmıştır. Bu durum, kimyagerleri, fizikçileri, malzeme bilimcilerini ve mühendisleri, bu talepleri karşılayabilecek ve uygulanabilir çözümler sunabilecek yeni pil tasarımları ve yeni konseptleri geliştirmeye teşvik etmiştir. 1960'lı yıllardan bu yana, şu ana kadar en başarılı pil türü geliştirilmiştir: Dahili şarj taşıyıcısı olarak lityum iyonlarına dayanan şarj edilebilir piller [7].

Lityum iyon piller (LİP'ler), yüksek enerji/güç yoğunluğu, uzun çevrim ömrü ve çevre dostu olmaları nedeniyle önemli enerji depolama aygıtlarıdır. Tüketici elektroniği için güç kaynağı olarak hakimiyet kuran LİP'ler, özellikle elektrikli araçlar (EA'lar) olmak üzere ulaşım alanında büyük ilerleme göstermektedir [8]. 1900'lü yılların başlarında, otomobillerin %25'inden fazlası elektrikle çalışmaktaydı ancak yüksek maliyetli ve düşük güç yoğunluklu şarj edilebilir kurşun asit depolama sistemleri nedeniyle benzinli motorlar ulaşım sektörü üzerinde kontrol sahibi olmaya devam etmiştir. Benzinli araçların sebep olduğu sera gazı etkisi, iklim değişikliği ve çevre kirliliği gibi

sorunlar nedeniyle elektrikli araç teknolojisinin geliştirilmesi çok acil bir durum haline gelmişti. Bu sorunları ortadan kaldırmak için sıfır emisyonlu pil teknolojisi üzerine çalışmalar hızlandı. Hafif, kompakt ve uygun fiyatlı olmaları nedeniyle LİP'ler, düşük maliyetleri, yüksek azami hızları ve uzun çalışma menzilleri nedeniyle 21. yüzyılda alternatif yakıtlı araçlar için tercih edilen teknoloji haline gelmiştir. 20 yıl içerisinde, LİP'ler milyarlarca dolarlık bir endüstriyi temsil etmektedir. 2000'lerde, modern otoyol yeteneğine sahip elektrikli araçlar, LİP'lerle tam donanımlı olarak piyasaya sürülmeye başlanmıştır. 2015 yılında, bir dizi yeni otomobil modeli (Tesla Model S ve X, Chevy Volt, Nissan LEAF, Toyota Prius Prime, Ford C-Max Energi, Volkswagen e-Golf, BMW i3, vb.) elektrikli araçların pazarda nihayet önemli bir ilgi görmesini sağlamıştır [9].

Net sıfır karbon emisyonu hedefi, 2050 yılına kadar yollarda yaklaşık 200 milyon elektrikli aracın olacağı öngörüsüyle elektrikli araçlara olan talebi hızlandırmıştır. Bu ekosistem içerisinde, lityum iyon pil üreten endüstrilerin ölçek ekonomisine dayalı karlılık modelleriyle faaliyet göstereceği öngörülmektedir. Bu küresel çabanın temel taşı olan pil üretimi, önümüzdeki yıllarda daha dayanıklı ve sürdürülebilir bir malzeme tedarik zinciri sağlama konusunda giderek daha fazla zorlukla karşı karşıya kalmaktadır. Bu zorluklar arasında, kobalt katot üretimi için önemli bir bileşen olarak öne çıkmakta ve toplam pil maliyetinin yaklaşık %25-30'unu oluşturmaktadır. Bu durumun, lityum iyon pil teknolojisinin henüz $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA) ve $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ (NMC) gibi kobalt içeren katotlardan ayrılmaya hazır olmadığından önümüzdeki birkaç yıl boyunca devam edeceği düşünülmektedir. Son yıllarda tedarik zinciri kısıtlamaları nedeniyle artan talep nedeniyle kobalt fiyatları neredeyse üç katına çıkmış ve bu durum pil üretimi için öngörülemeyen senaryolar yaratmıştır [10]. Bu zorlukların üstesinden gelmek ve maliyet ve performans hedeflerine aynı anda ulaşmak için, NCA yapılarındaki kobaltı demirle değiştirerek, bileşimlerinde 'sıfır' kobalt bulunan $\text{LiNi}_x\text{Fe}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ (NFA) katot malzemesi sınıfı ortaya çıkmıştır. Yüksek nikel içeriği (%80'den fazla), yüksek kapasite sağlamada etkilidir ve nikelin bir kısmını, Ni^{3+} 'e (Ni^{3+} için 0,56 Å) benzer iyonik yarıçaplara sahip olan üç değerlikli alüminyum (Al^{3+} için 0,54 Å) ve demirin (Fe^{3+} için 0,55 Å) küçük miktarlarıyla değiştirerek, daha iyi yapısal kararlılığa, gelişmiş güvenliğe ve iyileştirilmiş çevrim ömrüne yol açacak katot oluşturulmuştur [11].

Pil bileşenleri, elektrot malzemeleri, LİP'lerin performansında önemli bir rol oynamaktadır. Negatif elektrotlar enerji yoğunluğunu ve güvenliği iyileştirmede önemli bir etkiye sahiptir. LİP'lerdeki anot malzemeleri iki türe ayrılabilir: karbonlu ve karbonsuz malzemeler. Karbonlu malzemeler grafit, sert karbon, yumuşak karbon ve grafen vb. içermektedir. Karbonsuz malzemeler ise titanyum esaslı, germanyum esaslı ve silisyum esaslı malzemeleri içermektedir. Grafit anot malzemesinin maksimum teorik kapasitesi 372 mAh/g olup, mevcut LİP'lerde bu değere yakın değerler elde edilmiştir. Grafitin sınırlı kapasitesi artık gelecekteki yüksek enerji tüketen elektronik ürünlerin ve uzun mesafeye dayanıklı elektrikli araçların gereksinimlerini karşılayamamaktadır. Karbon içermeyen malzemelerden özellikle alaşım esaslı malzemeler (örneğin Si, Ge, Sn, Sb, Al, vb.) için teorik kapasiteleri karbon esaslı malzemeye kıyasla çok daha yüksek değerler göstermektedir. Alaşım esaslı tüm anotlar arasında Si, sırasıyla yaklaşık 4200 mAh/g ve 8322 mAh/cm³ ile teorik olarak en yüksek spesifik ve hacimsel kapasiteye sahiptir ve bu değerler geleneksel grafit malzemelerden yaklaşık 10 kat daha yüksektir. Fakat, Si tekrarlanan lityumlama/delityumlama sırasında büyük hacim genişlemesine (%300) sahiptir, bu da parçacık tozlaşmasına neden olmakta ve katı elektrolit ara fazının (SEI) oluşumunu dengesizleştirmektedir. Bunun sonucunda da hızlı kapasite azalması meydana gelmektedir [12]. Son zamanlarda, silisyum oksit (SiO_x) esaslı anotlar (0 < x < 2), ultra yüksek teorik lityum depolama kapasiteleri, düşük maliyetleri ve doğal bollukları nedeniyle yoğun ilgi görmektedir. Kapasite azalmasına yol açan hacim genişlemesi esas olarak Si ve Li arasındaki alaşım reaksiyonundan kaynaklanmaktadır. Benzersiz mikroyapısal kombinasyonları ile SiO_x, saf Si'den daha küçük hacim genişlemesine sahiptir. SiO_x/C kompozitler, özellikle SiO_x'in dış tabakasını kaplamak için koruyucu tabaka olarak karbon malzemelerin kullanılmasını ifade etmektedir. Karbon kaplanması ile SiO_x'in yığın etkisi etkili bir şekilde tamponlanabilmekte ve elektronik iletkenliği artırabilmekte, kompozitler ve elektrolit arasındaki arayüzü stabilize etmek için kararlı bir SEI filmi oluşturabilmektedir [13].

1.1. Tezin Kapsamı

Bu tez aşağıda belirtilen bölümlerden meydana gelmektedir.

Bölüm 1. Giriş bölümüdür. Bu bölümde, elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinin gerekliliği, lityum iyon piller, elektrikli araçlar için gerekli anot ve katot malzemeleri ve tezin amacından bahsedilmiştir.

Bölüm 2. Şarj edilebilir batarya teknolojileri bölümüdür. Bu bölümde, şarj edilebilir bataryalar hakkında bilgi sunulmuştur.

Bölüm 3. Lityum iyon pil bileşenleri bölümüdür. Bu bölümde, lityum iyon piller için kullanılan anot, katotlar, elektrolit ve bağlayıcı örneklendirilmiştir. Tez çalışması için kullanılacak anot ve katot malzemeler detaylandırılmıştır.

Bölüm 4. Deneysel çalışmalar bölümüdür. Burada, tez çalışmaları için uygulanan metotlar ve deneyler ortaya konulmuştur.

Bölüm 5. Deneysel sonuçlar bölümüdür. Bu bölümde, ortaya konulan ürünler ile ilgili karakterizasyon çalışmaları ve elektrokimyasal analiz sonuçları incelenmiş ve yorumlanmıştır.

Bölüm 6. Sonuç ve öneriler bölümüdür. Burada, elde edilen sonuçların değerlendirilmesi ve elektrikli araçlar için bu sonuçların sürdürülebilirliği hakkında öneriler yapılmıştır.

1.2. Tezin Amacı

Bu tezin amacı, küresel ölçekte elektrikli araçlar için kullanılabilir ve sürdürülebilir NFA-SiO₂/C tam hücrelerin oluşturulmasıdır. NFA katodu, klasik nikelce zengin katotlarda (NCA, NMC) kobalt yerine demir ve alüminyum içermesiyle dikkat çekmektedir. Al³⁺ ve Fe³⁺ iyonlarının, iyonik boyutları Ni³⁺ ile benzer olduğundan, NFA yapısında Ni yerini kısmen alması kristal kafesi sağlamlaştırır. Bu dopantlar, katot yapısında lityum giriş-çıkışı sırasında oluşan gerilimleri azaltarak tabakalı yapının bütünlüğünü korumaktadır. Yüksek voltajlarda oksijenin kafesten kaçışı, nikelce zengin katotların başlıca bozulma mekanizmasıdır; Fe ilavesi, oksijenle daha güçlü/kararlı etkileşimler (Fe-O ve yüksek voltajda Fe-(O-O) türleri) kurarak oksijen salımını bastırmakta ve termal emniyeti yükseltmektedir. Bu etki, oksijen redoksunun tersinirliğini de iyileştirmekte; Fe ilavesi yapılan tabakalı oksitlerde oksijen salınımı anlamlı biçimde azalmaktadır. Co içeren yapılar yüzeyde Co-O bağlarıyla oksijeni

belirli koşullarda tutabilse de yüksek Ni içeriğinde yapı hâlâ oksijen kaybına eğilimlidir; bu açıdan Fe ikamesiyle “oksijen kısıtlama” stratejileri, ısıl kararlılığı Co’lu katotlara göre daha etkili biçimde artırmaktadır. Kristal kimyası açısından Fe⁺³’ün (oktahedral Co⁺³’e kıyasla) daha büyük iyonik yarıçapı, NFA’da c kafes parametresini (Li katmanları arası mesafeyi) büyötmekte; bu, Li difüzyon yollarını genişleterek faz dönüşömlerini yumuşatmakta, katyon karışımını bastırmakta ve pratik kapasiteyi Co ilavesine göre artırmaktadır. Sonuç olarak NFA katot, kobaltlı NCA/NMC katotlarının aksine uzun çevrimlerde yapısal bozulmaya ve katyon karışmasına daha dirençli olabilmektedir. NCA (LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂) yüksek enerji yoğunluğu sağlasa da yüksek Ni içeriğı nedeniyle döngösel kapasite kaybı ve yapısal çatlamalar gösterebilmektedir. NFA’da ise Fe ve Al katkıları sayesinde benzer enerji yoğunluğu korunurken yapısal kararlılık ve güvenlik artırılmaktadır. Anot tarafında, amorf SiO₂/C kompoziti grafitte kıyasla hacim değişimlerini tamponlayan bir yapıya sahiptir. Amorf SiO₂/C anodu yüksek kapasitesiyle enerji yoğunluğunu artırmakta, karbon tabakası sayesinde ise iletkenliğı yükselterek hızlı şarj kabiliyeti kazandırmaktadır. Ayrıca bu anotun amorf yapısı, lityum iyonlarının difüzyon yolunu kısaltmakta ve düşük sıcaklıklarda bile SEI kararlılığını koruyarak geniş sıcaklık aralığında güvenilir performans sağlamaktadır. SiO₂ taneciklerinin çevresine kaplanan ince karbon tabakası, lityum girişinde oluşan genleşmeyi kısmen emerek anot yapısının bütönlüğünü korumakta ve parçalanmayı engellemektedir. Bu sayede NFA–SiO₂/C tam hücresi, uzun çevrimlerde yapısal bozulmaya karşı oldukça dayanıklı bir tasarım sunmaktadır. Kobalt içermemesine rağmen NFA katodu, Ni⁺³/Ni⁺⁴ redoks çiftleri sayesinde NCA düzeyinde kapasite ve voltaj aralığı sunmaktadır. Fe katkısının elektrokimyasal olarak aktifliğı sınırlı olsa da (oğunlukla yapısal stabilizasyon amaçlıdır), Ni’nin yüksek orandaki varlığı sayesinde NFA’nın kapasite potansiyeli yüksektir. Anotta kullanılan SiO₂/C kompoziti de elektrokimyasal olarak son derece aktif bir negatif elektrottur. SiO₂, düşük çalışma gerilimi (~0,2 V vs Li/Li⁺) ve teorik olarak ~1965 mAh/g gibi çok yüksek lityum depolama kapasitesine sahiptir. Bu değer, grafitin 372 mAh/g’lık kapasitesinin katbekat üstündedir. Ayrıca SiO₂’nin elektrokimyasal davranışı silisyuma benzer olup, lityumla reaksiyonlarında bir kısmı Si’ye indirgenerek yüksek kapasiteyi mümkün kılmaktadır. NFA–SiO₂/C hücresinde her iki elektrot da lityumu depolama ve iletmede yüksek kinetiğe sahiptir; ancak SiO₂’nin iç direnci grafitten yüksektir, bu nedenle karbon kaplama ile iletkenlik artırılarak hızlı şarj/deşarjda performansı iyileştirilmiştir. Yüksek nikel içerikli

katotlar, üst şarj seviyelerinde kafesten oksijen açığa çıkarma eğilimindedir. NCA gibi kobaltlı katotlar dahi tam şarjda oksijen salarak elektrolitle reaksiyonlara girebilir ve termal kararsızlık yaratabilirler. NFA katodunda ise Al ve Fe katkıları, Ni-O bağlarını kuvvetlendirip, yüksek voltajda oksijenin kafeste tutulmasını kolaylaştırır. NFA, termal kararlılık açısından NMC/NCA katotlarına göre avantajlı olup güvenliği artırmaktadır. Anot malzemesi SiO_2/C de termal olarak grafitten daha inert olabilmektedir. Lityum ile kısmen reaksiyona girmiş SiO_2 , yapısında Li_2O ve lityum silikatlar oluşturarak ısı altında kararlı bir matriks meydana getirmektedir. Bu matriks, olası oksijen açığa çıkması durumunda bunu soğurabilmekte ve termal reaksiyonları yavaşlatabilmektedir. Ayrıca karbon kaplama, anot yüzeyinde katı elektrolit ara fazının (SEI) kontrollü oluşumunu sağlamakta; bu da ısı altında SEI parçalanmasıyla oluşan ısı artışını sınırlandırmaktadır. Böylece NFA- SiO_2/C tam hücresi, özellikle yüksek sıcaklıklarda yapısal bütünlüğünü ve elektrokimyasal davranışını koruyarak elektrikli araç güvenlik standartlarını karşılamaya uygun bir profil çizmektedir.

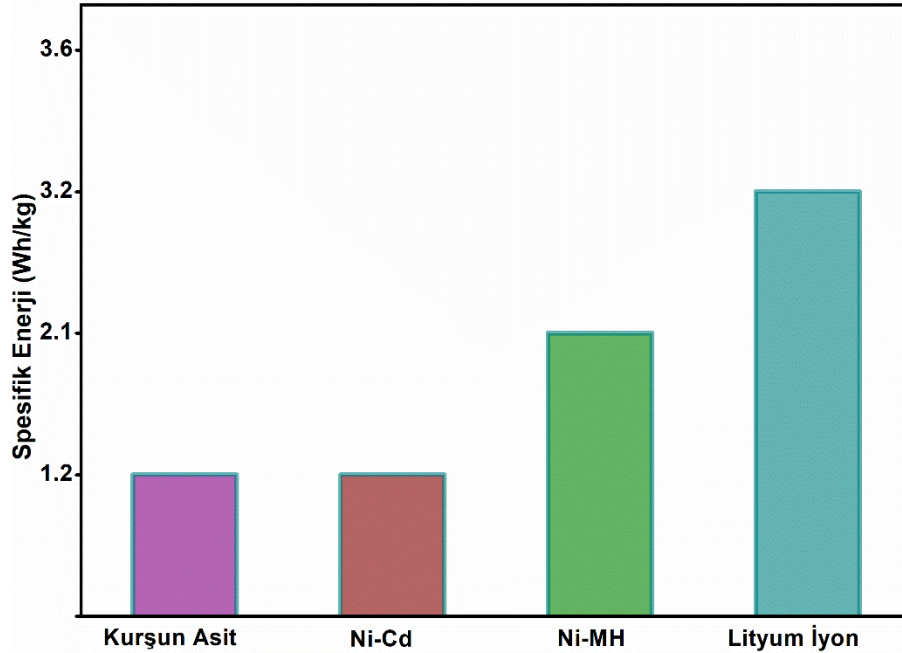
Bu özgün tam hücre tasarımı, kritik hammaddelerin kullanımını azaltarak maliyet ve sürdürülebilirlik konularında ciddi avantaj sağlamaktadır. Katot tarafında, kobalt tamamen elimine edilmiştir. Kobalt, yüksek toksisitesi ve sınırlı kaynakları nedeniyle hem çevresel hem etik sorunlara yol açmaktadır; ayrıca fiyatı da son yıllarda katlanarak artmıştır. NFA katodu, kobalt yerine yaygın ve ucuz elementler olan demir ve alüminyum kullanarak batarya maliyetini önemli ölçüde düşürmektedir. NFA katodu, kobalt yerine yaygın ve ucuz elementler olan demir ve alüminyum kullanarak batarya maliyetini önemli ölçüde düşürmektedir. Demir dünya çapında bol bulunduğundan tedarik riski düşüktür, bu da tedarik zinciri sürdürülebilirliğini artırmaktadır. Alüminyum da bol ve ucuz bir metaldir. Anot tarafında ise grafit yerine son derece bol bulunan, çevre dostu bir malzeme olan SiO_2 kullanılmaktadır. Grafit madenciliği ve sentetik grafit üretimi yoğun süreçler gerektirirken, Stöber yöntemiyle SiO_2 sentezi nispeten basit ve düşük maliyetlidir. Ayrıca silisyum dioksit esaslı anotlar, saf silisyum anotlara göre çok daha kararlı olduğundan, sık sık hücre değiştirmeyi gerektirmeyen uzun ömürlü bataryalar sunarak atık oluşumunu azaltmaktadır. Böylece NFA- SiO_2/C hücresi hem katotta kobalt kullanımını kaldırarak hem de anotta bol bulunan silisyum dioksit kullanarak, elektrikli araç bataryaları için daha sürdürülebilir ve düşük maliyetli bir çözüm ortaya koymaktadır.

NFA-SiO₂/C tam hücresinin mevcut diğer tam hücrelere göre en büyük avantajı, yüksek enerji yoğunluğunu sürdürülebilirlik ve kararlılıkla birleştirmesidir. Bu tasarım, kobalt içermeyen nikelce zengin bir katot malzemesini yenilikçi bir silisyum dioksit-karbon kompozit anot ile bir araya getirerek hem katot hem anot tarafında radikal bir yaklaşım sergilemektedir. Sonuçta elde edilen hücre, kobalt kullanımından kaynaklanan maliyet ve etik sorunları ortadan kaldırırken, anot tarafında da grafitin kapasite sınırlarını aşarak enerji depolama kapasitesini yukarı çekmektedir. NFA katodu, güncel elektrikli bataryalarda karşılaşılan termal emniyet ve ömür problemlerine çözüm getirirken; SiO₂/C anot, yüksek kapasiteyi makul bir döngü ömrüyle sunarak geleneksel anotlara kıyasla üstün performans sağlamaktadır. Elde edilen tam hücre, başlangıç kapasitesi ve çevrim ömrü bakımından mevcut teknolojilere yakın değerler yakalamakla kalmayıp bunları daha sürdürülebilir malzemelerle sağlamıştır. NFA-SiO₂/C hücresi hem yüksek performanslı hem de çevre dostu bir enerji depolama çözümü olarak özgün bir yaklaşım sunmaktadır. Bu sayede elektrikli araç bataryaları alanında, malzeme kimyası inovasyonu ile geleneksel sınırlamaların ötesine geçerek yeni bir nesil batarya tasarımının kapılarını aralamaktadır.



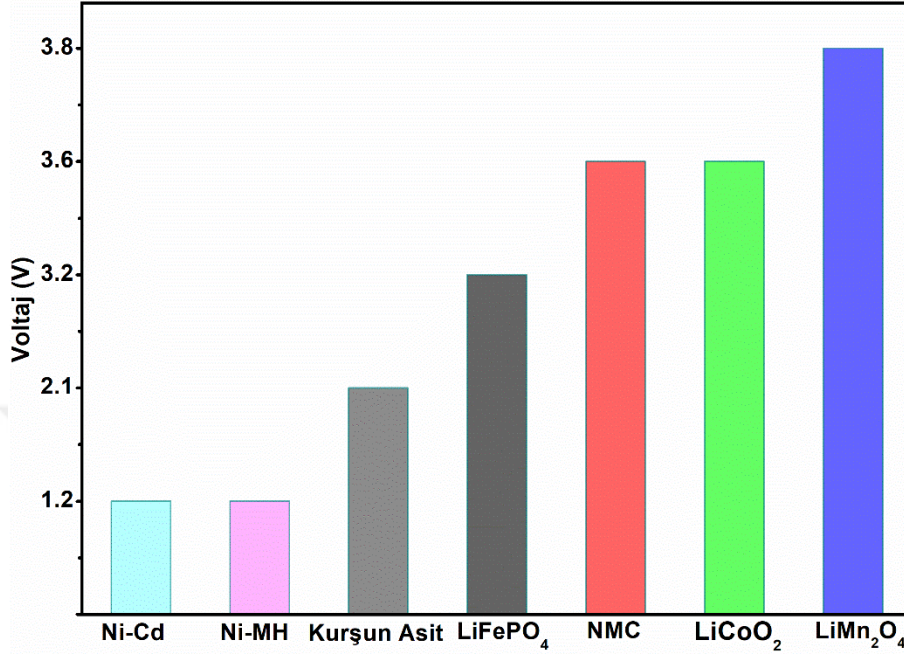
2. ŞARJ EDİLEBİLİR BATARYA TEKNOLOJİLERİ

Enerji depolama sistemleri (EDS) alanında kullanılan en eski teknoloji olan şarj edilebilir piller günlük yaşamda ve endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Elektrokimyasal pil, elektrokimyasal olarak aktif pozitif ve negatif elektrotlar ile sıvı veya katı elektrolitlerden oluşmakta ve enerjiyi elektrik yükü ve kimyasal enerji şeklinde elektrotlarındaki elektroaktif malzemelerde depolamaktadır. Deşarj çevrimi sırasında hem katotta hem de anotta elektrokimyasal reaksiyonlar aynı anda meydana gelir, anottan gelen elektronların katotta toplandığı dış devreden elektron akışı ile devre tamamlanır. Şarj döngüsü sırasında ise tam tersi bir reaksiyon gerçekleşmekte ve pil, her iki elektrota dış potansiyel uygulanması yoluyla şarj edilmektedir [14]. Şarj edilebilir piller klasik olarak kurşun asit, nikel metal hidrür, nikel kadminyum ve lityum iyon piller olarak sınıflandırmaktadır. Bu pil grubu arasında en ilgi çeken pil grubu lityum iyon pillerdir. Şekil 2.1’de şarj edilebilir piller spesifik enerji bakımından sınıflandırılmıştır [15].



Şekil 2.1. Şarj edilebilir pillerin spesifik enerji bakımından karşılaştırılması [15].

Şarj edilebilir piller spesifik olarak karşılaştırıldığında, lityum iyon piller 160 Wh/kg ile diğer şarj edilebilir pillere büyük üstünlük kurmuştur (Şekil 2.1) [15]. Ayrıca şarj edilebilir pillerin nominal voltaj karşılaştırılması Şekil 2.2’de sunulmuştur [15].



Şekil 2.2. Şarj edilebilir pillerin nominal voltaj karşılaştırılması [15].

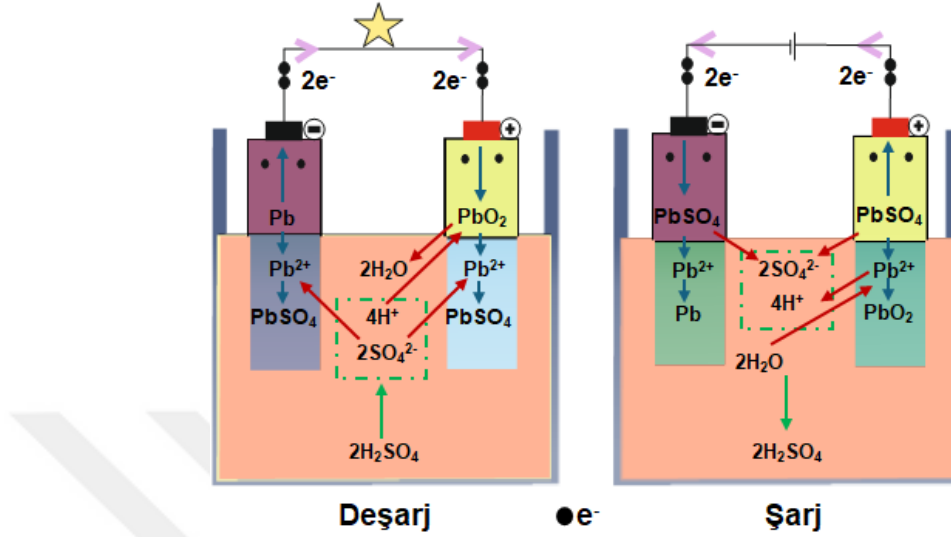
Şekil 2.2’den de görüleceği üzere lityum iyon bataryalar şarj edilebilir bataryalar arasında en yüksek çalışma voltajına sahiptir.

2.1. Kurşun Asit Bataryalar

Kurşun-asit bataryalar enerji depolama sistemleri için en popüler ve en ucuz çözümdür. Kurşun asit bataryalarda elektrolit, %37,5 konsantrasyona sahip sülfürik asit (H_2SO_4)’in sulu çözeltisidir; negatif elektrotları yapmak için kullanılan malzeme kurşunken (kurşun kafese preslenmiş öğütülmüş kurşun macunu), pozitif elektrotlar için ise kurşun dioksit PbO_2 ’dir [16].

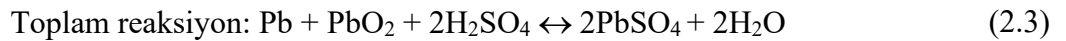
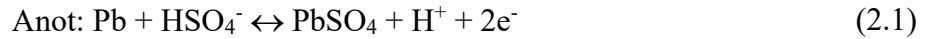
Yaklaşık 160 yıl önce kurşun asit batarya Gaston Plante tarafından icat edilmiş ve bugün hala yaygın olarak kullanılmaktadır. Çalışma prensibi olarak, deşarj sırasında, anotta Pb , Pb^{2+} ’ye ayrılmakta ve nihayetinde sülfat iyonu ile birleşerek kurşun sülfat oluşturmaktadır. Benzer şekilde katotta da PbO_2 ’nin $PbSO_4$ ’e dönüşümü ve H_2O ’nun açığa çıkması gerçekleşmektedir. Bu deşarj-şarj reaksiyonuna aynı zamanda çift sülfat reaksiyonu da denmektedir. Elektrokimyasal reaksiyonlar hücrenin şarjı sırasında tersine dönmektedir. $PbSO_4$ ve H_2O ’nun çoğu, tam şarja ulaştığında sırasıyla PbO_2

veya Pb ve H₂SO₄'ün orijinal formlarına geri dönüştürülmektedir. Şekil 2.3'te kurşun asit bataryaların deşarj ve şarj sırasındaki elektro kimyasal reaksiyonları gösterilmektedir [17].



Şekil 2.3. Kurşun asit bataryaların deşarj ve şarj sırasındaki elektro kimyasal reaksiyonları [17].

Denklem 2.1'de anot, denklem 2.2'de katot ve denklem 2.3'te toplam reaksiyon gösterilmiştir [17]:



Kurşun asit bataryaların avantajları aşağıda sıralanmıştır;

1. Kolay ve ucuz şekilde üretilebilmektedir.
2. Doğru şekilde kullanılır ve bakımı yapılırsa güvenilir ve dayanıklıdır.
3. Düşük kendiliğinden depolanmış enerji.
4. Tüm şarj edilebilir piller arasında kendiliğinden deşarj oranı en düşük olanıdır.
5. Basit bakım gereksinimleri ve koşulları gerektirmektedir.
6. Yüksek enerji deşarj oranına sahiptir.
7. Soğuk iklimlerde donma riski az olmaktadır.
8. Sıcak iklimlerde daha az korozyif elektrolite sahip olmaktadır.

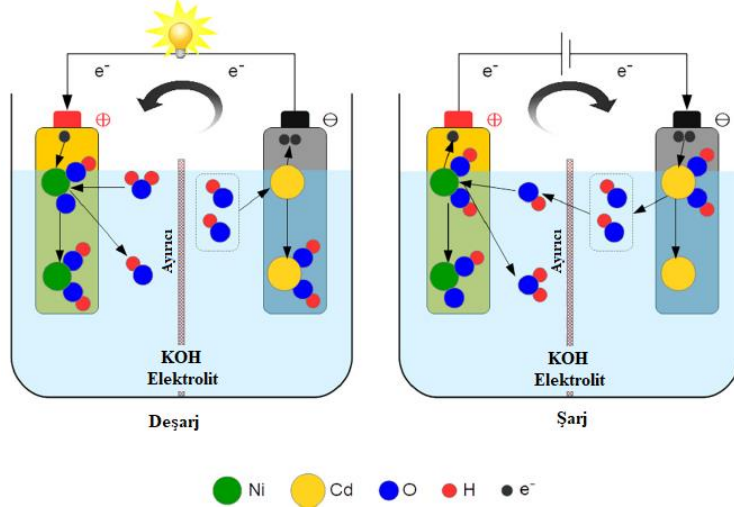
Yukarıda bahsedilen avantajların yanında bazı dezavantajlara da sahiptir;

1. Deşarj modunda (şarjsız) depolamanın imkânsızlığı.
2. Düşük miktarda enerji depolayabilme kabiliyetine sahiptir.
3. Tam şarjın boşaltılması sınırlıdır.
4. Çevre ile uyumsuzdur (elektrolit ve asit bileşikleri çevreye zararlı).
5. Araç kazaları sırasında asit ve diğer zararlı bileşenler çevresel zarar verebilmektedir.
6. Soğuk iklimlerde daha koroziv elektrolite sahip olmaktadır.
7. Sıcak iklimlerde hızlı deşarjdan dolayı performansı azalmaktadır [15,18].

2.2. Nikel Kadmiyum (Ni-Cd) Bataryalar

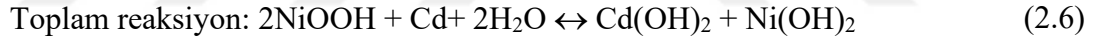
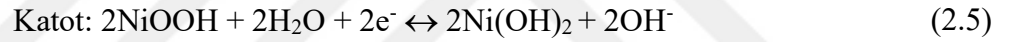
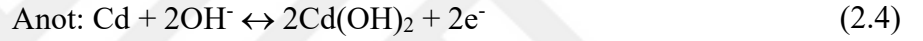
1899 yılında Waldemar Jungner isimli İsveçli bir bilim adamı, alkalın elektrolit kullanan ilk nikel-kadmiyum pilini icat etmiştir. Bu şarj edilebilir pilde nikel ve kadmiyum elektrotlar potasyum hidroksit çözeltisine daldırılmıştır. Bu bataryalar, benzer teknik özelliklere sahip olmalarına rağmen üstün çevrim yetenekleri ve enerji yoğunluğuna sahip olmaları nedeniyle kurşun asit bataryaların doğrudan rakibidir. Kurşun asit bataryalar ile karşılaştırıldığında, Ni-Cd sistemi dip deşarja ve deşarjlı halde daha uzun süre depolanmaya dayanıklıdır ve daha uzun çevrim ömrü sunmaktadır. Ayrıca kurşun asit bataryalara göre daha yüksek özgül enerji ve enerji yoğunluğuna, daha yüksek özgül güç ve güç yoğunluğuna sahiptir [19]. Önemli dezavantajı ise hafıza etkisinin varlığıdır; bu durum, aracın bataryasının tamamen deşarj olmadan şarj edilememe durumudur. Çalışmalarda kapsamlı olarak incelenen bu hafıza etkisi, bataryalarda kristal oluşumunun meydana gelmesi ve bunun sonucunda yüzeylerde oluşan tortulardan dolayı kapasite düşüşüne neden olmaktadır. Kristal oluşumunun uzun süre devam etmesi durumunda, yalıtkan ayırıcının zarar görme riski oluşmakta ve bu da bataryanın kendi kendine deşarj olmasına veya potansiyel kısa devreye yol açabilmektedir [20].

Ni-Cd bataryalarda pozitif elektrot olarak nikel oksit hidroksit (NiOOH), negatif elektrot olarak ise kadmiyum (Cd) kullanılmaktadır. Elektrolit olarak potasyum hidroksitin (KOH) alkali çözeltisi kullanılmaktadır. Ortalama hücre voltajı 1,2 V'tur. Deşarj sırasında, pozitif elektrotta Ni(OH)_2 ve negatif elektrotta Cd(OH)_2 oluşmaktadır. Ni-Cd bataryaların deşarj ve şarj sırasındaki reaksiyonlarının şematik gösterimi Şekil 2.4'te sunulmuştur [17].



Şekil 2.4. Ni-Cd bataryaların deşarj ve şarj sırasındaki reaksiyonlarının şematik gösterimi [17].

Hücrede gerçekleşen tersinir elektrokimyasal reaksiyonlar denklem 2.4, denklem 2.5 ve denklem 2.6’da gösterilmiştir [17].



Ni-Cd bataryaların avantajları aşağıda sıralanmıştır;

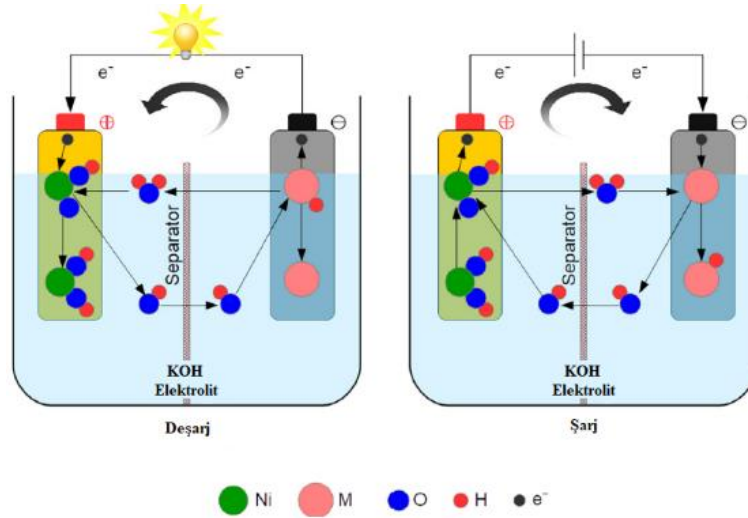
1. Uzun süreli depolamadan sonra bile hızlı ve kolay şarj imkânına sahiptirler.
2. Yüksek şarj ve deşarj süreleri ve döngüleri: Uygun bakımla ilgili hususlara dikkat edildiği takdirde, şarj edilebilir pil sayısı 1000 kata kadar artmaktadır.
3. Yüksek verim: Düşük sıcaklıklarda bile aküyü şarj edebilme özelliğine sahiptirler.
4. Kolay bakım ve kullanım: Birçok havayolu şirketi, herhangi bir kısıtlama veya özel koşul olmaksızın nikel kadmiyum pilleri kabul etmektedir.
5. Optimum performans ve düşük sıcaklıklarda performansına sahiptirler.
6. Ekonomik Nikel Kadmiyum: Kullanım ömrü açısından en ucuz şarj edilebilir bataryalardır.
7. Piyasada farklı ebat ve kullanım alanlarına göre bu tip bataryaların çeşitliliği ve yelpazesi geniştir.

Ni-Cd bataryaların dezavantajları aşağıda sıralanmıştır;

1. Nispeten düşük enerji depolama oranına (daha yeni tip bataryalara kıyasla) sahiptirler.
2. Uygun akü bakımı için sürekli ve kesintisiz şarj ve deşarj gerektirmektedir.
3. Çevreye zararlıdır: Bazı ülkeler toksik metaller içerdiğinden bu tip pillerin kullanımını belirli yönetmeliklerle kısıtlamışlardır.
4. Hafıza etkisi: Şarj edilebilir enerjinin kendiliğinden yüksek oranda boşalması, pilin uzun süre kullanılmadan saklanmasıyla sonra yeniden şarj edilmesini gerektirmektedir [15].

2.3. Nikel Metal Hidrür (Ni-MH) Bataryalar

1990 yılında Japon üretici Sanyo, Ni-Cd pillere rakip olarak kısa sürede kendini kanıtlayan Ni-MH hücrelerini piyasaya sürmüştür. Nikel-metal hidrür (Ni-MH) piller hem ağırlık hem de hacim açısından yüksek enerji yoğunluğu, gelişmiş hız yetenekleri ve aşırı deşarja karşı güçlü toleransları nedeniyle önemli ilgi görmüştür. Ni-MH piller tasarım ve üretim prosedürleri açısından birçok bakımdan Ni-Cd pillere benzemektedir. Aralarındaki temel fark, negatif kadmiyum esaslı elektrotun, hidrojen depolayan bir metal alaşımından yapılmış bir elektrotla değiştirilmiş olmasıdır. Ayrıca, kapalı Ni-MH hücreleri, aşırı şarj ve aşırı deşarj sırasında oluşan oksijen ve hidrojen gazlarının verimli bir şekilde tüketilmesi sayesinde yapımı kolaydır ve bu da gelişmiş paketlenme ve ısı yönetimi yeteneklerine sahip prizmatik bir tasarıma olanak tanımaktadır. Bu piller ayrıca dentritik büyümeden ve yeniden kristalleşmenin neden olduğu hafıza etkisinden arındırılmış olup, Kurşun, Cd, Hg ve asbest gibi tehlikeli elementleri de içermemektedir [19]. Ni-MH bataryalarda, pozitif elektrot olarak NiOOH, negatif elektrot olarak metal hidrür kullanılmakta, elektrolit olarak alkali elektrolit (KOH) kullanılmaktadır ve ortalama 1,2 V'luk bir voltaja sahiptirler. Ni-MH bataryaların deşarj ve şarj sırasındaki reaksiyonlarının şematik gösterimi Şekil 2.5'te sunulmuştur [17].



Şekil 2.5. Ni-MH bataryaların deşarj ve şarj sırasındaki reaksiyonlarının şematik gösterimi [17].

Hücrede gerçekleşen tersinir elektrokimyasal reaksiyonlar denklem 2.7, denklem 2.8 ve denklem 2.9’da gösterilmiştir [20]:



Ni-MH bataryaların avantajları aşağıda sıralanmıştır;

1. Benzer nikel-kadmiyum türlerine göre yaklaşık yüzde 30-40 daha fazla enerji depolama kapasitesine sahiptirler.
2. Şarj ve kullanım (deşarj) arasındaki voltaj penceresi açısından daha kolay depolama koşullarına sahiptirler.
3. Taşınması ve bakımı kolaydır.
4. Daha fazla çevre uyumluluğu: Daha az toksik madde içermekte ve daha iyi geri dönüştürülebilmektedirler.

Ni-MH bataryaların dezavantajları aşağıda sıralanmıştır;

1. Daha kısa kullanım ömrü: Yüksek akım veya yüksek sıcaklık uygulamalarında, pil performansı önemli ölçüde azalmaktadır.
2. Daha gelişmiş bir şarj algoritması gerektirmektedir: Nikel-MH piller şarj sırasında nikel kadmiyum pillere göre daha fazla ısı üretmekte ve şarjın tamamlanması için daha uzun zamana ihtiyaç duymaktadırlar.

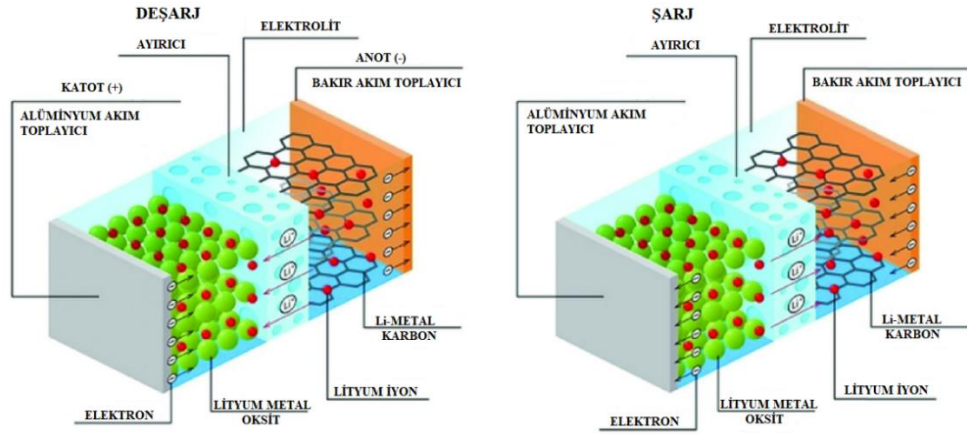
3. Enerjinin kendiliğinden deşarj oranı: Nikel-MH piller için kendiliğinden deşarj nikel-kadmiyum pillere göre %50 daha yüksektir.
4. Düşük sıcaklıklarda azalan verimlilik: Nikel-MH pillerin düşük sıcaklıklarda depolanması ve kullanımı, kullanım ömrünü %40'a kadar azaltabilmektedir.
5. Dikkatli bakım ve özen gerektirir: Özellikle Nikel-MH pillerin kristal oluşumunu (sülfasyon) önlemek için dikkatlice bakımı yapılmalı ve işlenmeli ve şarj edilip tüketilmelidir (deşarj edilmelidir).
6. Nikel kadmiyum türlerine göre yaklaşık %20 daha yüksek maliyettedir [15].

2.4. Lityum İyon Piller (LİP)

Lityum, düşük atom kütesine ($6,94 \text{ g mol}^{-1}$) ve küçük boyuta sahip olduğundan, LİP'ler için yüksek gravimetrik ve hacimsel kapasite sağlamaktadır. Düşük atom kütesine ve boyutuna sahip olması hem pil ağırlığında hem de hacminde önemli bir hafiflik sağlamaktadır. Lityum ayrıca düşük bir indirgeme potansiyeline (3,04 V) sahiptir ve bu da hücrenin tam potansiyelinde çalışmasına olanak tanırken bir cihazı çalıştırmak için daha az hücreye ihtiyaç duymayı sağlamaktadır [21]. Küçük atom ağırlığı, son derece düşük indirgeme potansiyeli ve tek değerlikli yükün birleşiminden oluşan lityum, diğer elementlerin veya bileşiklerin rekabet etmesinin neredeyse imkânsız olduğu benzersiz niteliklere sahiptir [22]. Bu da lityum iyon pillerin kullanılmaya başlamasının en büyük nedenlerindendir.

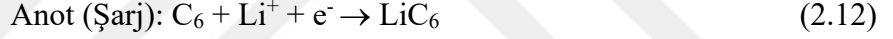
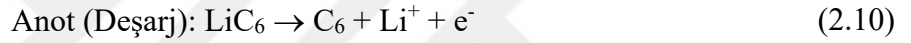
1970'lerdeki petrol krizi sırasında kimyager M. Stanley Whittingham, LİP konseptine öncülük etmiştir. 1991 yılında Asahi Kasei Corporation tarafından ilk şarj edilebilir lityum iyon pil üretilmiş ve Sony tarafından ticarileştirilmiştir. Daha sonra lityum iyon pillerin kullanıldığı elektrikli el aletleri ve ekipmanlarında önemli bir rol oynamıştır [23].

Lityum iyon pil, bir elektrokimyasal hücre olarak tanımlanabilir. Enerji, elektrokimyasal reaksiyonlar ile elde edilmektedir. Lityum iyon pilin ana yapısı bir anot, bir katot, elektrolit, ayırıcı ve akım toplayıcıdan oluşmaktadır. Burada anot ve katot sırasıyla negatif ve pozitif elektrotlar olarak adlandırılır ve lityum iyon taşınımı elektrolit aracılığıyla bu elektrotlar arasında gerçekleşmektedir. Şarj sırasında lityum iyonları katottan anoda doğru hareket etmektedir. Buna karşılık, deşarj süresince bu lityum iyonları katot adı verilen pozitif elektrot tarafından geri alınmaktadır [24]. Şekil 2.6'da lityum iyon pillerin çalışma prensibi gösterilmiştir.



Şekil 2.6. Lityum iyon pillerin şarj ve deşarj sırasındaki çalışma prensibi [25].

Denklem 2.10 ve denklem 2.11’de deşarj sırasında gerçekleşen reaksiyonlar verilmiştir. Ayrıca denklem 2.12 ve denklem 2.13’te şarj sırasında LiCoO₂ ve grafit arasında gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar gösterilmiştir [26,27].



2.4.1. Lityum iyon piller için terminolojisi

Lityum iyon pillerde pil performansını değerlendirmek için bazı teknik terimler kullanılmaktadır. Bu terimler, şarj durumu, şarj derinliği, iç direnç, terminal voltajı ve açık devre voltajı gibi bir pilin mevcut durumunu tanımlamak veya spesifik kapasite ve enerji yoğunluğu, çevrim sayısı ve çevrim ömrü, C oranı, nominal voltaj, kesme voltajı gibi üretim özelliklerini karşılaştırmak için kullanılmaktadır.

Pil veya malzeme performans ölçümlerinin en önemli ve yakından takip edilen iki teknik terimi, sırasıyla gram başına mAh (mAh/g) veya kilogram başına watt-saat (Wh/kg) biriminde olan spesifik kapasite ve enerji yoğunluğu sayıdır. Spesifik kapasite, elektrot malzemesinin bir gramının ne kadar yük taşıyabileceğini ölçmekte ve gravimetrik enerji yoğunluğu, bir pilin ağırlığına göre normleştirildiğinde ne kadar enerji sağlayabileceğini açıklamaktadır.

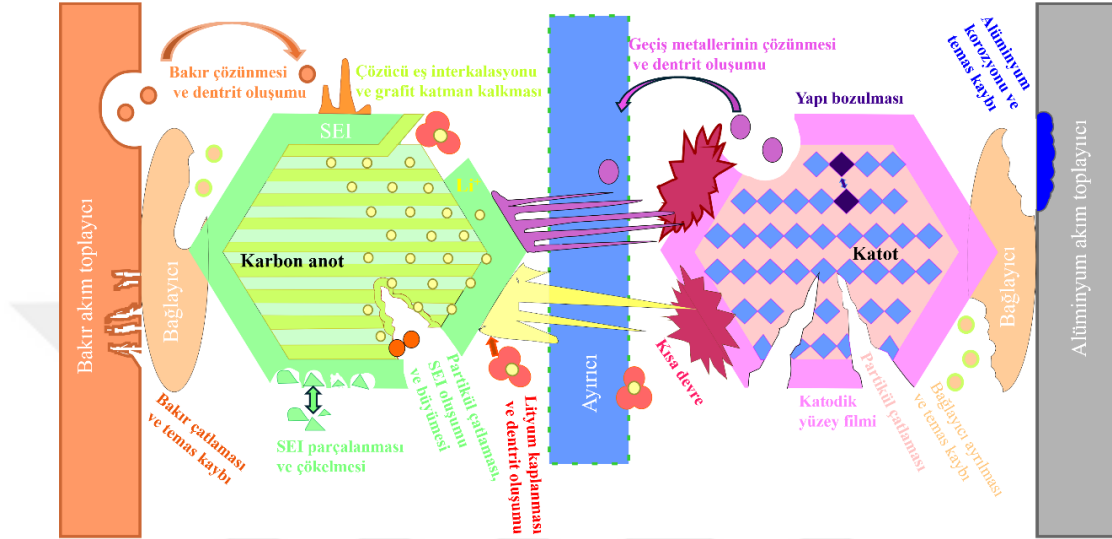
Şarj edilebilir bir pili değerlendirmek için kullanılan kritik parametrelerden biri, genellikle çevrim ömrü ve Kolomb verimliliği ile ölçülen tersinirlik durumudur. Bir lityum iyon pil, kapasitesi orijinal değerinin %80'ine düşene kadar binlerce çevrimi destekleyebilirken, çevrim başına Kolomb verimliliği %99,99'a kadar çıkabilmektedir. Pil literatürüne göre, elektrot veya elektrolit malzemelerle üretilen bir şarj edilebilir hücrenin çevrim sayısı 1000'den azsa etkileyici kabul edilmemektedir. Ancak çevrim sayısı gerçek çevrim ömrüne hiçbir şekilde eşdeğer değildir. Araştırmacılar tarafından sıklıkla kullanılan yaygın yaklaşım, hücreyi yüksek hızda çevrime tabi tutarak daha fazla çevrim elde edilebileceğidir [28].

Önemli parametrelerden biri ise pil kapasitesine göre pil deşarj akımı olarak tanımlanan C oranıdır. C oranı, bir pilin maksimum kapasitesine göre ne kadar hızla deşarj edildiğinin bir ölçüsünü vermektedir. Bir diğer pil parametresi ise katot ve anot potansiyeli arasındaki farkı gösteren voltajdır. Yüksek voltaj elde etmek için ideal katodun yüksek potansiyele, ideal anotun ise düşük potansiyele sahip olması gerekmektedir. Genellikle, pilin bilinen voltajına nominal voltaj denmekte ve pilin “boş” durumunu tanımlayan minimum kabul edilebilir çalışma voltajına ise kesme voltajı denmektedir. Güç, akım yoğunluğuyla voltajın çarpılmasıyla hesaplanan, depolanan watt miktarını ifade etmektedir. Genellikle güç, birim kütle başına, spesifik güç ($W\ kg^{-1}$) veya birim hacim başına güç yoğunluğu ($W\ L^{-1}$) olarak verilmektedir. Güç yoğunluğu, belirli bir performans amacına ulaşmak için gereken pil boyutunu belirlemektedir. Enerji, bir pilin belirli bir C oranında sağladığı watt-saattir. Enerji ayrıca birim kütle başına spesifik enerji ($Wh\ kg^{-1}$) veya birim hacim başına enerji yoğunluğu ($Wh\ L^{-1}$) olarak ifade edilmektedir. Şarj durumu (%SOC), anlık pil kapasitesinin maksimum kapasiteye oranını yüzde olarak ifade etmektedir. Deşarj derinliği (%DOD), maksimum kapasitenin yüzde olarak deşarj edilmiş pil kapasitesini ifade etmektedir. İç direnç, pilin şarj ve deşarj sırasında değişen iç direncini temsil etmektedir. İç direnç artarsa, şarj enerjisi ısıya dönüştüğünden pil verimliliği ve termal kararlılık azalacaktır [29].

2.4.2. Lityum iyon pillerdeki bozulma mekanizmaları

Yüksek enerji yoğunluğuna sahip LİP'ler ve diğer batarya teknolojileri için yeni kimyalar ve malzemeler geliştirmek için çok fazla araştırma çalışması yapılmaktadır. Pilin enerji yoğunluğu ne kadar büyük olursa, birim hacim veya kütle başına depolanan enerji de o kadar büyük olmaktadır. Fakat enerji yoğunluğundaki artışlar LİP'lerin

servis ömrünü olumsuz etkileyebilmektedir. Çünkü enerji yoğunluğunu artırmak için geliştirilen yeni malzemeler geleneksel alternatiflere göre daha reaktif ve kararsız olma eğilimindedir ve pilin servis ömrünü kısaltan parazit reaksiyonlara daha yatkın olabilmektedir. Lityum iyon pillerdeki bozulma mekanizması Şekil 2.7’de gösterilmiştir.



Şekil 2.7. Lityum iyon pillerde bozulma mekanizmaları.

Bu tür reaksiyonlar kararlılığı azaltmakta ve güvenlik endişeleri yaratmaktadır; çünkü bunlar, pillerin parçalanmasına, tutuşmasına veya patlamasına neden olabilecek kontrol edilemeyen reaksiyonlardır. Bu reaksiyon mekanizmalarını anlamak üzerine gerçekleştirilen ve bu hususta ortaya konulan çalışmalar lityum iyon pillerin gelişimi ve sürdürülebilirliği açısından çok önemli hususlardır. Lityum iyon pillerin sürdürülebilirliği bu gibi sıkıntıların ortadan kaldırılmasıyla orantılıdır.

Lityum iyon pillerde en çok karşılaşılan ve kontrol edilmesi gereken bir parametre olan ve pilin elektrokimyasal özellikleri üzerine çok büyük etkisi olan katı elektrolit arayüzey (SEI) tabakasıdır. SEI, elektrotun (metal) elektrolit (çözelti) ile temas ettiği anda meydana gelmektedir. SEI'nin bileşenleri elektrot ile elektrolit arasındaki reaksiyon sonucu oluşan çözünmeyen ürünlerdir. SEI, katı bir elektrolitin özelliklerine sahiptir ve adından da anlaşılacağı gibi elektrot ile elektrolit arasında bir ara faz görevi görmek ve elektronların bu bariyeri geçmesine izin vermemektedir. Aktif elektrot malzemesini elektrolitten ayırmakta ve yalnızca Li^+ iyonlarının interkalasyonuna ve deinterkalasyonuna izin vermektedir. Li iyonlarının geçmesine izin verirken elektrot yüzeyini pasifleştirmekte ve böylece istenmeyen elektron transferinin miktarını

önemli ölçüde azaltmaktadır [30]. Goodenough ve Kim tarafından ilk kez ortaya atılan ve yaygın olarak kabul gören kavrama göre, SEI tabakası, bir bataryadaki elektrotların redoks potansiyelinin elektrolit elektrokimyasal penceresinin dışında yer alması durumunda oluşmaktadır. Bu durumda, bir pil elektrolitinin kararlılık penceresi, çözücü moleküllerin en yüksek dolu moleküler orbitalinin (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbitalinin (LUMO) enerji seviyeleriyle temsil edilmektedir. Elektrolit redoks reaksiyonlarının nerede gerçekleştiğine ilişkin bu kavram, pil literatüründe yaygındır ve LUMO'dan daha yüksek elektron enerjilerinde çözücü-elektrolitin indirgendliğini ve HOMO'dan daha düşük elektron enerji seviyelerinde çözücü-elektrolitin oksitlendiğini tanımlamaktadır. Elektrolit kararlılığı, elektrolitin, elektrot yüzeyleriyle çok sayıda etkileşime giren çözücüler, tuzlar ve katkı maddelerinden oluşan çok bileşenli bir sistem olması ve bu etkileşimlerin gücünün ve doğasının bileşenlerin konfigürasyonel ve konformasyonel düzenlemeleri tarafından belirlenmesi nedeniyle daha da karmaşık hale gelmektedir [31]. Karbonat çözücü çökeltilerinden elde edilen organik ve inorganik maddelerden, lityum hekzaflorofosfat (LiPF_6) gibi lityum tuzlardan ve diğer safsızlıklardan oluşan SEI tabakası anotun potansiyel çalışma penceresinin dışında elektrokimyasal olarak kararsız hale gelmektedir. SEI'nin bütünlüğü, elektrolit ile temas halindeyken elektrot malzemesinin kararlılığı açısından çok önemlidir, çünkü elektrotun aktif malzemeleri, elektrolit ve lityum tuzları arasındaki ekzotermik gaz salınım reaksiyonlarını önlemektedir. Bu reaksiyonlar önemli kapasite kaybına, artan pil empedansına ve zamanla sıcaklıkta artışa neden olabilmektedir [32].

Pillerdeki SEI bozulmaları özellikle yüksek sıcaklıkta belirli SEI bileşenlerinin kendiliğinden çözünmesi/ayrışmasıyla oluşan bozulmayla ilgilidir ve bu termal kaçak başlangıcı olarak adlandırılmaktadır. Pil uygulamalarında giderek yaygınlaşan koşullar göz önüne alındığında, termal kaçak arızası SEI bozulmasının oldukça önemli bir bileşenidir. Ayrıca SEI kimyasal olarak da kararsızdır ve hücre döngüsü boyunca sürekli olarak değişikliğe uğramaktadır. Değişiklikler genellikle inorganik bileşenlerin konsantrasyonunun artmasını ve organik bileşenlerin azalmasını içermektedir. Mekanik olarak ise SEI, elektrokimyasal döngü boyunca tekrarlanan çekme ve basınç zorlanmalarından dolayı parçalanarak yeniden oluşmaya çalışmaktadır. Bu durum iletken elektrot yüzeyinin tekrar açığa çıkmasına neden olmakta ve bu nedenle elektrolit ve aktif lityum iyonlarının tekrar tekrar tüketilmesine neden olmaktadır [33].

İdeal bir SEI'nin iyonik olarak yüksek iletkenliğe sahip, elektronik olarak yalıtkan, Li'ye karşı kimyasal olarak kararlı olduğu ve morfoloji değişiminin neden olduğu önemli ölçüde yüksek mekanik basınç altında bile lityum ile elektrolit arasındaki doğrudan teması ayırabileceği düşünülmektedir. SEI'nin yapısının ve kimyasal bileşiminin SEI'nin özelliklerini belirlediği iyi bilinmektedir. Bu nedenle SEI yapısı ve kimyası en optimum seviyede olmalıdır [34].

Üzerinde dikkat ile durulabilecek diğer önemli bir husus da tabakalı oksit katotlarının yapısında bulunan geçiş metallerinin çözünmesi hususudur. Geçiş metali oksit katotlarında geçiş metal iyonlarının çözünmesinin tehlikeleri kaçınılmaz bir sorundur ve bu durum yüksek voltaj veya yüksek sıcaklıkta geçiş metali oksit katotlarının hemen hemen tümünde meydana gelmektedir. Bu kaçınılmaz sorun, katmanlı geçiş metal oksit katotlarının derin delityumlama ve elektrolit ile nükleofilik reaksiyon sırasındaki doğal kararsızlığından kaynaklanmaktadır. Geçiş metali iyonlarının tehlikeleri yaygın olarak LİP'lerde çözünme, göç ve birikim şeklinde gerçekleşmektedir. Korozi elektrolit ve hidrojen florür (HF)'ün saldırısı altında, geçiş metal iyonları katmanlı geçiş metal oksit katotlarındaki elektrolit içinde çözünmektedir. Bu çözünmüş serbest geçiş iyonları seperatörden geçerek katotlardan anoda elektriksel olarak göç etmektedirler. Geçiş metallerinin elektrot potansiyelleri lityum metalinden daha yüksek olduğundan, bu serbest geçiş metal iyonları muhtemelen Li^+ iyonlarından önce anot yüzeyine birikmektedir. Bu biriken geçiş metal iyonları SEI'nin bir parçasını oluşturmakta ve önceden oluşmuş SEI'yi içeriden yok etmektedir. İstenilen şekilde oluşamayan SEI, elektrolit ayrışmasını ve yeni SEI oluşumunu teşvik ederek elektrolitin sürekli ayrışmasına neden olmaktadır [35-37].

Geçiş metali iyonlarının, tekrarlanan Li^+ interkalasyon-deinterkalasyon sırasında katotta kaldığı varsayılmaktadır. Ancak uzun süreli hücre döngüsü sonrasında, özellikle yüksek sıcaklıklarda, elektrolitte ve anotta az miktarda geçiş metal elementi kaldığı bilinmektedir. Başka bir deyişle, geçiş metal iyonları katottan çözünmekte, elektrolit boyunca göç etmekte ve anot üzerinde birikmektedir. Bu çözünme-göç-birikme sürecinin doğrudan pil kapasitesinin azalmasıyla ilişkili olduğuna inanılmaktadır. Bu durum genellikle $LiMn_2O_4$, $LiMO_2$ ($M = Co, Ni, Mn, vb.$) ve Li_2MnO_3 gibi geçiş metal esaslı katotlar için ortaya çıkmaktadır. Bu katotlar düşük maliyetleri, nispeten düşük toksisite ve termal kararlılıkları nedeniyle lityum iyon piller için ilgi çekici durumdadır. Ancak geçiş metali içeren katotların, lityum iyon

pillerde ortaya çıkan en büyük sıkıntılardan biri yüksek sıcaklıklarda hücrenin kapasitesinin ve gücünün azalması durumudur. Geçiş metallerinin anot yüzeyinde birikmesiyle anot tarafındaki katı-elektrolit arayüzü (SEI) bileşiminin değiştiği düşünülmektedir [38,39].

Geçiş metallerinin çözünmesi aynı zamanda Ni açısından zengin NCM katot malzemelerinin kapasitelerinin düşmesine de neden olmaktadır. Geçiş metali çözünmelerinin temel nedeninin yüksek şarj durumu ve yüksek sıcaklıktan kaynaklandığı bilinmektedir. Geçiş metalinin çözünmesi, katyon karışımı ve oksijen çıkışı reaksiyonunun birleşik etkisine atfedilmekte; katyon karışımı pilin tüm ömrü boyunca devam ederken, oksijen çıkışı esas olarak H₃ (üçüncü hekzagonal faz) fazında gerçekleşmektedir. Öte yandan katyon karışımı ve oksijen çıkışı reaksiyonu, oksijen kaybıyla düşük değerlikli geçiş metal oksitlerin oluşumuna neden olmaktadır. Bu oluşum ile CO₂ ve CO'nun gaz çıkışına H₂O oluşumu eşlik etmektedir. Oluşan H₂O, LiPF₆'yı hidrolize ederek HF oluşturmakta ve daha sonra HF, oksijen kaybıyla oluşan düşük değerlikli geçiş metal oksit ile reaksiyona girmektedir. Bunun sonucunda yüzey yapısı çökmekte ve tersinir kapasiteyi hızla azaltmaktadır. Başka bir deyişle, HF gibi asit türleri NCM katot aktif maddeleriyle reaksiyona girerek geçiş metali çözünme iyonları oluşturmaktadır. Bu çözünmüş geçiş metalleri Ni²⁺/Ni³⁺/Ni⁴⁺, Mn³⁺/Mn⁴⁺ ve/veya Co³⁺/Co⁴⁺ içerebilmekte ve elektrolit ile reaksiyona girerek MF₂ (M: geçiş metalleri) oluşturmakta ve bunun sonucunda MF₂'nin NCM yüzeylerine birikmesiyle kalın bir tabaka oluşmaktadır [40-42].

Lityum iyon pillerde bölgesel olarak lityum kaplanma konusu önemli hususlardan biridir. Pil anotunda meydana gelen üretim hataları veya düzensizlik, anot ve katot arasında kapasite uyumsuzluğuna yol açarak, arızalı bölgelerde lokal olarak lityum kaplama oluşmasına neden olabilmektedir. Pillerde lokalize lityum kaplanma oluşumuna katkıda bulunan iki ana tip kusur mevcuttur. Negatif/pozitif (N/P) oranlı arıza kusurları bunlardan biridir. Lityum iyon pillerde, anotun alan kapasitesi katottan daha yüksek olacak şekilde tasarlanmaktadır ve bu N/P oranı 1'den büyük bir oran olarak elde edilir. Ancak anotun düzgün olmayan bir şekilde kaplanması, anot malzemesinin kaybına bağlı olarak N/P oranının 1'den veya hatta 0'dan düşük olduğu lokal alanların oluşmasına neden olmaktadır. N/P oranı 1'den az olduğunda, negatif elektrotun kenarında lityum kaplanması eğilimi ortaya çıkmaktadır. Diğer bir kusur ise çıkıntı arızası kusurudur. Bir lityum iyon pilinin düzlemsel yönünde, anot

elektrodunun uzunluğu ve genişliği, katot elektrodunun uzunluğundan ve genişliğinden daha büyük olduğu duruma pilin çıkıntı tasarımı denmektedir. Lityum iyon pillerin çıkıntı tasarımı, lokal lityum birikimini etkili bir şekilde önleyebilir. Pil üretim hattındaki elektrot katlanması, elektrot boyutunun kötü seçilmesi ve elektrot hizalamasının yanlış yapılması gibi kusurlar, çıkıntı tasarımının bozulmasına neden olmaktadır [43]. Tasarım özellikleri dışında en fazla lityum kaplanması düşük sıcaklıklarda, yüksek C oranlarında, kesme voltajları dışında ve hücre yaşlandırılma prosesi sonrasında meydana gelmektedir [44].

Ticari lityum iyon pillerde ve lityum iyon piller üzerinde yapılan çalışmalarda, alüminyum (Al) folyo çeşitli organik elektrolitlerde çalışan bir akım toplayıcı olarak görev almaktadır. Bu organik elektrolitlerin çoğu karbonat esterleri, eterler veya iyonik sıvılardaki lityum tuzu çözeltilerinden oluşmaktadır. Lityum iyon batarya elektrolitlerinde saf alüminyum, Li/Li^+ 'ya göre 1,39 V'da oksitlenmektedir. Bu değeri, organik bir elektrolit içerisindeki pozitif elektrotun çalışma potansiyelinin çok altında bir değerdir. Bu değere göre, Al'nin yetersiz elektrokimyasal kararlılığı lityum iyon piller için termodinamik olarak uygunsuz görünmektedir. Ancak, yüzeyinde önceden var olan doğal oksit Al_2O_3 , alüminyumun bu koşullar altında akım toplayıcı olarak çalışmasını sağlamaktadır. Bu koruyucu filmin varlığı, akım toplayıcıya korozyon direnci sağlamakta ve çalışma potansiyel penceresini genişletmektedir [45]. Ancak Al_2O_3 'ün genişletilmiş çalışma voltajı penceresi hala sınırlıdır. Bir organik elektrolit içindeki kritik voltaj değeri aşıldığında, pasifleştirme tabakası bozulmaya uğramakta ve korozyon başlamaktadır. Al_2O_3 ile organik elektrolitler arasındaki etkileşim yoluyla yerinde oluşan Al komplekslerinin (AlF_3 , $\text{Al}(\text{TFSI})_3$, vb.) çözünürlükleri korozyon durumu için anahtar rol oynamaktadır. Korozyon iki adımda gerçekleşmektedir. İlk olarak anyon/çözücü elektrolitten Al elektroduna yayılmaktadır. Bu yayılma, Al_2O_3 yapısından elektrokimyasal kuvvetin etkisi altında akım toplayıcının yüzeyine adsorbe olan Al^{3+} ı oluşturmaktadır. İkinci adım olarak ise adsorplanan Al^{3+} ara bileşen görevinde bulunarak Al komplekslerini oluşturmaktadır. Bu kompleksler ise yüzeyde çekme gerilmeleri ve elektrotun yüzeyden kopmasına katkıda bulunarak çevrim ömrü ve kapasite üzerinde negatif etki oluşturmaktadır [46].

Ortaya çıkan en önemli problemlerden biri de özellikle kapasitenin Ni ve O redoks çifti tarafından ortaklaşa sağlandığı H3 (Hekzagonal dönüşüm) fazındaki kafes oksijeninin oksidasyonundan kaynaklanan kayıp problemi. Esas olarak oksijen

salınımı, şarj işlemi sırasında Li^{+} 'nın çıkarılması sonucu geçiş metalleri–O bağlarının kırılmasından kaynaklanmaktadır. Yapılan araştırmalarda oksijen çıkışının şarj sırasında esas olarak yüksek potansiyellerde gerçekleştiği, oksijen çıkışının başlangıç potansiyelinin ise Ni içeriğinin artmasıyla azaldığı ortaya konulmuştur. Bu araştırmalar, yüksek voltajlarda Ni atomlarının ortalama oksidasyon durumunun artması, bunun sonucunda elektron tükenmesi ve Ni-O bağlarının zayıflaması üzerinden gerçekleşmiştir. Kinetik bariyerler olmadığında oksijen kafesten kolayca salınmaktadır. Özellikle Ni içeriğindeki artışla birlikte daha fazla Ni–O bağı kırılmakta ve daha fazla oksijen açığa çıkmaktadır. Oksijenin oluşmaya devam etmesi aynı zamanda katmanlı nikelce zengin katotların yapısının bozulmasında en önemli faktördür [47,48].

Tabakalı oksit katotlarında karşılan sıkıntılardan birisi de katyon karışımı olayıdır. Katyon karışımının elektrokimyasal performansla yakından ilişkili olduğu yaygın olarak kabul edilmektedir. $\alpha\text{-NaFeO}_2$ tipi katmanlı NCM yapılarında, Li, geçiş metalleri ve oksijen (O) sırasıyla 3a, 3b ve 6c Wyckoff bölgelerinde yer almaktadır ve Li ve geçiş metalleri katmanları arasında rombohedral [001] yönünde dönüşümlü olarak bulunmaktadır. Ancak bu yapı katyon değişimiyle kesintiye uğramaktadır. Isıl işlem ve elektrokimyasal reaksiyon sırasında Li tabakasına senkronize olarak geçiş metal göçü ile Li'nin geçiş metal tabakasına difüzyonu meydana gelmektedir. Ni^{2+} ve Li^{+} R-3m yapısında ve benzer bağlanma özelliği göstermektedir. Her iki iyon da oksijen oktahedralarının aralıklı bölgelerinde bulunmakta ve bitişik oktahedral ile kenar paylaşmaktadır. Li^{+} (0,76 Å) ve Ni^{2+} (0,69 Å) benzer iyonik yarıçapa sahiptir. Bundan dolayı Ni^{2+} , Li^{+} 'nın yerleştiği bölgelere yerleşerek lityum iyon transferini engellemektedir. Ni^{2+} ve Li^{+} 'nın iyonik yarıçaplarındaki benzerlik, katmanlı oksitlerdeki Ni/Li karışımının kökenlerini açıklamak için yaygın olarak kullanılırken, geçiş metal göçü Co/Li veya Mn/Li düzensizliğini açıklamak için kullanılmaktadır. Katyon karışımı, Li^{+} difüzyon verimliliğini, şarj/deşarj kapasitesini, ilk kolombik verimliliği ve aktif malzemelerin hız kapasitesini önemli ölçüde azaltmaktadır. Fakat bunun yanında katyon karışımı, süper değişim etkileşimleri yoluyla malzeme yapısını stabilize etmektedir [49-51].

Birbirine bağlı birkaç olayın bir araya gelmesi ile pil bozulması pil enerji depolama sisteminin genel verimliliği için ciddi bir tehdit oluşturmaktadır. Bu yüzden pil bozulma mekanizmalarının hangi koşullarda gerçekleştiği ve hangi faktörlere bağlı

olduğu iyi bir şekilde incelenmelidir. Lityum iyon pillerde anot ve katot malzemeleri için bozulma mekanizmaları bozulma faktörleri dikkate alınarak incelenebilir. Bozulma faktörleri genel olarak yüksek sıcaklık, düşük sıcaklık, deşarj derinliği, yüksek şarj durumu, düşük şarj durumu ve yaşlandırma olarak sınıflandırılabilir. Bu faktörler içerisindeki bazı faktörler hem anot hem de katot üzerinde etki göstermektedir.

Bozulma faktörlerinden yüksek sıcaklık faktörü anot için dikkate alındığında;

1. Bağlayıcının ayrılması ile mekanik kararsızlık ortaya çıkmaktadır.
2. SEI tabakasının gelişmekte ve gelişim sonucu erişilebilir yüzey azalmaktadır.
3. Elektrolitin parçalanmasıyla lityum iyonu elde edilmekte ve SEI tabakası daha çok gelişmektedir.
4. Aktif malzeme içerisinde maddenin çözünmesiyle faz dönüşümü oluşmaktadır.

Yüksek sıcaklık faktörü katot için dikkate alındığında;

1. Aktif malzeme içerisindeki faz dönüşümü artmaktadır.
2. Elektrolit oksidasyonu sonucu gaz çıkışı ve lityum iyon kaybı meydana gelmektedir.
3. Bağlayıcı parçalanması meydana gelmektedir.

Bozulma faktörlerinden düşük sıcaklık faktörü anot için dikkate alındığında; şarj sırasında yüksek şarj durumunda lityum kaplanması oluşmaktadır.

Bozulma faktörlerinden deşarj derinliği faktörü hem anot hem de katot için dikkate alındığında;

1. Mekanik gerilmenin neden olduğu parçalanma meydana gelmektedir.
2. Çevrim sırasında değer değişiminden dolayı parçalanmış ürünler temas etmekte ve kısa devre oluşturmaktadır.

Bozulma faktörlerinden yüksek şarj durumu faktörü anot, katot ve hem anot hem de katot için dikkate alındığında;

1. Anotta yüksek şarj oranlarında lityum kaplanması meydana gelmektedir.
2. Katotta alüminyum akım toplayıcında korozyon oluşmaktadır.
3. Hem anot hem de katotta elektrolit parçalanması gerçekleşmektedir.

Aynı şekilde bozulma faktörlerinden düşük şarj durumu faktörü de anot, katot ve hem anot hem de katot için dikkate alındığında;

1. Anotta akım toplayıcı korozyonu gerçekleşmektedir.
2. Katotta geçiş metallerinin çözünmesi olayı meydana gelmektedir.
3. Hem anot hem de katotta elektrolit parçalanması gerçekleşmektedir.

Bozulma faktörlerinden yaşlandırma faktörü anot için dikkate alındığında;

1. Takvim yaşlandırması (uzun süreli) nedeniyle anot malzemesi bozulmakta ve bu da kapasite azalmasına neden olmaktadır.
2. İç direnç artmaktadır.
3. Kapasite azalmaktadır.

Bozulma faktörlerinden yaşlandırma faktörü katot için dikkate alındığında;

1. Tersinebilirlik voltajında azalma meydana gelmektedir.
2. Elektrolit uyumluluğu bozulmaktadır.
3. Katot malzemesinde çatlama, faz geçişi ve yüzey filmi oluşumuna neden olan değişimler meydana gelmektedir [52].

3. LİTYUM İYON PİL BİLEŞENLERİ

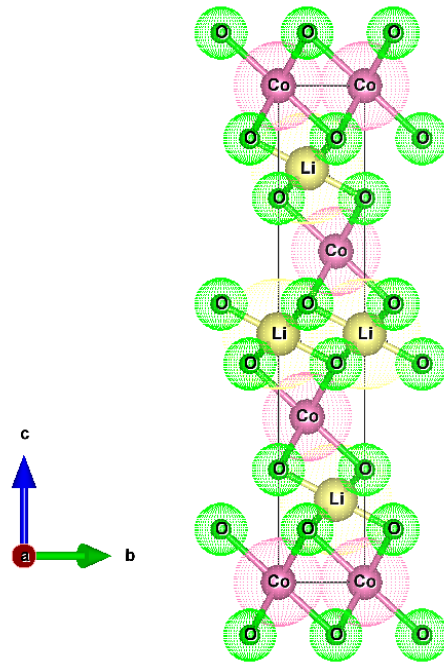
Lityum iyon piller genel olarak katot, anot, elektrolit ve seperatörden oluşmaktadır. Bunların yanında anot ve katot oluşturulurken aktif malzemenin akım toplayı üzerine tutunabilmesi için bağlayıcı kullanılmaktadır. Lityum iyon pillerin başarılı bir şekilde işlev görebilmesi için bu parametreler kilit bir rol oynamaktadır. Katot malzemelerinin işlevi yükü depolamak ve serbest bırakmaktır. Şarj sırasında lityum iyonları katot malzemesinden ayrılmakta, anoda hareket etmekte ve orada yerleşmektedir; deşarj sırasında lityum iyonları anottan serbest kalmakta ve katoda geri dönmekte, böylece şarj ve deşarj döngüsü tamamlanmaktadır. Katot malzemeleri pilin çalışma voltajını sağlamaktadır. Katot malzemelerinin yüksek potansiyeli, pilden yüksek voltaj çıkışı sağlamaktadır. Pilin performansı ve maliyeti katot malzemeleri tarafından belirlenmektedir. Katot malzemeleri lityum iyonları ortaya çıkarırken, anot malzemeleri de bu iyonları almaktadır. Grafit anot katmanlı bir yapıya sahiptir ve bu da lityum iyonlarının katmanlar arasında yer değiştirmesine ve ayrılmasına olanak tanımaktadır. Tipik olarak, anot malzemeleri yüksek spesifik kapasite, lityum iyonları için düşük interkalasyon potansiyeli, interkalasyon ve deinterkalasyon işlemleri sırasında anot malzemesinin yapısında minimum veya hiç değişiklik olmaması ve elektrolit sistemiyle kararlı bir elektrolit arayüzey (SEI) filmi oluşturabilen mükemmel bir arayüz yapısı ile karakterize edilmektedir. Elektrolit sistemi, lityum iyonlarının katot ve anot arasında gidip gelmesini sağlayan bir kanal görevi görerek iyonik iletkenlik ve elektronik yalıtımda rol oynamaktadır. Elektrolit ayrıca SEI filmi oluşumunu da sağlamaktadır. SEI filmi, ilk şarj ve deşarj döngüsü sırasında katı ve sıvı arayüzünde elektrolit sistemi ile anot malzemesi arasında oluşan bir pasifleştirme tabakasıdır. SEI filminin kararlılığı, pilin çevrim ömrü, hız kapasitesi, kendi kendine deşarj, düşük sıcaklık performansı gibi özellikleri için önemli bir rol oynamaktadır. Seperatör pilin katot ve anodunu izole ederek kısa devreleri önleme görevi görürken, aynı zamanda lityum iyonlarının transferine gözenekli yapısı ile olanak sağlamaktadır. Bağlayıcı ise katot ve anot aktif malzemelerinin alüminyum ve bakır gibi akım toplayıcılarının üzerine tutunmasını sağlamaktadır.

3.1. Lityum İyon Pillerde Kullanılan Katotlar

Katot malzemeleri, enerji yoğunluğunu belirleme yetenekleri nedeniyle LİP'lerin temel bileşeni olarak bilinmektedir. Tipik bir lityum iyon pil katodunun çalışma mekanizması genellikle şarj/deşarj döngüleri sırasında Li^+ iyonu oluşturmaktır. Bu nedenle, kristal yapısı Li^+ iyonunu geri dönüşümlü olarak barındırabilen geçiş metali bileşikler, LİP'lerde katot malzemesi olarak kullanım için oldukça elverişli hale gelmektedir [53].

3.1.1. LiCoO_2 (LCO)

LiCoO_2 , 1980 yılında Goodenough ve arkadaşları tarafından LİP'ler için bir katot malzemesi olarak tanımlanmış ve 1991 yılında Sony tarafından ticarileştirilmiştir. LiCoO_2 , oksijen atomları ile sıkı paketlenmiş kübik bir yapıdadır. Li^+ ve Co^{3+} iyonları a eksenini için 2,816 Å (2) ve c eksenini için 14,08 Å (1) hücre parametrelerinde alternatif (111) düzlemlerde sıralanmıştır. LCO, hekzagonal kristal sistemli ve R3m uzay grubu olan $\alpha\text{-NaFeO}_2$ tipi katmanlı bir yapıya sahiptir [54]. O3 tipi LiCoO_2 'de O, lityum iyonlarının altı oksijenle çevrili sekizyüzlü (oktohedron) bölgelerini işgal ettiğini ve sayının oksijenin paketlenme türünü temsil ettiğini göstermektedir. Bu yüzden tipi LiCoO_2 'de O₃, “3” oksijen paketlenmesinin ABCABC olduğunu göstermektedir [55]. LCO kristal yapısı Şekil 3.1'de sunulmuştur.



Şekil 3.1. LiCoO_2 malzemesinin kristal yapısı.

Li^+ ve Co^{3+} , sırasıyla sıkı paketlenmiş kübik oksijen tabakasında, iki boyutlu lityum iyon ekleme ve çıkarma kanallarına sahip, dönüşümlü oktahedral (düzgün sekiz yüzlü) pozisyonlarda yer almaktadır. O atomları kübik sıkı paket yapıyı çarpıtmakta ve Co^{3+} tabakası ile Li^+ tabakası oksijen tabakasının her iki tarafında yer alarak oktahedral boşluk pozisyonunu işgal etmektedir. Şarj ve deşarj işlemi sırasında lityum iyonları, tersinir eklenme ve çıkma reaksiyonlarını gerçekleştirmek için katmanlar arasında ileri geri hareket edebilmektedir. Lityum iyonları, güçlü bir şekilde bağlanmış CoO_2 katmanları arasında karşılıklı hareket ettiğinden, katmanlı LiCoO_2 içindeki lityum iyonlarının iletkenliği yüksektir ve difüzyon katsayısı büyüktür ($\approx 10^{-7} - 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$). Aynı zamanda kenar paylaşımı yapan CoO_6 oktahedrer, Co-O-Co şeklinde etkileşime girdiğinden elektronik iletkenlik de yüksektir. Bu nedenle, katmanlı yapıya sahip bir lityum iyon katot malzemesi olan LiCoO_2 , yüksek iyonik ve elektronik iletkenliğe sahiptir [56].

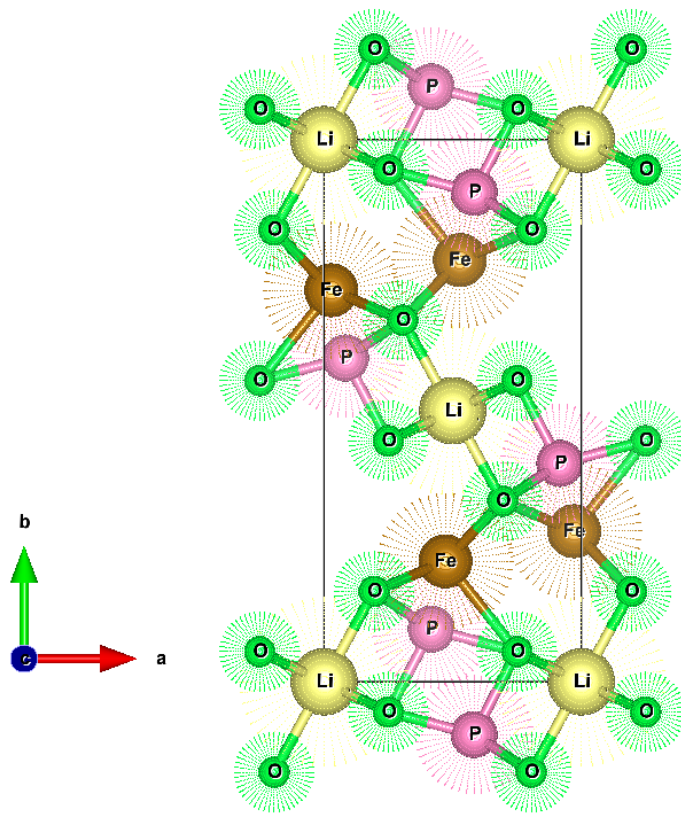
LCO, bilinen diğer tüm katot malzemeleriyle karşılaştırıldığında en yüksek teorik yoğunluğa ($\approx 5,1 \text{ g cm}^{-3}$) sahiptir. Uygulamalarda ise LCO'nun nihai yoğunluğu 4,1-4,3 g cm^{-3} 'tür. Özellikle LCO 4,55 V'ye şarj edildiğinde, spesifik kapasite değeri yaklaşık 215 mAh g^{-1} 'dir ve hacimsel enerji yoğunluğu yaklaşık 3300 Wh L^{-1} 'dir. Diğer yüksek hacimsel enerji yoğunluklu katotlarla karşılaştırıldığında, LCO bileşiği hala lityum iyon pazarlarının ideal bir adaydır [57].

Bunun yanında LCO katotlarda gerçekleşen faz dönüşümü elektrokimyasal özellikleri önemli ölçüde etkilemektedir. Lityum iyonlarının çıkma sürecindeki yapısal değişim, performans azalmasıyla yakından ilişkilidir. Lityum iyonlarının çıkmasıyla, LCO sırasıyla yaklaşık 3,93 V, 4,07 V ve 4,19 V'de (Li/Li^+ 'ya karşı) katı çözeltiler formunda sürekli olarak bir dizi faz dönüşümü gerçekleştirmektedir. Başlangıçta, yalıtkan-metal geçişi yaklaşık 3,93 V'lik düşük bir voltajda meydana gelmekte ve Li_xCoO_2 ($x=0.75-0.94$) yapısında iki fazlı bir arada var olan bölge oluşmaktadır. Ancak bu iki faz, yalnızca kafes parametrelerindeki ufak bir fark dışında benzerlik göstermektedir. Lityumun çıkma sürecinin başlangıcında, bitişik katmanlar arasındaki itme giderek artmakta, bu da c ekseninin kademeli olarak artmasına neden olmaktadır [58]. Diğer iki faz geçiş bölgesi yaklaşık $x=0.5$ 'te meydana gelmekte ve sırayla hekzagonal, monoklinik ve hekzagonal fazlarını içermektedir. Monoklinik faz geçişinin varlığı hasarına yol açmaktadır ve 4,2 V'nin üzerinde kapasite kaybına neden olmaktadır. Bu durum için çeşitli araştırmalar yapılmış ve $x>0.4$ 'te meydana gelen

sıkıntının esas olarak yüzey empedansının artışından kaynaklandığı ve yüzey işlemleriyle etkili bir şekilde önlenebileceğini ileri sürmüştür [59].

3.1.2. LiFePO₄ (LFP)

1997'nin başlarında, ABD'deki Austin'deki Teksas Üniversitesi'nden B. Goodenough ve arkadaşları, LiFePO₄'teki lityum iyonlarının ekleme ve çıkma davranışlarının tersinirliğini bildirmişlerdir. Daha sonra LiFePO₄, mükemmel elektrokimyasal özelliklere sahip lityum iyon pillerde katot olarak keşfedilmiş ve elektrikli araçların güç kaynağı olarak geniş bir uygulama alanı bulmuştur [60]. LFP'nin kristal yapısı Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. LiFePO₄ malzemesinin kristal yapısı.

Şekil 3.2'den görüldüğü gibi LiO₆ ve FeO₆ oktahedron (sekizyüzlü) bölgelerini, PO₄ ise tetrahedron (dört yüzlü) bölgelerini işgal etmektedir. Olivin LFP bileşiği oksidi, PO₄³⁻ sayesinde yüksek sıcaklıklarda (<700 °C) bile daha yüksek kararlılığa sahiptirler. LFP malzemesinin standart kafes parametresi a= 10.33 Å, b= 6.01 Å, c= 4.69 Å ve V= 291.2 Å³'tür. LFP yapısının oktahedral bölgesinde, LiO₆ ve FeO₆ sırasıyla kenar ve köşe yerlerini paylaşmaktadır. Bununla birlikte, LiO₆ ve FeO₆ arasında PO₄³⁻'ün paralel bir tetrahedral (dört yüzlü) zinciri bağlanmıştır. Li iyonları,

olivine yapısını değiştirmeden farklı alanlı FePO_4 elde etmek için yapıdan çıkarılır. Bu benzersiz özellikler bu malzemeyi yapısal olarak daha kararlı hale getirmekte ve bu nedenle kararlı olivine yapısını bozmak için yüksek enerji gereksinimi duyulmaktadır [61].

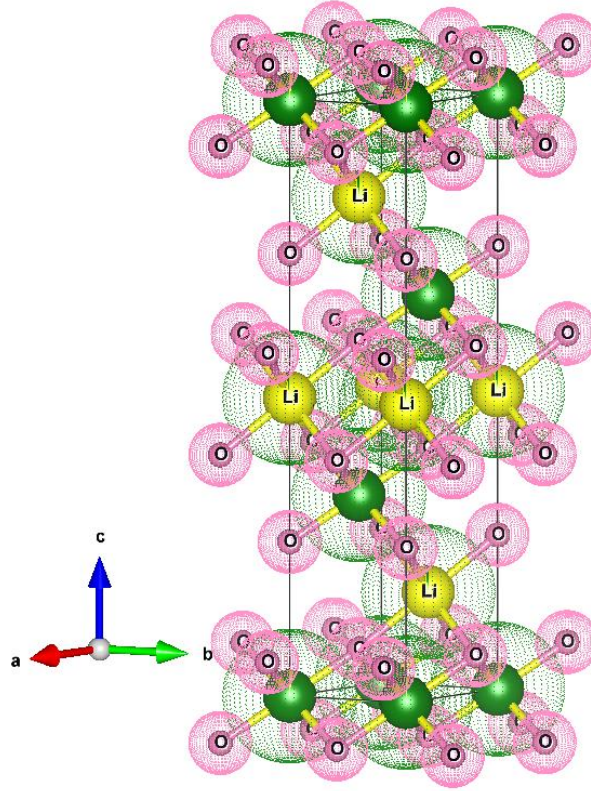
Günümüzde, yüksek güvenlik performansı ve düşük üretim maliyetiyle öne çıkan LiFePO_4 tabanlı LİP'ler, BYD, Contemporary Ampere Technology Co., Limited (CATL) ve Tesla Inc. gibi uluslararası alanda tanınmış enerji şirketleri tarafından hala tercih edilmektedir. LiFePO_4 içerisindeki Fe iyonları, Ni, Co ve Mn elementlerine göre daha çevre dostu bir ürün ortaya koymaktadır [60]. Geleneksel katmanlı LiCoO_2 ve spinel tipi LiMn_2O_4 ile karşılaştırıldığında, LiFePO_4 'ün mükemmel döngüsel kararlılık ve güvenlik, çevre dostu olma, potansiyel düşük maliyet ve çalışma voltajı ($\approx 3,5$ V Li/Li^+ 'ya karşı) gibi özel özellikleri en büyük rekabet avantajlarıdır. Bu nedenle, LiFePO_4 büyük kapasiteli ve güç gerektiren lityum iyon piller için önde gelen katot malzemelerinden biridir [62].

Tüm bu özelliklerin yanında LFP yapısında ters yerleşim kusuru meydana gelmektedir. Düzenli olivine yapısı nedeniyle Li^+ , Li/Fe düzensizliği veya istiflenme hataları nedeniyle kolayca tıkanabilen 1D difüzyon kanallarında hareket etmektedir. Genel olarak, uygun sentez yolu ve doplama, katyon karışımını baskılamak ve elektrokimyasal performansı optimize etmek için etkili yaklaşımlardır. Moleküler dinamik simülasyonları ile 1D difüzyon kanallarına dik iyonik göçün, bloke edilmiş kanallar boyunca olandan daha fazla olasılığa sahip olduğunu, göç enerjileri karşılaştırarak kanıtlanmıştır. Ayrıca, ilgili çok boyutlu taşıma özelliklerinin de kusuru ortadan kaldırmak adına faydalı olduğu araştırmalar ile desteklenmiştir. İyonik göçün yüksek boyutluluğu, yüksek ters yerleşim içeriğinin neden olduğu tıkanıklığı rahatlatarak kanal geçişinin kolaylığı sağlamaktadır [63].

3.1.3. Nikelce zengin katotlar

LiNiO_2 ve üçlü $\text{LiNi}_{1-(x+y)}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ gibi Ni esaslı LiMO_2 malzemeleri, $R3m$ uzay grubu ve $a = 2,88 \text{ Å}$, $c = 14,18 \text{ Å}$ kafes sabitlerine sahip katmanlı kaya tuzu $\alpha\text{-NaFeO}_2$ yapısı ile tanımlanmaktadır. Yüksek nikel içeriğine sahip katot malzemeleri için, geçiş metalindeki Ni içeriğinin genellikle %60'tan yüksek, yani $1-(x+y) > \%60$ olduğu kabul edilmektedir. Katmanlı MO_2 , Li^+ iyon difüzyonu için iki boyutlu kanallar sağlamak ve böylece Li iyon iletkenliğine olanak tanımaktadırlar. Ayrıca, Li-O 'nun iyonik bağ

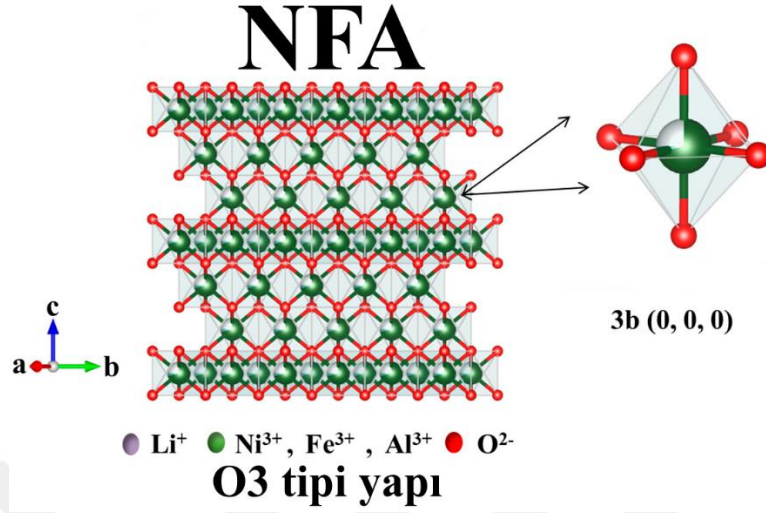
enerjisi, M-O kovalent bağlarının çok altındadır ve bu durum, geri dönüşümlü Li^+ ilavesi için faydalıdır; bu da LiMO_2 'nin lityum iyon piller için katot malzemesi olarak kullanılmasının bir diğer önemli nedenlerindendir [64]. LiNiO_2 kristal yapısı Şekil 3.3'te gösterilmiştir.



Şekil 3.3. LiNiO_2 kristal yapısı.

Kafes yapısı açısından hem NCM hem de NCA, $R3m$ uzay grubuna ait, $O3$ tipi bir yapıda düzenlenmiş bir $\alpha\text{-NaFeO}_2$ katmanlı yapıya sahiptir, yani oksijen tabakası-geçiş metali (TM) tabakası-oksijen tabakası-lityum tabakası-oksijen tabakası-geçiş metali tabakası şeklinde $[001]$ yönü boyunca düzenli olarak düzenlenmiştir. Geleneksel $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ için geçiş metalleri ve oksijen sırasıyla 3a, 3b ve 6c pozisyonlarını işgal etmektedir. Ayrıca Ni içeriğindeki artış, nikelce zengin oksit tabakalı katottaki bu düzenlemeyi değiştirmekte, yani TM iyonlarının 3a pozisyonunu, Li^+ iyonlarının ise 3b pozisyonunu işgal etmektedir. Ancak, nasıl düzenlenmiş olurlarsa olsunlar, TM iyonları ve Li^+ her zaman oksijen iyonunun yüzey merkezli olduğu bir oktahedronun altı köşesinde yer almaktadır. NMC/NCA katot malzemesindeki kristal yapısı kaçınılmaz olarak farklı sentez, depolama ve elektrokimyasal işlemlerden etkilenecek, böylece ideal durumdan sapacak ve

elektrokimyasal performansı etkileyecektir [65]. NFA yapısının kristal yapısı Şekil 3.4'te gösterilmiştir [66].



Şekil 3.4. NFA yapısının kristal şekli [66].

Kobalt yerine demir ilavesi, katot malzemesinin tabakalı yapısını (R-3m uzay grubu) korumakla birlikte kafes boyutlarında ve yerleşiminde bazı değişikliklere yol açmaktadır. Fe⁺³ iyonunun düşük spinli yarıçapı (~0.55 Å), Co⁺³ (~0.545 Å) ile oldukça benzer olduğundan, Fe yerine Co konulduğunda a ve c kafes parametrelerinde yalnızca hafif bir artış gözlenmektedir. Bu durum, Fe katkısının tabakalar arası mesafeyi (d-düzlemler arası mesafe) biraz genişlettiğini gösterir. Nitekim Fe katkılı kobaltsız LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Fe_{0.1}O₂ malzemesinde X-ışını difraksiyonuyla TM (geçiş metali) katmanları arasındaki mesafenin arttığı belirlenmiştir. Tabaka aralığındaki bu genişleme, lityum iyonlarının difüzyon bariyerini azaltarak Li⁺ geçişini kolaylaştırmaktadır [67].

Öte yandan Al katkısının etkisi Fe'den farklıdır. Al⁺³ iyonu boyut olarak nispeten küçük olup (~0.53 Å), Ni veya Co pozisyonlarına geçtiğinde kafesi bir miktar büzebilir. Dolayısıyla Fe oranının düşük, Al oranının yüksek olduğu LiNi_{0.8}Fe_{0.05}Al_{0.15}O₂ örneğinde c eksen parametresi nispeten daha küçük olabilirken; Fe oranının yüksek olduğu LiNi_{0.8}Fe_{0.15}Al_{0.05}O₂ örneğinde c eksen biraz daha büyük olabilir. Yani Fe katkısıyla Co'nun çıkarılması, yapıda yeni bir faz oluşturmaz; malzeme hala O3 tipi tabakalı katot niteliğini sürdürmektedir. Fe ile Al katkılarının birlikte kullanılması, yapısal dezavantajları dengelemek içindir. Kobaltın yokluğunda Ni⁺² iyonlarının Li tabakalarına geçme eğilimi artmaktadır ve anyon boşluklarında düzensizlik (Li/Ni yer değiştirmesi, yani katyon karışımı) gözlemlenebilir. Co

normalde Ni/Li yer değiştirmesini baskılayarak yapıyı stabilize etmekte; Co çıkarıldığında ise Ni^{+2} kolaylıkla Li^+ alanına geçebilmekte ve bu da lityum difüzyonunu yavaşlatmakta, aktif Li miktarını ve kapasiteyi azaltmaktadır [66]. Fe katkısı yapıya benzer iyonik boyutta girdiğinden tek başına katyon karışmasını tam bastırmayabilir. Nitekim Fe ikamesinin, Ni^{+2}/Li^+ karışımında bir miktar artışa yol açtığı ve ideal katyon düzenini bozarak aktif lityum stokiyometrisini ~%6 civarında azalttığı bildirilmiştir [67]. Bu durum, Fe katkılı yapıda Li^+ difüzyon kinetiğini ve kapasiteyi bir miktar olumsuz etkileyebilmektedir. Ancak Al katkısı, Ni konumlarına girerek katyon karışmasını baskılama eğilimindedir. Al katkısının $LiNiO_2$ türevi malzemelerde Ni^{+2} 'nin lityum katmanına geçişini zorlaştırdığı ve yapısal stabiliteyi artırdığı ifade edilmektedir [66]. Bu nedenle Fe ve Al'u birlikte katkılayarak, kobaltsız yüksek nikel içerikli malzemede hem yapısal kararlılık sağlanmakta hem de istenmeyen katyon karışması sınırlandırılmaktadır.

Fe katkısı sonrasında kafes sabitlerindeki hafif artış, d düzlemleri arası mesafeyi etkiler. Örneğin (003) düzlemi aralığı (Li tabakaları arası mesafe) Fe ilavesiyle bir miktar genişlemektedir. Bu genişleme Li^+ iyonlarının tabakalar arasından difüzyonunu kolaylaştırarak yüksek akımda performansı iyileştirebilmektedir. Ancak aşırı Fe katkısının yol açabileceği katyonik düzensizlik, bu iyileştirici etkinin tam olarak görülmesine engel olabilmektedir. Dolayısıyla ideal Fe/Al oranı, tabaka aralığını yeterince arttırıp Li^+ geçişini hızlandırırken, katyon karışmasını minimumda tutacak şekilde olmalıdır [66].

Geçiş metali–oksijen bağ enerjileri, katot malzemesinin termal ve yapısal kararlılığı üzerinde kritik rol oynamaktadır. Fe katkısının önemli bir avantajı, Fe–O bağlarının Co–O bağlarına kıyasla daha güçlü olmasıdır. Hesaplamalara göre tabakalı yapıda Fe–O bağının enerji değeri ~390 kJ/mol seviyesindedir; bu değer Co–O bağından anlamlı ölçüde yüksektir. Sonuç olarak, Fe–O bağları kobaltlı yapıya kıyasla oksijeni kristal kafeste daha kuvvetli tutmaktadır. Bu durum yüksek derecede lityum çıkarılması (şarj) sırasında kafesten oksijen salınımını azaltmakta ve yapının bütünlüğünün korunmasını sağlamaktadır. Başka bir deyişle Fe ilavesi, katot malzemesinin yüksek voltajlarda oksijen ile etkileşimini değiştirmekte: Oksijenin O_2 gazı şeklinde açığa çıkması zorlaştırmakta ve böylece katodun termal olarak daha stabil hale gelmesini sağlamaktadır. Bu da termal kaçak riskini ve elektrolit oksidasyonunu azaltarak pil güvenliğine katkı sağlamaktadır [67,68].

Ni bakımından zengin tabakalı katotlarda, özellikle %50'den fazla Li çıkarımı gerçekleştiğinde, H2–H3 faz dönüşümü adı verilen yapısal bir geçiş görülmektedir. Bu geçiş, altıgen yapının c eksenini boyunca ani bir büzülme gösterdiği, birim hücre hacminde keskin bir değişime yol açan bir faz dönüşümüdür. H2–H3 geçişi tipik olarak ~4.2–4.3 V civarında ortaya çıkmakta ve katot partikülleri içinde gerilime neden olarak mikro çatlaklar oluşturabilmektedir. Co içeren nikelce zengin malzemelerde bu dönüşüm ani ve tersinmez bir şekilde gerçekleşebilmektedir [69]. Fe katkısı H2–H3 faz davranışını iyileştirmektedir. Fe ilave edilmiş Co'suz bir katotta yapılan incelemede, H2–H3 dönüşümünün daha geri dönüşlü hale geldiği bildirilmiştir. Fe'nin varlığı, faz geçişi sırasında yapıda bir miktar esneklik sağlayarak iç gerilimi azaltmaktadır. Bunun sonucunda, yüksek şarjda dahi kristal yapıda oluşan çatlak miktarı azalmakta ve malzemenin uzun çevrim ömrü boyunca emniyeti artmaktadır. Fe katkısının H2–H3 üzerindeki bu olumlu etkisi, muhtemelen Fe'nin Ni^{+4} oluşumunu kısmen sınırlaması ve oksijen bağlarını kuvvetlendirmesiyle ilişkilidir. Böylece H2–H3 geçişi sırasında oksijenin kafesten kaçıışı asgariye inmekte ve faz dönüşümü daha istikrarlı bir şekilde gerçekleşmektedir [67].

Nikelce zengin katotlarda kristal kafes optimizasyonunun önemli faktörlerinden birisi de üretim yöntemleridir. Nikelce zengin katotlar çeşitli yöntemler kullanılarak sentezlenir. Nikelce zengin katotların üretim yöntemlerinden birisi ortak çöktürme yöntemidir. Ortak çöktürme yöntemi, NMC hidroksit öncülleri kullanılarak yapılan en yaygın sentezleme yöntemidir. Bu yöntem, katmanlı NMC malzemelerin büyük ölçekte üretilmesine uygundur ve endüstriyel üretimde halihazırda kullanılmaktadır. Öncelikle nikel, manganez ve kobalt öncülleri (genellikle sülfatlar) istenen mol oranlarında çözündürülür. Daha sonra bir çöktürücü (NaOH çözeltisi) ve şelatlayıcı madde (amonyak çözeltisi) eklenmektedir. Reaksiyonlar tamamlandıktan sonra geçiş metal hidroksit çökeltisi süzülür ve safsızlık iyonlarını (Na^+ , SO_4^{2-}) uzaklaştırmak için birkaç kez yıkama yapılmaktadır. Daha sonra kurutulmuş ortak çöktürme öncüsünün bir lityum tuzu ile karıştırılması ve yüksek sıcaklıkta kalsinasyon yapılması işlemi gerçekleştirilmektedir [70].

Sol-jel, çözeltiden başlayarak sıvı öncüllerden kolloidal çözeltiye (sol) ve son olarak bütünleşmiş bir ağ yapısına (jel) dönüşüm yoluyla katı malzemeler üretmek için çok yönlü bir sentez yöntemidir. İlk olarak, genellikle bir çözücü içerisinde çözünmüş metal alkoksitlerden oluşan bir öncül çözelti hazırlanmaktadır. Daha sonra hidroliz

reaksiyonu meydana gelmekte ve metal alkoksitler su molekülleriyle reaksiyona girerek metal hidroksitler veya metal oksit çökeltileri oluşturmaktadır. Bu reaksiyon, elde edilen malzemenin istenen özelliklerine bağlı olarak asitler veya bazlar tarafından katalize edilebilmektedir. Hidroliz reaksiyonu ilerledikçe, sol homojen bir çözeltiden sıvı bir ortamda dağılmış nano katı parçacıklar içeren kolloidal bir süspansiyona dönüşmektedir. Hidroliz gerçekleştiğinde, nanopartiküller üzerindeki hidroksil grupları, iki hidroksil grubunun reaksiyonunu içeren yoğunlaşma reaksiyonlarına uğramakta ve bunun sonucunda bir su molekülü ortadan kalkmakta ve nanopartiküller arasında kovalent bağ oluşmaktadır. Bu işlem üç boyutlu bir ağ veya jel yapısının oluşumuna yol açmaktadır. Daha sonra jel, sıvı bileşenin buharlaşma yoluyla kademeli olarak uzaklaştırıldığı kurutma veya yaşlandırma işlemine tabi tutulmaktadır. Bu kurutma adımı jel yapısını daha da sağlamlaştırmakta ve kalan çözücüyü uzaklaştırmakta, bunun sonucunda katı bir malzeme oluşmaktadır [71].

Sprey piroliz yöntemi, ticari geçiş metal oksit malzemelerini büyük ölçekte üretmek için yaygın olarak kullanılan çok yönlü bir sentez tekniğidir; ancak ekipman maliyetinin ve karmaşıklığının artması nedeniyle akademik araştırma laboratuvarlarında yaygın değildir. Bu yöntem, ortaya çıktığından bu yana piller, yakıt hücreleri, süperiletkenler, ince film birikimi ve fotokatalizörler dahil olmak üzere çeşitli uygulamalarda kullanılmıştır. Bu yöntem, kompozit malzemelerin atom seviyesinde homojen karıştırılması, şarj ve deşarj sırasında aktif malzemelerdeki büyük hacim değişimlerini ele alan etkili gözeneklilik kontrolü ve dar parçacık boyut dağılımı gibi pil elektrot malzemelerinin üretiminde benzersiz avantajlara sahiptir. Bu yapısal avantajlar, şarj edilebilir bir pildeki elektrot malzemelerinin temel elektrokimyasal performansının artırılmasında önemli rol oynamaktadır. Öncelikle istenilen stokiometriye göre uygun miktarda metal tuzları deiyonize suda çözülerek geçiş metalleri ve lityumdan oluşan bir öncül çözelti hazırlanmaktadır. Elde edilen çözelti daha sonra bir nebülizatör yardımıyla atomize edilerek/aerosolize edilerek (nebülizasyon olarak da adlandırılır) mikron büyüklüğünde damlacıklar oluşturulur. Bu damlacıklar daha sonra taşıyıcı bir gazla bir ısıtma odasına taşınmakta; burada her damlacık mikro reaktör görevi görmekte ve çözücülerin buharlaşması, çözünenlerin çökmesi/difüzyonu/ayrışması/reaksiyonu ve parçacıkların sinterlenmesi gibi bir dizi fiziksel ve kimyasal işlemden geçmektedir. Son adımda, elde edilen tozlar filtreler tarafından toplanmaktadır. Eğer istenilirse, ürünlerin kimyasını veya morfolojilerini

daha da ayarlamak için tavlama, kalsinasyon ve oksidasyon gibi son işlemler gerçekleştirilebilmektedir [72].

Yüksek sıcaklık katı hal yöntemi, yüksek nikel içerikli NMC tek kristal katot malzemeleri üretmek için önde gelen bir tekniklerden biridir. Öncelikle ikincil küresel parçacıkların parçalanmasını ve tek kristal formuna yeniden kristalleşmesini sağlamak için yüksek sıcaklıkta ısıtım işlemi uygulanmaktadır. Özellikle, süreç iki adımı içermektedir: ilk olarak lityum tuzlarının NMC öncüsü ile belirli stokiometrik oranlarda iyice karıştırılması; ikinci olarak düzgün element difüzyonu ve kristalleşme elde etmek için oksijen atmosferinde yüksek sıcaklıkta kalsinasyon gerçekleştirilmesini içermektedir. Tek kristalli yüksek nikel içerikli NMC katot malzemelerinin üretiminde, lityum geçiş metali oranı ve sinterleme sıcaklığı, nihai ürünün temel özelliklerini belirleyen ve malzemenin yapısı, morfolojisi ve özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olan iki temel faktördür. Uygun bir Li/TM oranı, malzemenin elektrokimyasal özelliklerini ve yapısal bütünlüğünü etkileyen kristal yapının stokiometrik oranını ve homojenliğini sağlamaktadır. Sinterleme sıcaklığı, kristal büyümesinin kinetiğini, mikro yapısını ve faz geçişini kontrol etmekte ve bu da malzemenin mekanik mukavemetini, iletkenliğini ve optik özelliklerini doğrudan etkilemektedir [73].

Nikelce zengin NMC katot, O3 fazı/ α -NaFeO₂ yapısı sunmakta ve diğer tüm pil katotlarından 200 mAh/g'ı aşan daha yüksek bir deşarj kapasitesi sağlamaktadır. Geçiş metalleri (Co, Ni, vb.) 3b bölgesini işgal ederken, oksijen atomları kübik bir dizilimde (yani 6c bölgesinde) düzenlenmektedir. NMC katodunda, iki değerlikli Ni iyonları ve üç değerlikli Co iyonları oksidasyona uğramakta ve Ni²⁺'den Ni⁴⁺'e (iki elektron kaybederek) ve Co³⁺'den Co⁴⁺ iyonlarına dönüşmekte ve dört değerlikli Mn iyonları değişmeden kalarak yapısal, termal, kimyasal ve döngüsel kararlılıkları iyileştirmektedir. Ayrıca, katmanlı katotta, Ni²⁺ ve Ni³⁺ iyonları, Ni atomlarındaki iki farklı iyon türüdür; burada Ni²⁺ iyonları, Li⁺ iyonlarıyla benzer iyonik yarıçapa sahiptir, bu nedenle bazı iki değerlikli Ni iyonları 3a bölgelerini işgal etmekte ve Ni³⁺ iyonlarından daha kararlı olma eğilimine girmektedir. Ayrıca, bu durum çevrim sırasında faz değişimlerine neden olmakta ve bu değişimler lityum içeriğinin artırılmasıyla büyük ölçüde azaltılmaktadır. NMC katotta benzer şekilde nikelce zengin NCA katotlarında, elektrokimyasal olarak inaktif alüminyumun aktif nikel ile yer değiştirerek lityum çıkarılmasını sınırlamaktadır. NCA'daki Co iyonları yapısal

düzenlemeye yardımcı olmakta ve Ni iyonlarını Ni bölgesinde tutmaktadır. Al^{3+} iyonları Li'nin uzaklaştırılmasını önlemekte ve elektrolitle arayüz reaksiyonunu azaltarak yapının stabilize edilmesine yardımcı olmaktadır [74].

Nikelce zengin katot malzemelerinin redoks kimyasından kaynaklanan ve lityum ilave etme ve lityum çıkarma olarak adlandırılan bozunma, redoks çiftlerinin türleri, çalışma voltaj aralığı ve Ni içeriği dahil olmak üzere birçok parametreye bağlıdır. Çeşitli redoks çiftlerinin redoks kimyasına ek olarak, en önemli kimyasal ve yapısal değişiklikler yüksek çalışma voltajında veya yüksek Ni içeriğinde meydana gelmektedir. Şarj ve deşarj işlemleri sırasında $\text{Li}^+ - \text{e}^-$ redoks çiftlerinin yanı sıra, Ni iyonları da elektriksel nötrlüğü korumak için $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 'den Ni^{4+} 'e dönüşmektedir. Katot yüzeyindeki yüksek değerlikli Ni^{4+} kararsız ve oldukça oksidatiftir, bu da elektrolitle reaksiyona girmeye ve yüksek empedanslı bir CEI (katot elektrolit arayüzeyi) üretme isteğini ortaya çıkarmaktadır [75].

Nikelce zengin katotlarda en önemli sıkıntılardan biri katyon karışımı sorunudur. Katyon karışımı, özellikle benzer iyonik yarıçaplara sahip Ni^{2+} ve Li^+ olmak üzere katmanlı bir geçiş metal oksitte anti-alanların düzensiz işgali olarak tanımlanmaktadır. $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ katyon karışımı ilk olarak katmanlı bir LiNiO_2 katotta gözlemlenmiştir. Ni^{3+} 'nin termodinamik kararsızlığı, Li katmanlarını işgal eden ve daha kararlı bir yapı olan Ni^{2+} 'nin oluşmasını teşvik etmektedir. Artan Ni içeriği ve azalan Co içeriği ile katotlardaki $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ karışımı artmaktadır. Bu durum, Li^+ difüzyonunu, geri dönüşüm kapasitesini, çevrim kararlılığını ve hız kabiliyetini olumsuz etkilemektedir. Bundan dolayı katyon karışımının azaltılması nikelce zengin katmanlı katotların elektrokimyasal performansını iyileştirmektedir [76]. Katyon karışma derecesi, genellikle XRD ile karakterize edilen katmanlı yapının düzeninin veya kristalliğinin bir göstergesidir. Ni^{2+} 'nin oktahedral Li bölgelerine göçü (003) kırınım tepe noktasının yoğunluğunu zayıflatacaktır, ancak (104) tepe noktasının yoğunluğunu neredeyse hiç etkilemeyecektir. Ayrıca, yüzey merkezli kübik dizi bozulmasından kaynaklanan α - NaFeO_2 tipi yapıdaki oksijen alt kafes yapısı, katmanlı yapıların bir özelliği olan XRD deseninde (018)/(110) ve (006)/(102) Miller indekslerinin bölünmesini ifade etmektedir. Bu nedenle, katmanlı katotların XRD deseninde, (003) kırınım tepe noktasının yoğunluğunun (104) kırınım tepe noktasının yoğunluğuna oranının yüksek olması ($I(003)/I(104) > 1.2$) ve (018) ile (110) kırınım tepe noktaları arasında belirgin

bir bölünmenin düşük derecede katyon karışımını, yani oldukça düzenli katmanlı bir yapıyı gösterdiği genel olarak kabul edilmektedir [77].

Yüksek nikel içerikli katotlarda ortaya çıkan geçiş metallerinin çözünmesi, katyon karışımı, oksijen kaybı, yüksek voltajlarda kapasite kaybı gibi sorunlardan dolayı doplama, kaplama gibi modifikasyon yöntemlerine dair çalışmalara büyük önem kazanmıştır. Moutchou ve arkadaşları ortak biriktirme yöntemi ile NMC811 malzemesini sentezlemişlerdir. C/10 akım oranında, 2,4-4,5 V aralığında yapılan galvanostatik şarj ve deşarj sonucunda ilk deşarj kapasitesini 165 mAh g⁻¹ olarak elde etmişlerdir. Sonraki çevrimde kapasite 145 mAh g⁻¹'lere kadar düşmüştür. Bu düşüşün sebebi, katyon karışımı ve homojen olmayan dağılıma dayandırılmıştır [78]. Bizzotto ve arkadaşları ortak biriktirme yöntemi ile NMC811 katot malzemesi sentezi gerçekleştirmişlerdir. Daha sonra titanyum etoksit yardımı ile hem TiO₂ doplayıp hem de TiO₂ kaplayarak elektrokimyasal testler gerçekleştirmişlerdir. 2,8-4,4 V arasında C/3 oranında ilk deşarj kapasitesi 165 mAh g⁻¹ olarak elde edilmiştir [79]. Bhowmik ve arkadaşları NMC811 katot malzemesi yüksek yüzey alanlı karbon ile modifiye edilmiştir. %80 karbon içeren katot için 1,5-4,3 V arasında 500 mA g⁻¹'de ilk deşarj kapasitesi 102 mAh g⁻¹ olarak bulunmuştur. 1000 çevrim sonucu kapasitesinin %96,8'ini korumuştur [80]. Bandpey ve arkadaşları NMC532 malzemesini ortak biriktirme yöntemi ile elde etmişlerdir. Daha sonra yüzey H₃PO₄ ile modifikasyona tabi tutulmuştur. 0,1 C akım yoğunluğunda 2,8-4,3 V arasında gerçekleştirilen elektrokimyasal testlerde 152,15 mAh g⁻¹ spesifik deşarj kapasitesi elde edilmiştir [81]. Wu ve arkadaşları Ni_{0.92}Co_{0.05}Al_{0.03}(OH)₂ katot malzemesini ortak biriktirme yöntemi ile elde etmişlerdir. Daha sonra malzeme içerisine Nb (niobyum) doplanmıştır. Malzeme yüzeyi ise Li₄SiO₄ kaplanmıştır. Yapılan modifikasyon sonucu 0.1 C oranında ve 2,7-4,4 V arasında ilk deşarj kapasitesi 225.7 mAh g⁻¹ olarak elde edilmiştir [82]. Muralidharan ve arkadaşları lityum iyon piller için kobaltsız yeni nesil LiNi_xFe_yAl_zO₂ (NFA) katot malzemesini ortaya koymuşlardır. Burada Co yerine benzer elektrokimyasal özelliklere sahip Fe ilave edilmiştir. Malzeme belirli stokiyometrik oranlarda sol jel yöntemi ile elde edilmiştir. LiNi_xFe_yAl_zO₂ (NFA) yapısında mevcut bulunan Fe ve Al miktarları değiştirilerek yapı oluşturulmuş ve elektrokimyasal özellikleri karşılaştırılmıştır. 3-4,5 V voltaj aralığında yapılan çalışmalarda NFA-A (LiNi_{0.8}Fe_{0.05}Al_{0.15}O₂), NFA 811 (LiNi_{0.8}Fe_{0.1}Al_{0.1}O₂) ve NFA-F (LiNi_{0.8}Fe_{0.15}Al_{0.05}O₂) yapıları karşılaştırıldığında NFA-A'nın değişik hız

kapasitelerinde daha iyi bir sonuç ortaya koyduğunu göstermişlerdir. NFA-A (116 mAh g⁻¹) yapısı, 1C oranında NFA-F yapısı (81 mAh g⁻¹) ile karşılaştırıldığında daha yüksek kapasite ortaya koymuştur. Ayrıca NFA-A yapısı diğer iki yapıya göre daha fazla kapasite korunumu göstermiştir [66]. Elmaataouy ve arkadaşları kobaltsız LiNi_{0.8}Fe_{0.1}Al_{0.1}O₂ (NFA) yapısını katı hal yöntemi ile elde etmişlerdir. NFA katot malzemesi 3-4.5 V aralığında C/10 akım yoğunluğunda 180 mAh g⁻¹'lik kapasite ortaya koymuştur. Çalışmada, Co yerine Fe ve Al kullanımının, Li/Ni düzensizliğinde artışa neden olmasına rağmen, M-O bandının stabilizasyonu ve çevrim sırasında tersinmez faz geçişlerinin bastırılmasında etkili olduğundan dolayı yüksek voltajlarda çalışılma olanağı sağlandığı ortaya koyulmuştur [83]. Sun ve arkadaşları LiNi_{0.9}Fe_{0.05}Al_{0.05}O₂ (NFA) yapısını modifiye edilmiş reolojik faz reaksiyon metodu ile elde etmişlerdir. Bu malzeme ile 0,2 C oranında 180.5 mAh g⁻¹ ilk deşarj kapasitesi elde edilmiştir. Ayrıca 1 C oranında yapılan kapasite çalışmasında 100 çevrim sonucunda kapasitenin %85'i korunmuştur [84].

3.2. Lityum İyon Pillerde Kullanılan Anotlar

Lityum iyon pil, katot ve anot adı verilen zıt kutuplu iki elektrot arasındaki lityum iyonlarının bir elektrolit aracılığıyla hareketi ile enerji depolayan ve deşarj eden bir tür şarj edilebilir pildir. Lityum iyonlarının anottan katoda ve tam tersi yönde sürekli hareketi, lityum iyon pilin işlevi açısından kritik öneme sahiptir. Anot, negatif yüklü elektrot olarak da bilinmekte ve lityum iyonlarını elektrolite deşarj etmesiyle bilinmektedir. Deşarj edilen iyonlar daha sonra pozitif yüklü elektrot olarak da adlandırılan katoda taşınmakta ve buraya şarj edilmektedir [85]. Bu kısımda karbon esaslı bileşikler, lityum titanat (Li₄Ti₅O₁₂, LTO) bileşikleri ve silisyum esaslı malzemeler incelenmektedir.

3.2.1. Karbon esaslı anotlar

Grafit, uygun katman yapısına (katman aralığı 0.335 nm) sahip, geri dönüşümlü Li⁺ eklenmesi/çıkarılmasına izin veren kararlı karbon allotroplarından biridir. Sony tarafından 1991'de geliştirilen ilk ticari lityum iyon pillerde anot malzemesi olarak grafit kullanmıştır. Lityumun grafitte eklenmesi işlemi denklem 3.1'de tanımlanmaktadır [86].



Ticarileştikten sonra grafit, nispeten düşük maliyeti, yüksek kapasitesi (372 mAh g^{-1}), düşük çalışma potansiyeli ve mükemmel çevrim kararlılığı nedeniyle ticari lityum iyon piller için en iyi anot malzemesi seçimi olmuştur [83].

Doğal karbonların iki ana formu vardır, bunlar elmas ve grafitir. Elmas ve grafit sp^2 hibritleşmiş grafen katmanlarından oluşmaktadır. Grafit için sp^2 hibritleşmiş grafen katmanları serbest elektron orbitalleri ile zayıf Van der Waals kuvvetleriyle bağlanmaktadır. Katmanlar arasındaki bu zayıf etkileşim, iyonların grafitte kolayca karışmasına ve araya ilave edilmesine katkı sağlamaktadır. Grafit katmanları, AA, AB ve ABC şeklinde altıgen Bernal ve rombohedral olmak üzere üç farklı modda istiflenmektedir. Katmanlar arası mesafe $3,35 \text{ Å}$ 'dur [84].

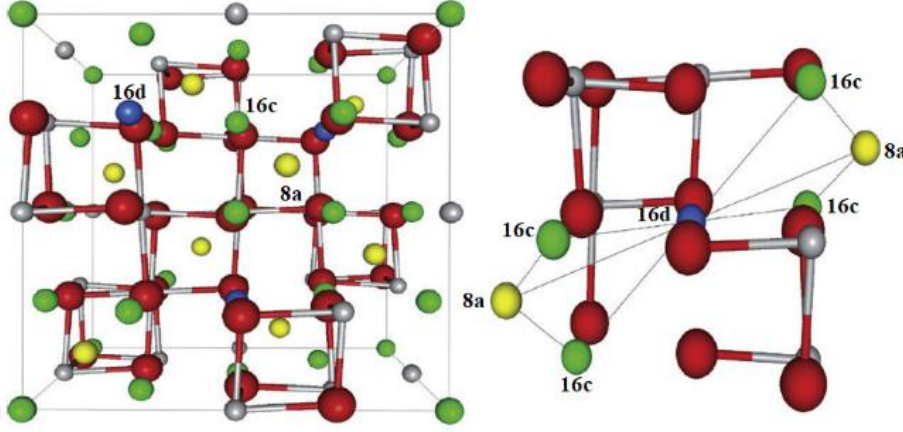
Li^+ 'nin grafit kafes içindeki katı faz difüzyon katsayısı 10°C $^{-11,9}$ ile $10^{-9,9} \text{ cm}^2/\text{s}$ arasında değişmektedir. Bu değer, Li^+ 'nin elektrolit içindeki veya SEI filmi boyunca elde edilen difüzyon katsayısından önemli ölçüde daha düşüktür. Bu nedenle, grafit anot malzemelerinin yüksek hızlı şarj ve deşarj performansını artırmadaki temel zorluk, grafit yapı içindeki Li^+ difüzyon katsayısını önemli ölçüde artırmak ve böylece pilin şarj ve deşarj oranlarını hızlandırmaktır. Grafit parçacıkları içindeki katı faz difüzyon hızını iyileştirmek için araştırmacılar, gözenekli grafit üretmek, grafitin katmanlar arası boşluğu artırmak ve grafitin lamelli yapısını değiştirmek için atomik katkılama uygulamak gibi çalışmalar gerçekleştirmiştir [88].

Li ve arkadaşları selüloz aerogeller kullanarak üç boyutlu gözenekli karbon esaslı bir anot malzemesi hazırlamışlardır. 100 mA g^{-1} akım yoğunluğunda ilk spesifik şarj kapasitesi $958,6 \text{ mAh g}^{-1}$ olarak elde edilmiştir. 100 şarj ve deşarj döngüsünden sonra, karbon esaslı anot malzemesinin spesifik şarj kapasitesi $570,2 \text{ mAh/g}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Hsu ve arkadaşları fenolik reçineden oksijen plazma yöntemiyle sert karbon sentezlemişlerdir. $0,01\text{-}3 \text{ V}$ aralığında $0,1 \text{ C}$ hızında gerçekleştirilen galvanostatik şarj ve deşarj testi sonucunda ilk deşarj kapasitesini 651 mAh g^{-1} olarak tespit etmişlerdir [89].

3.2.2. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) esaslı anotlar

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 'nin tek kristal esaslı detaylı yapısal analizi ilk olarak 1971 yılında Deschanvres ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir. Kataoka ve arkadaşları, dört dairesel bir difraktometre kullanarak bir LiCl akı yöntemi ile hazırlanan tek kristallerin yapısını belirlemişlerdir. Şekil 3.4'te gösterildiği gibi, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 'nin temel kristal

yapısı, $Fd3m$ uzay grubu ve $a = 8,352$ ile $8,370$ Å arasında olduğu bildirilen bir birim hücre parametresine sahip kübik bir spineldir. $Li_4Ti_5O_{12}$ 'nin kristal yapısı Şekil 3.5'te gösterilmiştir [90].



Şekil 3.5. $Li_4Ti_5O_{12}$ 'nin kristal yapısı [90].

Şekil 3.5'te, $Li_4Ti_5O_{12}$ 'in üç lityum bölgesi tetrahedral 8a (sarı), oktahedral 16c (yeşil) ve oktahedral 16d (mavi) gösterilmiştir. Titanyum ve oksijen atomları sırasıyla küçük gri ve büyük kırmızı toplar olarak gösterilmiştir. Her üç bölge de anlaşılabilirliği için dolu olarak gösterilmiştir. Ayrıca Şekil 3.4'te bölge çiftleri arasındaki atomlar arası mesafeler 16d-16c (2.95 Å), 16c-8a (1.81 Å) ve 8a-16d (3.46 Å) gösterilmiştir [87]. Oda sıcaklığında, LTO'nun tetrahedral 8a bölgelerinin yalnızca Li^+ iyonları tarafından işgal edilirken, oktahedral 16d bölgelerinin rastgele $1/6$ Li^+ iyonları ve $5/6$ Ti^{4+} iyonları tarafından işgal edildiği düşünülmektedir. 32e bölgelerinin tamamı, bir sıkı paket kübik yapısı oluşturan O atomları tarafından işgal edilmiştir. Sıkı paket kübik yapısındaki oktahedral katyon bölgelerinin diğer yarısı (16c bölgeleri) ve hem tetrahedral 8b hem de 48f katyonik bölgeleri boştur. Bu bölgeler lityum ilave ve çıkarma için uygundur [91,92].

LTO lityum ilave ve çıkarma için sıfır gerilimli bir konaktır. Sıfır gerilim, LTO'nun döngü sırasında minimal bir hacim değişimi gösterdiği anlamına gelmektedir. Ayrıca, şarj ve deşarj sürecinde mükemmel yapısal kararlılık ve mükemmel geri tersinirlik sağlayarak, pilin mükemmel uzun çevrim ömrüne sahip olmasını sağlamaktadır. Ayrıca, spinel tipi kristal yapıda Li iyon taşınımı için 3 boyutlu tünel yolu ile LTO, elektrikli araçlar gibi yüksek güç uygulamaları için yüksek oranlı performansa yol açan üstün Li iyon hareketliliği sağlamaktadır. Günümüzde LTO malzemesinin en büyük zorluğu, yüksek hızlarda düşük tersinir kapasitesi gösteren özgün düşük iyonik

ve elektronik iletkenliğidir. LTO'nun oda sıcaklığındaki iletkenliği ve elektronik iletkenliği sırasıyla yaklaşık $3 \times 10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$ ve $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ 'dir [92,93].

Feng ve arkadaşları geleneksel polimer bağlayıcının elektrokimyasal olarak aktif bir MXenes (2 boyutlu geçiş metal karbür/nitrürler) ile değiştirildiği bıçak döküm yaklaşımı kullanılarak yeni bir LTO elektrodu üretmişlerdir. Elektrottaki MXenes'in, bağlayıcı, iletken matris ve aktif malzemeyi kapsayan çoklu işlevlere hizmet ettiği, aynı zamanda gözenekliliği artırdığı ve geleneksel polimer bağlayıcılarla yaygın olarak ilişkilendirilen difüzyon sınırlamalarının üstesinden geldiği belirtilmiştir. Yapılan çalışma sonucu 0.5 C oranında 197,7 mAh g⁻¹'lik yüksek kapasite, 20 C oranında 127,1 mAh g⁻¹'lik mükemmel hız kabiliyeti ve 10000 çevrim boyunca %93,4'lük yüksek kapasite koruma oranı sağlanmıştır [94]. Shen ve ekibi, karbon küreleri şablon olarak kullanarak seryum (Ce) doplanmış C@Li₄Ti_{5-x}Ce_xO₁₂ malzemelerini hidrotermal yöntemle hazırlamış ve bu malzemelerin katkısız olanlara ve bazı geleneksel metal iyon katkılama yöntemlerine göre daha iyi performans gösterdiğini belirlemişlerdir. 500 döngüden sonra kapasite 205,96 mAh g⁻¹'den 170,39 mAh g⁻¹'e düşmüş ve %82,7 kapasite koruma oranı elde edilmiştir. Bu, Ce³⁺ dopinginin oksijen boşlukları konsantrasyonunu artırarak kimyasal performansı iyileştirmesiyle sağlanmıştır [95]. Acharya ve arkadaşları basit bir katı hal yöntemi ile LTO tozlarını hazırlamışlardır. Hazırlanan LTO anot, oda sıcaklığında 0,2 C oranında 213,73 mAh g⁻¹ ve 1 C oranında 130 mAh g⁻¹ başlangıç deşarj kapasitesi ile 1000 çevrim sonrasında dahi mükemmel çevrim kararlılığı ve Kolomb verimliliği sergilemiştir. Yüksek sıcaklıklar için yapılan testler sonucu elektrotlarının tasarımı ve üretimi için iyonik ve elektronik katkıların gerekliliği ortaya konulmuştur [96].

3.2.3. Silisyum esaslı anotlar

Silisyum, dünyada en bol bulunan ikinci elementtir ve yer kabuğu kütlesinin %28'ini oluşturmaktadır. Kristalin silisyum malzemesi, 5.431 Å kafes sabitine sahip olan elmas kübik sıkı paketli bir kristal yapıdadır. Silisyum kristal yapısı, kütle diyagonalı boyunca uzunluklarının dörtte biri oranında kaydırılmış iki özdeş yüzey merkezli kübik yapıya benzemektedir. Silisyum metali gri metalik renkte olup, doğal bir yarı iletkenidir. Bu nedenle, silisyumun iletkenliği sıcaklık arttıkça artmaktadır. Silisyum, yarı iletken özellikleri nedeniyle düşük elektrik iletkenliğine sahip bir elementtir. Metaller serbest elektronlarla iletkenlik sağlarken, silikon oda sıcaklığında az sayıda serbest yük taşıyıcısıyla sınırlı bir bant aralığına sahiptir. Yük taşıyıcıların sınırlı

kullanılabilirliği, grafit gibi geleneksel anot malzemelerinden daha düşük elektrik iletkenliğine yol açmaktadır. Bu düşük iletkenlik, hızlı şarjlı lityum iyon piller için önemli bir içsel sorun teşkil etmektedir çünkü hızlı şarj-deşarj döngüleri esnasında etkin elektron taşınmasını engellemektedir. Hızlı şarjda, yüksek akımlar anot boyunca hızlı ve verimli elektron hareketi gerektirmektedir [97,98].

Silisyum esaslı anotlar, lityum iyon pil uygulamaları için enerji depolama teknolojisinde dikkate değer bir ilerlemeyi temsil etmektedir. Bu piller, geleneksel grafit anotlara kıyasla on kat daha yüksek olan 4200 mAh g^{-1} teorik özgül kapasiteleri ile öne çıkmaktadır [99,100]. Silisyum esaslı malzemeler, lityum eklenmesi ve çıkarılması süreçlerinde faz geçişleri ve alaşım reaksiyonları ile sonuçlanan önemli hacim genişlemesi etkileri göstermektedir. Bu durum, malzemenin toz haline gelmesi ve yapısal bozulmaya neden olmasıyla sonuçlanmakta olup, kapasitede belirgin bir düşüş ve düşük çevrim performansına yol açmaktadır. Silisyum bazlı anotlar, lityum-araya girme voltajı ve yüksek voltajlı katot malzemeleriyle uyumluluk bakımından benzersiz avantajlar sunmaktadır ve yüksek enerji yoğunluğuna sahip pil sistemlerinin geliştirilmesinde kritik bir rol oynamaktadır. Bununla birlikte, büyük ölçekli pratik uygulamalara yönelik ilerleme kaydedilirken, silisyum esaslı anotlar çeşitli ciddi zorluklarla karşılaşmaktadır. Bu durum, silikon bazlı anotlar üzerindeki modifikasyon araştırmalarını günümüz lityum pil teknolojisi alanında önemli bir konu haline getirmektedir [101]. Silisyum bazlı anot malzemeleri, elektrikli araçlar, şebeke enerjisi depolama ve sürdürülebilir enerji uygulamaları açısından önemli bir potansiyele sahiptir. Bu malzemeler pil performansını büyük ölçüde artırmakta ve bu alanlardaki bilimsel gelişmeleri teşvik etmektedir. Ancak, silisyum esaslı anotların en büyük zorluklarından biri hacimsel genişlemedir. Silisyum negatif elektrotun hacimsel genişleme sorununun çözülmemesi bir dizi komplikasyona yol açmaktadır:

1. Silisyum esaslı negatif elektrot malzemesi, hacimsel genişlemeden dolayı toz halinde döküldüğünde, aktif malzemenin akım toplayıcıdan ayrılması ve pil kapasitesinde belirgin bir azalma meydana gelmektedir.
2. Genleşme, iç gerilimlere ve yapının bozulmasına yol açmaktadır. Bu gerilim, pilin gözenekliliğini azaltarak lityum iyonlarının hareketini engellemekte, lityum metalinin çökmesine neden olmakta ve pil güvenliğini tehlikeye atmaktadır

3. Aktif malzeme genleşmeye maruz kalmakta ve pilin döngüsü süresince çevredeki iletken malzemeye baskı uygulamaktadır. Lityum çıkarıldıktan ve büzülme gerçekleşmesinden sonra, iletken madde ilk duruma ve konumuna geri dönememektedir. Bu durumun sonucunda, pil kapasite kaybetmekte ve elektriksel temas bozulmaktadır.
4. Hacimdeki değişiklik, elektrot yüzeyinde kararlı bir SEI tabakasının oluşumunu engellemektedir. Tekrar tekrar bozulup yeniden oluşan SEI tabakası, önemli miktarda lityum iyonu tüketmektedir. Eş zamanlı olarak, SEI tabakası elektrokimyasal döngü boyunca kalınlığını artırmaya devam etmektedir. Aşırı kalın bir SEI tabakası, elektronların hareketini ve lityum iyonlarının dağılmasını engellemekte ve bunun sonucunda empedans ve polarizasyonda artış meydana gelmektedir [102].

Hacimsel genleşme gibi sorunlarla başa çıkmak amacıyla, silisyum esaslı anot teknolojisinin endüstriyellemesi iki ana kategoriye ayrılır: silisyum oksit esaslı (SiO_x , burada $0 < x < 2$) anot elektrotları ve silisyum-karbon (Si-C) anot elektrotları. SiO_x anot malzemeleri, özellikle daha uzun çevrim ömürlerine sahip olmaları nedeniyle endüstriyel talepleri daha etkin bir şekilde karşılamaktadır. Bu sebeple, Si-C malzemelerine kıyasla daha hızlı bir gelişim göstermektedirler. SiO_x anotların üstün çevrim ömrü, lityum iyonlarının ilavesi sırasında Si parçacıklarına kıyasla daha az hacim genişlemesine neden olmalarından kaynaklanmaktadır. Bu daha küçük hacim genişlemesi (%150-%200), pilin yapısal bütünlüğünü muhafaza ederken, aynı zamanda hacim değişikliklerinin neden olduğu hasarı azaltarak çevrim kararlılığını önemli ölçüde iyileştirmekte ve sonuç olarak hizmet ömrünü uzatmaktadır [103]. SiO_x , amorf yapıya sahip bir malzeme türüdür ve SiO_x 'teki Si'nin değerlik durumları çeşitlilik göstermektedir. Bu nedenle SiO_x 'in iç yapısı oldukça karmaşıktır. Araştırmacılar SiO_x için iki klasik yapısal model önermişlerdir. Biri “rastgele bağlanma” modeli (RB modeli) ve diğeri “rastgele karıştırma” modelidir (RM modeli). RB modeli, SiO_x 'in, tüm ağ boyunca Si-Si ve Si-O bağlarının sürekli rastgele dağılımına sahip tek fazlı bir yapı olduğunu varsaymaktadır. RM modeli, SiO_x 'in yapısının ultra küçük Si ve SiO_2 'den oluşan iki fazlı bir yapı olduğunu ortaya koymaktadır. SiO_x 'teki Si atomları aynı anda yalnızca dört Si atomuyla (Si fazı) veya dört O atomuyla (SiO_x fazı) bağlanabilmektedir. Ancak SiO_x yapısı üzerinde çeşitli

test yöntemleri ile yapılan araştırma sonuçları kısmen RB modelini ve kısmen RM modelini desteklemektedir [104,105].

SiO_x anotunu hazırlamak için en yaygın kullanılan yöntemler hidrotermal yöntem, magnezyum termal indirgeme yöntemi ve sol jel yöntemidir. Hidrotermal yöntem, nanopartiküllerin hazırlanmasında en sık kullanılan yöntemlerden biridir. Kapalı reaktörde, yüksek sıcaklık ve basınç ortamı yardımıyla reaksiyon sisteminin hem fiziksel hem de kimyasal koşullarının hassas bir şekilde kontrol edilmesiyle, tek adımda çeşitli morfolojilere, yüksek partikül saflığına ve iyi dispersiyonlara sahip istenilen ürünler elde edilebilmektedir. Özellikle reaksiyon sıcaklığı 100-240 °C'ye kadar önemli ölçüde düşürülebilmektedir. Magnezyum termal indirgeme, Si esaslı malzemelerin hazırlanması için düşük maliyetli ve ölçeklenebilir bir yöntemdir. Nano kristaller, nanotüpler ve nanoteller gibi silisyum esaslı nanoyapılar, magnezyum termal indirgeme ile hazırlanmaktadır. Aynı yöntemle nano boyutlu SiO_x de elde edilebilmektedir. Katı SiO₂ ve gözenekli SiO₂ ayrı ayrı kullanılarak magnezyum termal redüksiyon reaksiyonu ile SiO_x başarılı bir şekilde hazırlanabilmektedir [106]. Sol jel yöntemi, metal oksitlerin hazırlanmasında kullanılabilen bir yöntem olup, aynı zamanda SiO_x sentezlenmesinde de uygulanabilmektedir. SiO_x, tetraetil ortosilikat (TEOS) ve tetrametil ortosilikat (TMOS) gibi ortosilikat esterlerinin hidrolitik kondensasyonu ile üretilen çözeltilerde doğrudan oluşturulabilmektedir [104].

Meng ve ekibi, reaktör kapta hidrotermal yöntem ile dondurarak kurutma tekniklerini birleştirerek üç boyutlu SiO₂@grafen aerojel (SiO₂@GA) ultra hafif kompozitleri başarılı bir şekilde geliştirmişlerdir. Karakterizasyon sonuçları, SiO₂'nin SiO₂@GA içerisinde amorf fazda olduğunu ve SiO₂'nin dahil edilmesinin GA'yı oluşturmak için grafen oksitin indirgenme derecesi üzerinde belirgin bir etkisinin olmadığını göstermiştir. 0,01-3 V aralığında yapılan galvanostatik şarj-deşarj sonucu SiO₂@GA kompoziti 1042,7 mAh g⁻¹ spesifikdeşarj kapasitesi göstermiştir [107]. Ling ve arkadaşları, homojen SiO_x/C nano kürelerini sol-jel yöntemi ile hazırlamış ve ardından piroliz işlemi uygulamışlardır. Karbon içeriğini, kullanılan farklı organosilanlar ile ayarlamışlardır. Kalsinasyon işlemi sonucunda SiO_x üzerine karbon oluşturulmuştur. Karbon, SiO_x'i eşit olarak çevrelemiş ve SiO_x amorf karbondaki homojen bir şekilde dağıtılmıştır. Yüzeyin homojen karbon kaplanması ile SiO_x'in hacim değişiklikleri hafifletilmiş ve malzemenin elektriksel iletkenliği artırılmıştır. 1,4-Bis(triethoxysilyl)-benzene (BTEB) ile oluşturulan SiO_x/C kompoziti, 100 çevrim boyunca 0,1 Ag⁻¹'de

535 mAh g⁻¹'lik yüksek bir tersinir kapasite sergilemiştir. 300 çevrimden sonra kapasitesini büyük oranda koruyarak 389,7 mAh g⁻¹'lik tersinir kapasite sağlamıştır [108]. Wu ve arkadaşları, SiO_x yapısını modifiye edilmiş Stöber metodu kullanarak oluşturmuşlardır. Karbon kaynağı olarak ise glikoz kullanılmıştır. 0,01-3 V arasında 100 mA g⁻¹ hızında yapılan galvanostatik şarj ve deşarj işlemi sonucunda 1238,25 mAh g⁻¹'lik deşarj kapasitesi elde edilmiştir ve 100 çevrim sonunda 674,8 mAh g⁻¹'lik kapasite göstererek kapasitesinin %83,5'ini korumuştur [109]. Sun ve arkadaşları SiO_x kaynağı olarak pirinç kabuğu kullanmış ve aminopropyl trimethoxysilane (APTES) kullanarak SiO_x'i modifiye etmişlerdir. Daha sonra modifiye Hummer's metodu ile grafen oksit oluşturup soğutarak kurutma ile SiO_x@grafen aerogel (SGA) kompozitini ortaya koymuşlardır. Elde edilen kompozit 200 mA g⁻¹ spesifik akımda 200 çevrimden sonra 994,70 mAh g⁻¹'lik spesifik kapasite ve 400 çevrimden sonra 1 A g⁻¹ gibi yüksek spesifik akımda bile 937,10 mAh g⁻¹'lik mükemmel bir elektrokimyasal performans sergilemiştir [110]. Tian ve arkadaşları, grafitik C kaplama ve yüzeyde yerinde karbon nanotüp (CNT) büyütülmesi ile yüksek performanslı, basınca dayanıklı içi boş SiO_x@CNTs/C kompoziti tasarlamışlardır. Boşluk oluşumu ile meydana gelen kompozit nano mimari, lityum ekleme ve çıkarma süreçlerinde ortaya çıkan hacim genişlemesi ve daralmasını etkili bir şekilde dengeleyebileceğini göstermiştir. Hazırlanan içi boş yapıları SiO_x@CNT/C anotlar, yüksek spesifik kapasite (1200 mAh g⁻¹), yüksek başlangıç kolombik verimliliği (%88), olağanüstü bir hız kapasitesi ve uzun çevrim ömrü (0,5 A g⁻¹'de 100 çevrimden sonra 1080 mAh g⁻¹, 1 A g⁻¹'de 400 çevrimden sonra 902 mAh g⁻¹ ve yaklaşık %100 kolombik verimliliğiyle 5 A g⁻¹'lik yüksek akım yoğunluğunda 1000 çevrimden sonra 327 mAh g⁻¹) dahil olmak üzere üstün elektrokimyasal performanslar sergilemiştir [111]. Cao ve arkadaşları, SiO₂/C kompoziti, SiO₂ için TEOS öncülünün ve karbon kaynağı olarak D113 reçinenin kullanımı ile iki aşamalı bir piroliz yoluyla hazırlamışlardır. Gerçekleştirilen galvanostatik şarj ve deşarj sonuçlarına göre ilk çevrimde SiO₂/C kompoziti 3288 mAh g⁻¹'lik yüksek bir deşarj spesifik kapasitesi ve 1250 mAh g⁻¹'lik bir şarj spesifik kapasitesi sunmuştur, ancak %38'lik çok düşük bir kolombik verimliliğe sahip olduğu tespit edilmiştir. İkinci ile onuncu spesifik kapasiteleri arasında yaklaşık %84'lük kolombik verimlilik sağlanmış ve 988 mAh g⁻¹'lik spesifik kapasite elde edilmiştir. 100. çevrimde kapasite biraz azalırken 841 mAh g⁻¹ değerine ulaşmış ve yaklaşık %86'lık kolombik verimine ulaşılmıştır. Hem SiO₂ hem de karbon amorf ve bu da kristalize olana kıyasla amorf SiO₂'nin daha az hacim değişimi nedeniyle döngüsel

kararlılığa katkıda bulunmuştur. Karbon kaplama, malzemede önemli bir rol oynamış ve sadece elektriksel iletkenliği artırmakla kalmamış aynı zamanda hacim değişimini azaltmaya da yardımcı olmuştur [112]. Jiao ve arkadaşları, anot malzemesi olarak içi boş çekirdek-kabuk yapısına sahip $\text{SiO}_2/\text{poroz C (po-C)}@C$ kompoziti, aerosol püskürtme, yüzey kaplama ve ısıtma işlem yöntemleriyle tasarlanmış ve sentezlenmiştir. Bu yapıyı oluşturmak için karbon kaynağı olarak polyvinyl alcohol (PVA) ve polyacrylonitrile (PAN) kullanılmıştır. Bu tasarım ile büyük hacim değişikliklerine uyum sağlayabilecek yeterli boş alana sahip olan parçacıkların toz haline gelmesi ve bunun sonucunda önemli kapasite kaybının önlenmesi hedeflenmiştir. $\text{SiO}_2/\text{po-C}@C$ kompoziti ilk çevrimde $761,80 \text{ mAh g}^{-1}$ spesifik şarj kapasitesi sağlamış ve kapasite 100 çevrimden sonra %98,6 oranında korunmuştur [113]. Iqbal ve arkadaşları $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2$ katot ve SiO-C anot hücrelerini kullanarak full hücre oluşturmuşlardır. Hem NCM811 hem de SiO-C kompozit elektrotlar yarım ve tam hücrelerde dikkate değer elektrokimyasal performanslar göstermişlerdir. Tasarlanan NCM811/ SiO-C tam hücresi, 0,2 C hızında 33,70 Ah deşarj kapasitesi sağlamıştır. SiO-C kompozit anot ve NCM811 katot, 200 döngüden sonra %80'lik mükemmel kapasite korunumu ile $280 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 'lık bir enerji yoğunluğu üretmiştir. 600 şarj ve deşarj döngüsünden sonra 0,5C hızında %60 kapasite korunumu göstermiştir [114].

3.3. Lityum İyon Pillerde Kullanılan Tam Hücreler

Büyük ölçekli üretimlerden önce tam hücrelerin elektrokimyasal özelliklerini belirlemek amacıyla önce yarım hücrelerin elektrokimyasal özellikleri incelenmektedir. Bu özellikler incelendikten sonra tam hücre tasarımı gerçekleştirilmektedir. Tam hücre tasarımında, katot ve anot elektrotları küçük diskler halinde hazırlanarak CR2032 gibi düğme tipi hücrelerde birleştirilmektedir. Tam hücre tasarımında kritik bir parametre, anot-katot kapasite dengesi (N/P oranı) ve elektrot yükleme değerleridir. Tam hücrede “N/P oranı” terimi, negatif elektrodun (anot) pozitif elektroda (katot) göre kapasite fazlasını ifade etmekte; pratikte anot tarafının kapasitesi katoda göre bir miktar yüksek tutulmaktadır ($N/P > 1$). Bu oran, özellikle grafit veya Si içeren anot ile NMC/NCA gibi katotların eşleştirildiği tam hücrelerde, lityum metal kaplamasını önlemek için genellikle ~%5–10 fazla anot kapasitesi olacak şekilde (~1,1 civarında) ayarlanmaktadır. Katot malzemesi yarım hücrede test edildiğinde ve karşı elektrot olarak lityum metal kullanıldığında, lityum anot pratikte “sınırsız” bir lityum kaynağı sunmaktadır. Bu durumda efektif N/P oranı

oldukça yüksek (≥ 3) olup katot kapasitesinin tamamının kullanılmasına olanak tanımaktadır [115]. Anot geliştirme çalışmalarında, anotun teorik kapasitesinin belirlenebilmesi amacıyla lityum fazlası içeren Li yarım hücreleri kullanılmaktadır. Ancak tam hücre değerlendirmesi yapabilmek için düğme hücre formunda grafit gibi bir karşıt elektrotla tam hücre testi gerekmektedir. Bu durumda araştırmacılar, endüstriyel koşulları yansıtmak adına N/P oranını >1 olacak şekilde dengelemekte ve her iki elektrotta da karşılıklı alan yüklemelerini (mAh/cm^2) uyumlu seçmektedir. Enerji yoğunluğu odaklı çalışmalarda elektrot kalınlığı ve yüklemesi artırılmaktadır. Cabello ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada $11,5 \text{ mg/cm}^2$ tek taraflı anot yüklemesine sahip (yaklaşık $3\text{--}4 \text{ mAh/cm}^2$) SiO_2/C kompozit anot ile NCA katotun eşleştirildiği düğme hücre düzeneğinde, 1 C hızda 100 döngü sonunda kapasitenin %90'ından fazlasının korunabildiği rapor edilmiştir. Düğme tipi tam hücrelerde elektrolit miktarı genellikle bol tutulmaktadır. Hücre içi iyonik iletkenliğin kısıtlanmaması için elektrolit/aktif malzeme oranı oldukça yüksektir. Nitekim birçok laboratuvar hücresinde elektrolit/aktif malzeme oranı >5 olacak şekilde, 1 gram aktif malzeme başına 5 gram elektrolit kullanıldığı belirtilmektedir. Bu bol elektrolit katmanlar arası iyon taşınımını kolaylaştırarak ilk döngülerdeki performansı maksimize etmekte ve elektrotların tam doygun ıslanmasını sağlamaktadır [116].

Elektrikli araç hücreleri genellikle silindirik (21700, 4680 gibi), prizmatik veya büyük boyutlu torba formatında üretilmekte ve düğme hücrelere kıyasla çok katmanlı, yüksek kapasiteli tasarlanmaktadır. Bu hücrelerde elektrotların yüzey alanı ve kalınlığı laboratuvar hücrelerine göre kat kat fazladır; örneğin 5–10 Ah kapasiteli bir EV torba hücresinde her elektrotun alan kapasitesi düğme hücreden yüksek ($\sim 4\text{--}6 \text{ mAh/cm}^2$) olacak biçimde tasarlanmaktadır. Kalın elektrotlar kullanıldığında Li^+ difüzyonu ve iletkenlik sınırlamaları önem kazanmakta, bu sebeple elektrot porozitesi ve katkı dağılımı optimizasyonu da tasarımın parçası olmaktadır. Yine enerji yoğunluğunu maksimize etmek için elektrolit miktarı kısıtlı tutulmakta; otomotiv hücrelerinde elektrolit miktarı genellikle sadece gözenekleri ıslatacak kadar, örneğin $\sim 2\text{--}3 \text{ g/Ah}$ düzeyinde, yani laboratuvar düğme hücrelerindeki “fazla elektrolit” koşullarından çok daha tasarruflu kullanılmaktadır. Duan ve arkadaşları tarafından hazırlanan, endüstriyel koşullara uygun $\text{N/P} = 1.5$ ve elektrolit = 2.6 g/Ah ile hazırlanan bir torba hücre, benzer düğme hücreye kıyasla daha iyi çevrim performansı göstermiştir (100 döngü sonunda %87 kapasite koruma) [117]. Toki ve arkadaşları yüksek enerjili

NMC-811 katot + SiO₂/C kompozit anot ikilisi ile 300 Wh/kg mertebesinde özgül enerjiye sahip 20 Ah sınıfı hücrelerin gerçekleştirilebildiği rapor etmişlerdir. Bu tam hücre, tek yüzü 11,5 mg/cm² yüklemeli bir SiO₂/karbon anot ile hazırlanmış ve 1C döngüde dahi 100 çevrim sonunda ~%91 kapasite korunumuna ulaşmıştır [118]. Benzer şekilde NCA katot + SiO₂/C anot yapılarında da 5C gibi yüksek akımlarda bile yapısal bütünlüğün korunduğu, lityum plakalanmasına rastlanmadığı ve N/P > 1 seviyesinde anodik kapasitenin sürdürülebildiği gösterilmiştir. Bu sonuçlar, SiO_x katkılı anotların uygun mikroyapı ve elektrolit katkılarıyla (örn. FEC, VC vb.) birleştirildiğinde nikelce zengin katotlarla birlikte çalışabildiğini ortaya koymaktadır [115].

3.4. Lityum İyon Pillerde Kullanılan Elektrolitler

Lityum iyon pil elektroliti esas olarak çözücüler, katkı maddeleri ve lityum tuzlarından oluşmaktadır. Elektrolit çözücüsü, elektrolitin kütlesinin büyük bir kısmını oluşturmaktadır. Genel olarak, çözücü seçimi aşağıdaki temel gereksinimleri karşılamalıdır:

1. En az bir çözücünün dielektrik sabiti yüksek olmalıdır, böylece çözücü sistemi lityum tuzlarını çözme konusunda yeterince yüksek bir yeteneğe sahip olmaktadır.
2. Düşük viskoziteli elektrolit, Li⁺'nin pillerde göç etmesini kolaylaştırmaktadır.
3. Yüksek arayüzey kararlılığı, pil çalışma voltaj aralığında pozitif ve negatif elektrotlarla iyi uyumluluk göstermektedir.
4. Düşük erime noktası, yüksek kaynama noktası ve tutuşma noktası, toksik olmayan, zararsız ve düşük maliyetli olmalıdır [119].

Ticari pillerde elektrolit olarak çoğunlukla karbonat esaslı çözücüler kullanılmaktadır. Karbonat esterleri yapısal olarak halkalı karbonatlar (propilen karbonat (PC), etilen karbonat (EC)) ve doğrusal karbonatlar (dimetil karbonat (DMC), etil metil karbonat (EMC)) olarak ikiye ayrılmaktadır. Lityum iyon pillerde, viskozite, tuz ayrışması, çözünme enerjileri ve tuz iletkenliğini optimize eden elektrolit karışımları kullanılmaktadır. EC:DMC karışımı, EC'nin yüksek anodik kararlılığını, EC'nin yüksek dielektrik sabitini ve DMC'nin düşük viskozitesini sinerjik olarak birleştirmektedir. DMC, Dietil Karbonat (DEC) ve Etil Metil Karbonat (EMC) gibi diğer doğrusal karbonat çözücülerle değiştirilebilir. Floretilen karbonat (FEC) ve 4,5-

difloro-1,3-dioksolan-2-on (DFEC) gibi florlu karbonatlar, etkili SEI oluşturan katkı maddeleri veya yardımcı çözücülerdir [120].

Lityum iyon elektrolit tuzlarından lityum hekzaflorofosfat (LiPF_6), yaygın olarak kullanılan organik karbonatlar da dahil olmak üzere çeşitli çözücülerde kolaylıkla çözünmektedir ve bu nedenle istenilen oranlarda elektriksel iletkenlik sağlamaktadır. LiPF_6 yüksek elektrokimyasal inertliğe sahiptir ve pozitif elektrotta kullanılan Al akım toplayıcısı üzerinde bir pasifleştirme filmi oluşturma yeteneğine sahiptir. Ancak LiPF_6 elektrolit çözeltisi termal olarak kararsızdır, bu da çalışma sıcaklığı aralığını sınırlamakta ve toksik gaz halinde ayrışma bileşiklerine yol açmaktadır. Ek olarak, LiPF_6 neme karşı çok hassastır, bu da hem tuzun hem de elektrolitin işlenmesini zorlaştırmaktadır. Lityum tetrafloroborat (LiBF_4), çoğu çözücüde yeterli yüksek iletkenlik sağlamazken, lityum hekzafloroarsenatın (LiAsF_6) indirgenmesi toksik As(III) bileşiklerinin ve elementel arseniğin (As) oluşumuna yol açabilmektedir. Güvenlik sorunları, lityum perkloratın (LiClO_4) birincil hücrelere uygulanmasını sınırlandırmaktadır, çünkü oldukça reaktiftir ve özellikle kötü koşullar altında patlayabilmektedir. Lityum bis(triflorometilsülfonil)imid (LiTFSI), Li/Li^+ 'ya göre 3,6 V'un üzerindeki Al akım toplayıcısının Al çözündürmesine neden olmaktadır. İlaveler olarak lityum bis(oksalo)borat (LiBOB) ve lityum difloro(oksalo)borat (LiDFOB) tuzları iyi iletkenlik ve çevrim performansları göstermektedir. Asimetrik yapısı ve buna bağlı olarak iyi çözünürlüğü ve katı elektrolit ara fazına (SEI) katkısı nedeniyle LiDFOB , LiPF_6 'ya alternatif ilave olarak değerlendirilmektedir [121-123].

3.5. Lityum İyon Pillerde Kullanılan Ayırıcılar

Pil ayırıcıları çoğunlukla polietilen (PE), polipropilen (PP), PP/PE ve PP/PE/PP kompozitlerinden oluşmaktadır. Ayırıcı, pilin katodunu ve anotunu izole ederek kısa devreleri önlerken lityum iyonlarının transferine izin verecek şekilde gözenekli yapıdadır. Ayırıcılar termal kapatma fonksiyonuna sahiptir; ayırıcı malzeme termoplastiktir ve sıcaklık malzemenin erime noktasına yaklaştığında direnci 2-3 mertebesinde artarak pili korumak için bir devre kesici oluşturmaktadır [23].

Uzun ömürlülük için, hücre ayırıcıların, elektrolit ile reaksiyona girme veya çözünme nedeniyle bozulmaya ve/veya mekanik mukavemet kaybına direnme için yüksek derecede kimyasal kararlılığa sahip olması gerekmektedir. Pillerin çalışmasını etkileyebilecek kirlilikler üretmemelidirler. Ayrıca, ayırıcılar aktif elektrot hücre

bileşenlerinin oluşturduğu güçlü oksitleyici ve indirgeyici ortamlara karşı elektrokimyasal olarak kararlı olmalıdır. Islatılabilirlik kritik bir özelliktir, çünkü sıvı elektrolitin emilimi iyon taşınması için önemlidir. Ayırıcılar, önemli miktarda sıvı elektrolit emebilme ve emilen miktarı hücre çalışması sırasında tutabilme yeteneğine sahip olmalıdır. Yüksek enerji ve yüksek güç uygulamaları için kalınlık parametresi çok önemli bir faktördür. Ayırıcı ne kadar ince olursa mekanik dayanımı o kadar düşük olmakta ve hücre montajı sırasında delinme oluşma olasılığı o kadar yüksek olmakta, bu da iç kısa devrelere yol açabilmektedir. Öte yandan, daha kalın ayırıcılar daha yüksek dirençler sunmakta ve bu da hücrenin performansını düşürmektedir. Gözenekler içerisinde yeterli miktarda elektrolitin tutulabilmesi ve yüksek iyon iletkenliğinin sağlanabilmesi için optimum gözenekliliğe ihtiyaç duyulmaktadır. Tipik olarak, lityum-iyon pil ayırıcılarının gözenekliliği %40'tır. Ayırıcıların kritik bir işlevsel özelliği geçirgenlikleridir. Katı bir ayırıcının bulunması, iyon iletken elektrolitin etkin direncini önemli ölçüde artırmaktadır. Ayırıcılar, sıvı elektrolit ile emdirildiğinde düz kalmalı ve kıvrılmamalıdır. Pil montajında kullanılan tüm malzemelerin, pilin nemden etkilenmesini önlemek için hücreye girmeden önce 80 °C'de vakum altında kurutulması gerektiği göz önünde bulundurularak, ayırıcıların bu kurutma koşulları altında minimum büzülme göstermesi ve kırışmaması gerekmektedir [124].

3.6. Lityum İyon Pillerde Kullanılan Bağlayıcılar

Lityum iyon pillerden en iyi enerji iletimini elde etmek için, tüm bölgeleri birbirine bağlayan sağlam, düşük dirençli ve sürekli iç yollar sağlayabilen polimerik bağlayıcıların geliştirilmesi özel bir öneme sahiptir. Elektrotlarda ağırlık oranının düşük olmasına rağmen bağlayıcı, elektrot bütünlüğünün korunmasında ve yüksek elektrokimyasal performansın sağlanmasında önemli rol oynamaktadır.

Politetrafloroetilen (PTFE) bağlayıcı yüksek kimyasal ve termal dirençleri ve mükemmel bağlanma özellikleri nedeniyle, lityum iyon pillerde hem anotlar hem de katotlar için bağlayıcı olarak kullanılmaktadır. Ancak, PTFE bağlayıcı elektrotların üretimi sırasında sulu bir çözücü ve stabilizatöre gereksinim duyulması aktif malzemelerin su ve stabilizatörlerle uyumsuzluğuna neden olabilmektedir [125].

Geleneksel ve ticari bir bağlayıcı olarak poliviniliden florür (PVDF), herhangi bir yüzey aktif madde veya stabilizatör olmaksızın organik çözücülerde yüksek

dağılılabirliğe sahip inorganik parçacıkların yanı sıra yüksek mekanik mukavemet, iyi işlenebilirlik ve geniş bir potansiyel aralığında (5 V'a kadar. Li^+/Li karşı) yüksek elektrokimyasal kararlılık gibi diğer ilgi çekici özellikler sunmaktadır. Ancak, PVDF bağlayıcının elektrotlarda birkaç doğal sınırlaması mevcuttur. PVDF bağlayıcı, yalıtım özellikleri nedeniyle Li^+ iyon ve elektron taşınmasını kısıtlayarak elektrot kinetiğini yüksek hızlarda verimsiz hale getirmektedir. Uzun vadeli elektrokimyasal kararlılık için, PVDF bağlayıcının düşük esnekliği ve ticari elektrolitlerdeki şişme, elektrotların uzun çevrim ömrü taleplerini karşılayamamaktadır [126]. PVDF tabanlı elektrotlar ortam sıcaklığında iyi performans gösterirken, yüksek sıcaklıkta ($55\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde) önemli kapasite kaybına uğramaktadırlar. Kapasite kaybı, PVDF ile metalik Li veya lityumlanmış grafit (Li_xC_6) (karbon esaslı anotlar) arasındaki yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen ekzotermik reaksiyona atfedilebilmekte ve bu reaksiyon kararlı lityum florür (LiF) ve doymamış flor bileşikleri ($-\text{CH}=\text{CF}-$) elde edilmesini sağlamaktadır. Bu reaksiyon sadece Li^+ iyonlarını tüketmekle kalmaz ve lityum çıkarma reaksiyonu için Li iyonlarının kullanılabilirliğini azaltmakta ve aynı zamanda Li^+ iyonları ile geçirgen olmayan doymamış bir flor bileşiği oluşturmaktadır. Ek olarak, PVDF bağlayıcı hidrojen florür (HF) üretecek şekilde ayrışabilmekte, bu da Li tuzuyla şiddetli ve ekzotermik reaksiyona girerek pilin çalışmasını engellemektedir [125].

PVDF, yüksek yapışma gücü ve kimyasal inertlik avantajlarına sahip yaygın bir N-Metil-2-pirolidon (NMP) esaslı bağlayıcıdır. Ancak, NMP çözücüsü çevre dostu değildir ve toksiktir, cilt ve göz tahrişine yol açmaktadır. Öte yandan karboksimetil selüloz (CMC), çevre dostu ve düşük maliyetli olma avantajlarına sahip yaygın bir su bazlı bağlayıcıdır. CMC, polimer zinciri boyunca karboksi gruplarıyla güçlü molekül içi hidrojen bağlarını kesmek için basit bir alkali katalizli reaksiyon yoluyla selülozdan sentezlenmekte ve böylece iyi bir suda çözünürlük sağlanmaktadır. Ayrıca, CMC'nin hidroksil ve karboksil grupları, daha düşük difüzyon direnci ve daha yüksek iyonik iletkenlik için elektrotların yüzey ıslanabilirliğini iyileştirebilmektedir. Elektrot kurutma işlemi sırasında, CMC molekül içi etkileşim nedeniyle kümelenmekte ve kırılğan hale gelmektedir. Bu nedenle, kırılğanlığı azaltmak için sıklıkla stiren-bütadien kauçuğu (SBR) CMC bağlayıcıya eklenmektedir [127].

Sodyum karboksimetil selüloz (CMC-Na), elektrot üretimi için temsili bir su bazlı bağlayıcıdır. Pillerdeki lityum iyonlarının çıkarılması sürecinde, CMC-Na iyonize olabilmektedir. Bu durumda oluşan sodyum iyonları, pozitif elektrot materyalindeki

veya elektrolitteki lityum iyonlarıyla değişim reaksiyonlarına girebilmektedir. Bu durum, önemli miktarda lityum birikimine yol açabilmektedir. Bu sorunları çözmek için CMC-Na, hem mükemmel bağlanma performansı gösteren hem de Li iyonlarını bağlayan ve serbest bırakan CMC-Li ile değiştirilebilmektedir. CMC-Li, pozitif ve negatif elektrotlar arasında Li iyonlarının çıkarımını artırarak CMC-Na'ya kıyasla pilin özgül kapasitesini iyileştirmektedir. Bu ayrıca döngü verimliliğini artırmakta ve Li iyonlarının elektrot arasındaki difüzyon yollarını kısaltmaktadır [128].

Poliakrilik asit (PAA) bağlayıcı, benzersiz kimyasal ve mekanik özellikleri nedeniyle pil performansının iyileştirilmesinde önemli bir rol oynamaktadır. PAA, aktif malzemeler ve akım toplayıcılarla güçlü hidrojen bağları ve kovalent bağlar oluşturan bol miktarda karboksilik asit (-COOH) grubu içermektedir. Bu, sağlam yapıyı sağlamakta ve döngü sırasında elektrot parçalanmasını engellemektedir. PAA, elektrot yüzeyinde kararlı bir katı elektrolit ara faz (SEI) tabakasının oluşumuna katkıda bulunmaktadır. Bu tabaka elektrot/elektrolit arayüzünü kararlı hale getirmekte, yan reaksiyonları azaltmakta ve lityum iyon taşınmasını kolaylaştırmaktadır. PAA'daki karboksilik gruplar, çözünmüş lityum iyonlarıyla etkileşime girerek çözünme sürecini hızlandırmakta ve lityum iyonunun elektrota girmesini artırmaktadır [129].

Poliakrilonitril (PAN) esaslı bağlayıcılar, lityum iyon piller için önemli özelliklerinden dolayı bir potansiyel haline gelmiştir. PAN, hidrojen bağı, dipol-dipol etkileşimleri ve Van der Waals kuvvetleri yoluyla aktif malzemeler ve akım toplayıcılarla sağlam etkileşimlere olanak tanıyan güçlü polarite gösteren nitril grupları ($C\equiv N$) içermektedir. PAN, yüksek erime sıcaklığına ($>300\text{ }^{\circ}\text{C}$) sahip olduğundan, PVdF ve CMC gibi geleneksel bağlayıcılara kıyasla termal olarak kararlı yapıya sahiptir. Bu bağlayıcı ile kullanılan elektrotlar, karbonat elektrolitleriyle düşük temas açıları sergilemekte olup, iyi ıslanabilirlik göstermektedir. Bu durum, lityum iyon göçünü artırmakta ve yük transfer direncini azaltmaktadır. Ayrıca, aktif malzemelerin üzerinde daha geniş yüzey alanı kaplaması sağlayarak, elektrolit ayrışmasını engelleyen ve başlangıçtaki kolombik verimliliği artıran yapay bir pasifleştirme tabakası işlevi görmektedir [130,131].

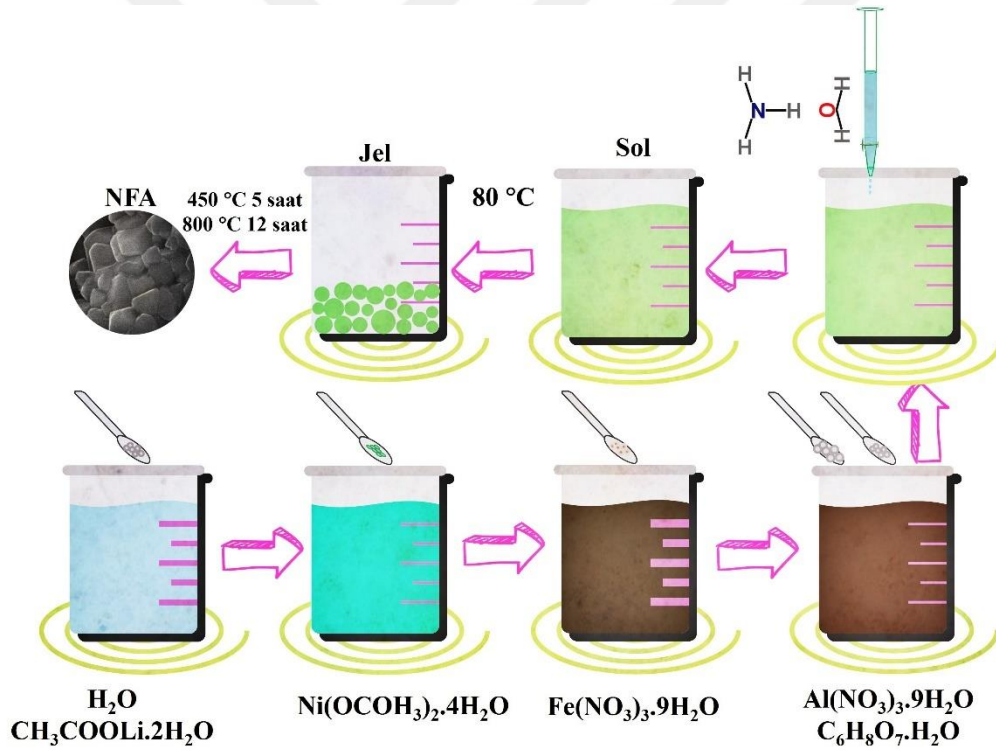
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Katot ve Anot Malzemelerinin Sentezi

4.1.1. $\text{LiNi}_x\text{Fe}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ (NFA) katot malzemesini sentezi

Yeni nesil katot malzemesi olan NFA türleri sol jel yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Sol jel işlemi gerçekleştirmek için, 100'er mL saf su ile dolu üç beher içerisine ayrı ayrı 1,05 mmol lityum asetat dihidrat ($\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) eklenerek tamamen çözündürülmüştür. Fazla lityum eklenmesinin nedeni, kalsinasyon sırasında yapıdan uzaklaşan lityumun korunması ve yapının tamamen oluşumunun sağlanmasıdır. 0,80 mM nikel asetat tetrahidrat ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) nikel kaynağı olarak kullanılmıştır. Nikel kaynağı çözeltiler içerisine ilave edilerek açık ve şeffaf yeşil bir renk elde edilene kadar karıştırılmıştır. Üç farklı NFA türü için 0,05 mM, 0,1mM ve 0,15 mM demir asetat nonahidrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) içerisine eklenerek çözeltilerin tamamen homojen şekilde karışması için beklenilmiştir. Çözelti tamamen karıştığında şeffaf bir kahverengi renk elde edilmiştir. Alüminyum kaynağı olarak 0.15 mM, 0,1 mM ve 0,05 mM (Fe+Al: 0,2 mM olacak şekilde) alüminyum nonahidrat ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) çözeltiler içerisine ilave edilerek karıştırılmıştır. Metal iyonlarının çözeltide karalı bir şekilde dağılmasını sağlamak ve kontrollü jel oluşumu için şelatlayıcı bir rol oynayan sitrik asit ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) geçiş metal kaynaklarının miktarının toplamının bir buçuk katı kadar çözeltilere ilave edilmiştir. 30 dakika karıştırıldıktan sonra çözeltiler şeffaf yeşil rengini almıştır. Sitrik asit ortamı asidik yapmaktadır. Kontrollü şekilde ilave edilen amonyak (%25), pH'ı yükselterek metal sitrat komplekslerinin kontrollü şekilde hidrolize olmasını ve jelleşmesini sağlamaktadır. 7 civarında ayarlanan pH, metal iyonlarının çökelmeden kompleks halinde kalmasına ve jel oluşumuna katkıda bulunmaktadır. Amonyak çözeltisi kontrollü bir şekilde ve yavaş yavaş ilave edilmiştir. Çözeltilerin yavaş bir şekilde pH artışı göstermesi kontrollü kondensasyonu teşvik etmektedir. pH artışının hızlı olması yapıda istenmeyen çökelmelerin oluşumunu ortaya çıkaracaktır. Yavaş ve gerekli pH ayarlaması yapıldıktan sonra amonyak çözeltisinin yapıdan uzaklaşmasını engellemek adına beherlerin üzeri kapatılarak 1 saat karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra manyetik karıştırıcılar 80°C'ye getirilmiş ve jelleştirme işlemi bitene kadar hafif

karıştırma ortamında jelleştirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Homojen kuruma ve jel oluşumu için beherin üzeri yarı kapalı şekilde işleme devam edilmiştir. Jel oluşumu sırasında önce hidroliz sonra polikondensasyon meydana gelmektedir. Daha sonra sol durumundan jel durumuna geçişte ağ yapısı oluşmakta ve en sonunda su ve amonyak yapıdan uzaklaştırılmaktadır. 80 °C’de jel oluşumları 3 saat içerisinde gözle görülür bir duruma gelmiştir. Jelleştirilen ürünler 120 °C’de 12 saat boyunca ortama açık bir fırında kurutulmuştur. Ardından 2 °C/dk hızla 450 °C’de 5 saat, 800 °C’de 12 saat koruyucusuz atmosferde ve kül fırında kalsine edilmişlerdir. İşlem sonucunda $\text{LiNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.05}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ (NFA1), $\text{LiNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.10}\text{Al}_{0.10}\text{O}_2$ (NFA2) ve $\text{LiNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.05}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ (NFA3) siyah tozları elde edilmiştir. Elde edilen tozlar içerisinde mevcut olacak kalıntılardan kurtulabilmek adına ethanol-su karışı ile yıkanmıştır. NFA üretim aşamalarını Şekil 4.1’de gösterilmiştir.

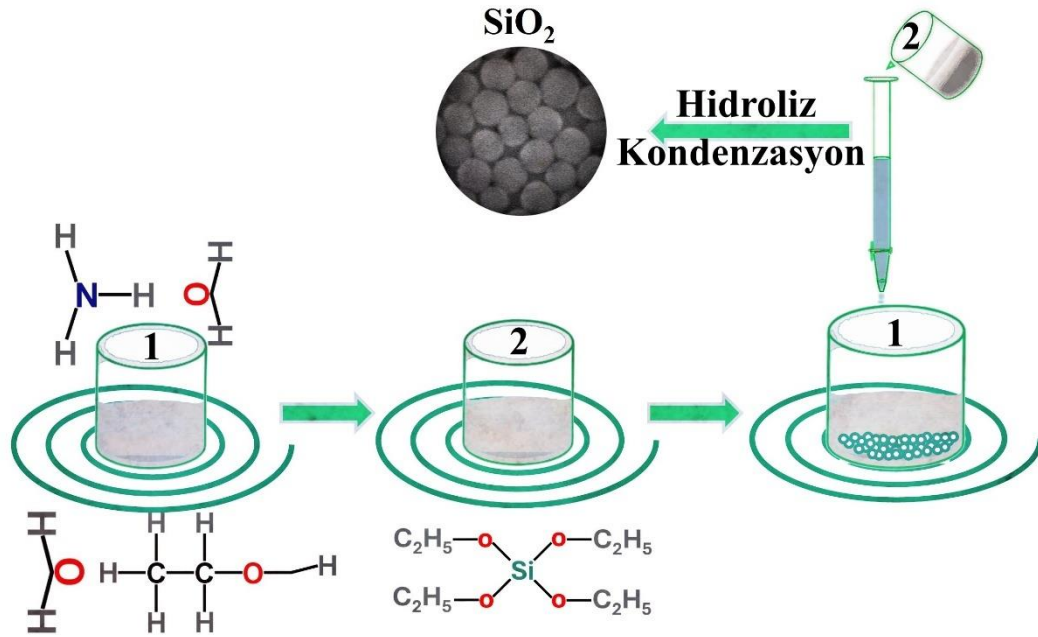


Şekil 4.1. $\text{LiNi}_{0.8}\text{Fe}_x\text{Al}_{1-y}\text{O}_2$ tozlarının sentezi.

4.1.2. Amorf SiO_2 nano kürelerinin sentezi

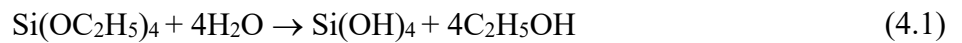
Amorf SiO_2 nano küreleri modifiye edilmiş Stöber yöntemi ile elde edilmiştir. Başlangıç olarak 1. beher içerisine 140 ml etanol ve 20 ml saf su edilip bir müddet karıştırıldıktan sonra edildikten sonra 10 ml amonyak (%25) yapıya ilave edilmiştir. 2. Beher içerisine ise 6.5 ml TEOS ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) ilave edilerek gerekli sürede

karıştırılmıştır. Daha sonra kuvvetli karıştırma altında 2. beher, 1. beher içerisine yavaş yavaş damlatma usulü ile ilave edilmiştir. Bu süre zarfı içerisinde eş boyutlu tanelerin oluşabilmesi için karıştırma hızı ve damlatma hızı sabit tutulmuştur. Damlatma hızının sabit tutulabilmesi adına şırınga pompası kullanılmıştır. Karışım hızı yavaşlatılarak ortam sıcaklığında 18 saat sonunda amorf SiO₂ partükülleri elde edilmiştir. pH 5 olana kadar saf su ve etanol karışımı ile 8000 rpm dönme hızında 5 dakikada bir santrifüjlenmiştir. Santrifüjlenen tozlar 24 saat boyunca 60 °C’de kurutulma işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlem sonucunda amorf beyaz SiO₂ nano küreleri elde edilmiştir. Karbon kaplamasında kullanılan tozlar, pH değeri 7 olana kadar yıkanmıştır. Bu işlemle amonyak kalıntıları, amonyum iyonları ve çözünmeyen organik maddeler yapıdan uzaklaştırılmıştır. Aynı zamanda, yüzeydeki karbon öncüllerinin (resorsinol–formaldehit) bağlanması için gerekli olan silanol gruplarının (Si–OH) korunması sağlanmıştır. Amorf SiO₂ nano kürelerinin üretim şeması Şekil 4.2’de sunulmuştur.

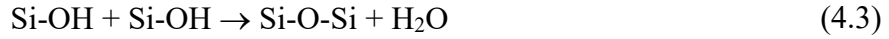
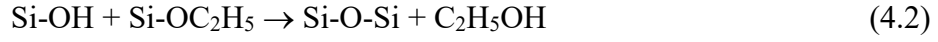


Şekil 4.2. Amorf SiO₂ nano kürelerinin üretim şeması.

Burada amorf SiO₂ nano küreleri hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları sonucu elde edilmiştir. Burada TEOS su ile reaksiyona girerek silanol (Si-OH) grubunu oluşturmaktadır. Amonyak ise kataliz görevi üstlenip pH’ı artırarak reaksiyonu hızlandırmaktadır. Hidroliz reaksiyonu denklem 4.1’de gösterilmektedir [132]:

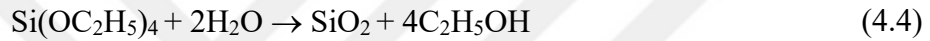


Silanol (Si-OH) grupları kendi aralarında veya kalan etoksi grupları ile alkoksil ve hidroksil kondenzasyonu yaparak Si-O-Si bağlarını oluşturmaktadırlar. Alkoksil kondenzasyonu denklem 4.2’de ve hidroksil kondensasyonu denklem 4.3’te gösterilmiştir:



Bu iki kondenzasyon türü rastgele bir sıra ile gerçekleşir ve sonuç olarak çapraz bağlı amorf bir SiO₂ yapısı elde edilmektedir.

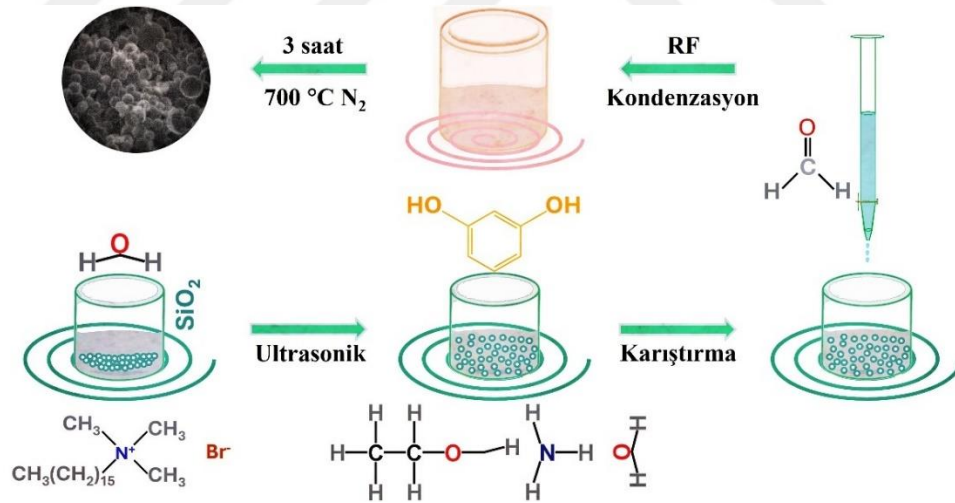
Bu reaksiyonlar ile amorf SiO₂ nano kürelerinin oluşumu tek reaksiyon şeklinde denklem 4.4’te gösterilmiştir [133]:



Amorf SiO₂ nano kürelerinin homojen ve istenilen boyutta oluşması ethanol/su, amonyak miktarı ve TEOS miktarının optimizasyonu ile gerçekleştirilir. Amorf SiO₂ nano küre üretiminde ideal ethanol/su oranı, sistemdeki çözücünün polaritesini, TEOS’un çözünürlüğünü ve çekirdeklenme/kondenzasyon dengesini doğrudan etkilemektedir. Bu oran, partikül boyutu, küresellik ve eş dağılım için kritik role sahiptir. Bu çalışmada ideal olan 7/1 oranı kullanılmıştır. Eğer bu oran daha yüksek olursa düşük ortam polaritesi elde edilmektedir. Böylece TEOS daha yavaş hidroliz olmakta ve daha az çekirdek oluşmaktadır. Böylece çok küçük küreler elde edilmektedir. Eğer bu oran düşük ise hızlı çekirdeklenme ve düzensiz büyüme gerçekleşmektedir. Bunun sonucunda büyük ve geniş dağılımlı tanecikler oluşmaktadır. Amonyak çözeltisi bu üretim için kritik bir role sahiptir. Sadece Ph ayarlanması için değil aynı zamanda hidroliz ve kondensasyon reaksiyonlarının hızını ve mekanizmasını kontrol etmektedir. TEOS miktarı en önemli parametrelerden biridir. TEOS miktarı arttıkça elde edilen SiO₂ partikül miktarı artmaktadır. Bunun sonucunda tanecik boyutu büyümektedir. Fakat çekirdeklenme/büyüme oranı dengesi bozulmaktadır. En iyi nano küreleri elde edebilmek için TEOS/NH₃/H₂O oranı optimize edilmiş olmalıdır [134].

4.1.3. Amorf SiO₂/C tozlarının sentezlenmesi

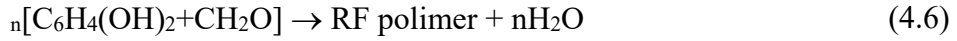
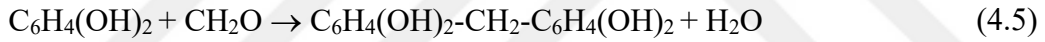
Elde edilen amorf SiO₂ nano kürelerinin yüzeyi karbon ile kaplanarak SiO₂/C yapısı elde edilmiştir. Karbon kaynağı olarak resorsinol (C₆H₆O₂) / formaldehit (CH₂O) (RF) reçine kullanılmış ve ardından yüksek sıcaklıkta piroliz edilmiştir. 800 mg amorf SiO₂ tozları ve 1800 mg C₁₉H₄₂BrN (CTAB) yüzey aktif maddesi 70 ml saf su içerisine ilave edilmiştir. Elde edilen çözelti 30 dakika ultrasonik işleme tabi tutulmuştur. 10 dakika karıştırıldıktan sonra sırasıyla 350 mg resorsinol, 30 ml ethanol ve 0.25 ml amonyak çözelti içerisine ilave edilmiştir. 30 dakika karıştırıldıktan sonra 0.6 ml formaldehit şırınga pompası ile yavaş bir şekilde yapı içerisine ilave edilmiştir. Elde edilen çözelti 50 °C'de 6 saat bekletildikten sonra 16 saat ortam sıcaklığında karıştırılmadan polimerizasyon reaksiyonlarının tamamlanması için bekletilmiştir. Elde edilen pembe-kiremit kırmızısı arası renkteki karışım vakum filtrasyon işlemine tabi tutulmuştur ve 1 kaç kez saf su ile yıkanmıştır. Elde edilen ürün 60 °C'de etüv içerisinde 24 saat boyunca kurutulmuştur. Bu adımdan sonra elde edilen tozlar N₂ atmosferinde, 2 °C/dakika hızda 700 °C'ye çıkarılarak 3 saat tüp fırın içerisinde piroliz edilmiştir. SiO₂/C yapısının üretim şeması Şekil 4.3'te gösterilmiştir.



Şekil 4.3. SiO₂/C yapısının üretim şeması.

Burada CTAB, SiO₂ nano küreleriyle etkileşerek yüzeyde düzenli bir yapı oluşturmaktadır. Bu yapı RF tabakasının yüzeye kolay tutunmasını sağlamaktadır. Normalde SiO₂ nano küreler oldukça negatif yüklüdür. SiO₂ yüzeyinde çift katmanlı bir yapı oluşturup pozitif yüklerle süsleyen katyonik CTAB ilavesi yüzey yükünü önemli ölçüde artmakta ve CTAB konsantrasyonu önemli bir parametre olarak ortaya çıkmaktadır. CTAB ilave edildiğinde, SiO₂ çekirdeğin yüzeyinde ince bir polimer

kaplama oluşmakta ve daha yüksek CTAB konsantrasyonlarında daha kalın bir kaplama oluşmaktadır [135]. Amonyak çözeltisi RF reçine polimer nano kürelerinin oluşumunda kritik bir rol oynamaktadır. Amonyak çözeltisi, bazik bir ortam oluşturmaktadır ve resorsinolün formaldehit ile reaksiyona girmesini hızlandırmaktadır. Resorsinol, formaldehit ile hızlı bir şekilde reaksiyona girerek çok sayıda hidroksimetil türü oluşturabilmektedir. Büyüyen hidroksimetil türleri, amonyak molekülleriyle elektrostatik etkileşim nedeniyle emülsiyon damlacıklarının yüzeyinde konumlanmakta ve hidrotermal işlem sırasında bu türlerin daha fazla çapraz bağlanması, düzgün kolloidal kürelerle sonuçlanmasını sağlamaktadır. Çözeltideki NH_4^+ , RF'nin polimerizasyonunu hızlandırmasının yanında, kürelerin dış yüzeyine yapışarak diğer alkali kaynaklar tarafından sağlanamayan pozitif yükler sağlayarak agregasyonu da önlemektedir [136]. Formaldehit yavaş yavaş damlatılmaya başladığında resorsinol ile kondenzasyon reaksiyonu girmeye başlamakta ve yüzeyde RF polimer tabakası oluşumu başlamaktadır. Denklem 4.5'te resorsinol ve formaldehitin kondenzasyon reaksiyonu gösterilmekte ve denklem 4.6'da polimerizasyonun devam reaksiyonu gösterilmiştir:



Reaksiyonlar sonucu denklem 4.7'de gösterildiği gibi SiO_2 yüzeyinde polimer tabakası oluşmaktadır.



Elde edilen yapı yukarıda bahsedilen bekleme sürelerinde bekletildiğinde RF polimeri yavaşça SiO_2 yüzeyinde daha yoğun ve homojen bir tabaka haline gelmektedir. Uzun süreli bekleme aşaması, polimer ağının tamamlanmasına ve RF polimer reçinenin yüzeye iyice tutunmasını sağlamaktadır. Daha sonra belirli sıcaklıkta ve inert ortamda karbonizasyon reaksiyonu gerçekleştirilmekte ve SiO_2/C yapısı elde edilmektedir.

4.1.4. Katot ve anot elektrotlarının hazırlanması

Elde edilen NFA, SiO_2 ve SiO_2/C tozlarından elektrot hazırlanmıştır. NFA katot malzemeleri için yüksek molekül ağırlıklı %10 PVDF (polivinilidin florür, Solef 5130) 1,75 ml NMP (N-metil 2 prolidin, Merck) içerisinde çözündürülmüştür. Tamamen

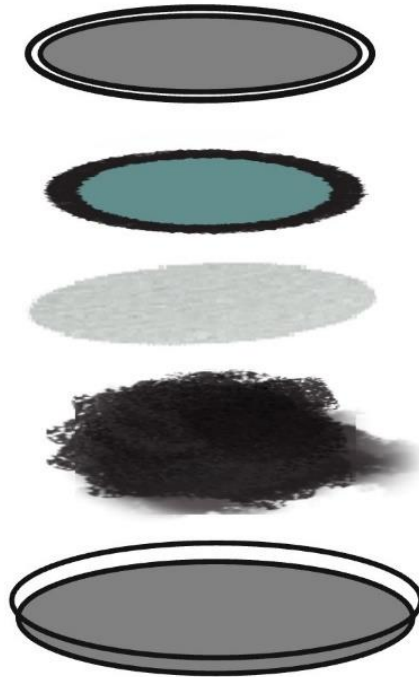
Çözünme işlemi tamamlandıktan sonra viskoz bir yapı elde edilmiştir. Bu yapı içerisinde iletken malzeme olarak %10 karbon siyahı (Super P, TIMCAL) ilave edilerek 1 saat daha yüksek hızda karıştırılmıştır. Yapının tamamen homojen olabilmesi için 50 °C sıcaklık uygulanmıştır. Yapı tamamen homojen hale geldiğinde %80 NFA tozları ilave edilerek 2 saat daha yüksek karıştırma altında karıştırılmaya devam edilmiştir. Belirli bir kıvama gelen çamur doctor blade vasıtası ile alüminyum folyo üzerine 250 µm kalınlığında sıvanmıştır. Elde edilen çamurlar 24 saat boyunca 60 °C’de vakumlu etüvde kurutulmuştur. Elde edilen çamurlar, elektrokimyasal sonuçların yorumlanacağı piller için 19 mm çapında kesilmiş ve pil basım işlemine kadar fırında bekletilmeye devam edilmiştir. NFA numuneleri için yükleme oranı ~9,2 mg/cm² olarak belirlenmiştir. SiO₂ ve SiO₂/C elektrotları için 3 ml saf su içerisinde %5 CMC (karboksi metil selüloz, Sigma Aldrich) ilave edilmiş ve viskoz bir yapı elde edilene kadar karıştırılmıştır. Elde edilen karışım içerisinde iletken malzeme olarak %20 karbon siyahı (Super P, TIMCAL) ilave edilerek 1 saat daha yüksek hızda karıştırma işlemine devam edilmiştir. Karbon siyahı yapıya tam olarak karıştıktan sonra %70 aktif malzeme (SiO₂ veya SiO₂/C) ilave edilmiş ve yüksek karıştırma altında 2 saat karıştırılmıştır. En son yapıya esneklik sağlaması amacı ile %5 SBR (stiren bütadien kauçuk, Sigma Aldrich) ilave edilmiş ve 1 saat daha karıştırma işlemine devam edilmiştir. Belirli viskoz akıştaki çamur doctor blade vasıtası ile bakır folyo üzerine 200 µm kalınlığında sıvanmıştır. Nihai ürün 24 saat boyunca 60 °C’de vakumlu etüvde kurutulmuştur. Bakır folyo üzerine kaplanan çamur, yarım hücrenin elektrokimyasal sonuçlarını incelemeye kullanılan piller için 13 mm çapında kesilmiş ve pil basım işlemine kadar fırında bekletilmeye devam edilmiştir. SiO₂ ve SiO₂/C numunelerinde yarım hücre için yükleme alanı 3,2 mg/cm² olarak belirlenmiştir. Folyolar üzerine sıvanmış ve elde edilmiş NFA ve SiO₂ amurlarının şematik görüntüsü Şekil 4.4’te gösterilmiştir.



Şekil 4.4. NFA ve SiO₂ amurlarının şematik görüntüsü.

4.1.5. Düğme tipi pil üretimi

CR2032 Düğme tipi pillerin üretimi, içerisi argon dolu eldivenli kutu (MBRAUN) içerisinde gerçekleştirilmiştir. H₂O ve O₂ oranları <0,05 ppm şartlarında çalışılmıştır. Pil bileşenleri elektrotlar, ayırıcı (Cellgard 2300), pozitif ve negatif kapak, yay, ara pul ve elektrolitten meydana gelmektedir. Yarım hücre için elektrolit olarak 1,2 M LiPF₆ (lityum hekzaflorofosfat, Merck) tuzu 1 gece önceden eldivenli kutu içerisindeki vakumlu etüvde kurutulmuştur. Ayrıca hacimce 1:1 olacak şekilde EC:DMC (etilen karbonat/dimetil karbonat, Merck) kullanılmıştır. Ağırlıkça %10 FEC (floro etilen karbonat, Merck) daha iyi SEI oluşumu için yapıya ilave edilmiştir. Yarım hücreleri oluşturmak için karşıt elektrot olarak 13,6 mm çapında lityum çipler kullanılmıştır. Ayrıca tam hücre çalışmalarında negatif/pozitif (n/p) oranının tutturulabilmesi adına farklı çaplarda da kesim işlemi gerçekleştirilmiştir. Tam hücre için katot yükleme alanı 20,6 mg/cm² seçilirken, anot için yükleme alanı 3,9 mg/cm² seçilmiştir. Elektrolit olarak ise 1,2 M LiPF₆ ve EC:DMC 1:1 (v/v) pilin ağırlığının %10 kadar konulmuştur. Ayırıcı olarak 19 mm çapında Cellgard ayırıcı kullanılmıştır. Ayrıca ticari LiNi_{0.08}Co_{0.15}Al_{0.05} ile SiO₂/C hücresi n/p 1.1 olacak şekilde ayarlanıp tam hücre oluşturulmuş ve NFA 1-SiO₂/C tam hücresi ile karşılaştırılmıştır. Pil basma aparatı ile hücreler birleştirilmiş ve elde edilen 2032 piller 1 gün boyunca yaşlandırılmıştır. Pil bileşenlerinin şematik görüntüsü Şekil 4.5'te gösterilmiştir.



Şekil 4.5. 2032 pil bileşenlerinin şematik görüntüsü.

4.2. Malzeme Karakterizasyonu

4.2.1. Morfolojik karakterizasyon

Elde NFA, SiO₂ ve SiO₂/C tozlarının kristal yapılarını ve kafes parametrelerini XRD (X-ışını kırınımı, Rigaku DMax 2200) Cu-K α radyasyonu kullanılarak tespit edilmiştir. FESEM (alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu, FEI Quanta Q400) kullanılarak malzemelerin yüzey morfolojisini ve mikroyapısı ve EDS (enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi) kullanılarak malzemelerin kimyasal bileşimleri incelenmiştir. Malzemelerin yapılarını atomik düzeyde incelemek için çok yüksek çözünürlüklü TEM (geçirimli elektron mikroskobu, FEI TALOS F200S 200kV) ve kristal yapı ve fazların belirlenebilmesi için SAED (seçici alan elektron kırınımı) kullanılmıştır. Titreşim modları ile malzemenin kimyasal bağlarını tespit etmek, karbon kaplamanın varlığını ortaya koyabilmek adına Raman spektrometresi (Kaiser RXN1) ve FTIR (Shimadzu IRAffinity-1S) kullanılmıştır. Malzemelerin elementel bileşimi, kimyasal bağları ve oksidasyon durumlarını analiz etmek için XPS (X-ışını fotoelektron spektrometresi, Thermo Scientific K-Alpha) analiz tekniği kullanılmıştır.

4.2.2. Elektrokimyasal Karakterizasyon

Elektrokimyasal analizler için argon dolu eldivenli kutu içerisinde 2032 yarım hücreler ve tam hücreler oluşturulmuştur. Elektrokimyasal testler Gamry Instruments Reference 3000 cihazı kullanılmıştır. Elde edilen pil hücrelerinin elektrokimyasal redoks davranışlarını incelemek ve sistem mekanizması açıklayabilmek adına 0,1 mV/s hızında CV (çevrimsel voltometri) testleri gerçekleştirilmiş. NFA için 2,7-4,6 V çalışma voltaj aralığı kullanılırken, SiO₂ ve SiO₂/C için 0,01-2 V voltaj aralığı kullanılmıştır. CV için tarama hızı 0.1 mV s⁻¹ olarak belirlenmiştir. Ayrıca bu çalışma voltaj aralıklarında çevrim sırasındaki kapasite korunumu/kaybını tespit edebilmek adına C/2 hızında galvanostatik şarj ve deşarj testleri gerçekleştirilmiştir. Farklı C hızları kullanılarak hız değişiminin kapasite üzerine etkisi araştırılmıştır. Elektrot-elektrolit arayüzey reaksiyonlarının ve yük transferlerinin incelenmesi adına EIS (elektrokimyasal empedans spektroskopisi) testleri gerçekleştirilmiştir.

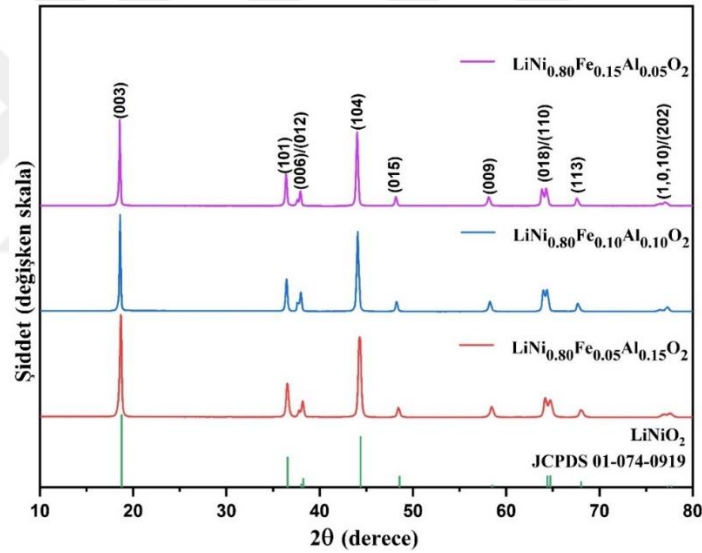


5. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1. NFA Malzemelerin Analizi

5.1.1. NFA malzemelerinin XRD analizi

$\text{LiNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.05}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ ve $\text{LiNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ yapıları sol jel yöntemi ile sentezlenmiştir. NFA numunesinin kristal yapısı ve kafes parametreleri XRD analizi sonucu elde edilen JCPDS 01-074-0919 kart numarası ile eşleştirilmiş, R-3m uzay grubunda tanımlanan tabakalı LiNiO_2 yapısı ile örtüşmektedir. Herhangi belirgin ikinci faz ve safsızlık görülmemiştir. NFA numunesinin XRD analiz sonuçları Şekil 5.1’de sunulmuştur.



Şekil 5.1. NFA numunelerinin XRD analiz sonuçları.

XRD analizi sonucunda elde edilen kafes parametreleri Tablo 5.1’de sunulmuştur. $\text{LiNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.05}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ için yaklaşık olarak $a = 2.8726 \text{ \AA}$ ve $c = 14.2161 \text{ \AA}$ olup, bu değerler malzemenin iyi düzenlenmiş bir tabakalı yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Bu parametreler, Ni içeriği yüksek katotlar için tipik olan altıgen tabakalı yapıyla uyumluluk sergilemektedir. Hesaplanan c/a oranı ~ 4.948 olarak bulunmuş ve bu oran 4.9’un üzerinde olup tabakalı yapının iyi geliştiğinin bir diğer göstergesidir [83]. Benzer Ni oranına sahip ancak Co içeren $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA) malzemesinde rapor edilen kafes parametreleri yaklaşık $a \sim 2.864 \text{ \AA}$ ve $c \sim 14.19 \text{ \AA}$ ’dur [137]. NFA malzemesinde Co’nun kaldırılıp yerine Fe ilave edilmesi ile

özellikle c ekseninde kafes genişlemesi gözlemlenmiştir. Bu durum, Fe ilavesinin iyonik yarıçapı ve değerlik etkileriyle ilişkilendirilmektedir. Fe içeriği arttıkça ($x = 0.05, 0.10, 0.15$) a ve c parametrelerinde hafif artışlar gözlemlenmektedir; bu durum, Fe^{+3} iyonunun yarıçapının Al^{+3} 'e göre biraz daha büyük olmasından kaynaklanmaktadır ($\text{Fe}^{+3} \sim 0.55 \text{ \AA}$, $\text{Al}^{+3} \sim 0.54 \text{ \AA}$, $\text{Ni}^{+3} \sim 0.56 \text{ \AA}$). Dolayısıyla Al'ın bir kısmının Fe ile değiştirilmesi, birim hücreyi çok az genişleterek c ekseninde ve tabakalar arası mesafede küçük bir artışa yol açmaktadır. Bununla birlikte Fe ve Al, Ni^{+3} 'e yakın boyutlarda üç değerlikli katyonlar olduğundan c/a oranı genel olarak değişmeden kalmakta, tabakalı yapının boyutsal stabilitesi korunmaktadır [66].

Tablo 5.1. $\text{LiNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.05}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ ve $\text{LiNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ yapılarının kafes parametreleri.

Katot tozları	a	C	c/a	d	(003)/(004)
$\text{LiNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.05}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$	2.8726	14.2161	4.948	4.7387	1.28
$\text{LiNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$	2.8841	14.2236	4.931	4.7412	1.24
$\text{LiNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	2.8881	14.2386	4.930	4.7462	1.21

Tabakalı LiNiO_2 türevi katotlarda $\text{Ni}^{+2}\text{-Li}^{+}$ katyon karışımı (yani Ni'nin Li katmanlarına geçmesi) yapısal düzeni bozarak performansı olumsuz etkileyebilen önemli bir faktördür. XRD deseninde bu karışımın varlığı, (003) düzlemi yansımasının (104) düzlemine göre relatif şiddeti ile değerlendirilmektedir [66]. Genellikle $I(003)/I(104)$ oranının 1.2'den büyük olması, katyonik karışımın düşük olduğuna, yani Ni^{+2} iyonlarının Li katmanlarında çok az bulunduğunu işaret etmektedir. NFA1 malzememiz için ölçülen $I(003)/I(104)$ oranı ~ 1.28 olarak tespit edilmiştir. Bu değer, ideal 1.2 eşik değerinin üzerinde olup, yapıda arzu edilen katyon karışımı elde edildiğini göstermektedir. Başka bir deyişle, Li tabakalarının yerini Ni^{+2} iyonları doldurmamaktadır.

Fe katkısının kafes parametrelerini etkilemesi, XRD desenlerindeki tepe konumlarının kayması ile de gözlemlenmektedir. Özellikle (003) yansıması, c eksen boyutundaki değişimlere duyarlıdır. Fe içeriği arttıkça (003) pikinin 2θ açısında hafif bir azalma (sola kayma) görülmekte; bu, c parametresinin büyümesine karşılık gelmekte ve tabakalar arası d(003) aralığının genişlediğini göstermektedir. Benzer şekilde, (101),

(104) gibi yansımalar da Fe dopingine bağı olarak konum değıştirmektedir. Bu değışimler, Fe^{+3} katksının kafesi genişletmesi sonucu XRD paternlerindeki pik kaymaları olarak tespit edilmiştir.

NFA numunelerinin XRD deseninde tabakalı R-3m yapıya özgü bazı çiftlerin ayrışmış pikler olarak görölmesi, yapının tabakalı biçimde düzenlendiğine dair güçlü kanıtlar sunmaktadır. Özellikle, düşük açılarda yakın konumda beklenen (006) ve (102) piklerinin ayrı ayrı gözlemlenebilmesi ve benzer şekilde yüksek aç bölgesindeki (018) ve (110) yansıma çiftinin belirgin şekilde çift ayrılmış olması tabakalı yapının iyi geliştiğini göstermektedir. Bu ayrışma, hekzagonal tabakalı yapı (O3 tipi katmanlı yapı) içerisindeki atomların düzenli bir şekilde sıralandığını ve R-3m simetrisine uygun olarak katmanlar arası uzaklıkların sabit olduğunu göstermektedir. Katyon karışımı veya yapısal bozukluğun çok yüksek olması durumunda bu çift piklerin birleşebileceğı veya belirginliklerini kaybedebileceğı bilinmektedir. Mevcut bulgular, NFA malzemesinde tabakalı LiNiO_2 benzeri yapının korunduğunu ve düzenli olarak oluştuğunu doğrulamaktadır.

NCA yapısında Co yerine düşük oranda Fe kullanılması ve NFA malzemesinin ortaya çıkarılması, yapısal özelliklerde bazı farklılıklara yol açmaktadır. Nikelce zengin tabakalı yapıda Co^{3+} yerine farklı bir iyonik yarıçapa ve elektronik yapıya sahip Fe^{3+} ilavesi kafes parametrelerini ve katyon karışımını etkilemektedir. Daha önceden belirtildiğı gibi, Fe ilave edildikten sonra kafes parametrelerinde Co'lu yapıya kıyasla hafif bir artış gözlenmiştir. Bu, Fe dopinginin muhtemelen daha büyük efektif iyon boyutu veya Ni^{2+} oluşumunu teşvik etmesinden kaynaklanmaktadır. Nitekim Fe varlığında, yük dengelemesi gereğı Fe^{3+} iyonları Ni tabakasına girerken, bir kısım Ni^{3+} iyonunun Ni^{2+} formuna indirgenmesi ve Li tabakalarına geçmesi söz konusu olabilmektedir. Fe katksının, Fe^{3+} ile Ni^{2+} 'nin Li tabakasında yer alarak toplam katyon karışım oranını bir miktar artırdığı ve bunun sonucunda I(003)/I(104) oranının düşüp (018)/(110) pik ayrışmasının zayıflamasında etkili olduğı bilinmektedir [138]. Fakat Şekil 5.1'den de görölebileceğı gibi, Fe ilavesi, yapının tamamen bozulmasına neden olmamış; aksine R-3m tabakalı yapı korunmuş, katyon karışımı için uygun değer elde edilmiş ve pik ayrışmaları açık şekilde gözlemlenmiştir. Ayrıca, Fe^{3+} -O bağları, Co^{3+} -O bağlarına kıyasla yapıyı termal olarak stabilize edebilmekte [67] ve yüksek Ni içeriğine rağmen yapının kararlılığına katkı sağlayabilmektedir. Sonuç olarak, Co yerine az miktarda Fe kullanımı, NFA malzemesinin kristal yapısını tabakalı R-3m

şeklinde tutarken, hafif kafes genişlemesi gibi etkiler göstermiştir. Katyon karışımının ve tabakalı yapının istenen düzeyde olması uygun sentez/doping stratejileri ile alakalıdır.

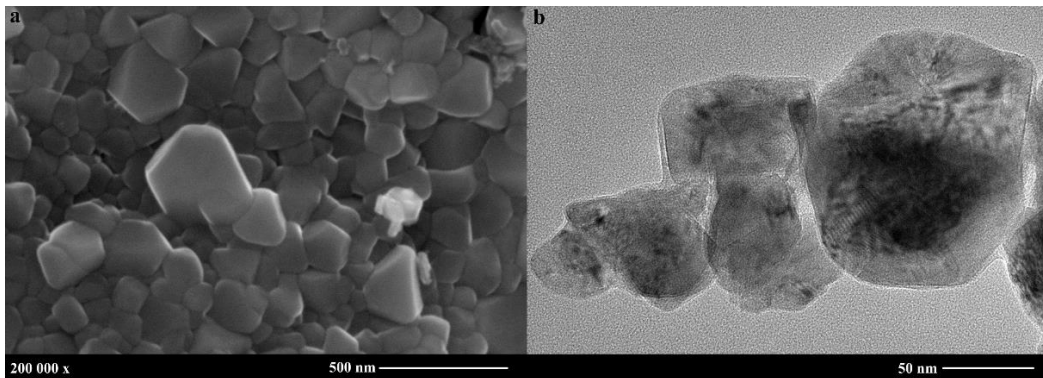
NFA tozunun XRD desenindeki (003) yansımasının genişliği kullanılarak Debye-Scherrer denklemi [139] ile ortalama kristal boyutu hesaplanmıştır. Denklem 5.1’de $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ (Cu-K α radyasyonu), $K=0,9$ (nano kristaller için şekil faktörü), $\beta = 251^\circ = 0.004382$ radyan (ilgili pik için yarı yükseklikten tam genişlik (radyan cinsinden) değeri ve $2\theta = 18.680^\circ$ (kırınım açısı) değerleri yerine konularak ortalama kristal boyutu yaklaşık 32,1 nm olarak hesaplanmıştır.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (5.1)$$

NFA malzemesi polidisperse bir dağılım gösterse de elde edilen kristal boyutu oldukça küçük boyutlu kristallitlere sahip olduğunu ve parçacıklarının nano boyutta kristal yapılar oluşturduğunu göstermektedir. Küçük kristalit boyutu, elektrot malzemesi olarak elektrokimyasal davranışı olumlu etkileyebilecek yüksek aktif yüzey alanı ve kısa difüzyon mesafeleri gibi özellikler sunmaktadır.

5.1.2. NFA numunelerinin FESEM ve HRTEM analizleri

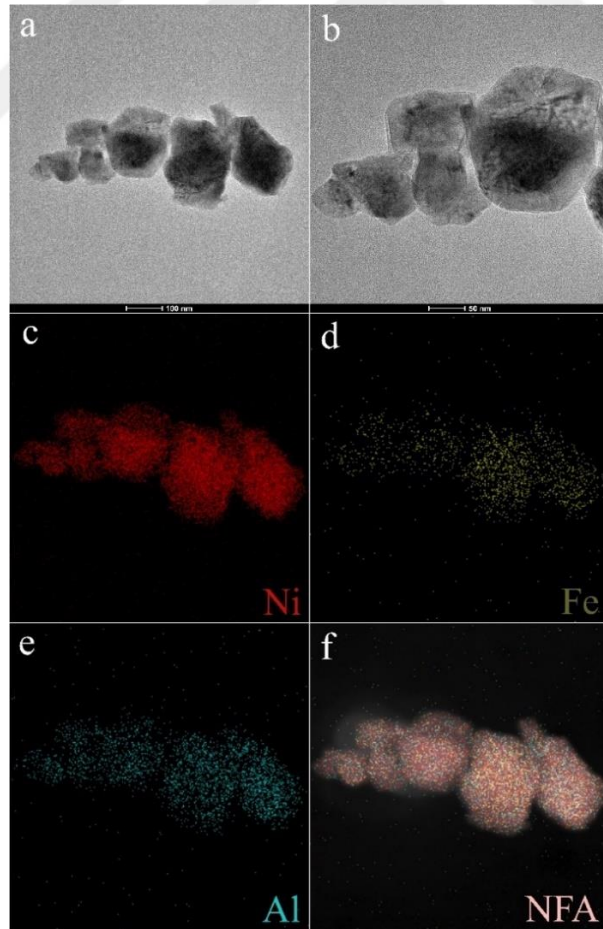
Şekil 5.2’de sol jel yöntemi ile üretilen NFA 1 numunesinin FESEM ve HRTEM görüntüleri sergilenmektedir. FESEM ve HRTEM görüntüleri, malzemenin çeşitli ölçeklerde parçacık morfolojisine sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.2. NFA 1 numunesinin FESEM ve HRTEM görüntüleri.

NFA numunesinde birincil tanecik boyutlarının nanometre ölçeklerinde olduğu görülmektedir. Küçük tanecikler, lityum difüzyon yollarını kısaltarak yüksek deşarj

kapasitesine katkıda bulunmakta ve tane sınırları boyunca reaktiviteyi artırabilmektedir. Elde edilen görüntülerde herhangi bir safsızlık veya ikincil faz tespit edilmemiştir. Bu durum, sentez koşullarının etkinliğini ve Fe/Al ilavelerinin katmanlı yapıda düzenli bir şekilde konumlandığını göstermektedir. Fe/Al katkılı NFA yapılarında, ilavelerin varlığı tane büyümesini bir miktar düzensizleştirerek daha parçacıklı bir morfolojiye yol açabilmektedir. Al katkısının, öncül hidroksit taneciklerinin düzenli büyümesini baskılayarak, katotta daha küçük ve dağınık tane morfolojisi oluşturduğu rapor edilmiştir [140]. Bu çerçevede, NFA 1 numunesinde katmanlı kristal yapı muhafaza edilirken, Fe ve Al katkısının etkisiyle tane boyut dağılımında homojenleşme ve partikül yüzeylerinde daha az çatlak/por oluşumu gözlemlenmiştir. İnce taneli mikroyapı, yapısal bütünlüğü korumaya yardımcı olarak elektrot yüzey alanını yönetilebilir seviyede tutmakta; bu da elektrolit etkileşimlerini dengelemekte ve istenmeyen yan reaksiyonları sınırlayabilmektedir [141]. Şekil 5.3'te, NFA numunesi için alınan HRTEM görüntüsü ve elementlerin dağılımını ortaya koyan noktasal haritalama resmi sergilenmiştir.

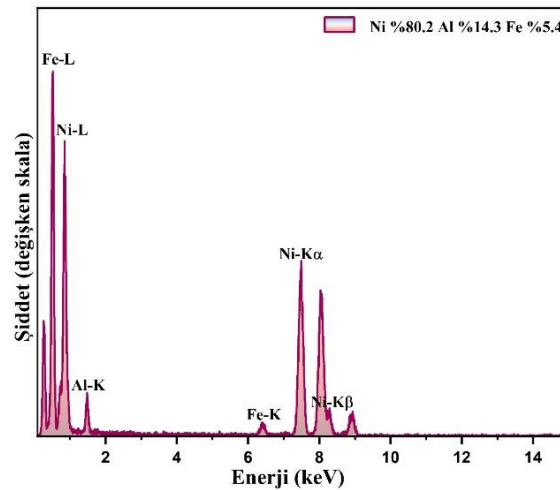


Şekil 5.3. NFA katot malzemesinin noktasal haritalama ve HRTEM görüntüsü.

NFA katot malzemesinin sol jel öncüleri üzerinden elde edilen HRTEM görüntüleri Şekil 5.3.(a) ve Şekil 5.3.(b)'de farklı büyütmelerde gösterilmiştir. NFA katot, polikristalin karakterli, ~50–200 nm boyut aralığında partikül dağılımı göstermiştir. Yüksek çözünürlüklü bölümlerde gözlemlenen belirgin kenar çizgileri, partiküller içindeki kristal tane sınırlarının net bir şekilde ayrıldığını ve kristal faz kalitesinin yüksek olduğunu göstermektedir. Noktasal element haritalandırması (a-d), Ni, Fe ve Al elementlerinin partikül boyunca homojen dağıldığını göstermektedir. Bileşik harita (f) ise bu üç elementin örtüşen dağılımını açık bir şekilde ortaya koymaktadır. Bu homojen dağılım, sol jel polikondenzasyon sürecinde metal sitrat komplekslerinin kontrollü hidroliz ve kondenzasyonu ile elde edilen yüksek iç karışımın doğrudan bir göstergesidir. Mikro yapıda gözlemlenen bu element homojenliği, katot yüzeyinde geçiş metali kümeleşmesini engelleyerek iyon difüzyon yollarını stabil tutmakta ve sonuçta yüksek döngüsel kararlılık ile geliştirilmiş elektrokimyasal performans sağlamaktadır.

5.1.3. NFA malzemesinin enerji dağılımlı X-ışınları spektrometrisi (EDS)

Şekil 5.4'te NFA 1, numunesinin enerji dağılımlı X ışınları spektroskopisi (EDS) analizi gösterilmiştir. NFA 1 katodu örneğinin EDS spektrumunda nikel (Ni) pikleri en yüksek şiddette olmak üzere alüminyum (Al) ve demir (Fe) elementlerine ait belirgin X-ışını pikleri tespit edilmiştir.



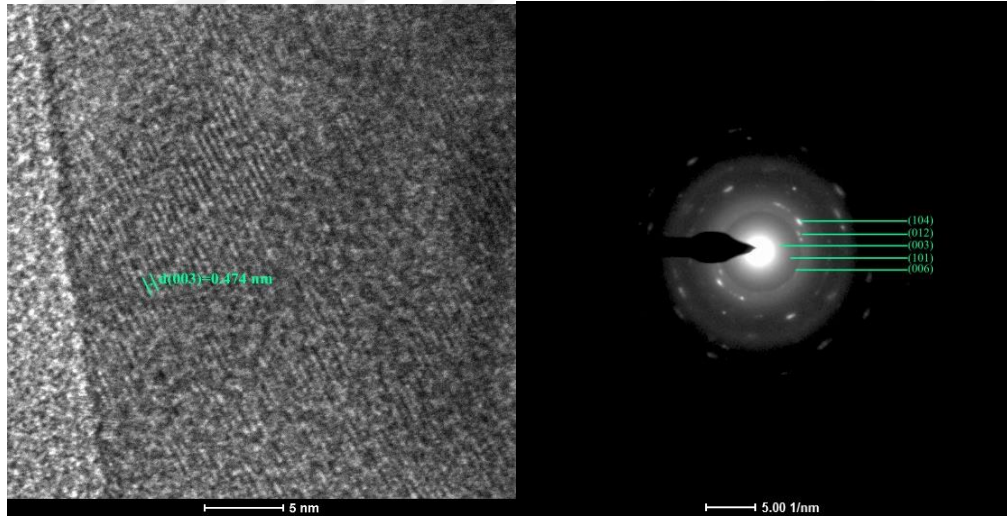
Şekil 5.4. NFA 1 numunelerinin EDS analizi.

Ölçülen atomik yüzdelere Ni %80,2, Al %14,3 ve Fe %5,4 şeklinde olup bu oranlar, numunenin hedeflenen $\text{LiNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.05}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ bileşimine son derece yakındır. EDS analizine dayanan bu elementel dağılım sonucu, malzemenin öngörülen Ni-Fe-Al

içeriğine başarıyla sahip olduğunu ve hedeflenen stokiometrik oranlara ulaşıldığını göstermektedir. EDS sonuçlarında Fe ve Al katkı elementlerinin net olarak gözlemlenmesi, bu ilavelerin malzemede mevcut olduğunu doğrulamaktadır. Özellikle Fe ve Al oranlarının nispeten düşük olmasına rağmen EDS ile algılanabilmeleri, bu elementlerin katot parçacıklarında homojen dağılmış olduğunu ve tanelerin yüzey-bölgesel kompozisyonuna katkı yaptığını göstermektedir. Ayrıca, spektrumda Ni, Fe ve Al haricinde belirgin başka metal piki bulunmaması, malzemenin hedef dışı elementler içermediğini ortaya koymaktadır.

5.1.4. NFA malzemesinin seçili alan difraksiyon (SAED) paterni

Şekil 5.5'te NFA 1 malzemesinin seçili alan elektron difraksiyon (SAED) paternleri gösterilmiştir. Ayrıca yüksek çözünürlüklü TEM (HRTEM) görüntüsünde düzlemler arası mesafe “d” tespit edilmiştir. Görüntülerinde bu katmanlı yapının karakteristik kristal düzlemlerinden (003) düzlemi boyunca $\sim 0,47$ nm aralıklı düzenli kafes çizgileri görülmüştür. Bu (003) kafes çizgileri, LiNiO_2 türevi katotların Ni-O tabakalarının ve Li tabakalarının düzgün sıralandığını ve katmanlar arası mesafenin korunduğunu göstermektedir [142].



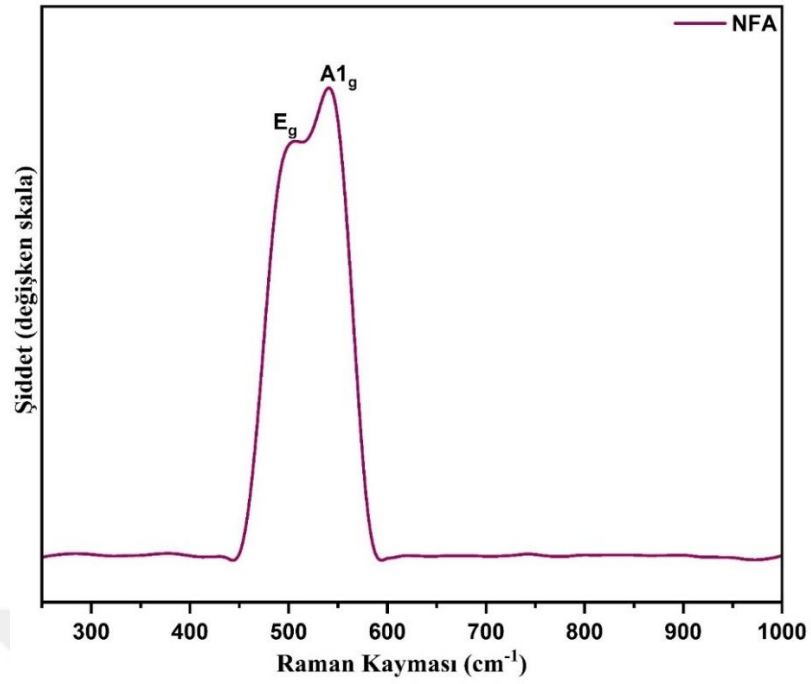
Şekil 5.5. NFA 1 malzemesinin HRTEM görüntüsü ve seçili alan elektron difraksiyon (SAED) paterni.

Polikristalin bölgelere bakıldığında ise SAED deseninde kesintisiz halkalar belirmiş; bu halkalar sırasıyla (003), (101) gibi düzlemlere karşılık gelen düzlemler arası mesafelere denk gelmiştir. NFA’da gözlenen kuvvetli (003) yansıması, düşük Li/Ni yer değiştirmesi ile uyumlu olarak katmanlı yapının iyi korunduğunu göstermiştir.

NCA için tipik olarak $a=2,864 \text{ \AA}$ ve $c=14,19 \text{ \AA}$ rapor edilmiştir. Bu değerlere karşılık gelen (003) düzlem aralığı yaklaşık $0,472 \text{ nm}$ 'dir [143]. Fe ile katkılanırılmış $\text{LiNi}_{0,8}\text{Fe}_{0,05}\text{Al}_{0,15}\text{O}_2$ 'de ise HRTEM ile ölçülen (003) aralığı $0,474 \text{ nm}$ olup, c eksen parametresinin yaklaşık $14,22 \text{ \AA}$ civarına çıktığı görülmektedir. Fe dopinginin iyonik yarıçap ve bağlanma farkları nedeniyle c eksenini hafifçe genişlettiği anlaşılmaktadır. Nitekim Fe^{+3} iyonunun yarıçapı Co^{+3} 'e kıyasla daha büyük olup, Ni-O katmanları arasına yerleşen Fe, tabakalar arası mesafeyi artırıcı bir “mesnet” etkisi yapmaktadır [144]. Al^{+3} katkısının ise Ni-O düzlemleri arasındaki mesafeyi bir miktar azaltıcı etkisi bilinmekte; bu çalışmadaki Fe'li bileşikte Al oranı yüksek olsa da (0,15), Fe'nin “tabaka genişletici” etkisi baskın gelerek neticede c parametresinde küçük bir artış gözlenmiştir. Kafes parametrelerindeki bu farklılık, Fe katkılı örnekte c/a oranını bir miktar yükseltmekte ve kristal yapıda hafif bir anizotropik genişlemeye yol açmaktadır. Tabakalar arası mesafenin artması, Li^+ iyonlarının iki boyutlu difüzyon kanallarını genişleterek iyon difüzyonunu hızlandırmaktadır [145]. Bu durum, Fe katkılı NFA'da yüksek deşarj hızlarında bile daha iyi performans alınmasına katkı sağlayan olumlu bir yapısal etkidir.

5.1.5. NFA malzemesinin RAMAN analizi

Şekil 5.6'da NFA numunesinin Raman spektrumu gösterilmiştir. NFA bileşiğinin tabakalı R-3m LiNiO_2 tipi) kristal yapısı, grup teorisi uyarınca yalnızca iki Raman-aktif moda sahiptir: E_g ve A_{1g} [146]. Bu modlar, yapıda gözlemlenen $\sim 480 \text{ cm}^{-1}$ civarındaki E_g bandı ile $\sim 533 \text{ cm}^{-1}$ civarındaki A_{1g} bandına karşılık gelmektedir. E_g modu, tabakalı yapıda oksijen atomlarının geçiş metali etrafında düzlem içi O–M–O bükülme titreşim hareketini ifade ederken, A_{1g} modu, oktahedral MO_6 birimlerindeki oksijenlerin simetrik M–O gerilme titreşimini göstermektedir [147]. Dolayısıyla, elde edilen NFA malzemenin Raman spektrumunda, $E_g \sim 480$ ve $A_{1g} \sim 533 \text{ cm}^{-1}$ değerlerinin elde edilmesi, Al ve Fe katkısının titreşim frekanslarını değiştirerek bu modların tabakalı yapıdaki varlığını doğruladığını ve malzemenin R-3m katmanlı yapıya sahip olduğunu göstermektedir. NFA numunesinde E_g ve A_{1g} bantlarının keskinliği ve birbirinden ayrılmış olması, kristal yapının bütünlüğünün korunduğunu ve belirgin bir bozukluk olmadığını göstermektedir.



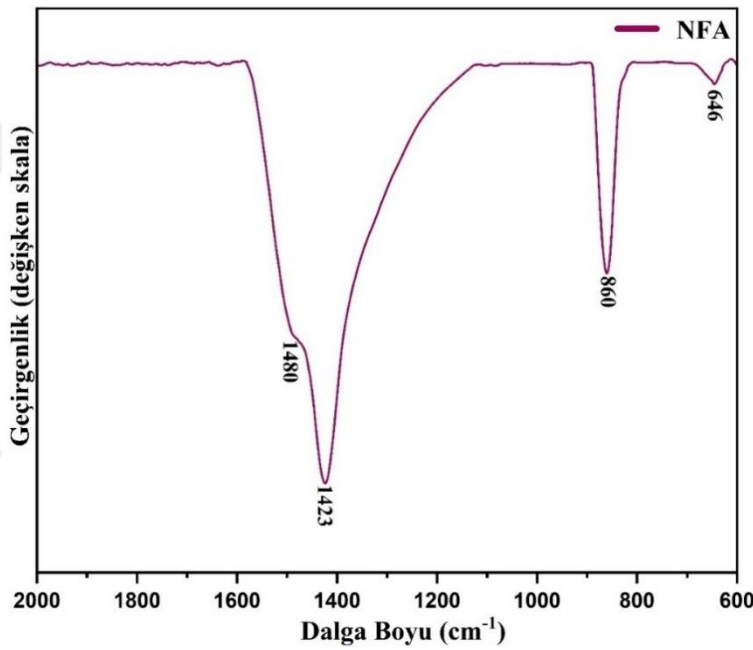
Şekil 5.6. NFA numunesinin Raman spektrumu.

NFA yapısında Co yerine Fe ilavesi, Raman spektrumunda belirgin etkiler göstermiştir. Özellikle A_{1g} modunun $\sim 533 \text{ cm}^{-1}$ 'e kayması, kobalt içeren analoglara kıyasla (LiCoO_2 'de $A_{1g} \sim 595 \text{ cm}^{-1}$) [148] Ni/Fe-O bağ gücünün ve kütle etkisinin değiştiğini göstermektedir. Fe^{+3} iyonlarının Ni tabakalarına girmesi, Ni-O/Fe-O bağlarının kuvvet sabitini düşürüp titreşim frekansını azaltarak A_{1g} bandını daha düşük dalga sayısında ortaya çıkarırken, E_g bandı da $\sim 480 \text{ cm}^{-1}$ civarında gözlemlenmiştir. Bu değer, LiNiO_2 'deki E_g modundan daha yüksek olup Fe katkısının oksijenlerin düzlem içi titreşim sertliğini bir miktar artırdığını ya da genel yapısal vibrasyon davranışını değiştirdiğini düşündürmektedir [66]. Fe ilavesi Raman modlarının konumlarını değiştirerek malzemenin titreşimsel parmak izini farklılaştırmakta ve bu da Co'lu tabakalı katotlardan yapısal olarak ayrıştığını göstermektedir.

5.1.6. NFA malzemesinin FTIR analizi

Şekil 5.7'de NFA malzemesin Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometrisi (FTIR) analizi gösterilmiştir. 646 cm^{-1} 'de tespit edilen yoğun bant, tabakalı R-3m yapıya sahip O-M-O (metal-oksijen) titreşimlerine karşılık gelmektedir [149]. NFA yapısında Ni, Fe ve Al atomlarının altı koordinasyonlu oksijen oktahedrelerinde bulunması nedeniyle, Ni/Fe/Al-O gerilme titreşimleri bu bölgede ortaya çıkmaktadır. 870 cm^{-1} civarındaki pik, metal-oksijen-metal köprülerinin bükülme titreşimlerine (O-M-O bükülmesi) karşılık gelmektedir. Bu bant, Ni-O-Ni veya Ni-O-Fe gibi kafes içi açılmal

titreşimlerden kaynaklanmakta ve LiNiO_2 türevi katotlarda tipik olarak ortaya çıkmaktadır. $1200\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki geniş bant ise MO_6 oktahedralarındaki asimetrik M-O gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 1423 cm^{-1} civarındaki bant büyük ölçüde Ni(Fe,Al)-O gerilmelerini temsil etmektedir. Katkılama etkisiyle bu bant geniş ve görece zayıf olabilir, ancak bantların varlığı NFA'nın hedeflenen R-3m tabakalı yapıda oluştuğunu desteklemektedir [66]. Nikel açısından zengin lityum oksit katotların hava ile temasında, yüzeyde Li_2CO_3 gibi karbonatların oluştuğu bilinmektedir [150]. Li_2CO_3 'ün FTIR spektrumunda, karbonatın asimetrik C-O gerilmesine karşılık gelen kuvvetli bantlar $\sim 1480\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir.

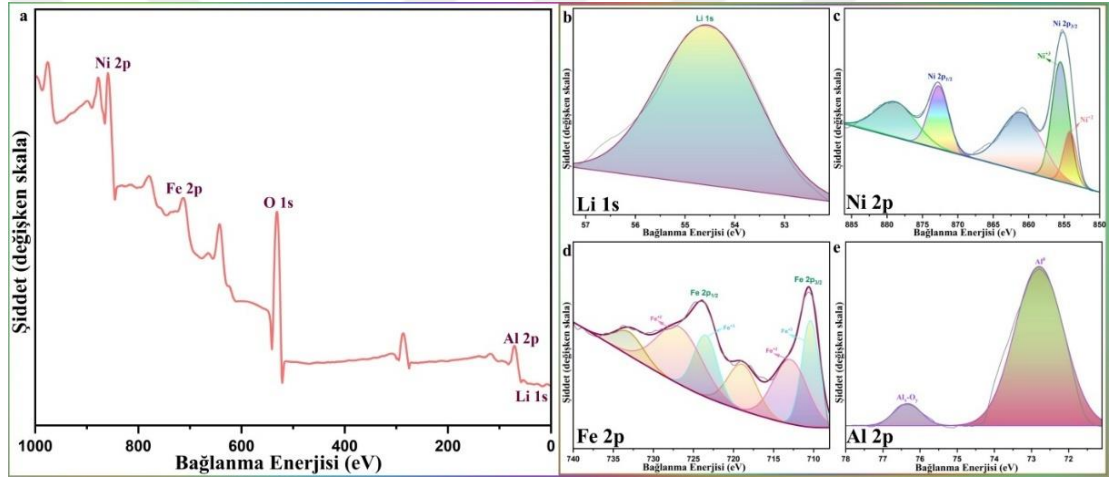


Şekil 5.7. NFA 1 numunesi için gerçekleştirilen FTIR analiz sonucu.

5.1.7. NFA malzemesinin XPS analizi

Şekil 5.8'de NFA 1 malzemesinin X-ışını fotoelektron spektrometre (XPS) analiz sonuçları sunulmuştur. Sol jel ile sentezlenen NFA katot malzemesinin XPS spektrumları, geçiş metallerinin beklenen oksidasyon durumlarını doğrulamakta ve Ni açısından zengin katmanlı yapının düzenini ortaya koymaktadır. Ni 2p bölgesinde ($\sim 854\text{--}856\text{ eV}$ 'de Ni $2p_{3/2}$) spin-orbital ayrımı, $\sim 17\text{ eV}$ olan çift bant ve belirgin ek uydu pikleri gözlemlenmiştir. Ni $2p_{3/2}$ dekonvolüsyonunda $\sim 854.6\text{ eV}$ 'de Ni^{+2} ve $\sim 855.8\text{ eV}$ 'de Ni^{+3} bileşenlerine ayrılmaktadır. Ni^{+3} 'ün baskın olması ($\%74,91$), istenen +3 değerlikli Ni formunun hâkim olduğu; sınırlı Ni^{+2} ($\%25,09$) varlığının ise Li/Ni karışımını ve yüzey NiO benzeri bozuklukları minimumda tuttuğunu

göstermektedir. Artan Ni^{+2} oranı, lityum difüzyon kanallarını bozarak kapasite ve döngü kararlılığını olumsuz etkilemektedir. Fe 2p spektrumu (~ 711 eV $2p_{3/2}$, ~ 724 eV $2p_{1/2}$) ağırlıklı şekilde Fe^{+3} varlığına ve zayıf olarak (~ 709 eV) Fe^{+2} varlığını ifade etmektedir. Fe^{+2} varlığı, yüzeyde bir miktar FeO benzeri ya da hidroksit kalıntısının işareti olabilmektedir. Yoğunluğu tüm Fe sinyalinin %5-10'u mertebesinde kaldığı için, malzemenin çoğunluğunu oluşturan katmanlı NFA yapısındaki Fe hala baskın biçimde Fe^{+3} olarak gözükmemektedir. Elektrokimyasal döngülerde kapasiteye en büyük katkıyı $\text{Ni}^{+3}/\text{Ni}^{+4}$ çifti sağlamakta; ilave olarak eklenen Fe^{+3} ise yapısal stabiliteyi korumak için orada durmakta ve redoks tepkimelerine aktif şekilde katılmamaktadır. Dolayısıyla XPS'te gözlenen az miktardaki Fe^{+2} , esas olarak yüzey safsızlığına işaret etmekte ve hücre kapasitesine veya Ni redoksuna anlamlı bir katkı sağlamamaktadır.

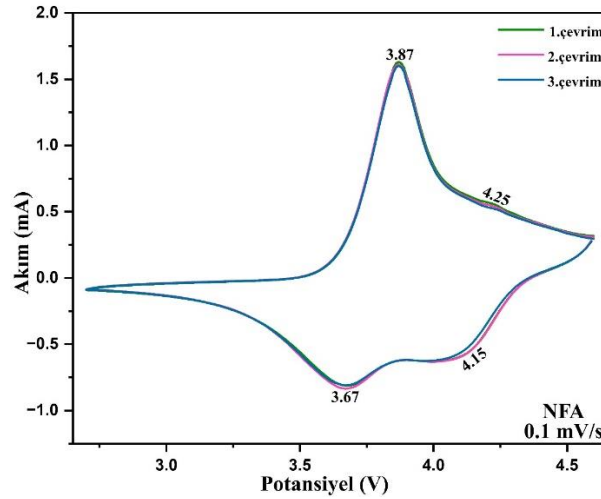


Şekil 5.8. NFA 1 malzemesinin XPS analizi.

Li 1s (~ 55 eV) tepe noktası Li^{+} 'nın yapısal olarak korunduğunu doğrularken, düşük Li 1s yoğunluğu yüzey Li eksikliğine veya $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{LiOH}$ tabakasına işaret edebilmektedir. Al 2p (~ 74 eV) sinyali ise Al^{+3} 'ün oktahedral koordinasyonda homojen dağıldığını ve herhangi bir zararlı fazının bulunmadığını göstermektedir. Sonuç olarak XPS analizine göre, NFA 1 katot yüzeyinin temiz, ilavelerin beklendiği şekilde yerleşmiş olduğunu ve minimum bozukluk içerdiğini ortaya koymakta; bunun da düşük empedans, yüksek kapasite koruma ve iyi hızlı şarj/deşarj performansı ile tutarlı olduğu söylenebilmektedir.

5.1.8. NFA numunesinin CV testi

Şekil 5.9'da NFA 1 numunesinin çevrimsel voltametri (CV) eğrisi görülmektedir. CV testi 0,1 mV/s tarama hızında, 2,7-4,6 V arasında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.9. NFA 1 elektrotunun 2,7-4,6 V voltaj aralığında ve 0,1 mV/s tarama hızında CV analizi.

NFA1 katot malzemesinin ilk şarj ve deşarj çevrimden sonra ilk üç çevrimine ait CV eğrileri, yaklaşık 3,67 V, 3,87 V, 4,15 V ve 4,25 V potansiyellerinde yükseltgenme/indirgenme tepeleri gözlenmiştir. Bu redoks tepeleri, Ni bakımından zengin katotların şarj/deşarj sırasında geçirdiği ardışık faz dönüşümlerinin elektrokimyasal imzasıdır. Literatürde LiNiO_2 türevi katotların şarj esnasında sırayla hekzagonal (H1) fazdan monoklinik (M) faza, ardından ikinci bir hekzagonal faza (H2) ve yüksek derecede lityum çekildiğinde üçüncü bir hekzagonal faza (H3) dönüştüğü rapor edilmiştir [151]. CV eğrisindeki ~3.7 V civarındaki tepe, H1-M faz geçişine ($\text{Ni}^{+2} \rightarrow \text{Ni}^{+3}$ oksidasyonu eşliğinde tabaka yapının bozulmasına) karşılık gelmektedir [151]. Yüksek potansiyel bölgesindeki (~4.25 V) redoks çiftinin yapısal önemi büyüktür. H2-H3 faz dönüşümü sırasında katot kristal yapısında c-eksenine dik doğrultuda ani bir büzülme meydana geldiği ve bunun da tanecikler içinde ciddi gerilim birikimine yol açtığı bilinmektedir. H2-H3 dönüşümü esnasında ortaya çıkan hacim değişimi ve anisotropik deformasyon, aktif tanecikler içinde mikro çatlaklar üreterek malzemenin yapısal bütünlüğünü zayıflatmaktadır [152]. Bu yüksek voltaj bölgesindeki pik, elektrokimyasal olarak $\text{Ni}^{+3} \rightarrow \text{Ni}^{+4}$ oksidasyonunu temsil ettiğinden kapasiteye önemli katkı sağlamaktadır; ancak aynı zamanda geri dönüşümsüz yapısal gerilmelerin başladığı kritik eşiği işaret etmektedir. Denklem 5.2’de şarj sırasında gerçekleşen H1/M-H2 ve H2-H3 reaksiyonunun gerçekleştiği reaksiyon gösterilmiştir:



Burada x çıkarılan Li miktarıdır. Burada $\text{Ni}^{+2} \rightarrow \text{Ni}^{+3}$ dönüşümü gerçekleşmektedir. Deşarj sırasında gerçekleşen H2-H3 dönüşümü ise denklem 5.3'te gösterilmiştir.



Burada $\text{Ni}^{+3} \rightarrow \text{Ni}^{+4}$ dönüşümü gerçekleşmektedir. Nikel oksidasyonu Ni^{+4} 'e yaklaşır ve c eksenini daralması gerçekleşir.

İlk şarj ve deşarjdan sonra gerçekleştirilen CV eğrisinin ilk çevrimi çok kararlı ve tekrar edilebilir bir görünümündedir. Devam eden döngülerde anodik ve katodik piklerde net redoks tepesi sürekli olarak tekrarlanmıştır. Bu tepelerin potansiyel konumları incelendiğinde, her birinin ilgili faz dönüşümüne özgü karakteristik değerlerde seyrettiği görülmektedir. 2. ve 3. çevrimlerde ~3,87 V civarında yükseltgenme ve ~3,67 V civarında indirgenme pikleri H1 $\leftrightarrow$ M geçişine karşılık gelirken, ~4,15 V civarında (katotta) ve ~4,25 V civarında (anotta) gözlenen pikler üst faz geçişleri ile ilgilidir.

Her bir faz dönüşüm piki için gözlenen küçük potansiyel değişimleri ve pik şekillerindeki farklılıklar da dikkat çekicidir. Özellikle düşük potansiyelli H1-M pikinin katodik kolu, ilk çevrimden üçüncü çevrime hafifçe daha düşük voltaja kaymıştır. H1-M piki konumunun zamanla sabitlenmesi, malzemenin yapısal olarak “alışma” sürecini tamamladığını göstermektedir. Benzer şekilde M-H2 ve H2-H3 piklerinin potansiyelinde de ilk döngü sonrasında yalnızca minimal oynamalar gözlenmiş, 2. ve 3. çevrimlerde bu pikler hemen hemen aynı voltajlarda gerçekleşmiştir. Bu durum, ardışık faz dönüşümlerinin her çevrimde yüksek derecede tekrarlanabilir ve tersinir şekilde meydana geldiğini teyit etmektedir [83].

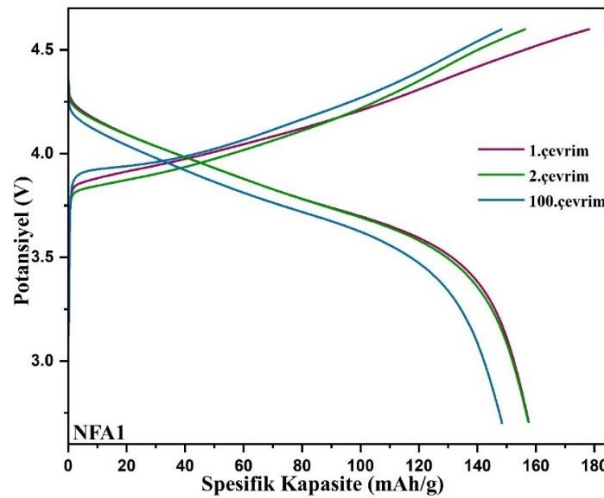
NFA1 malzemesindeki Fe ve Al katkıları, yüksek Ni içeriğinin yol açtığı ani faz değişimlerini hafifletmek ve yapısal kararlılığı artırmak amacıyla tasarlanmıştır. Al^{+3} ve Fe^{+3} iyonlarının iyonik yarıçapları, Ni^{+3} ile benzer olduğundan, bu elementler tabakalı yapının geçiş metali katmanına rahatça girebilmekte ve kafeste aşırı gerilimleri engellemektedir. Bu sayede Ni katmanında katyon karışımını (Li/Ni yer değiştirmesini) azaltarak kristal yapının bütünlüğünü korunmaktadır. Az miktarda Al ve Fe ilavesi nikelce zengin katotların yapısal stabilitesini ve emniyetini belirgin biçimde iyileştirmektedir. Al katkısının özellikle şarj sırasında oluşan ani kafes parametresi değişimlerini bastırdığı ve yapıyı mekanik olarak sağlamlaştırdığı bilinmektedir [153]. Bu etki, H2-H3 gibi hacimsel değişime yol açan faz

dönüşümlerinin şiddetini azaltmaya yardımcı olmaktadır. Fe katkısı ise benzer biçimde Ni tabakasında yer alarak, Ni^{+4} oluşumunu kısmen dengeleyebilmekte ve yüksek değerlikli nikelin yol açtığı gerilimleri hafifletmektedir. Bunun sonucunda monoklinik M fazının kararlılığı da etkilenmekte; Fe ve Al varlığında M fazının oluşması için gereken sürücü kuvvet azalabilmekte veya oluşsa bile yapıda daha az gerilime yol açarak kısa sürede tekrar hekzagonal faza geri dönmesini sağlayabilmektedir.

NFA katotlarda Al ve Fe ilavelerinin birlikte kullanımı hem yüzey hem de iç yapı düzeyinde dengeleyici etki göstererek yapıyı yüksek voltajlarda parçalanmaya karşı dirençli hale getirmektedir. Sonuç olarak, Fe ve Al katkıları NFA 1 malzemesinde H1-M-H2-H3 dönüşümlerinin daha kontrollü gerçekleşmesini, özellikle de monoklinik M fazının ancak çok sınırlı ölçüde ortaya çıkmasını sağlamaktadır. Bu katkılar, Ni esaslı katotlarda görülen hacim değişimine bağlı çatlama ve faz ayrışması problemlerini hafifleterek M fazının kararsız bir ara faz yerine, hızla geçilen zararsız bir geçiş adımı olmasına katkı sağlamaktadır [66].

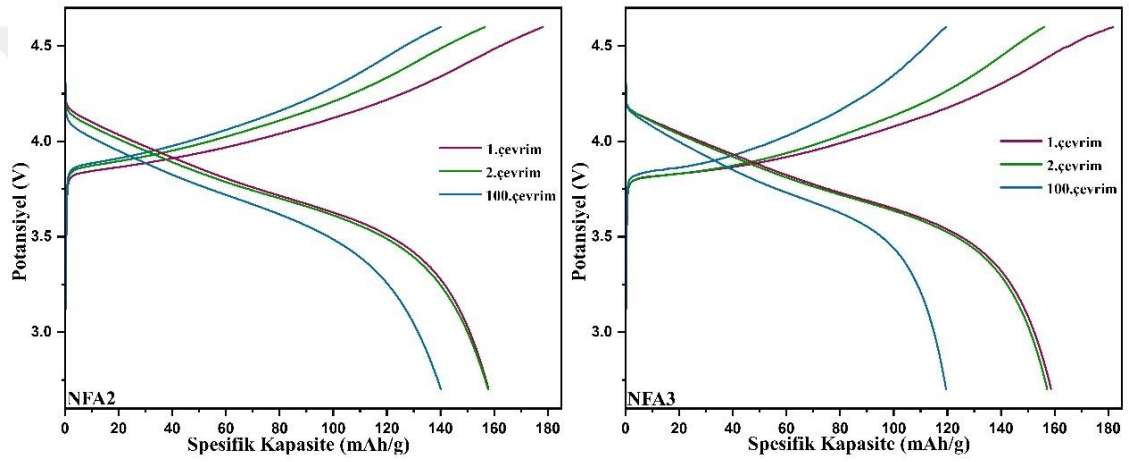
5.1.9. NFA elektrotlarının galvanostatik şarj/deşarj testleri

Şekil 5.10'de NFA 1, numunesinin C/2 hızında galvanostatik şarj vedeşarj eğrileri gösterilmiştir. NFA 1 numunesinde 1.şarj kapasitesi 178,16 mAh/g iken 1.deşarj kapasitesi 157,55 mAh/g seviyesindedir. Bu, ilk döngü kolombik veriminin yaklaşık %88 olduğu ve kapasitenin ~%12'lik kısmının ilk çevrimde kalıcı olarak kaybolduğu göstermektedir. Bu kaybın büyük bir kısmı ilk çevrimde gerçekleşen H2-H3 dönüşümünden kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.10. NFA 1 elektrotunun galvanostatik şarj/deşarj eğrisi.

Şekil 5.11’de ise NFA 2 ve NFA 3 numunelerinin galvanostatik şarj/deşarj eğrileri gösterilmiştir. NFA 2 numunesi için 1. şarj çevrimi 178,22 mAh/g değeri elde edilirken 1. Deşarj 157,86 mAh/g olarak bulunmuştur. NFA 2 numunesi için de ~%12’lik kapasite ilk çevrimde kalıcı olarak yok olmuştur. NFA 3 numunesinde 1. şarj çevriminde 181.85 mAh/g kapasite değeri elde edilirken 1. deşarj çevriminde 158,63 mAh/g’lık kapasite değeri elde edilmiştir. Bu da NFA 3 numunesinin ilk çevrim sonunda kapasitesini ~%13 kaybettiği manasına gelmektedir. NFA 1, NFA 2 ve NFA 3 numunesi için 2. şarj çevrimleri sırasıyla 156,26 mAh/g, 156,55 mAh/g ve 156,04 mAh/g olarak elde edilmiştir. Aynı numuneler için ikinci deşarj çevrimleri sırasıyla 157,41 mAh/g, 157,69 mAh/g ve 157,21 mAh/g olarak tespit edilmiştir.



Şekil 5.11. NFA 2 ve NFA 3 numunesinin galvanostatik şarj ve deşarj eğrisi.

1. ve 2. şarj çevrimleri arasındaki farkın nedeni, lityum iyon pillerde ilk döngüde gerçekleşen geri dönmeyen yan reaksiyonlar ve yapısal değişimlerdir. Yüksek Ni içerikli katotlarda yapısal bozulmalar önemli bir faktördür. $Ni^{+2} \leftrightarrow Ni^{+4}$ redoksu sırasında kristal yapıda faz geçişleri oluşmakta; özellikle tam doluluğa yakın (Li stokiyometrisi düşük) durumda katmanlar arası mesafe daralabilmekte ve bazı Ni iyonları lityum katmanına göç edebilmektedir. Ni iyonlarının Li katmanına geçmesi yapının bir kısmında lityum için kalıcı olarak erişilemez “inaktif” bölgeler oluşturmakta, bu da ilk deşarjda geri alınamayan kapasite meydana getirebilmektedir. Yan reaksiyonlar sonucu ise, ilk şarjda yüksek voltajla birlikte elektrolitin katot yüzeyinde oksidatif bozunumu gerçekleşmekte ve katot yüzeyinde ince bir arayüzey filmi (CEI) oluşabilmektedir. Sonuç olarak ilk çevrimdeki kapasite kaybı; elektrolit bozunması ve CEI tabakası oluşumu nedeniyle aktif lityumun bir kısmının tüketilmesi, yüksek voltajda Ni^{+4} oluşumunun yol açtığı geri dönüşümsüz kafes deformasyonları

ve bazı faz geçişlerinin tam olarak geri çevrilememesi gibi mekanizmalarla açıklanabilmektedir. Bu nedenle 1. çevrimde alınan kapasite, 2. çevrimde elde edilenden belirgin şekilde düşük çıkmaktadır. İkinci döngüye gelindiğinde hücre artık “oluşum” sürecini tamamlamış ve kolombik verim neredeyse %100’e yaklaşmıştır. Nitekim NFA 1, NFA 2 ve NFA 3 numunelerinde 2. şarj/deşarj verimleri ~%99 düzeyine çıkmıştır. NFA 1, NFA 2 ve NFA 3 numuneleri için 100.çevrim şarj değerleri sırasıyla 148,27 mAh/g, 140,03 mAh/g ve 119,39 mAh/g olarak tespit edilmiştir. Aynı numuneler içindeşarj değerleri sırasıyla 148,34 mAh/g, 140,10 mAh/g ve 119,45 mAh/g olarak tespit edilmiştir. Elde edilen değerler Tablo 5.2’de sunulmuştur.

Tablo 5.2. NFA 1, NFA 2 ve NFA 3 katot malzemeleri için hesaplanan şarj kapasite değerleri.

Katot	1.çevrim (mAh/g)	2.çevrim (mAh/g)	100.çevrim (mAh/g)	% Kapasite Korunumu
NFA 1	178,16	156,26	148,27	83,22
NFA 2	178,22	156,55	140,03	78,57
NFA3	181,80	156,04	119,39	65,65

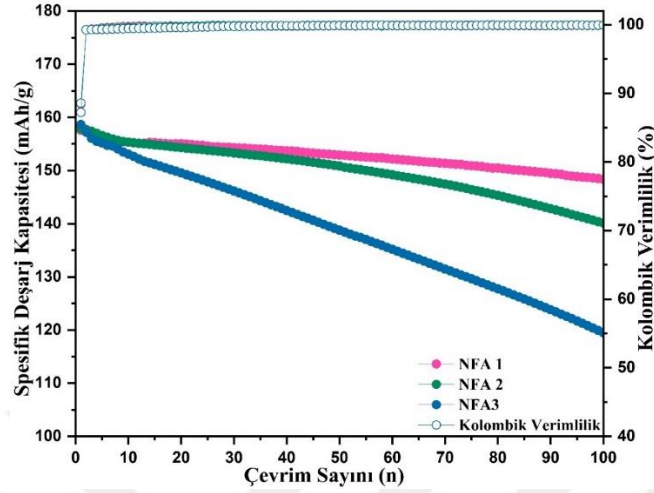
Kapasite korunumu mekanizmaları incelendiğinde, ilk döngüde oluşan CEI tabakasının sonraki çevrimlerde elektrolit bozunmasını yavaşlatarak koruyucu bir bariyer işlevi gördüğü anlaşılmaktadır. Ayrıca Fe ve Al ilavelerinin yapıyı sağlamlaştırıcı etkisi sayesinde, tekrar eden lityum girip-çıkma süreçlerinde katmanlı yapı bütünlüğünü büyük ölçüde korumaktadır. Bu durum, çevrim ilerlemesiyle ortaya çıkan iç gerilmelerden kaynaklı mikro çatlak oluşumunu ve taze yüzey oluşumunu azaltarak, yan reaksiyonların birikimini engellemektedir. Sonuç olarak 100. çevrimde elde edilen kapasite, 2. çevrim değerine çok yakın kalmakta; 1. çevrim ile 100. çevrim arasındaki fark ise büyük ölçüde ilk döngüdeki aktivasyon kaybından kaynaklanmakta sonraki döngülerde ek bir ciddi kayıp yaşanmadığını görülmektedir. Üç malzeme incelendiğinde en iyi kapasite korunumunu %83,22’lik değer ile NFA 1 numunesi sağlamaktadır. NFA 2 ve NFA 3 malzemeleri sırasıyla %78,57 ve %65,65 kapasite korunumu sağlamışlardır. Fe ilavesi aktif bir geçiş metali katıyor olması nedeniyle kapasite üzerinde doğrudan olumlu bir etki yapabilmektedir. Al^{+3} iyonları

elektrokimyasal olarak inert olduğundan katot kapasitesine katkı verememektedir. Oysa Fe^{+3} iyonları Fe^{+4} seviyesine okside olabilmekte ve bu redoks reaksiyonu az miktarda da olsa depolanabilir yük sağlayabilmektedir. Bu nedenle, Al yerine daha fazla Fe içeren NFA 3 numunesi teorik olarak daha yüksek ilk kapasite sunmuştur. Al ve Fe, Ni tabakasına benzer iyonik boyuta sahip üç değerlikli katyonlar olduğundan, bunların Ni tabakasına kısmi yerleşmesi yapıyı aşırı bozmadan kristal kafesi stabilize edebilmektedir. Bu durum yapıda gerilme çatlaklarını azaltarak daha iyi yapısal stabilite, arttırılmış emniyet ve iyileşmiş döngü ömrü sağlamaktadır. Ayrıca Fe ve Al ilaveleri, Ni-O bağlarını güçlendirip oksijen açığa çıkmasını ve geri dönüşümsüz faz dönüşümlerini baskılayarak malzemenin yüksek voltajlarda kararlı kalmasını mümkün kılmaktadır. Bu sayede Fe katkısı, kapasite kaybı mekanizmalarını yavaşlatıp uzun döngü stabilitesine de olumlu yansımaktadır. Ancak çok yüksek Fe katkısı bazı dezavantajlara yol açabilmektedir. Fe^{+3} varlığı, Ni^{+2} ile benzer boyutta olduğundan, Li tabakasına istenmeyen yer değiştirme (Ni/Li katyon karışımı) eğilimini artırabilmektedir. Bu katyon karışımı, Li^{+} difüzyon kanallarını kısmen tıkayarak yüksek deşarj akımında performansı sınırlayabilmektedir. Yüksek Fe, spinel/rock-salt benzeri yüzey oluşumlarını hızlandırabilmekte; bunun sonucu ortalama çalışma gerilimi düşmekte ve aynı kapasiteyi almak için daha fazla iç direnç aşılması gerekmektedir. Demir bakımından zengin yüzey kimyası, yüksek voltajda elektrolit oksidasyonunu katalize edip daha kalın/dirençli bir CEI üretme eğilimindedir. Bu eğilim ilk döngüdeki geri dönüşümsüz kaybın (CEI’de Li tüketimi) ve ilerleyen çevrimlerdeki şarj transfer direncinin artışı ortaya çıkarmaktadır. Ayrıca, Fe miktarı ile azalan Al’ın sağladığı kafes/termal stabilite desteğinin azalması da mikroyapısal gerilimlere ve mikro çatlak/temas kaybına zemin hazırlayabilmektedir. Bu yüzden optimize Fe ve Al ilavesi yapılması gerekmektedir. Sonuçlar incelendiğinde en optimize katot NFA 1 olarak tespit edilmiştir.

5.1.10. NFA elektrotlarının çevrim testleri ve kolombik verimlilikleri

Şekil 5.12’de NFA 1, NFA 2 ve NFA 3 katot malzemelerinin çevrim testleri ve kolombik verimlilikleri karşılaştırılmıştır. Malzemeler 100 çevrim boyunca sabit C/2 hızında şarj ve deşarj testlerine tabi tutulmuştur. Şekil incelendiğinde en yüksek Al oranına sahip NFA1 elektrodu kapasite kaybına karşı en kararlı yapı ortaya koymuştur. Benzer nikelce zengin katot sistemlerinde Al katkısının yapısal stabiliteyi artırdığı, Fe katkısının ise bu konuda daha sınırlı etki gösterdiği belirtilmiştir. NFA 1’in döngüsel

kapasite değerini daha iyi koruduğu; NFA3'te (en yüksek Fe, en az Al) ise Al eksikliği ve Fe fazlalığı nedeniyle yapısal düzensizliklerin artarak kapasite düşüşünün daha hızlı olduğu söylenebilir [154].

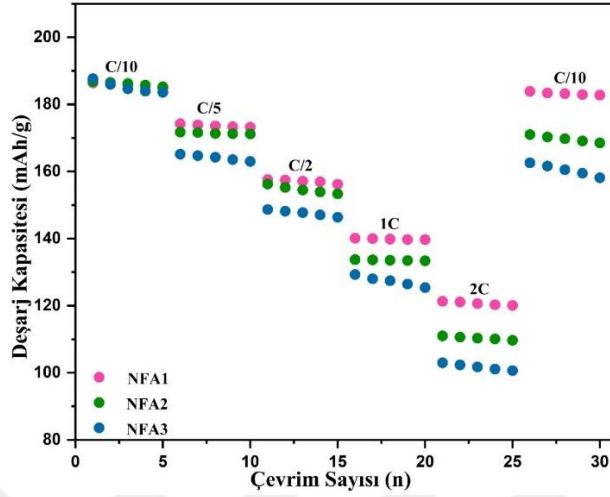


Şekil 5.12. NFA 1, NFA 2 ve NFA 3 katot malzemelerinin çevrim testleri ve kolombik verimlilikleri.

Fe^{+3} iyonları Ni^{+3} ile benzer büyüklükte olsa da Fe çoğunlukla +3 değerlikte kalıp doğrudan redoks aktiviteye katılmaz; hatta lityum bakımından zengin sentezlerde LiFeO_2 pasif fazı oluşabilir. Al ise bağ enerjisi yüksek ve hafif bir iyon olarak yapıyı sıkı tutmaktadır. Bu yüzden NFA 3'te artan Fe, azalan Al nedeniyle ağırlıkça daha yüksek bir karışım ve daha az aktif Ni ağırlığı anlamına gelmekte; bu da spesifik kapasitenin düşmesine yol açmaktadır. İlk döngüde ortaya çıkan düşük kolombik verimlilik, elektrot yüzeylerinde geri dönüşümsüz yan reaksiyonların neden olduğu Li kaybıyla ilişkilidir. İlk çevrim verimliliğinin düşük çıkması hem negatif elektrottaki SEI hem de pozitif elektrottaki film tabakası oluşumuna bağlanabilir. Li metal anot yüzeyinde ilk şarjda elektrolitin indirgenmesi sonucu Li ve çözücü bileşenleri tüketilmektedir. Bu süreçte oluşun yan ürünler yüzeyde çökelmekte ve kalıcı Li kaybına yol açmaktadır. Aynı zamanda pozitif elektrottaki yüksek gerilimli oksidasyonda oksijen aktivasyonu gerçekleşip O_2 gazı açığa çıkabilmekte veya elektrolit bozunmakta; bu da Li'nin kimyasal olarak harcanmasına neden olmaktadır. Yüksek voltajlarda kristal yapıdaki Ni-O bağ uzunluğunun kısılması gibi yapısal değişimlerin geri dönmemesi de kapasite kaybını artırmaktadır. Sonuçta, hem SEI/CEI tabakası oluşumu için harcanan Li hem de oksijen açığa çıkışı ve yan reaksiyonlar, ilk döngüde kapasitenin önemli kısmını geri dönülemez şekilde tüketilmesini sağlamaktadır [155].

5.1.11. NFA elektrotlarının C-hızı testleri

Şekil 5.13'te, sol jel yöntemi ile sentezlenmiş NFA 1, NFA 2 ve NFA 3 elektrotları için farklı akım hızlarında yarıml hücre testleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.13. NFA elektrotlarının farklı akım hızlarındaki testleri.

Elektrotlar %80 aktif malzeme, %10 iletken karbon (Super P) ve %10 PVDF bağlayıcı içermekte; elektrolit olarak 1:1 hacimce EC/DMC içerisinde LiPF_6 kullanılmıştır. Bu yarıml hücrelerde C/10, C/5, C/2, 1C ve 2C hızlarında deşarj kapasite değerleri ölçülerek performans karşılaştırması yapılmıştır. C hızı yükseldikçe tüm numunelerde elde edilen kapasitenin belirgin biçimde azaldığı gözlemlenmiştir. C/10 hızında en yüksek kapasiteye ulaşılırken, 1C ve 2C gibi yüksek akımlarda kapasite değerleri önemli ölçüde düşmüştür.

Bu davranışın temelinde, yüksek akımda elektrot kinetiğinin sınırlandırılması ve iç direnç kaynaklı polarizasyon artışı yatmaktadır. Yüksek C hızlarında artan ohmik ve elektrokimyasal polarizasyon, hücrenin gerilim profilinde ilave bir düşüşe yol açarak hücrenin sınır gerilimine daha hızlı ulaşmasına ve deşarj süresinin kısalıp alınabilen kapasitenin düşmesine neden olmaktadır. Başka bir ifadeyle, lityum iyonlarının aktif malzeme içinde difüzyonu ve elektrokimyasal reaksiyonları yüksek hızda tam gerçekleşemediğinden, malzemenin teorik kapasitesinin tamamı kullanılamamaktadır. Ayrıca, ardışık yüksek akım deşarjları sırasında yapıda ve tanecik morfolojisinde oluşabilecek gerilmeler kısmen geri dönülemez bozulmalara yol açarak kapasitede kalıcı kayıplar da yaratabilmektedir. Nitekim, artan her C hız adımıyla kapasitedeki düşüşün bir kısmı yapısal/morfolojik degradasyondan (geri dönüşsüz) kaynaklanırken,

büyük bölümü yüksek akımda lityum giriş-çıkış kinetiğinin zayıflamasına bağlanmaktadır [66].

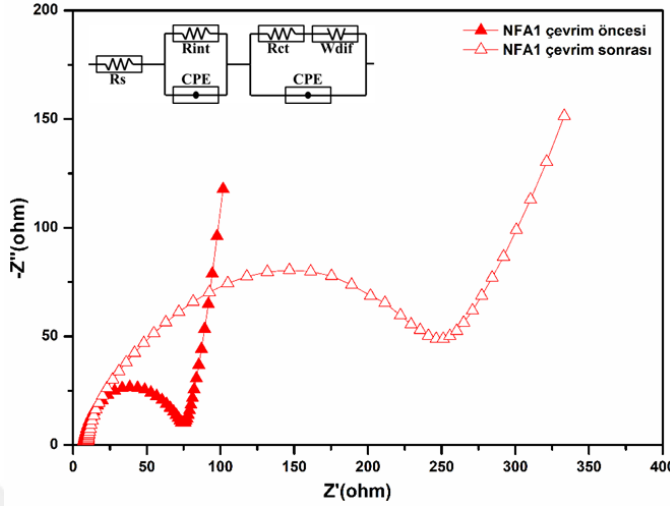
NFA 1 elektrotunda akım oranı yeniden C/10 seviyesine düşürüldüğünde, tüm numunelerde kapasitenin büyük ölçüde geri kazanıldığı görülmüştür. Bu durum, yüksek C oranlarında gözlenen kapasite kayıplarının ağırlıklı olarak geri dönüşlü olduğunu, yani malzemenin yapısında kalıcı bir hasardan ziyade kinetik kısıtlamalardan ileri geldiğini göstermektedir. NFA 1 numunesinde 2C’de düşen kapasitesinin ardından C/10’a dönüldüğünde başlangıç kapasitesinin ~%90’ını yeniden elde edildiği görülmektedir. Kapasitenin yavaş deşarj koşullarında büyük oranda geri kazanılması, elektrot malzemesinin lityum giriş ve çıkış kabiliyetinin korunduğuna ve yüksek akımda erişilemeyen lityum iyonlarının daha uzun deşarj süresinde yeniden kullanılabildiğine işaret etmektedir. NFA 2 ve NFA 3 için bu oran daha düşük kalmıştır. Bu bulgu, NFA 1 katodunun, NFA 2 ve NFA 3 katoduna göre yapısal kararlılığının ve aktif lityum depolama kapasitesinin yüksek akım geriliminde bile daha fazla ölçüde muhafaza ettiğini göstermektedir.

Farklı Fe ve Al oranlarına sahip NFA numuneleri arasında kapasite performansı bakımından belirgin farklılıklar gözlenmiştir. Tüm C oranlarında NFA 1 en yüksek kapasite değerlerini sağlarken, NFA 3 en düşük kapasite değerlerine sahip olmuş; NFA2 ise bu ikisinin arasında bir performans sergilemiştir. Bu durum, yüksek Al içeriğinin kapasiteyi ve özellikle yüksek akım performansını iyileştirdiğine, buna karşılık Fe içeriğinin artmasının performansı sınırlayabildiğine işaret etmektedir. NFA 1’in üstün kapasite koruma özelliği, bileşimindeki yeterli Fe ve yüksek Al oranının sağladığı yapısal avantaja atfedilebilir. Benzer şekilde NFA 3’ün görece zayıf performansı ise Al azlığı ve Fe fazlalığının getirdiği dezavantajlarla ilişkilendirilebilir. Yüksek Fe içeriği, artan Li/Ni karışımı veya istenmeyen ikincil faz oluşumu gibi etkilere yol açıp kapasiteyi bir miktar sınırlayabilir. NFA 3’te gözlenen görece düşük kapasite değerleri, aşırı Fe katkısının yapısal açıdan optimal olmadığına işaret etmektedir. Buna karşın Fe ve Al’un dengeli oranlarda birlikte kullanıldığı NFA 2, her iki elementin olumlu katkılarından faydalananak orta seviyede bir performans sergilemiştir. Genel olarak, Fe ve Al’un birlikte Ni yerine ilave edilmesi kobalt içermeyen nikelce zengin katotlarda yapısal bütünlüğü ciddi bozulmalara uğratmadan koruyup yüksek özgül kapasite ile güvenli çalışma aralığını sürdürmeye olanak tanıyan etkili bir strateji olarak değerlendirilmektedir.

5.1.12. NFA elektrotlarının EIS testleri

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), bir elektrot-elektrolit sistemi üzerine küçük sinüzoidal bir gerilim (AC) salınımı uygulayıp sistemin akım cevabını ölçerek sistemin frekansa bağlı empedansını (Z) karakterize eden analitik bir tekniktir. Bu teknik, sistemin direnç (rezistans), kapasitans ve difüzyon (yayılma) bileşenlerinin frekansla nasıl davrandığını ayırt etmeye olanak tanımaktadır. Böylece yüzey arayüz olayları, iyon iletimi, yük taşınması kinetiği gibi içsel süreçler hakkında ayrıntılı bilgi elde edilmektedir. EIS, özellikle lityum iyon pillerde ara yüz direnci değişimleri, şarj transfer süreçleri ve difüzyon sınırlamaları gibi mekanizmaların incelenmesinde yaygın biçimde kullanılmaktadır [156]. EIS yorumlamasında genellikle bir eşdeğer devre kurulur. En yaygın model, Randles tipi devredir: bu devrede bir çözeltinin seri direnci (R_s), paralel bağlantılı bir şarj transfer direnci (R_{ct}) ile bir çift tabaka ve düşük frekansta Warburg empedansı (W) elemanı bulunmaktadır [157]. R_s , genellikle “çözeltinin (elektrolit + iletken yollar) ohmik direnci” olarak adlandırılmaktadır. R_s değeri, yüksek frekans bölgesinde Nyquist eğrisinde gerçek eksen (Z') üzerinde başlayan nokta ile ölçülmektedir (yani spektrumun sol uç kesişim noktası). Eğer devrede cihaz ve bağlantı dirençleri de varsa, bunlar da R_s içine dahil edilmektedir. R_s değeri döngü sayısından çok elektrolitin iletkenliği, elektrolit derişimi, sıcaklık ve elektrot-arayüzey bağlantı direnci gibi faktörlere bağlıdır. Ancak zamanla elektrolit bozulmaları, tuz kaybı, ayırıcı direncinin artması gibi nedenlerle R_s hafif biçimde değişebilir. EIS analizinde R_s 'in doğru tespit edilmesi, diğer dirençlerin (özellikle R_{ct}) hesaplanmasında kritik öneme sahiptir. [158]. R_{ct} (şarj transfer direnci), elektrot-elektrolit arayüzünde redoks tepkimelerinin kinetiğini sınırlayan direnç bileşenidir. Yani elektronlar ve iyonlar arasındaki yük değişimlerinin (elektron-transfer adımları) engellenmesinden kaynaklanan kinetik bariyerdir. R_{ct} , genellikle nanopartikül yüzeyindeki redoks merkezleri ile elektrolit arasındaki redoks reaksiyonunun hız sabiti, yüzey aktif alanı ve arayüz durumu ile doğrudan bağlantılıdır. Daha düşük R_{ct} değeri, daha hızlı yük aktarımı ve daha düşük polarizasyon anlamına gelmektedir [157]. R_{ct} değeri, döngü sayısı arttıkça yüzey bozulmaları, pasif tabaka kalınlaşması, mikro çatlak oluşumu, aktif malzeme yüzeyinin kimyasal değişimi gibi etkilerle artmaktadır. Bu artış, redoks kinetiğini yavaşlatmakta, polarizasyonu yükseltmekte ve pratik kapasitenin azalmasına katkıda bulunmaktadır [156]. Rint ise elektronların ve Li^+ iyonlarının elektrotlar arasında hareket ederken karşılaştıkları tüm dirençlerin toplamıdır.

Şekil 5.14'te NFA 1 numunesi için çevrim öncesi ve 100 çevrim sonrası EIS eğrileri gösterilmiştir. Deneyler 0.1 Hz-1000 kHz arasında 10 AC V uygulanarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.14. NFA 1 için çevrim öncesi ve 100 çevrim sonrası EIS eğrileri.

Şarj transfer direnci, elektrot ile elektrolit arasındaki Li^+ alışverişinin kinetiğini yansıtan kritik bir parametredir. NFA 1 yarım hücresinin 100 döngü sonundaki EIS spektrumunda R_{ct} 'nin başlangıç değerine kıyasla belirgin şekilde arttığı görülmüştür. R_{ct} değerinin yükselmesi, hücrede Li^+ aktarımının zorlaştığına ve elektrot kinetiğinin yavaşladığına işaret etmektedir. Bu durum, hücrenin şarj veya deşarj sırasında daha yüksek bir polarizasyona maruz kalması anlamına gelmektedir. Artan polarizasyon nedeniyle belirli bir gerilim aralığında kullanılabilir kapasitenin azalması beklenmekte; dolayısıyla R_{ct} artışı doğrudan doğruya pratik kapasite kaybına katkıda bulunmaktadır. Nitekim yapılan galvanostatik döngü testlerinde gözlenen kapasite düşüşünün, yükselen R_{ct} ile tutarlı olduğu görülmektedir. EIS analizi sonucu elde edilen değerler Tablo 5.3'te sunulmuştur.

Tablo 5.3. NFA 1 elektrotu için çevrim öncesi ve 100 çevrim sonrası elde edilen EIS değerleri.

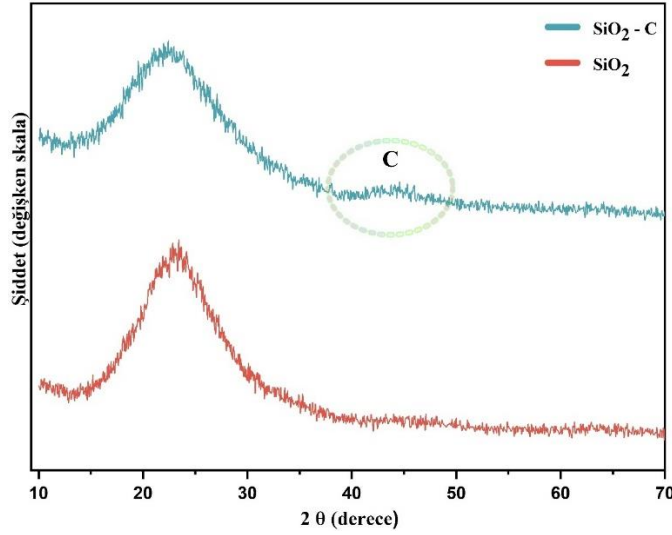
Katot	R_s (ohm)	R_{ct} (ohm)
NFA 1 çevrim öncesi	6,74	74,80
NFA 1 100 çevrim sonrası	9,66	246,40

Şarj transfer direncindeki yükselme, hücrenin artan iç direnç nedeniyle kapasitesini tam olarak kullanamamasına yol açmaktadır. Faz dönüşümleri kaynaklı yapısal bozulmalar ve katot-elektrolit arayüzünde biriken dirençli film tabakası, bu R_{ct} artışının temel sebepleri olarak öne çıkmaktadır. Tersinmez yüzey faz dönüşümleriyle oluşan NiO benzeri tabakaların Li^+ geçişine engel olarak empedansı yükselttiği ve kapasite kaybına neden olduğu rapor edilmiştir. Yine, özellikle H2-H3 faz dönüşümü sonucu oluşan mikro çatlaklar ve parçacık içi kırılmalar şeklinde gözlenen yapısal hasarların aktif malzeme kullanımını azalttığı ve döngü ömrünü kısalttığı gösterilmiştir [159]. Sonuç olarak, NFA 1 katodunda 100 döngü boyunca meydana gelen elektrokimyasal degradasyon; artan şarj transfer direnci ve yüzey film direnciyle kendini göstermiş ve bu empedans büyümesi, kapasitenin düşmesiyle doğrudan örtüşmüştür. Elde edilen sonuçlar, Ni zengini katot malzemelerinde kinetik kayıpların (empedans artışı) yönetilmesinin, uzun döngü ömrü için kritik olduğunu bir kez daha ortaya koymaktadır. Bu kapsamda, literatürde önerilen yüzey koruma katmanları veya gelişmiş dopant stratejileri gibi yaklaşımlar, NFA ve benzeri katotların gelecekteki gelişimi için yol gösterici olmaktadır.

5.2. SiO₂ ve SiO₂/C Malzemelerinin Analizleri

5.2.1. SiO₂ ve SiO₂/C malzemelerinin XRD analizleri

X-ışını kırınımında amorf yapılar geniş ve belirgin olmayan kırınım bantları sergilemektedirler. Amorf bir katı, uzun menzilli periyodik bir kafes düzenine sahip olmadığından, keskin Bragg yansımaları yerine, atomlar arası kısa menzilli düzenin bir sonucu olarak geniş tepe veya omuzlar göstermektedir. Amorf SiO₂'nin XRD deseninde belirgin bir tepe noktası yerine yaklaşık 20°–25° 2θ aralığında geniş bir pik görülmektedir [113]. Bu geniş pik, SiO₂ tetrahedra birimlerinin ortalama mesafelerini gösterir ancak belirli kristal düzlemleriyle ilgili değildir. SiO₂ ve SiO₂/C yapısının XRD deseni Şekil 5.15'te sunulmuştur.



Şekil 5.15. Amorf SiO₂ nano kürelerinin ve SiO₂/C yapısının XRD deseni.

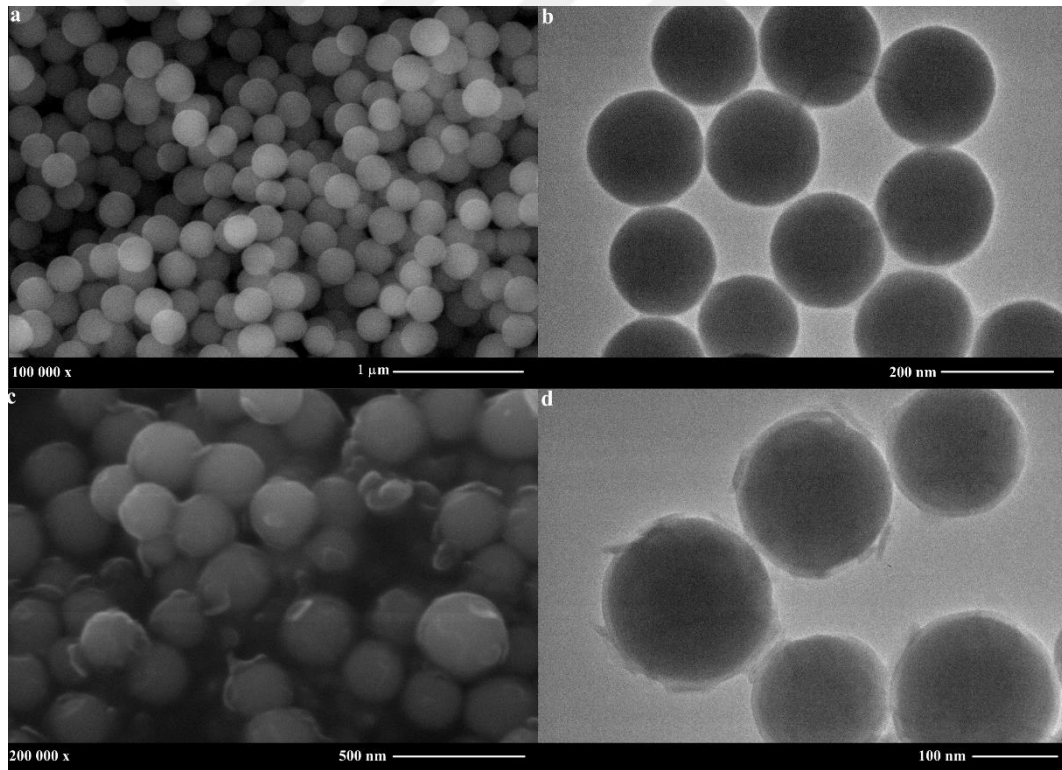
Geniş tepe noktaları, ilgili atomik düzenin çok sınırlı bir korelasyon uzunluğuna sahip olduğunu (yani nanometre altı ölçeklerde düzen mevcut olsa da uzun mesafelerde rasgeleleştiğini) göstermektedir. Dolayısıyla XRD’de amorf bir malzeme keskin zirveler vermemekte; bunun yerine, yüksek arka plan üzerinde bir veya iki geniş kambur şeklinde zayıf yapılar sunmaktadır. Bu durum, amorf silikanın yapısında kristal SiO₂ gibi düzenli düzlemlerin bulunmadığının ve sadece kısa menzilli bir düzenin mevcut olduğunun kanıtıdır.

Amorf SiO₂ ile iletken karbon bileşenlerini birlikte içeren SiO₂/C yapısının XRD deseni Şekil 5.15’te gösterilmiştir. XRD deseninde iki farklı geniş pik gözlemlenmiştir. Birincisi, yaklaşık 2θ ~23° civarında görülen tepe, SiO₂’nin karakteristik kırınım pikidir. Bu pik (genellikle ~21°–25° aralığında), silika ağındaki Si–O–Si bağlarının ve tetrahedral birimlerin kısa menzilli düzenine karşılık gelmekte ve saf amorf silikada da benzer şekilde ortaya çıkmaktadır. İkinci geniş pik ise yaklaşık 2θ ~43° dolaylarında ortaya çıkan karbon bileşeninden kaynaklanmaktadır. Amorf veya yarı düzenli karbon yapılar, grafitik düzlemlerin düzenlenmesiyle XRD’de geniş ve zayıf pikler vermektedir. Özellikle grafitte özgü (002) ve (100) düzlemleri amorf karbonlarda belirgin şekilde keskin değildir, ancak yaklaşık 2θ ~22°–26° ve 2θ ~42°–44° civarında amorf pikler görülmektedir. SiO₂/C kompozitinde ~43° civarındaki geniş tepenin, karbonun (100) düzlemine karşılık gelen pik olduğu düşünülebilir. Bu tepe, grafitik tabakaların belirli bir düzlemde kısa menzilli bir düzen sergilediğini ancak uzun menzilli kristalin bir yapıya sahip olmadığını göstermektedir [160]. Yüksek düzeyde yapı bozukluğu nedeniyle tepe geniş ve zayıftır. Benzer şekilde,

amorf karbonun grafitik (002) düzlemine ait yansıması da tam kristal grafitteki $\sim 26^\circ$ konumundan genişlemiş bir şekilde ortaya çıkmaktadır; ancak SiO_2/C yapısında bu (002) yansıması, muhtemelen SiO_2 'nin 23° civarındaki bandıyla çakıştığından, ayrı bir tepe olarak seçilememektedir. Sonuç olarak, $\sim 23^\circ$ civarındaki geniş tepe amorf SiO_2 'nin karakteristik pikini temsil ederken, $\sim 43^\circ$ civarındaki daha yüksek açılı geniş pik amorf karbonun varlığını işaret etmektedir. Bu iki geniş pikin gözlemlenmesi, SiO_2/C kompozit malzemede hem SiO_2 ağının amorf yapıda olduğunu hem de karbon fazının grafitik düzlemlerinin sadece kısa menzilli bir düzene sahip, amorf nitelikte bulunduğunu ortaya koymaktadır [161].

5.2.2. SiO_2 ve SiO_2/C malzemelerinin FESEM ve HRTEM analizleri

Şekil 5.16'da modifiye edilmiş Stöber Metodu ile üretilmiş amorf SiO_2 nano küreleri ve resorsinol-formaldehit ile elde edilen SiO_2/C anot elektrotlarının FESEM ve HRTEM görüntüleri sunulmuştur.



Şekil 5.16. Amorf SiO_2 nano küreleri ve SiO_2/C anot elektrotlarının FESEM ve HRTEM görüntüleri.

Şekil 5.16.(a-b) şekillerinde amorf SiO_2 nano kürelerini gösterirken, Şekil 5.16.(c-d) şekillerinde amorf SiO_2 'nin karbon kaplanması sonucu elde edilen SiO_2/C elektrotunun görüntüleri gösterilmektedir. FESEM görüntüleri, Stöber yöntemiyle

elde edilen SiO₂ nano kürelerin oldukça küresel ve tekdüze olduğunu göstermektedir. Parçacıklar genellikle birbirine yakın boyutlarda olup yüksek eş boyutluluk göstermektedir. İyi kontrol edilen sentez koşullarında, boyut dağılımında çok küçük sapmalar olduğu gözlemlenmiştir. Tanecikler genellikle iyi dağılmış olup, gözle görülür bir yığılma olmadan ayrı halde bulunmaktadır. Bu morfolojik özellikler, sol jel koşullarında SiO₂ çekirdeklenme/büyüme kinetiğinin homojenliğinden kaynaklanmaktadır. Stöber sentezinde tanecik boyutu ve dağılımı, reaksiyon parametrelerindeki ince ayarlara karşı son derece duyarlıdır. Özellikle silika kaynağının (TEOS) miktarı, katalizör baz (amonyak) konsantrasyonu, su/alkol oranı ve karıştırma/katkı yöntemleri nihai tanecik boyutunu ve tekdüzeliğini belirlemede kritik rol oynamaktadır [162].

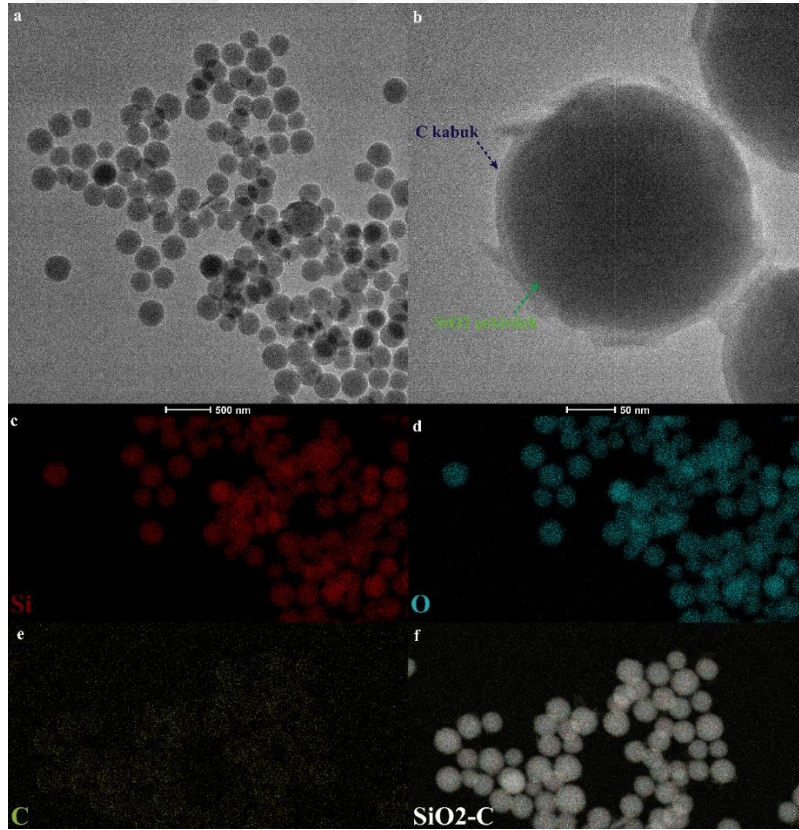
Karbon kaplama uygulaması sonrasında elde edilen SiO₂/C nano küreleri, SiO₂ kürelerinin morfolojisini büyük ölçüde korumuştur. FESEM analizleri, karbon kaplandıktan sonra taneciklerin küresel formda kaldığını ve ortalama çapların SiO₂'ye yakın olduğunu göstermektedir. İnce bir karbon tabakası taneciklerin yüzeyini tamamen sarmakta ancak toplam boyuta sadece nispi bir artış eklemektedir. Bu homojen karbon dağılımı, çekirdek-kabuk(core-shell) yapısının çoğunlukla tüm tanecikler üzerinde tek tip gerçekleştiğini ve kaplamanın tüm küreleri üniform biçimde sardığını göstermektedir. Resorsinol-formaldehit (RF) reçinesi, SiO₂ nano kürelerin üzerine ince, homojen ve gözenekli bir karbon kabuk oluşturmak için sıkça tercih edilen bir karbon öncüsüdür [163]. RF reçinesinin monomer oranı (resorsinol:formaldehit), NH₃ kataliz konsantrasyonu ve polimerizasyon süresi, kabuk kalınlığının doğrudan belirlenmesi için kritik öneme sahiptir. Homojen damlatma ve ortam sıcaklığı kontrolüyle RF reçinesi tüm küre yüzeyini eşit biçimde sarmış, “çekirdek kabuk” yapının her tanecikte tutarlı olmasını mümkün kılmıştır. Bu da karbon tabakasının kırılmadan hacim değişimlerini tolere etmesine yardımcı olmaktadır. RF reçinesinden elde edilen karbon, yüksek sıcaklık pirolizinde tabaka boyunca π -bağlı iletken yollar geliştirir. İnce ancak sürekliliğini koruyan karbon kabuk, SiO₂ çekirdeğini çevreleyerek elektronların etkin iletimini sağlamak ve parçacıkların birbiriyle olan elektriksel bağlantısını güçlendirmektedir.

Karbon kaplama, SiO₂ anoda birden çok açıdan olumlu katkı sağlamaktadır. İlk olarak, karbon tabakası yüksek elektronik iletkenliği sayesinde SiO₂ tanecikleri arasında ve akım toplayıcısına doğru bir iletken ağ oluşturmaktadır. SiO₂ partikülleri karbonla

kaplandığında, elektronlar için yüzeysel bir iletim yolu sağlanmış olmakta ve aktif malzemenin etkin kullanımı artmaktadır. Karbon kaplamanın lityum depolama sırasında elektron transferini kolaylaştırdığı ve istenmeyen yan reaksiyonları azalttığı bilinmektedir. Özellikle çekirdek-kabuk tarzı karbon katmanlarının, uzun çevrimler boyunca anot malzemesinde yüksek elektronik iletkenlik ve kararlı bir SEI (katı elektrolit ara fazı) oluşumu sağladığı ve bu durumun elektrokimyasal özellikler üzerinde çok etkili olduğu vurgulanmaktadır [164]. Ayrıca, amorf yapıdaki silika ve karbon arasında kuvvetli bir arayüz etkileşimi olmayıp, lityum ile alaşımlanma sırasında yeni faz geçişleri yaşanmadığı için, faz saflığı açısından bu kompozitler oldukça stabildir. Bu da yapının uzun döngüler boyunca yapısını korumasına yardımcı olan bir etkidir. Şekil 5.16.(b) amorf SiO_2 nano küreleri ve Şekil 5.16.(d)'de SiO_2/C yapısının HRTEM görüntüleri görülmektedir. Amorf SiO_2 nano küreleri, modifiye edilmiş Stöber yöntemiyle yüksek derecede monodisperse ve görece dar boyut dağılımına sahip partiküller olarak sentezlenmiştir. Alkali katalizli hidroliz ve kondenzasyon adımlarının kontrollü damlatma hızı ve sabit karıştırma hızı altında yürütülmesi, partiküller arasında heterojen çekirdeklenme yerine izotropik büyümeyi teşvik ederek “eş boyutlu” yapılar elde edilmesini sağlamıştır. Yüzeydeki silanol gruplarının düzenli dağılımı, yıkama ve son kurutma işlemleri sonrası kürelerin amorf yapısının korunmasına imkân verirken, HRTEM görüntülerinde görüldüğü üzere kümelenme minimum düzeydedir. Karbon kaplama adımı ise resorsinol-formaldehit reçinesinin CTAB kontrollü yüzey düzenleyici ortamda polimerize edilmesi ve ardından 700 °C pirolizle RF karbonu homojen bir kabuk (shell) tabakası oluşturmuştur; bu katman TEM'in yüksek çözünürlüklü görüntülerinde partikül yüzeyine konformal kaplama (~7-10 nm kalınlık) sağlayarak elektriksel iletkenliği ve yüzey stabilitesini artırmaktadır. Elde edilen SiO_2/C hibrit yapılar, hem çekirdek-kabuğa (core-shell) özgü mekanik bütünlüğü hem de karbon tabakası sayesinde iyileştirilmiş elektronik iletişimi bir arada sunmaktadır.

Şekil 5.17'de SiO_2/C çekirdek kabuk yapısı için HRTEM ve bununla birlikte noktasal haritalama görüntüleri gösterilmiştir. Yüksek çözünürlüklü TEM Şekil 5.17.(a-b) görüntüleri, küresel SiO_2 çekirdeklerinin yüzeyinde homojen kalınlıkta bir karbon kabuğun(shell) varlığını açıkça ortaya koymaktadır. Noktasal EDS haritalama Şekil 5.17.(c-f) görselleri, Si ve O sinyalinin yalnızca çekirdek bölgesinde yoğunlaştığını, C sinyalinin ise partikül çevresinde kesintisiz bir tabaka şeklinde yayıldığını

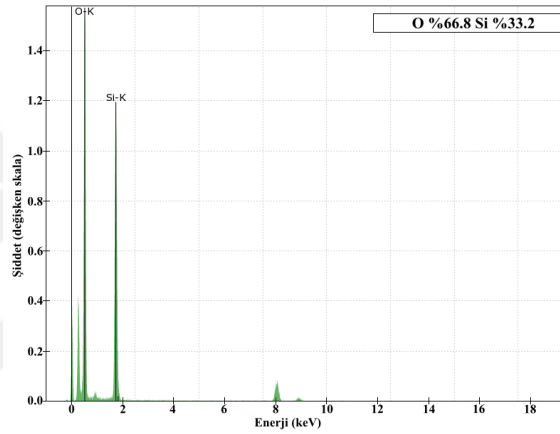
göstermektedir. Bu dağılım, RF reçinesinin CTAB yardımcı yüzey modifikasyonu sonrası konformal bir karbon kabuğu oluşturduğunu doğrulamaktadır. CTAB'ın uzun hidrofobik kuyrukları ve katyonik baş grubu, öncelikle SiO₂ nano küre yüzeyindeki proton bulunmayan silanol (Si-O⁻) gruplarıyla elektrostatik etkileşime girerek partikül yüzeyini pozitif yükle kaplamaktadır. Bu yüzey modifikasyonu, resorsinol ve formaldehit monomerlerinin, amonyak katalizörlüğünde polimerizasyonunu başlatmak için kritik bir görev görmektedir. RF reçine, çekirdek etrafında ince ama sıkı çapraz bağlı bir ağ yapısı oluşturarak konformal bir kabuk vermektedir [165]. Polimerizasyonu takiben yapılan 700 °C'de piroliz, RF kabuğu boyunca amorf karbon yapısını stabilize ederken, kısmi aromatik (sp²) bölgeler oluşmasına da imkân tanımaktadır [166]. Bu dönüşüm sonucunda, HRTEM görüntülerinden de görüleceği üzere karbon kabuk ortaya çıkmaktadır. Böylece elde edilen SiO₂/C hibrit yapılar; çekirdeğin mekanik kararlılığını korurken, dıştaki amorf karbon tabakası sayesinde iletkenlik ve yüzey stabilitesinde belirgin bir artış sağlamaktadır. Ayrıca RF türevi karbon kabuğunun mikro poroz yapısı, elektroda nüfuz eden elektrolit için erişilebilir aktifleştirilmiş yüzey sağlamakta ve çekirdek-kabuk yapının seri direnç değerini kayda değer oranda düşürmektedir.



Şekil 5.17. SiO₂/C çekirdek kabuk yapısı için TEM ve noktasal haritalama görüntüleri.

5.2.3. SiO₂ ve SiO₂/C malzemelerinin EDS analizleri

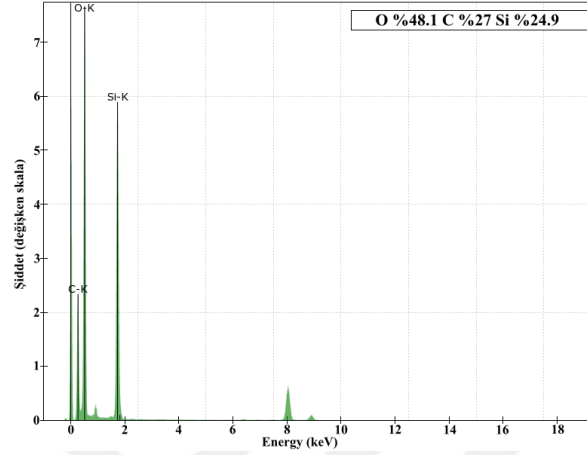
Şekil 5.18’de SiO₂ malzemesinin Enerji Dağılımlı X-ışını Spektrometre (EDS) sonuçları gösterilmiştir. Amorf SiO₂ kürelerine ait EDS spektrumunda sadece silisyum (Si) ve oksijen (O) elementlerine ait karakteristik pikler gözlemlenmiştir. Ölçülen atomik oranlar O %66,8 ve Si %33,2 şeklindedir; bu değerler Si:O ~2:1 oranına çok yakındır ve SiO₂’nin teorik stokiyometrisiyle uyumludur. EDS’nin yüzey hassasiyeti dikkate alındığında, kürelerin yüzeyinde dahi Si ve O harici bir element sinyali görülmemesi, malzemenin kimyasal saflığını ve tek bileşenli yapısını doğrulamaktadır. Oksijenin silisyuma göre hafifçe yüksek oranda çıkması, SiO₂ yüzeyinde bulunabilecek hidroksil grupları veya adsorbe oksijen kaynaklı olabilir.



Şekil 5.18. SiO₂ malzemesinin EDS analiz sonuçları.

Karbon kaplı SiO₂/C yapısının EDS analizi Şekil 5.19’da sunulmuştur. EDS analizinde silisyum ve oksijenin yanı sıra belirgin bir karbon (C) sinyali elde edilmiştir. Bu spektrum, ~0.3 keV civarında C K_α pikini göstermekte ve karbon kaplamanın varlığını doğrulamaktadır. Kantitatif EDS verileri, atomik oranların yaklaşık O %48,1, C %27 ve Si %24,9 olduğunu ortaya koymaktadır. Bu değerler, SiO₂ çekirdek yüzeyinde yüksek oranda karbon bulunduğuna işaret ederken, aynı zamanda O:Si oranının ~2:1 ile kaplanmamış silikaya yakın kalması, alt tabakadaki SiO₂ yapısının devam ettiğini göstermektedir. Karbon tabakasının mevcudiyeti nedeniyle, Si ve O’nun göreceli yüzdelерinde saf silikaya kıyasla beklenen bir düşüş gözlemlenmiştir; zira yüzeydeki karbon, EDS analiz hacmine ek bir hafif element katmanı olarak girerek toplam atom sayısının önemli bir kısmını oluşturmuştur. EDS’nin kısıtlı derinlikten bilgi alan yapısı sayesinde, yüzeydeki karbon kaplama güçlü bir sinyal ile saptanabilmektedir. Bunun sonucunda SiO₂ çekirdeğe ait Si ve O sinyallerinin şiddeti nispeten azalmış olsa da

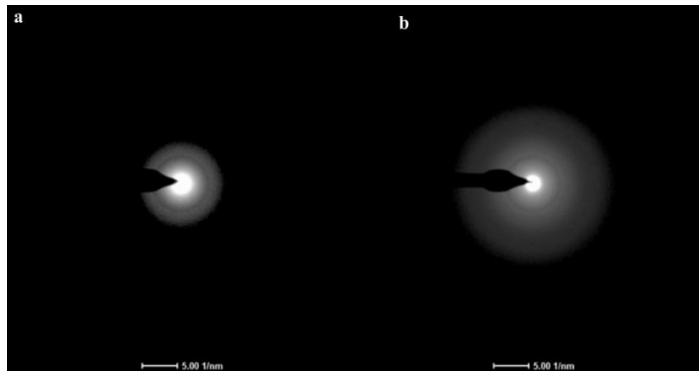
hala belirgindir, bu da karbon katmanının çok kalın olmadığını ve elektron demetinin alt tabakaya da kısmen nüfuz edebildiğini ortaya koymaktadır. Sonuç olarak, EDS analizi SiO_2/C kürelerinde karbon kaplamanın başarılı bir şekilde gerçekleştiğini doğrulanmıştır.



Şekil 5.19. SiO_2/C malzemesinin EDS analiz sonuçları.

5.2.4. SiO_2 ve SiO_2/C malzemelerin SAED paternleri

Şekil 5.20.(a)'da SiO_2 ve Şekil 5.20.(b)'de SiO_2/C malzemelerinin SAED paternleri gösterilmiştir. SiO_2 amorf yapıda olduğu için SAED paterni, yayvan ve bulanık difüzyon halkalarından meydana gelmiştir. Bu halkalar, yalnızca kısa menzilli atomik düzenin mevcut olduğunu ve uzun menzilli bir düzen bulunmadığını ortaya koymaktadır. SiO_2/C yapısı, SiO_2 amorf tabakasının yanı sıra karbon kaplamayı da içerdiğinden, SAED desenlerinde hem amorf SiO_2 hem de karbonun katkısını yansıtmıştır. Karbon kaplamanın yapısı, elde edilen difraksiyon deseninin belirginliği üzerinde önemli etkiye sahiptir. Karbon kaplama amorf olduğu için elektron difraksiyonunda ilave difüzyon halkaları ortaya çıkmıştır.

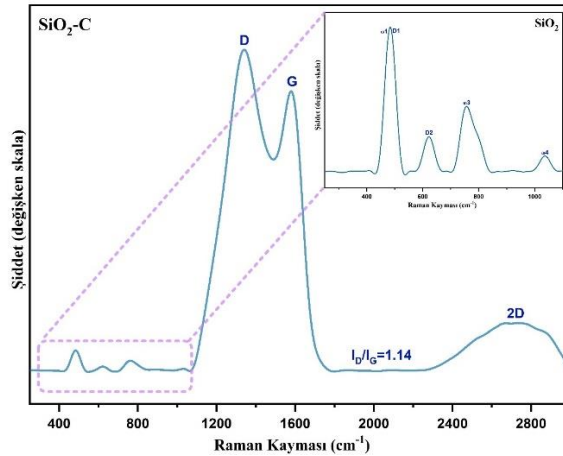


Şekil 5.20. a) SiO_2 ve b) SiO_2/C malzemelerinin seçili alan elektron difraksiyon (SAED) paternleri.

Amorf karbonun ürettiği bu halkalar, SiO₂ tabakasının halosuyla üst üste gelerek SAED deseninin genel olarak daha yayvan (bulanık) görünmesine neden olmuştur. Karbon tabakasının varlığı, toplam amorf malzeme miktarını artırarak halo deseninin yoğunluğunu da yükseltmiştir. Dolayısıyla SiO₂/C kaplamada halkalar, tek başına SiO₂'ye kıyasla daha belirgin hale gelmiş ve aynı zamanda daha geniş bir yayılım göstermiştir.

5.2.5. SiO₂ ve SiO₂/C malzemelerin Raman spektrumu

Şekil 5.21'de SiO₂ ve SiO₂/C numunelerinin Raman spektrumları sunulmuştur. Şekil 5.21'den de görülebileceği üzere, amorf SiO₂ yapısının Raman spektrumu, SiO₂ ağının karakteristik titreşim bantlarını içermektedir. Bu spektrumda başlıca pikler geleneksel olarak ω_1 , D₁, D₂, ω_3 ve ω_4 olarak adlandırılmaktadır. ω_1 bandı ~440 cm⁻¹ civarında geniş bir pik olup Si-O-Si bağlarının açılı salınımlarına ve ağ benzeri yapının kolektif titreşimlerini, D₁ (dört üyeli SiO₄) halkaları ve D₂ (üç üyeli halkalar) bantları, sırasıyla ~490 cm⁻¹ ve ~605 cm⁻¹ civarında gözlenen ve silika ağındaki küçük halka yapılarından kaynaklanan pikleri ifade etmektedir. Ayrıca, ~800 cm⁻¹ civarında belirginleşen ω_3 bandı, Si-O-Si köprülerinin simetrik gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. En yüksek frekans bölgesinde ise ω_4 bandı yer almakta: amorf SiO₂'de ~1060 cm⁻¹ dolaylarında geniş bir pik olarak görülmekte ve SiO₄ tetrahedra ağının asimetrik gerilme (Si-O-Si) titreşimlerini temsil etmektedir [167]. Raman analizi incelendiğinde belirtilen tüm bu bantların geniş ve belirgin oluşu, üretilen SiO₂'nin amorf yapıda olduğunu göstermiştir. Amorf SiO₂, Raman'da keskin kristal pikleri yerine geniş ağ titreşim bantları sergilemiş; bu geniş ağ titreşimi 440–490 cm⁻¹ bandında ω_1 /D₁ şeklinde ortaya çıkmıştır.



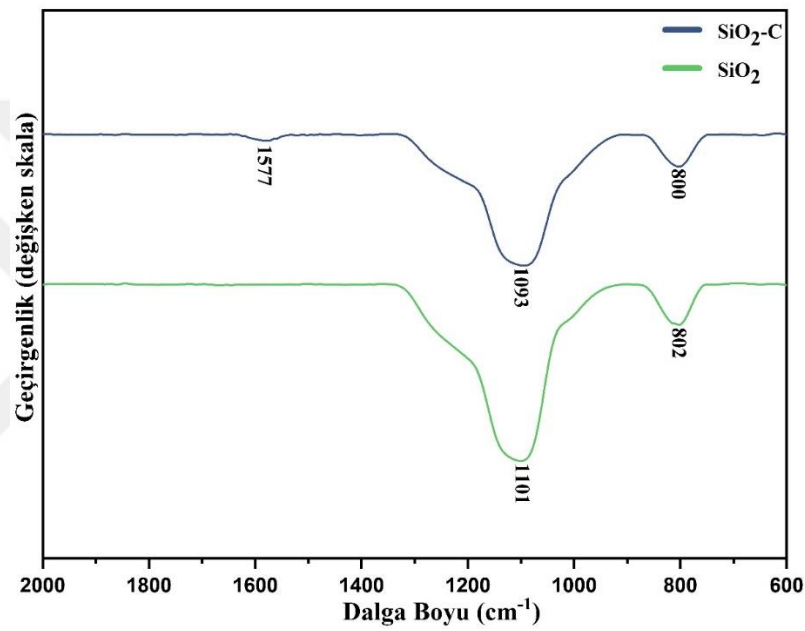
Şekil 5.21. SiO₂ ve SiO₂/C numunelerinin Raman spektrumları.

Raman spektroskopisinde karbon malzemelerin G bandı ($\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ civarı) grafitik düzende sp^2 karbon atomlarının düzlem içi gerilmeli titreşimlerini (E_{2g} modu) temsil ederken, D bandı ($\sim 1320\text{--}1360 \text{ cm}^{-1}$ civarı) altıgen karbon halkalarındaki kusurlarla etkinleşen (A_{1g} simetrlili) titreşimlere karşılık gelmektedir. D bandı, yapıdaki düzensizlikleri ve kusurları (sp^3 hibritleşmiş karbon, kenar/bağlantı hataları veya küçük grafit bölgeleri) yansıtmakta; G bandı ise ideal grafit benzeri düzenli bölgelerin varlığını göstermektedir. Bu iki bandın yoğunluk oranı (I_D/I_G) karbon yapısının düzenliliğinin bir ölçüsü olarak yaygın biçimde kullanılmakta: yüksek I_D/I_G değeri, grafitik düzenin düşük olduğunu yani yapıda çok sayıda kusur ve küçük kristal boyutlu grafit bölgeleri bulunduğunu göstermektedir. Nitekim grafit gibi iyi düzenlenmiş yapıda I_D/I_G düşük olurken, amorf karbonlarda genellikle $I_D/I_G \sim 1$ veya daha büyük olabilmektedir [168]. Burada elde edilen SiO_2/C yapısı için $I_D/I_G \sim 1.14$ değeri, karbon kaplamanın oldukça büyük oranda amorf olduğunu göstermektedir. Bu sonuç, spektrumda 2D bandının belirgin olmamasıyla da tutarlıdır. 2D bandı ($\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$ civarı), iyi gelişmiş grafitik tabaka yapılarında keskin biçimde görülmekte; amorf/dağınık karbonlarda ise zayıf veya ihmal edilebilir düzeyde tespit edilmektedir. I_D/I_G oranının yüksek oluşu, $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de RF reçinesinin piroliziyle elde edilen karbon katmanının büyük ölçüde grafitik olmayan, amorf bir yapıya sahip olduğunu teyit etmektedir. Elektrokimyasal olarak, düzensiz karbon yapısı lityum iyonları için ek depolama alanları ve daha kısa difüzyon yolları sağlamaktadır [169].

5.2.6. SiO_2 ve SiO_2/C malzemelerin FTIR analizi

Şekil 5.22'de SiO_2 ve SiO_2/C numuneleri için gerçekleştirilen Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometre (FTIR) analiz sonuçları sunulmuştur. Amorf SiO_2 anotunun FTIR spektrumunda en belirgin özelliği olan 1101 cm^{-1} 'de geniş ve kuvvetli bant ortaya çıkmıştır. Bu bant, Si-O-Si köprülü bağlarının asimetric gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. Amorf SiO_2 yapısında silisyum atomları, oksijen atomlarıyla tetrahedral koordinasyonda ağ oluşturmakta ve bu ağın ortak gerilme modu $1000\text{--}1100 \text{ cm}^{-1}$ aralığında güçlü bir bant sinyali vermektedir. Ayrıca 802 cm^{-1} 'de ikinci bir bant gözlemlenmiştir. Bu bant simetrik Si-O-Si gerilimi veya “tetrahedral halka titreşimi” olarak bilinmektedir. Özellikle amorf silikada 802 cm^{-1} bandı, dört üyeli siloksan halkalarının nefes alma (breathing) modunu temsil etmekte ve silikanın kristalleşme derecesiyle değişim göstermektedir [170]. Amorf silikanın FTIR spektrumunda 802 cm^{-1} bandının, malzeme daha kristalin hale geldikçe zayıflayıp pik

pozisyonunun düşük dalga sayılarına kaydığı bilinmektedir [171]. Bu durum 802 cm^{-1} bandının belirgin olmasıyla, malzemenin amorf yapıda olduğunu göstermektedir. SiO_2/C yapısında saf SiO_2 'de gözlenen $1101, 80\text{ cm}^{-1}$ civarındaki karakteristik silika bantlarının halen mevcut ancak şiddetlerinin azalmış olduğu görülmektedir. Bunun sebebi karbon tabakasının SiO_2 IR sinyallerini kısmen gölgelemesinden kaynaklanmaktadır. Karbon kaplamanın tipik olarak IR'de güçlü pikleri olmadığından, SiO_2 bantları tamamen kaybolmamakta ancak yoğunlukları azalmaktadır. Karbon kaplı numunede 1577 cm^{-1} 'de bulunan zayıf bant amorf karbonun C=C iskelet titreşimi olarak bilinmektedir [172].

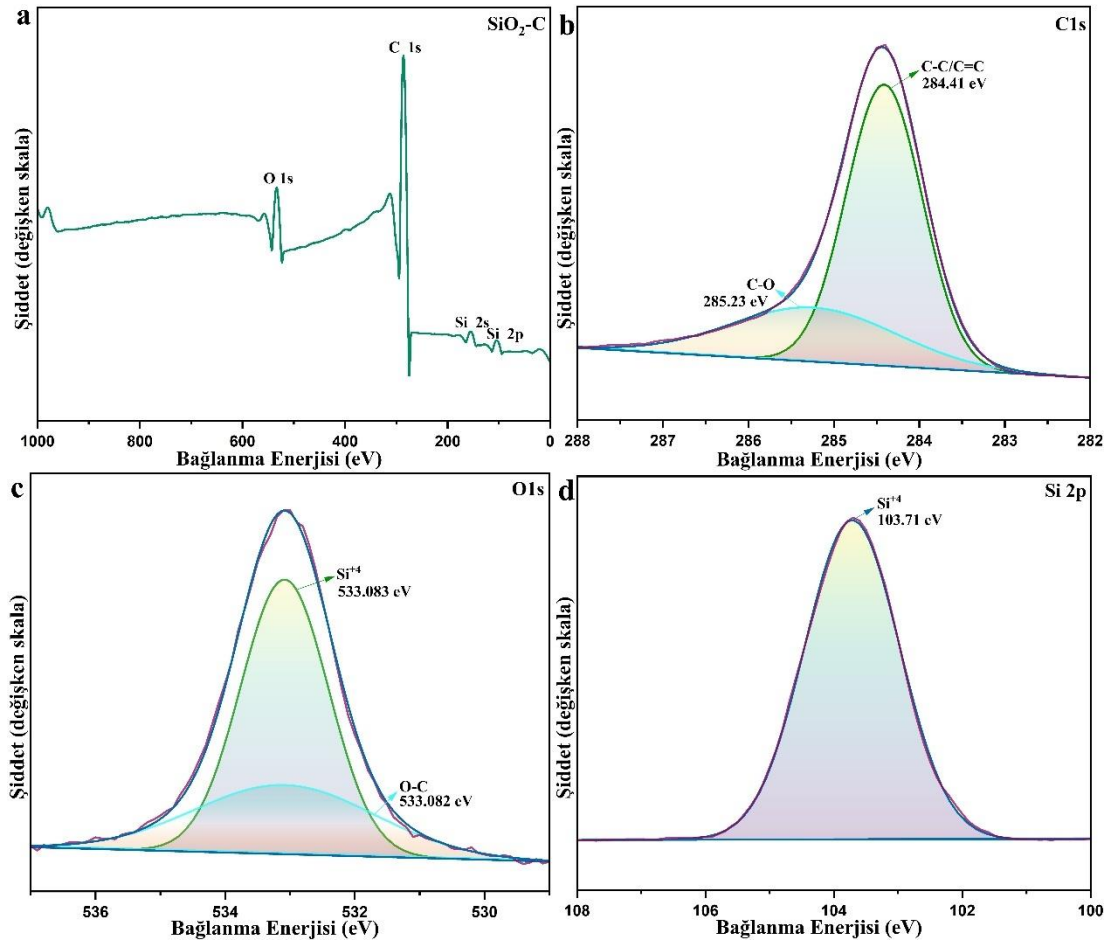


Şekil 5.22. SiO_2 ve SiO_2/C numuneleri için gerçekleştirilen FTIR analiz sonuçları.

5.2.7. SiO_2/C malzemesinin XPS analizi

Şekil 5.23'te SiO_2/C yapısının X Işını Fotoelektron Spektrometre XPS analizi gösterilmiştir. Sentezlenen amorf SiO_2/C çekirdek-kabuk yapısının XPS analiz sonuçları, malzemenin yüzey kimyasal bileşimini ve bağlanma durumlarını net bir şekilde ortaya koymaktadır. Karbon kaplı SiO_2 nano kürelerinin XPS genel tarama spektrumu, karbon (C 1s), oksijen (O 1s) ve silisyum (Si 2p/Si 2s) piklerini göstermektedir. Karbon kaplama sonrasında ise yüzey kimyası büyük ölçüde karbon ağırlıklı hale gelmiştir. Nitekim C 1s sinyalinin yoğunluğu, yüzeyde önemli miktarda karbon bulunduğunu, Si 2p sinyalinin ise göreceli zayıflığı (C 1s/Si 2p: ~ 3.7) karbon tabakasının silikayı kısmen örttüğünü göstermektedir. Bu durum, karbon kaplamanın

yaklaşık birkaç nanometre mertebesinde ince bir tabaka oluşturduğu veya kısmen gözenekli bir yapı sergilediği şeklinde yorumlanabilmektedir [161].



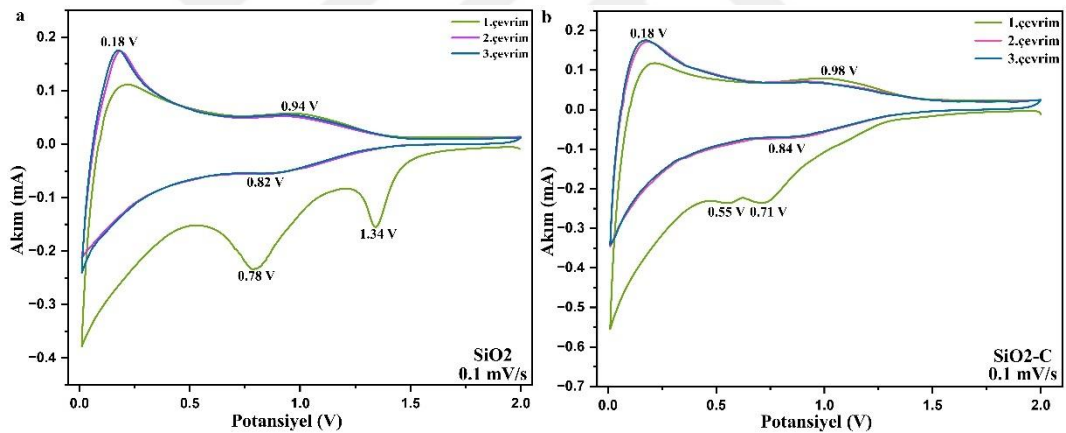
Şekil 5.23. SiO₂/C yapısının XPS analizi.

Şekil 5.23.(a)'da C 1s sinyalinin yaklaşık 284 eV'de yoğun olması, yüzeyin büyük ölçüde karbon tabakasıyla kaplı olduğunu doğrulamaktadır. CTAB kalıntısı (N, Br) tespit edilmemiş olması, yüzey aktif maddenin yıkama ve piroliz adımlarıyla etkin biçimde uzaklaştırıldığını göstermektedir. Şekil 5.23.(b)'de, 284,40 eV'de ortaya çıkan yoğun pik amorf (C-C/C=C) karbonu temsil etmektedir. Daha yüksek bağ enerjili küçük pik 285,20 eV ise C-O gruplarına karşılık gelmektedir. Bu grafik 700 °C'de karbonlaşan reçinelerin tipik XPS C 1s profiliyle uyumludur. Şekil 5.23.(c)'de ana O1s pikinin 533.08 eV'de yer aldığı görülmektedir. Bu sinyalin büyük kısmı SiO₂ içindeki Si-O-Si bağlarına, 533.08 eV'de hafif alçak bağ enerjili bileşeni ise karbon kabuktaki C-O veya C=O gruplarına atfedilmektedir. Karbonun türetilme kaynağı olan resorsinol-formaldehit reçinesinin 700 °C'de büyük oranda deoksijenasyona uğramasına rağmen, bir miktar oksijen fonksiyonel grubunun kalmış

olması beklenmektedir. Spektrumda O 1s sinyalinin büyük ölçüde SiO₂'ye ait olması, karbon kabukta oksijenli fonksiyonel grupların az miktarda ve iç içe çözünmüş olduğunu göstermektedir. Şekil 5.23.(d)'de 103,70 eV'de tek bir baskın pik bulunmaktadır ve bu, Si⁺⁴ (SiO₂) oksidasyon durumuna aittir. Alt oksit (Si²⁺/Si³⁺) veya Si-C bileşikleri (100–102 eV) gözlenmemiştir; dolayısıyla 700 °C'de karbonlaşma sırasında ne silisyum indirgenmiş ne de SiC oluşmuştur. Bu bulgu, amorf SiO₂ çekirdeğinin karbonlama işleminden etkilenmeden korunduğunu doğrulamakta ve literatürdeki benzer çalışmalardaki 103–104 eV aralığıyla uyumlu olduğu görülmektedir [173].

5.2.8. SiO₂ ve SiO₂/C elektrotların CV testleri

Şekil 5.24'te amorf SiO₂ elektrotunun ve SiO₂/C elektrotunun 0,01-2 V aralığında ve 0,1 mV/s hızında çevrimsel voltametri (CV) testi gerçekleştirilmiştir. SiO₂ ve SiO₂/C elektrotlarının ilk üç çevrim CV eğrileri incelendiğinde, her iki elektrot için de benzer karakteristik pikler gözlenmiştir.



Şekil 5.24. a) Amorf SiO₂ elektrotunun ve b) SiO₂/C elektrotunun 0,01-2 V aralığında ve 0,1 mV/s hızında çevrimsel voltametri (CV) testi.

İlk katot taramasında ~1,5 V'dan başlayan SiO₂'de 1,34 V ve SiO₂/C'de 0,55 V merkezli geniş bir indirgeme akımı belirlemektedir; bu, amorf SiO₂'nin Li ile indirgenmesini temsil etmekte ve lityumlu silikatların oluşumunu (Li₂Si₂O₅ gibi) ve/veya SiO₂'nin Si ile Li₂O'ya dönüşümünü işaret etmektedir. Yine ilk çevrimde SiO₂'de 0.78 V ve SiO₂/C'de 0.71 V dolaylarında görülen ikinci geniş katodik pik, elektrolitin bozunarak katı elektrolit ara fazı (SEI) tabakasını oluşturmamasından kaynaklanmaktadır. Katot taramasının sonuna doğru, ~0,01 V'de keskin pik ilk indirgeyici tepkimeler sonucunda açığa çıkan nano boyutlu silisyumun lityumla

alaşımlanması (Li-Si alaşımı oluşumu, $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$) sürecini göstermektedir [174]. İlk anot taramasında ise ~ 0.22 V aralığında geniş bir oksidasyon pikinin ortaya çıktığı görülmektedir. Bu pik, lityum-silisyum alaşımından lityumun geri çekilerek silisyum fazının yeniden oluşmasına karşılık gelmektedir. Nitekim birinci çevrimde ~ 0.22 V'de gözlenen bu dealaşımına pikinin, 2. ve 3. çevrimlerde ~ 0.18 V'ye kayarak daha keskin ve belirgin hale geldiği görülmüştür. Bu kayma ve pik keskinleşmesi, ilk döngüden sonra elektrot içerisinde gömülü nano Si fazının oluştuğunu ve Li çıkarma/ilave etme kinetiğinin iyileştiğini, dolayısıyla polarizasyonun azaldığını göstermektedir. İlerleyen çevrimlerde, ilk döngüye özgü SiO_2 'de 1,34 V ve SiO_2/C 'de 0,55 V civarındaki indirgeme pikleri ortadan kalkmakta; SEI oluşumu ve SiO_2 'nin dönüşüm reaksiyonlarının büyük oranda ilk çevrimde gerçekleşip geri dönüşümsüz olduğu anlaşılmaktadır. Buna karşılık, düşük voltajdaki alaşımlama/dealaşımlama pikleri sonraki çevrimlerde tekrarlanabilir bir şekilde korunmaktadır. 0,01 V civarındaki keskin katodik pik doğrudan SiO_2 'nin lityasyonuna atfedilmiştir. 0,18 V ve 0,94-0,98 V civarındaki iki anodik pik ise sırasıyla Li_xSi alaşımından Si'ye lityum geri alımına ve lityum disilikatın ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) delityasyonu ile yeniden SiO_2 oluşumuna karşılık geldiği bilinmektedir [174,175]. Bu durum, lityum silikat oluşumunun kısmen tersinir olabileceğini ancak genellikle yüksek potansiyelde gerçekleştiğini göstermektedir.

İlk çevrimde gerçekleşen SiO_2 indirgenmesiyle oluşan Li_2O ve lityum silikatlar elektrokimyasal olarak aktif olmadıklarından, tersinmez ürünler pil kapasitesine katkı yapmazlar ve ilk döngüde büyük bir kolombik verim kaybına yol açmaktadırlar. Bununla birlikte, bu inert bileşiklerin (ör. Li_4SiO_4 , $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) oluşturduğu matriks, aktif Si parçacıklarının etrafında hacim değişimlerini tamponlayan kararlı bir iskelet görevi görebilmektedir. Esas tersinir kapasite, ilk döngüde açığa çıkan amorf Si'nin lityum ile alaşımlanması ve bu alaşımın bozunması (Li'nin çıkarılması) süreçlerinden gelmektedir. Dolayısıyla CV'de düşük voltajlarda gözlenen alaşımlanma (katodik) ve dealaşım (anodik) pikleri, elektrotun ana tersinir kapasite katkısını temsil ederken; yüksek voltajdaki SEI oluşumu ve SiO_2 dönüşüm pikleri ise geri döndürülemez lityum tüketimini yansıtmaktadır [176].

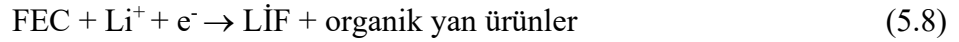
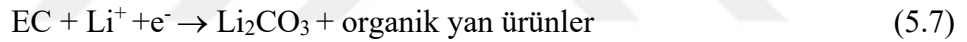
Karbon kaplamanın etkisine bakıldığında, SiO_2/C elektrodu saf SiO_2 'ye kıyasla daha iyi iletkenlik ve yüzey stabilitesi sayesinde daha kararlı ve belirgin pikler sergilemektedir. SiO_2/C elektrotlarında lityum ilavesi/çıkarılması pikleri daha yüksek

akım yoğunlukları ve daha dar potansiyel aralıklarıyla ortaya çıkarak tersinir tepkimelerin hızlandığını göstermektedir. Ayrıca karbon tabakası, aktif malzemenin elektrolitle doğrudan temasını kısmen azaltıp hacim değişimlerini yumuşatarak SEI'nin daha kararlı oluşmasını sağlamaktadır.

Denklem 5.4, denklem 5.5 ve denklem 5.6, SiO₂ için 1.34 V ve SiO₂ için 0,55 V'da ortaya çıkan katodik pikler tersinmez reaksiyonları göstermektedir. Ortaya çıkan ürünler elektrokimyasal olarak aktif olmayan tersinmez matrislerdir. Ortaya çıkan Si ise sonraki çevrimler için alaşımlama kapasitesi sağlamaktadır [173].



SiO₂'de 1.çevrimde 0,6-0,8 V arasında ortaya çıkan geniş dalga ve SiO₂/C CV eğrisinin birinci çevriminde 0,71 V'de ortaya çıkan katodik piklerin ortaya çıkardığı reaksiyonlar denklem 5.7 ve denklem 5.8'de sunulmuştur:



Elektrolit katkı maddeleri ve çözücüler yüzeyde indirgenir. SEI bileşenleri hem organik hem de inorganik parçalar içermektedir. Bu katodik pikler ilk çevrimde güçlü, sonraki çevrimlerde zayıflayan tersinmez lityum tüketimine karşılık gelmektedir.

0.01 V civarında ortaya çıkan katodik pik elementel Si'nin Li ile alaşımlanarak Li_xSi fazlarını oluşturmaktadır. Bu durum denklem 5.9'da gösterilmiştir. Bu temel tersinir kapasite kaynağıdır [174].



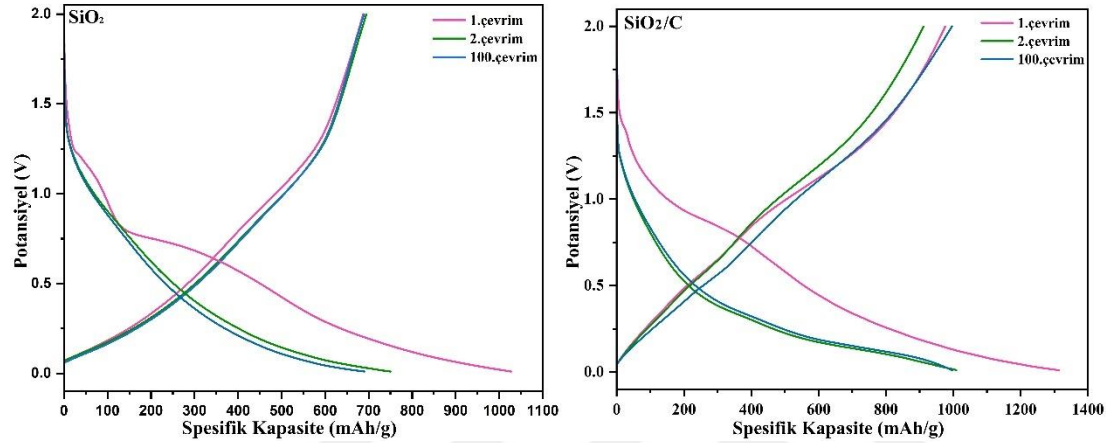
İlk anodik çevrimlerde ise 0,18 V'de lityum-silisyum alaşımından lityum çıkarılır ve silisyum yeniden kısmen geri oluşturulur (denklem 5.10) [175]:



Bu pik, alaşımlanma/dealaşımlanmanın tersinir doğasını temsil etmektedir. Profilin daha sonraki çevrimlerde net ve tekrarlanabilir olması bu mekanizmanın yerleştiğini göstermektedir [176].

5.2.9. SiO₂ ve SiO₂/C elektrotlarının galvanostatik şarj/deşarj testleri

SiO₂ ve SiO₂/C elektrotlarının galvanostatik şarj vedeşarj testleri C/2 hızında 0,01-2 V çalışma aralığında gerçekleştirilmiş ve Şekil 5.25'te sunulmuştur.



Şekil 5.25. SiO₂ ve SiO₂/C anotlarının galvanostatik şarj/deşarj eğrileri.

SiO₂ ve SiO₂ anotlarının ilkdeşarj değerleri sırasıyla 1027,66 mAh/g ve 1315,19 mAh/g olarak ölçülmüştür. 2.deşarj çevrimleri sırasıyla 750,32 mAh/g ve 1009,32 mAh/g olarak tespit edilmiştir. Ayrıca SiO₂ ve SiO₂/C anotlarının 1.şarj değerleri sırasıyla 687,52 mAh/g ve 975,37 mAh/g olarak belirlenmiştir. Aynı katotların 2.şarj değerleri sırasıyla 694,69 mAh/g ve 911,87 mAh/g olarak bulunmuştur. Özellikle SEI oluşumu ve elektrolit parçalanması ilk çevrimdeki kapasite kaybının ana nedenleridir. İkinci çevrime gelindiğinde, artık SiO₂'nin büyük kısmı indirgenmiş ve yapıda nano Si fazı oluşmuş olduğundan, depolanan lityumun geri alınabilir kısmı relatif olarak artmaktadır. Bu nedenle çoğu durumda ikinci çevrimde elde edilen tersinir kapasite, ilk çevrimdeki geri alınan kapasiteden daha yüksek olmaktadır. SiO₂/C yapılarında ikinci döngüde gözlenen yüksek kapasitesinin nedeni ilk döngüde elektrolitin gözenekli yapının iç kısımlarına tam nüfuz edememesi ve bazı aktif bölgelerin geç lityumlanmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca SiO₂ ile Li arasındaki dönüşüm reaksiyonlarının ilk döngüde tam tamamlanamayıp sonraki döngülerde devam etmesi de bu durum için etken olmaktadır. İlk çevrimde SiO₂'nin yapısında kırılan Si-O bağları sonucunda serbest hale gelen nano Si taneleri, artık ikinci çevrimde lityum ile alaşım yaparak (Li_xSi fazları) tersinir kapasite sağlamaktadır. Buna karşın ilk çevrimde

oluşan Li_2O ve Li_4SiO_4 gibi fazlar elektrokimyasal olarak inert kaldığından, bu kısma harcanan lityum geri kazanılamamaktadır. Sonuçta ilk ve ikinci çevrim kapasite farkı, ilk döngüde gerçekleşen SEI oluşumu ile geri dönüşümsüz lityum silikat/oksit oluşumları ve bunların tükettiği lityum miktarıyla belirlenmektedir [177]. Belirli çevrimden itibaren ise sistem nispeten dengelenmiş olduğundan, kapasite büyük ölçüde yalnızca Si–Li alaşım reaksiyonlarından gelmekte ve coulombik verim %98-99 gibi değerlere yükselmektedir. 100 çevrim sonunda SiO_2 ve SiO_2/C anot malzemelerinin deşarj kapasiteleri sırasıyla 690,34 mAh/g ve 996,95 mAh/g olarak tespit edilirken, şarj kapasiteleri sırasıyla 689,57 mAh/g ve 996,07 mAh/g olarak tespit edilmiştir. SiO_2 ve SiO_2/C anot malzemeleri için hesaplanan deşarj değerleri Tablo 5.4'te sunulmuştur.

Tablo 5.4. SiO_2 ve SiO_2/C anot malzemeleri için hesaplanan deşarj değerleri.

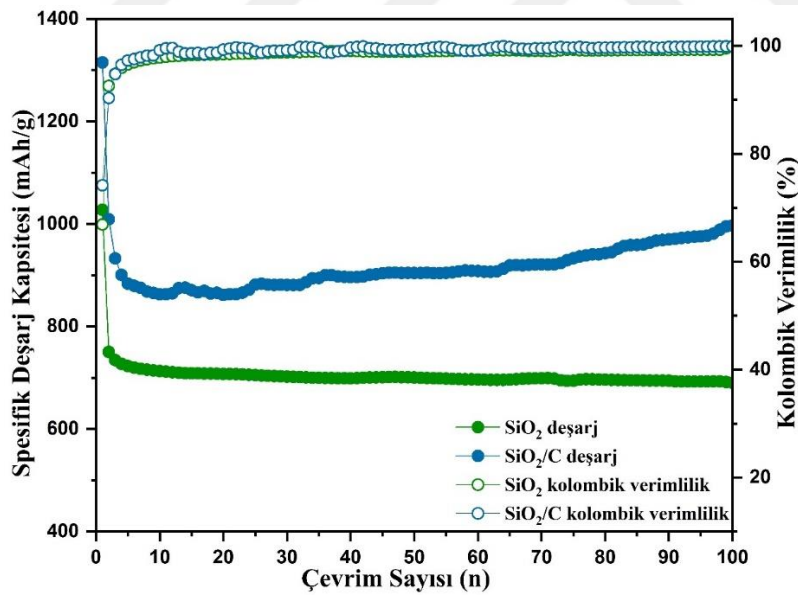
Anot	1.çevrim (mAh/g)	2.çevrim (mAh/g)	100.çevrim (mAh/g)	% Kapasite Korunumu
SiO_2	1027,66	750,32	690,34	67,17
SiO_2/C	1315,19	1009,32	996,95	75,80

SiO_2/C yapısında kapasite belirli çevrimden sonra artmaya başlamıştır. Bunun olası nedenleri hem elektrokimyasal aktivasyon süreçleri hem de yapısal düzenlenmelerdir. İlk olarak, ilk çevrimlerde tamamlanamayan lityum depolama reaksiyonları sonraki döngülerde ilerlemeye devam etmektedir. Başka bir deyişle, başlangıçta SiO_2 taneciklerinin iç kısımlarına lityumun difüzyonu ve reaksiyonu tam gerçekleşmemiş olabilir. Çevrimler ilerledikçe elektrolit gözenekli yapıya daha iyi nüfuz edebilmekte ve SiO_2 'nin daha derin kısımları lityum ile etkileşime girebilmektedir. İkinci önemli etken, nano Si fazının kademeli olarak büyümesi ve aktifliğinin artmasıdır. Çevrimler ilerledikçe lityum alaşım/dealaşım işlemleri, başlangıçta amorf bir matriks içinde dağılmış olan Si kümelerinin daha erişilebilir ve bağlantılı hale gelmesini sağlamaktadır. Literatürde, lityasyon/delityasyon sırasında Si fazının kademeli gelişiminin kapasiteyi artırdığı belirtilmiştir [177]. Üçüncü olarak, karbon kaplamanın ve oluşan Li_2O matriksinin iletkenlikte yarattığı iyileşme de zamanla kapasite artışına katkı sunmaktadır. Çevrimler ilerledikçe anot içinde biriken Li_2O , gözenekli bir iletim

ağı oluşturarak lityum iyonlarının iç bölgelere erişimini kolaylaştırabilmektedir [169,178]. Yapı içinde Li_2O 'nun varlığı iyonik iletkenliği artırarak, daha önce erişilemeyen aktif Si bölgelerine lityumun ulaşmasını sağlayabilmektedir. Ayrıca, elektrot malzemesinde meydana gelen mikroyapısal düzenlenmeler (örneğin, parçacıkların kısmi pulverizasyonu ile yeni aktif yüzey alanlarının açığa çıkması) da ilk döngülerde sınırlı kalan lityum depolama kapasitesini zamanla artırabilmektedir. Sonuç olarak, SiO_2/C anot yapısında ilk başta gözlenen görece düşük kapasite, birkaç döngü içinde artarak maksimum değerine ulaşmakta ve bu “aktivasyon” süreci tamamlandıktan sonra kapasite kararlı bir şekilde seyretmeye devam etmektedir. SiO_2/C malzemesinin galvanostatik şarj/deşarj eğrisi incelendiğinde 2.çevrimden itibarendeşarj kapasitesinin %98,71’inin korunduğu gözlemlenmiştir.

5.2.10. SiO_2 ve SiO_2/C elektrotların çevrim testleri ve kolombik verimlilikleri

Şekil 5.26’da SiO_2 ve SiO_2/C anot malzemelerinin çevrim testleri ve kolombik verimlilikleri karşılaştırılmıştır. Anotlar 100 çevrim boyunca sabit $C/2$ hızında şarj vedeşarj testlerine tabi tutulmuştur.



Şekil 5.26. SiO_2 ve SiO_2/C anot malzemelerinin çevrim testleri ve kolombik verimlilikleri karşılaştırılması.

Saf amorf SiO_2 elektrot, teorik olarak yüksek kapasite sağlasa da pratikte çok düşük etkinlik göstermektedir. Bunun temel nedeni SiO_2 'nin güçlü Si-O bağları nedeniyle çok düşük elektriksel iletkenliğe sahip olmasıdır. Düşük iletkenlik, elektrotun derinlerine kadar Li^+ iyonu ve elektron iletimini sınırlandırmakta ve aktif malzemenin

etkin olarak lityumu depolamasını engellemektedir. Buna karşılık karbon kaplı SiO_2 -C elektrotlarda karbon iletken bir ağ oluşturarak elektronik iletimi önemli ölçüde iyileştirmektedir. RF reçinesinden elde edilen karbon, SiO_2 taneciklerini saran gözenekli bir yapı oluşturarak hem elektron yolları sağlamakta hem de Li^+ geçişini kolaylaştırmaktadır. Ayrıca karbon kaplama, lityumlama sırasında ortaya çıkan büyük hacim değişimini tamponlayacak bir iskelet görevi görmektedir. Bu yapı, saf SiO_2 elektrottaki tane çatlaması ve kontak kayıplarını büyük ölçüde azaltmaktadır. Sonuç olarak, karbon kaplama SiO_2 partikülleri arasında iletkenlik sağlayıp yapıyı stabilize ederek, SiO_2/C elektrotunun çok daha yüksek ve daha kullanışlı kapasite sunmasına olanak tanımaktadır [161].

SiO_2 elektrotlarda kolombik verimin düşük olmasının başlıca nedeni ilk döngüde kalıcı reaksiyonlarla çok fazla Li kaybı yaşanmasıdır. Lityumlama sürecinde SiO_2 , aktif lityum depolayan Si fazına dönüşürken aynı anda Li_2O ve Li-silikat bileşikleri (Li_4SiO_4 , Li_2SiO_3 vb.) oluşturmaktadır. Bu reaksiyonlar sırasında tüketilen lityumun önemli bir kısmı, geri deşarj sırasında açığa çıkmaz; geri dönüşümlü olmayan $\text{Li}_2\text{O}/\text{Li}$ -silikat fazlarında kilitlenir. Sonuç olarak, ilk döngünün çıkışında kapasitelerin büyük kısmı geri kazanılmamakta ve kolombik verim çok düşmektedir. Ayrıca saf SiO_2 'de elektronik iletkenlik çok zayıf olduğundan katman çatlaması ve sürekli yeni yüzeyler ortaya çıkması gözlenmekte; bu da elektrot yüzeyinde kalıcı SEI (katı-elektrolit ara yüzey) tabakası oluşumunu artırmaktadır. SEI büyüdükçe daha fazla Li sürekli tükendiği için hem kapasite zamanla düşmekte hem de kolombik verim stabil olarak düşük kalmaktadır [170]. Aynı silikatlar ilk çevrimde SiO_2/C yapısında da meydana gelmektedir. Bu yüzden bu kompozit yapıda da ilk kolombik verimlilik düşüktür. Fakat SiO_2/C elektrotlarda karbon katmanının iletken bir matriks oluşturarak elektron taşınımını büyük ölçüde artırması kolombik verimliliğin artmasına katkıda bulunmaktadır. Karbon ağı, aktif SiO_2 parçacıklarının üzerinde homojen bir iletken film şeklinde dağılarak iç dirençleri düşürmekte ve elektronların tüm malzemeyi etkin şekilde kullanmasını sağlamaktadır. Ayrıca karbon kaplaması, SiO_2 hacim genişlemesini sınırlayan bir tampon görevi görmektedir. SiO_2 -C kompozitte karbon “iskelet” yapısı, Li alımı-verimi sırasında parçacık çatlamalarını büyük ölçüde engellemektedir. Karbon tabakasının yalnızca iletkenlik sağlama özelliğinde değil, aynı zamanda elektrolitle oluşan arayüzlerdeki empedansı azaltma özelliğinde de aktif rol oynamaktadır. Özetle, karbon kaplı yapı elektrotun mekanik sağlamlığını

artırmakta, hacimsel gerilmeleri engellemekte ve yüklü iyon iletkenliğini destekleyerek kapasitenin yüksek düzeyde ve dengeli biçimde korunmasını sağlamaktadır [150].

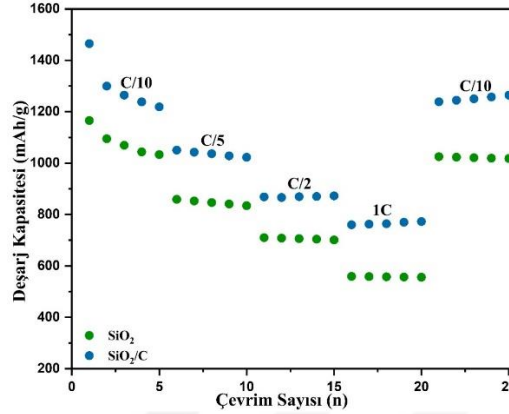
SiO₂/C elektrotunun kapasitesinin zamanla artması elektrot malzemesinin “aktivasyon” sürecinden kaynaklanmaktadır. İlk birkaç çevrimde SiO₂’nin bir bölümü yavaş yavaş aktif silisyuma indirgenmekte ve her döngüde biraz daha fazla SiO₂ yapısal değişime uğrayarak lityum bağlayabilir hale gelmektedir. Diğer bir ifadeyle, her şarj ve deşarj çevriminde kalan SiO₂’nin bir kısmı Si’ye dönüşmekte ve açıkta kalmış silisyum atomları yeni lityum depolama merkezleri oluşturmaktadır. Bu ilerleyici dönüştürme, elektrotun toplam kapasitesinin döngü sayısına bağlı olarak artmasına neden olmaktadır. Ayrıca, karbon yüzeyinde oluşan ince film yapılarının (örneğin Li tuzlu SEI) elektrot yüzeyini stabil hale getirerek ek kapasitif katkı yapabilmektedir. Ancak esas neden olarak, fazladan SiO₂’nin kısmi indirgenmesiyle artan aktif silisyum miktarı gösterilmektedir; bu da zaman içinde kademeli kapasite artışı olarak ölçülmektedir [170].

5.2.11. SiO₂ ve SiO₂/C elektrotların C-hızı testleri

Şekil 5.27’de SiO₂ ve SiO₂/C elektrotlarının farklı akım hızlarında yarım hücre testleri gerçekleştirilmiştir. Elektrotlar %70 aktif malzeme, %20 iletken karbon (Super P) ve %10 PVDF bağlayıcı içermekte; elektrolit olarak 1:1 v/v EC/DMC içerisinde 1.2 M LiPF₆ ve %10 FEC w/w kullanılmıştır.

Şekil 5.27’de, C/10’dan 1C’ye kadar akım hızı arttıkça gözlenen kapasite düşüşü, elektrot kinetiklerinin (elektron ve iyon taşınımının) sınırlanmasından kaynaklanmaktadır. Yüksek akımlarda elektrot içindeki lityum iyonlarının difüzyon mesafelerini tamamlaması zorlaşır, elektrot polarması ve iç direnç artar. Özellikle gözenekli elektrotlarda, yüksek hızda Li⁺ iyonları elektrot yüzeyine ulaşmadan çevrim sonlanırken, potansiyel kayıp ve direnç yükselmesi kapasitenin sınırlanmasına neden olmaktadır. Bu nedenle C/10’da tam olarak doldurulabilen aktif malzeme miktarı daha yüksekken, C/2 veya 1C’de kinetik sınırlamalar nedeniyle görece kapasite kaybı görülmektedir. Akım hızı tekrar C/10’a düşürüldüğünde kapasitenin büyük ölçüde geri gelmesi, yüksek akım sırasında gözlenen kapasite kaybının kalıcı değil geri dönüşümlü olduğunu göstermektedir. Bu durum, elektrot malzemesinin yapısal bütünlüğünün korunduğunu ve döngüsel olarak tekrar tekrar şarj/deşarj olabileceğini işaret etmektedir. Başka bir deyişle, yüksek C hızında ortaya çıkan kapasite kaybı büyük

ölçüde difüzyon veya kinetik sınırlamalara bağlı olup elektrot matrisi hasar görmemiştir. Düşük hıza geçildiğinde iyonların yeniden tüm hacme nüfuz etmesiyle kapasite geri kazanılmaktadır.

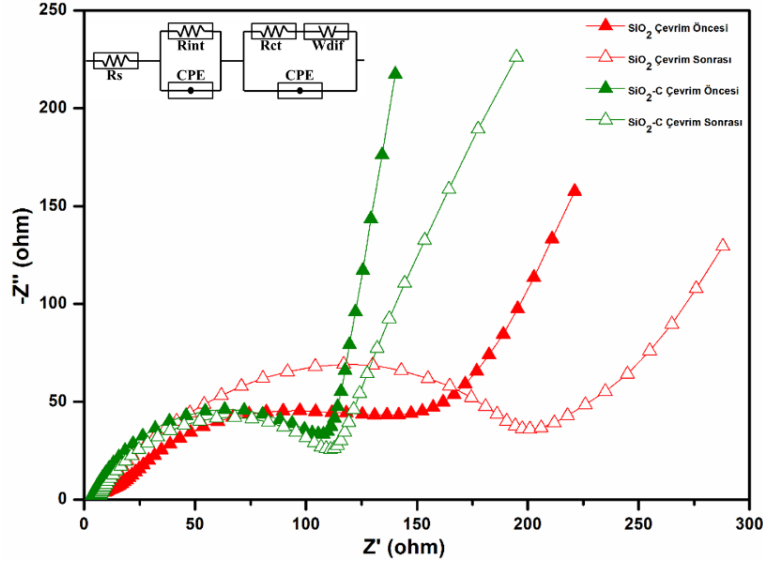


Şekil 5.27. SiO₂ ve SiO₂/C elektrotlarının farklı akım hızlarında yarım hücre testleri.

SiO₂ elektrotlara uygulanan ince karbon kaplama, elektronik iletkenliği ciddi oranda artırarak yüksek akım koşullarında yük transferini kolaylaştırmaktadır. Karbon matrisi ayrıca nano/mikro yapıdaki hacim değişimlerini engelleyerek SiO₂ parçacıklarının genleşme büzülme streslerini tamponlamaktadır. Bu sayede karbon kaplı SiO₂/C elektrotlar, SiO₂'ye kıyasla daha düşük empedans ve daha kararlı SEI oluşumuna sahiptir.

5.2.12. SiO₂ ve SiO₂/C elektrotların EIS testleri

Şekil 5.28'de SiO₂ ve SiO₂/C elektrotlarının EIS testleri gerçekleştirilmiştir. Deneyler 0.1 Hz-1000kHz arasında 5 AC voltajı uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada yarı hücre konfigürasyonunda amorf SiO₂ anotlar ile karşıt elektrot olarak lityum kullanılmıştır. Elektrolit olarak %10 FEC (w/w) katkılı 1.2 M LiPF₆ (EC:DMC=1:1 v/v) çözeltisi kullanılmış; çamur bileşiminde %70 SiO₂ ve SiO₂/C aktif malzemeleri, %20 Super P, %5 CMC ve %5 SBR kullanılmıştır. SiO₂ nano partikülleri Stöber yöntemiyle sentez edilmiş ve ~7 nm kalınlığında RF reçinesi kökenli karbon katmanıyla kaplanmıştır. İlk (çevrim öncesi) EIS analizinde saf SiO₂ için çözelti direnci R_s 5,37 ohm ve şarj transfer direnci R_{ct} 130,90 ohm; karbon kaplı SiO₂/C için ise R_s 3,06 ohm, R_{ct} 107,80 ohm olarak ölçülmüştür.



Şekil 5.28. SiO₂ ve SiO₂/C elektrotlarının çevrim öncesi ve 100 çevrim sonrası EIS testleri.

EIS analizi sonucu elde edilen değerler Tablo 5.5'te sunulmuştur.

Tablo 5.5. SiO₂ ve SiO₂/C elektrotlarının EIS testlerinden elde edilen değerleri.

Anot	Rs (ohm)	Rct (ohm)
SiO ₂ çevrim öncesi	5,37	130,90
SiO ₂ çevrim sonrası	6,38	201
SiO ₂ /C çevrim öncesi	3,06	107,80
SiO ₂ /C çevrim sonrası	6,72	111,10

Karbon kaplamalı SiO₂ anotta, saf SiO₂'ye kıyasla hem Rs hem de Rct değerleri anlamlı derecede düşüktür. Bu, karbon katmanının iki ana katkısıyla açıklanmaktadır. Birincisi, karbon ince filmi nötr silika yüzeyini iletken hale getirerek elektron transferini kolaylaştırmakta ve elektronik iletkenliği artırmaktadır. Bu sayede elektriksel iç direnç azalmakta, dolayısıyla yük transfer yarıçapı (Rct) küçülmektedir. Buga ve arkadaşları karbon kaplı SiO₂ örneklerinde, karbon katmanındaki artışla Rct'nin düzenli biçimde azaldığını; en yüksek karbon içeriğine sahip numune Rct'nin en düşük (en iyi Li⁺ transferi) olduğunu bildirmişlerdir. Ayrıca, karbon kaplama elektrot porozitesini ve elektrolit ile temasını

iyileştirebilmekte; ıslanma ve parçacıklar arası temas sayesinde daha düşük R_{ct} ile sonuçlandığını ifade etmişlerdir [179].

100 çevrim sonrası alınan EIS spektrumları arasında, SiO_2/C ve saf SiO_2 elektrotlar önemli farklılıklar görülmektedir. Literatürde, kaplanmamış SiO_2 anotlarda uzun döngülerde R_{ct} 'nin artış eğilimi sıkça rapor edilmiştir. Çünkü döngü sırasında SiO_2 parçacıkları hidrojenlenmesi dolayısıyla kırılabilmekte, yeni yüzeyler ortaya çıkmakta ve kalın/kararsız SEI oluşumu hızlanmaktadır. Bu durum R_{ct} 'nin artmasına ve elektrot içi polarizasyonun yükselmesine neden olmaktadır. Karbon kaplama, anotta mekanik destek görevi görerek SiO_2 parçacıklarının döngüsel genişleme-büzülme streslerini tamponlamaktadır. Karbon kaplamanın hacim genişlemesini dengelediği, parçacık kırılmasını engellediği ve bu sayede kararsız SEI oluşumunu azalttığı bilinmektedir [180]. Ayrıca karbon kaplama, SEI'nin kimyasal yapısını ve stabilitesini de iyileştirmektedir. Karbon tabakası anot-yüzeyi izole ederek elektroliti direkt etkileşime sokmaktan kaçınmakta; böylece oluşan SEI daha ince, süreklilik arz eden ve lityum geçirgenliği yüksek bir tabaka olmaktadır.

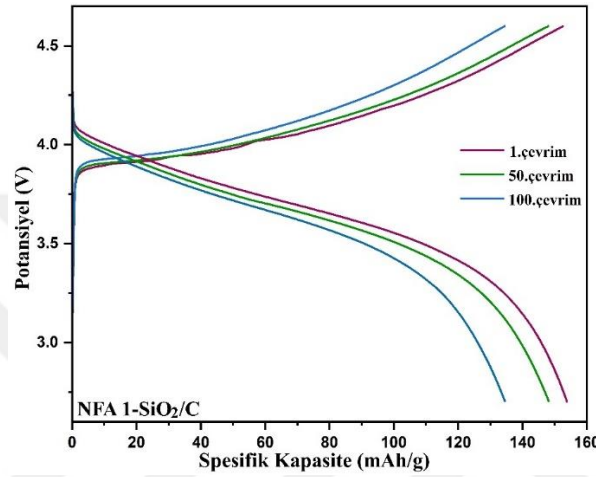
Sonuç olarak, SiO_2/C anotlar saf SiO_2 'ye kıyasla EIS analizinde daha düşük R_s ve R_{ct} değerleri göstermiştir. Bu farkın kaynağı, karbon katmanının sağladığı elektriksel iletkenlik ve elektrot stabilitesidir. 100 çevrim sonrası EIS değerlendirmesinde, karbon kaplı örneğin R_{ct} artışı daha sınırlı kalırken, saf SiO_2 anotta sık rastlanan parçacık kırılması ve kalın SEI birikimi nedeniyle R_{ct} 'nin belirgin biçimde yükseldiği görülmektedir. Bu EIS sonuçları, galvanostatik eğrilerde karbon kaplı elektrotların daha yüksek kapasite koruması ve daha düşük polarizasyon ile uyumludur. Karbon kaplamanın yapısal tamponlama özelliği ve elektronik iletkenliği artırıcı etkisi, Li^+ transfer direncini azaltarak SEI tabakasının stabilitesini geliştirdiğini ve döngüsel kararlılığı olumlu şekilde etkilediğini göstermektedir.

5.3. NFA- SiO_2/C Tam Hücrelerinin Analizleri

5.3.1. NFA- SiO_2/C tam hücrelerinin galvanostatik şarj/deşarj eğrileri

Şekil 5.29'da NFA- SiO_2/C tam hücrelerinin 2,7-4,6 V arasında C/2 hızında gerçekleştirilen galvanostatik şarj/deşarj eğrileri gösterilmiştir. Pozitif elektrot olarak NFA 1 ($LiNi_{0.8}Fe_{0.05}Al_{0.15}O_2$) katot, nikel açısından zengin, kobalt içermeyen tabakalı malzeme kullanılmıştır. Bu yapıda Ni^{+2}/Ni^{+4} redoks çiftleri üzerinden yüksek kapasite sağlanmakta; Fe^{+3} ve Al^{+3} ise yapısal stabiliteyi artırmaktadır. Negatif elektrot olarak

ise karbon kaplı silisyum dioksit ($\text{SiO}_2\text{-C}$) kompozit kullanılmıştır. Kullanılan LiPF_6 içeren EC:DMC elektroliti ve Negatif/Pozitif (N/P) oranı 1.1 ayarı ile (anotta %10 fazla kapasite) başlangıçtaki Li kayıpları SEI oluşumu gibi etkiler dengelenmiştir. Katot aktif madde oranı %80, anot %70 olarak belirlenmiş; her iki elektrottaki bağlayıcı ve iletken katkıları deneysel olarak optimize edilmiştir. Bu tam hücre oda sıcaklığında, C/20’de gerçekleştirilen formasyonun ardından C/2 hızında galvanostatik olarak şarj-deşarj edilmiştir.



Şekil 5.29. NFA 1- $\text{SiO}_2\text{/C}$ tam hücresinin galvanostatik şarj vedeşarj eğrisi.

Şekil 5.29’den görülebileceği gibi tam hücrenin 1. şarj ve 1.deşarj değerleri sırasıyla 152,55 mAh/g ve 153,75 mAh/g olarak elde edilmiştir. 50. çevrim sonunda şarj vedeşarj değerleri sırasıyla 147,96 mAh/g ve 148,11 mAh/g olarak tespit edilmiştir. 100 çevrim sonunda ise şarj vedeşarj değerleri sırasıyla 134,41 mAh/g ve 134,50 mAh/g olarak ölçülmüştür. Deşarj kapasitesi olarak bakıldığında 100 çevrim sonunda kapasitesinin %87,47’sini korumuştur. Tam hücre için elde edilendeşarj değerleri Tablo 5.6’da sunulmuştur.

Tablo 5.6. Tam hücre için elde edilendeşarj değerleri.

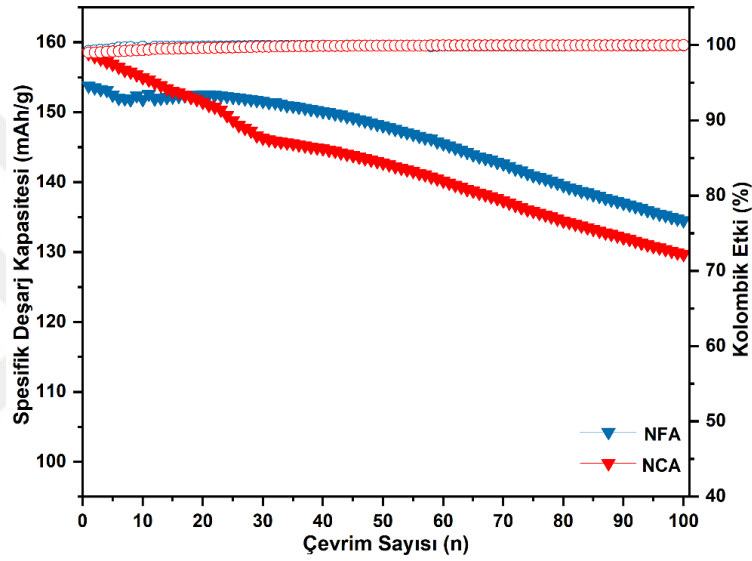
Tam Hücre	1.çevrim	50.çevrim	100.çevrim	% Kapasite
	(mAh/g)	(mAh/g)	(mAh/g)	Korunumu
NFA 1- $\text{SiO}_2\text{/C}$	153,75	148,11	134,50	87,47

100 çevrim sonucu ~12’lik kapasite kaybı ortaya çıkmıştır. Büyük ihtimalle gözlemlenen kapasite düşüşü anotta biriken geri dönüşümsüz fazlar ve elektrot

yapısındaki gerilmelerden, katotta ise nikel oksit fazının hafifçe bozulmasından kaynaklanmaktadır [179,181].

5.3.2. NFA-SiO₂/C tam hücrelerinin çevrim testleri ve kolombik verimlilikleri

Şekil 5.30'da NFA 1-SiO₂/C tam hücresinin C/20 hızında formasyon yapıldıktan sonra sabit C/2 hızında 100 çevrim boyunca şarj ve deşarj edilmesi sonucu elde edilen çevrim sonuçları gösterilmiştir. Ayrıca ticari olarak NCA numunesi SiO₂/C ile birleştirilerek N/P oranı 1.1 olacak şekilde ayarlanarak tam hücre oluşturulmuştur. Elde edilen NFA 1-SiO₂/C ve NCA-SiO₂/C tam hücreleri karşılaştırılmıştır.



Şekil 5.30. NFA 1-SiO₂/C ve NCA-SiO₂/C tam hücrelerinin karşılaştırılması.

Tam hücre N/P oranı 1.1 olacak şekilde ayarlanmıştır. Anot/katot (N/P) kapasite oranı 1.1 olarak belirlenmesi, hücrede anot tarafının %10 fazla kapasiteye sahip olması demektir. Bu oran genellikle lityum kaplanmasını önlemek için 1'den büyük seçilmektedir. Anot tarafı yeterli fazla kapasiteye sahip olduğunda, şarj esnasında SiO₂/C anotta fazla lityum birikimi azalmakta; böylece anottaki Li kaplanma riski büyük oranda giderilmiş olmaktadır. N/P oranı çok düşük olsaydı, anot lityum depolamaya yetmez ve kapasite kısıtlanırken; çok yüksek olursa da boşa kalan anot fazlasıyla enerji yoğunluğunu düşürmüş olurdu. Şekil 5.30'dan da görülebileceği üzere, iyi tasarlanmış tam hücrenin çevrim kararlılığı yüksek çıkmıştır. Hücrede gözlenen kapasite kaybı kısmen elektrot yüzeyindeki bozulmalardan kaynaklanmaktadır. Anot tarafında özellikle her döngüde oluşan ve kalınlaşan SEI tabakası, lityum iyonlarının aktif halde geri dönüşümünü engellemekte; bu durum her

döngüde bir miktar Li kaybına yol açabilmektedir. $\text{LiNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.05}\text{Al}_{0.15}$ yapısında ise Ni-zengin katotlarda yaygın görülen mikro çatlaklar ve kademeli Ni ayrışması kapasite bozulmasına neden olabilmektedir. Ayrıca, yüksek voltajlarda oksijen kaybı ve elektrolit yan ürünleri sebebiyle yüzey fazları oluşabilmektedir. Formasyondan sonra gerçekleştirilen çevrim testinde gözlenen %99,5'in üzerindeki kolombik verimlilik, her döngüde neredeyse tüm giren lityumun geri alındığını göstermektedir. Kolombik verimliliğin bu kadar yüksek ve sabit olması, döngüler arası yan reaksiyonların çok düşük seviyede olduğunu; yani kaybolan kapasitenin çoğunlukla elektrot malzemesindeki bozulmadan kaynaklandığını göstermektedir. Bu hücredeki yüksek kolombik verimlilik, uzun süre boyunca Li döngüsünün dengeli gerçekleşmesine işaret etmekte ve hücrenin ömrü boyunca stabil çalıştığını ortaya koymaktadır. $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA) gibi yüksek Ni içeriğine sahip katotta çevrim sayısı arttıkça kapasite kaybı artmıştır. Bu bozulmanın temel nedenlerinden biri, şarj durumunda kristal yapıda meydana gelen kararlı olmayan faz geçişleri ve oksijen aktivasyonudur. Yüksek Ni içeriği Ni^{+4} oranını artırarak katot yüzeyinde oksijen radikalleri ve gaz evrimiyle sonuçlanan yan reaksiyonlara yol açmakta; sonuçta yüzeyde kayma-tuzu benzeri bir faz oluşmakta ve Li katot ara yüzeyi bozulmaktadır. Ayrıca $\text{Ni}^{+2}/\text{Li}^{+}$ kation karışması ve mikro çatlaklar Li^{+} difüzyonunu zorlaştırıp yapısal kararsızlığı daha da artırmaktadır. Deneysel olarak, NCA tabanlı hücrelerin deşarj kapasitesi çevrim sayısı ile kademeli olarak azalmakta ve bu süreçte kapasiteleri Fe katkılı örneklerle kıyasla daha hızlı düşmektedir [182]. Tablo 5.7'de NFA 1 ve NCA numunesi için elde edilen şarj ve deşarj değerleri sunulmuş ve kapasite korunumu gösterilmiştir.

Tablo 5.7. NFA 1 ve NCA tam hücrelerinin kapasite korunum değerlerinin karşılaştırılması.

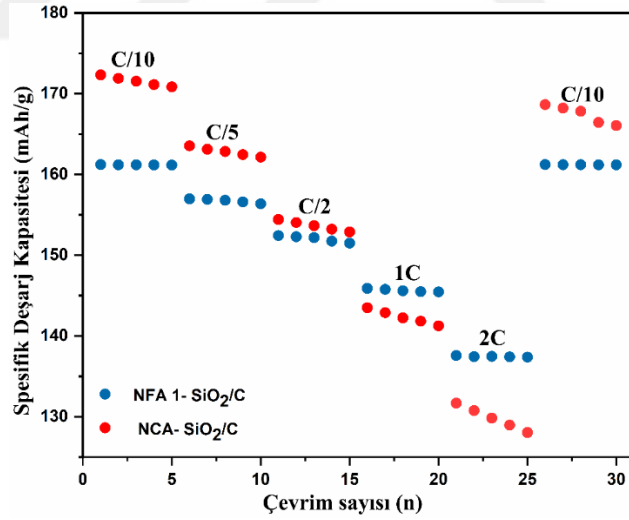
Tam Hücre	1.çevrim (mAh/g)	50.çevrim (mAh/g)	100.çevrim (mAh/g)	% Kapasite Korunumu
NFA 1-SiO ₂ /C	153,75	148,11	134,50	87,47
NCA-SiO ₂ /C	158,41	142,48	129,68	77,84

NFA 1-SiO₂/C ve NCA-SiO₂/C tam hücreleri karşılaştırıldığında kapasite korunumu sırasıyla %84,47 ve %77,84 olarak elde edilmiştir. Kobaltın Fe ile yer değiştirmesi

($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2 \rightarrow \text{LiNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.05}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$, NFA) söz konusu yapı bozulma mekanizmalarını hafifletmektedir. Fe^{+3} iyonu daha güçlü Fe-O bağları oluşturduğu için kristal kafesin sağlamlığını artırmakta; teorik hesaplamalar, Fe katkısının Li-O bağlarını güçlendirerek oksijen kaçışını bastırdığını göstermektedir. Ayrıca demir ilavesi ile $\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3$ faz geçişi zayıflatmakta; döngüler ilerledikçe redoks pikleri daha sabit kalmaktadır [183]. Sonuç olarak nikelce zengin LiNiO_2 türevi katotlarda demir ilavesi yapısal stabiliteyi ve redoks davranışını iyileştirerek kapasite performansını önemli ölçüde artırmaktadır.

5.3.3. NFA-SiO₂/C tam hücresinin C-hızı testleri

Şekil 5.31’de NFA1-SiO₂/C tam hücresinin farklı akım hızlarında yarım hücre testleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca ticari olarak NCA numunesi SiO₂/C ile birleştirilerek N/P oranı 1.1 olacak şekilde ayarlanarak tam hücre oluşturulmuştur. Elde edilen NCA-SiO₂/C tam hücresi, NFA1-SiO₂/C tam hücresi ile karşılaştırılmak üzere farklı akım hızlarında yarım hücre testleri gerçekleştirilmiştir. Elektrolit olarak 1:1 hacimce EC/DMC içerisinde LiPF₆ kullanılmıştır. N/P oranı 1.1 olarak ayarlanan hücre C/20 hızında formasyon testine tabi tutulduktan sonra testler gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.31. NFA1-SiO₂/C ve NCA-SiO₂/C tam hücresinin farklı akım hızlarında yarım hücre testleri.

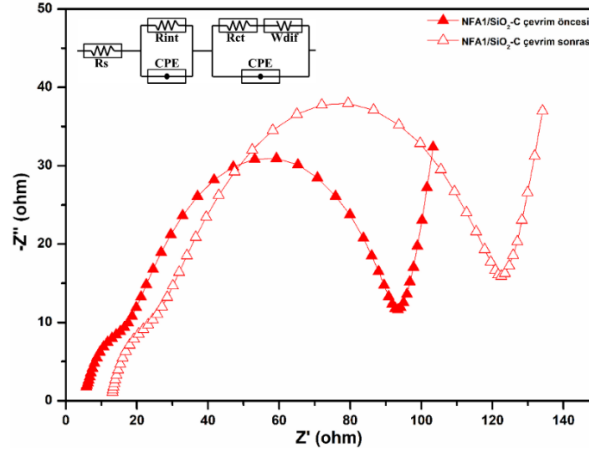
NFA 1-SiO₂/C ve NCA-SiO₂/C tam hücrelerin C/10’dan 2C’ye kadar artan akım hızlarında deşarj kapasiteleri karşılaştırılmıştır. Düşük akımda her iki hücre de yüksek deşarj kapasitesi vermiştir; ancak akım hızı arttıkça NCA hücresinde kapasite belirgin şekilde düşerken, demir katkılı NFA hücresi daha yüksek kapasite korumu sergilemiştir. 2C’de NCA hücresinde kapasite belirgin biçimde azalmış, oysa NFA

hücresi daha yüksek Li^+ difüzyon katsayısı sayesinde nispeten daha fazla kapasite korumu göstermiştir. Yüksek akım testinden sonra C/10 hızına geri dönüldüğünde her iki hücre de kapasitesini büyük ölçüde toparlamıştır. Bu durum, yüksek akımdaki kapasite düşüşünün geri dönüşümlü polarizasyondan kaynaklandığını, geri döndürülemeyen yapısal kayıpların sınırlı kaldığını göstermektedir. NCA katodunda yüksek akım hızlarında görülen kapasite kaybı, esas olarak Li^+ iletim kinetiklerinin sınırlı olmasından ve iç direncin artmasından kaynaklanmaktadır. Yüksek akımla hızlı lityumlama–delityumlama, katmanlı yapıda güçlü polarizasyon ve anizotropik gerilmeye yol açmaktadır. Literatürde, nikelce zengin bir NFA malzemesinin bile yüksek akımda zayıf lityumlama kinetikleri nedeniyle kapasite azaldığı rapor edilmiştir. Bu da nikel esaslı katotlarda yüksek deşarj hızlarında Li^+ difüzyon bariyerinin artmasına ve hücre iç polarizasyonunun yükselmesine bağlıdır. Sonuç olarak NCA hücresinin 1C–2C gibi yüksek deşarj hızlarında kapasitesi güçlü biçimde azalırken, NFA katmanın daha iyi Li^+ iletim kanalları sayesinde bu düşüş nispeten hafifletilebilmektedir [66].

Kobaltın tamamen çıkarıldığı, Fe ve Al ile doplanmış NFA katotlar yüksek kapasite ve yapı kararlılığı ile öne çıkmaktadır. Fe ve Al katkıları Ni–O bağ enerjisini stabilize ederek geri dönüşümsüz faz geçişlerini baskılamakta; bu sayede katot yüksek gerilimlerde bile daha fazla lityum ekstrakte edebilmektedir. Kobalt yerine demir eklenmesi NFA katotların yapısal stabilitesini artırmakta ve yüksek gerilim/lityasyon bölgesinde bile kapasitenin korunmasına yardımcı olmaktadır.

5.3.4. NFA 1-SiO₂/C tam hücresinin EIS testleri

Şekil 5.32’de NFA 1-SiO₂/C tam hücresinin çevrim öncesi ve sonrası EIS eğrileri gösterilmiştir. EIS testleri 0.1Hz-1000kHz frekans aralığında 10 AC voltajında gerçekleştirilmiştir. Elektrolit olarak %10 FEC (w/w) katkılı 1.2 M LiPF₆ (EC:DMC=1:1 v/v) çözeltisi kullanılmıştır. Anot çamur bileşiminde %70 SiO₂ ve SiO₂/C aktif malzemeleri, %20 Super P, %5 CMC ve %5 SBR kullanılmıştır. Katot bileşiminde ise %80 NFA 1 %10 Super P ve %10 PVDF kullanılmıştır.



Şekil 5.32. NFA 1-SiO₂/C tam hücresinin çevrim öncesi ve 100 çevrim sonrası EIS eğrileri.

NFA 1-SiO₂/C tam hücrelerde Nyquist eğrilerinin yüksek frekans kesişim noktası elektrolit ve hücre içi kontak direnci olan R_s 'ye (ohmik direnci) karşılık gelmektedir. Çevrim öncesi bu değer düşüktür; ancak artan çevrim sayısı ile SEI/CEI oluşumu ve elektrolit tüketimi gibi etkiler nedeniyle arttığı (R_s artışı) gözlenmiştir. Orta frekans bölgesindeki yarım çember ise yük transfer direnci R_{ct} 'yi temsil etmektedir. 100 çevrim sonrası elektrot yüzeyinde oluşan kalınlaşmış SEI ve elektrot mikroyapı bozulması gibi sebeplerle R_{ct} 'nin çevrim öncesine göre belirgin biçimde artmıştır. Elde edilen değerler Tablo 5.8'de sunulmuştur.

Tablo 5.8. NFA 1-SiO₂/C tam hücresinin çevrim öncesi ve 100 çevrim sonrası R_s ve R_{ct} değerleri.

Tam Hücre	R_s (ohm)	R_{ct} (ohm)
NFA 1-SiO ₂ /C çevrim öncesi	5,80	93,45
NFA 1-SiO ₂ /C çevrim sonrası	13,14	122,50

Düşük frekans bölgesinde görülen $\sim 45^\circ$ 'lik Warburg çizgisi ise lityum iyon difüzyonunu göstermektedir. Uzun süreli çevrimler sonrası elektrot içinde difüzyon kanalları karmaşılaşabileceği için bu bölgeye karşılık gelen Warburg empedansı artırmakta; yani difüzyon sınırlı hale geldiğinden EIS eğrisinin düşük frekans kuyruk bölgesi daha dikleşmektedir. Özetle, çevrim sonrası ölçümlerde R_s 'de hafif bir artış (EIS eğrisinin sağa kayması), R_{ct} 'de belirgin bir büyüme ve Warburg bölgesinde daha büyük eğim gözlenmiştir.



6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1. Sonuçlar

Bu tez çalışmasında geliştirilen sol jel yöntemi ile üretilen kobaltsız farklı oranlarda NFA 1 ($\text{LiNi}_{0.80}\text{Fe}_{0.05}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$), NFA 2 ($\text{LiNi}_{0.80}\text{Fe}_{0.10}\text{Al}_{0.10}\text{O}_2$) ve NFA 3 ($\text{LiNi}_{0.80}\text{Fe}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$) katot malzemeleri ve modifiye edilmiş Stöber yöntemiyle elde edilen SiO_2 ve RF (resorsinol/formaldehit) reçine ile karbon kaplanan amorf SiO_2/C anodu üretilmiştir. En iyi elektrokimyasal sonuca sahip NFA 1 ve SiO_2/C kullanılarak elektrikli araçlar için yeni nesil özgün bir tam hücre dizilimi incelenmiştir. XRD sonuçları incelendiğinde NFA 1, NFA 2 ve NFA 3 katotları için herhangi bir safsızlığa rastlanmamıştır. Katyon karışımı en düşük NFA 1 numunesinde elde edilmiştir. Fe ilavesi XRD’de kafes parametrelerinin değişmesine neden olmuştur. Tabakalı yapıya özgü ayrışmık pikler NFA numunelerinin tabakalı yapıda olduğunu ortaya koymuştur. SiO_2 numunesinin XRD analizinde 20° - 25° 2θ aralığında amorfluğu gösteren geniş bir pik görülmektedir. SiO_2 -C XRD analizinde ise bu pikin yanında C kaplamanın varlığını gösteren $2\theta \sim 42^\circ$ - 44° civarında amorf pikler görülmüştür. Bu iki geniş pikin gözlemlenmesi, SiO_2/C kompozit malzemede hem SiO_2 ağının amorf yapıda olduğunu hem de karbon fazının grafitik düzlemlerinin sadece kısa menzilli bir düzene sahip, amorf nitelikte bulunduğunu ortaya koymuştur.

NFA, SiO_2 ve SiO_2/C numuneleri için FESEM ve HRTEM görüntüleri alınmıştır. NFA numunesinden alınan görüntülerde tanelerin nano ölçekte olduğu ve herhangi bir safsızlık olmadığı tespit edilmiştir. Fe/Al ilavesinin NFA yapılarında, tane büyümesini bir miktar düzensizleştirerek daha parçacıklı bir morfolojiye yol açtığı görülmüştür. SiO_2 numunesinden alınan görüntülerde tanelerin ~ 250 nm boyutta tek düze ve küresel olduğu tespit edilmiştir. SiO_2/C numunesinde kaplamanın homojen olduğu ve ~ 7 - 10 nm arası kaplandığı görülmüştür. NFA, SiO_2 ve SiO_2/C numuneleri için yapılan noktasal haritalama görüntülerinde tüm elementleri yapı içerine homojen dağıldığı tespit edilmiştir. Ayrıca karbon kaplamanın varlığı net bir şekilde ortaya konulmuştur. Enerji Dağılımlı X ışınları spektroskopisi (EDS) analizinde NFA 1 için atomik olarak Ni %80,2, Fe %5,4 ve Al %14,3 olarak tespit edilmiş ve istenilen yapıya uygun

değerler olduğu saptanmıştır. SiO₂ için ölçülen atomik oranlar O %66,8 ve Si %33,2 şeklinde tespit edilmiş ve bu değerlerin Si:O ~2:1 oranına çok yakın olduğu ve SiO₂'nin teorik stokiometrisiyle uyumlu olduğu ortaya konulmuştur. SiO₂/C için ise atomik oranlar yaklaşık O %48,1, C %27 ve Si %24,9 olarak tespit edilmiştir. Bu değerler karbon varlığını ortaya koymuştur. Numuneler için SAED paterni alınmıştır. NFA 1 numunesi için katmanlı yapının karakteristik kristal düzlemlerinden (003) düzlemi boyunca ~0,47 nm aralıklı düzenli kafes çizgileri görülmüştür. Bu (003) kafes çizgileri Ni-O tabakalarının ve Li tabakalarının düzgün sıralandığını göstermektedir. SiO₂ ve SiO₂/C yapısı için alınan SAED paternleri, amorf yapı olduğu için yayvan ve bulanık difüzyon halkalarından meydana gelmiştir. Bu halkalar, yalnızca kısa menzilli atomik düzenin mevcut olduğunu ve uzun menzilli bir düzen bulunmadığını ortaya koymuştur.

Yapılan Raman analizinde NFA numunesi için E_g ve A_{1g} bantlarının varlığı ortaya konulmuştur. Fe ilavesi Raman modlarının konumlarını değiştirerek Co'lu tabakalı katotlardan yapısal olarak ayrıştığını göstermiştir. Amorf SiO₂'nin Raman analizinde geleneksel olan ω_1 , D1, D2, ω_3 ve ω_4 bantları ortaya çıkmıştır. SiO₂/C için, karbon malzemelerin G bandı (~1580 cm⁻¹ civarı) ve D bandı (~1320–1360 cm⁻¹ civarı) mevcudiyeti ile C varlığı kanıtlanmıştır. I_D/I_G ~1,14 değerinin tespiti ile karbon kaplamanın oldukça büyük oranda amorf olduğunu tespit edilmiştir.

NFA, SiO₂ ve SiO₂/C numuneleri için FTIR analizi gerçekleştirilmiştir. NFA 1 için 870 cm⁻¹ civarındaki pik, metal-oksijen-metal köprülerinin bükülme titreşimlerine (O-M-O bükülmesi) karşılık gelirken, 1423 cm⁻¹ civarındaki bant büyük ölçüde Ni(Fe,Al)-O gerilmelerini temsil etmektedir. Elde edilen analiz ile NFA 1 varlığı kanıtlanmıştır. Amorf SiO₂ numunesi için FTIR spektrumunda en belirgin özelliği olan 1101 cm⁻¹'de geniş ve kuvvetli bant ortaya çıkmıştır. Bu bant, Si-O-Si köprülü bağlarının asimetrik gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. Ayrıca 802 cm⁻¹'de ikinci bir bant gözlemlenmiştir. Bu bant simetrik Si-O-Si gerilimi veya "tetrahedral halka titreşimi" olarak bilinmektedir. Böylece yapının SiO₂ olduğu FTIR ile kanıtlanmıştır. SiO₂/C numunesinde ise ek olarak 1577 cm⁻¹'de zayıf bir bant ortaya çıkmıştır. Bu bant amorf karbonun C=C iskelet titreşimi olarak bilinmekte ve C'un varlığını ortaya koymaktadır.

NFA malzemesinin X-ışını fotoelektron spektrometre (XPS) analizinde Fe ve Al ilavesi ortaya konulmuştur. SiO₂-C için yapılan XPS analizinde 103,7 eV'de tek bir dominant pik bulunmaktadır ve bu, Si⁺⁴ (SiO₂) oksidasyon durumuna aittir. Alt oksit (Si²⁺/Si³⁺) veya Si-C bileşikler (100–102 eV) gözlenmemiştir; dolayısıyla 700 °C'de karbonlaşma sırasında ne silisyum indirgenmiş ne de SiC oluşmuştur. Bu yapının tamamen SiO₂'den oluştuğunu kanıtlamaktadır.

Üretilen NFA 1 katodu, SiO₂ ve SiO₂/C anodu için çevrimsel voltametre (CV) testleri gerçekleştirilmiştir. NFA 1 numunesi için 0,1 mV/s tarama hızında, 2,7-4,6 V arasında gerçekleştirilen testlerde yaklaşık 3,67 V, 3,87 V, 4,15 V ve 4,25 V potansiyellerinde yükseltgenme/indirgenme tepeleri gözlenmiştir. Bu redoks tepeleri, Ni bakımından zengin katotların şarj/deşarj sırasında geçirdiği ardışık faz dönüşümlerinin elektrokimyasal imzasıdır. SiO₂ ve SiO₂/C anot elektrotları için 0,01-2 V aralığında ve 0,1 mV/s hızında gerçekleştirilen testlerde İlk katot taramasında amorf SiO₂'nin Li ile indirgenmesini temsil eden lityumlu silikatların oluşumunu ve/veya SiO₂'nin Si ile Li₂O'ya dönüşümünü işaret etmektedir. Yine ilk çevrimde SiO₂'de 0,78 V ve SiO₂/C'de 0,71 V dolaylarında görülen ikinci geniş katodik pik, elektrolitin bozunarak katı elektrolit ara fazı (SEI) tabakasını oluşturmamasından kaynaklanmaktadır. Katot taramasının sonuna doğru, ~0,01 V'da keskin pik ilk indirgeyici tepkimeler sonucunda açığa çıkan nano boyutlu silisyumun lityumla alaşımlanması (Li-Si alaşımı oluşumu, Li₁₅Si₄) sürecini lityumla alaşımlanması (Li-Si alaşımı oluşumu, Li₁₅Si₄) sürecini göstermektedir. Böylece elde edilen bulgular redoks reaksiyonlarının başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini göstermektedir.

Gerçekleştirilen galvanostatik şarj vedeşarj eğrilerinde NFA 1 numunesi %83,22 kapasite korunumu ile en iyi sonucu vermiştir. 1. Şarj çevriminde 178.1632 mAh/g kapasite gösterirken 100. Çevrim sonunda 148,27 mAh/g kapasite değeri sergilemiştir. NFA 2 için kapasite korunumu %78,57 iken NFA 3 için %65,65 olarak tespit edilmiştir. Co yerine Fe ilavesinin çevresel ve maliyet avantajlarının yanı sıra yapısal stabilite kazandırmada etkili olduğunu, ancak optimum seviyenin kritik olduğunu ortaya koymuştur. Bu bağlamda NFA1 optimum dengeyi sağlamış ve en iyi sonuçları vermiştir.

SiO₂ ve SiO₂/C anotlarının ilkdeşarj değerleri sırasıyla 1027,66 mAh/g ve 1315,19 mAh/g olarak ölçülmüştür. 2.deşarj çevrimleri sırasıyla 750,32 mAh/g ve 1009,32 mAh/g olarak tespit edilmiştir. Özellikle SEI oluşumu ve elektrolit parçalanması ilk

çevrimdeki kapasite kaybının ana nedenleridir. 100 çevrim sonunda SiO_2 ve SiO_2/C anot malzemelerinin deşarj kapasiteleri sırasıyla 690,34 mAh/g ve 996,95 mAh/g olarak tespit edilmiştir. SiO_2 ve SiO_2/C anotları için kapasite korunumları sırasıyla %67,17 mAh/g ve %75,80 mAh/g olarak tespit edilmiştir. SiO_2/C anot yapısında birkaç döngü içinde artarak maksimum değerine ulaşmakta ve bu “aktivasyon” süreci tamamlandıktan sonra kapasite kararlı bir şekilde seyretmeye devam etmektedir. SiO_2/C malzemesinin galvanostatik şarj/deşarj eğrisi incelendiğinde 2.çevrimden itibaren deşarj kapasitesinin %98,71’inin korunduğu gözlemlenmiştir.

NFA1 katodu ile SiO_2/C anodu birleştirilerek oluşturulan tam hücrede, başlangıç kapasitesi 153,70 mAh/g, 100. çevrim sonunda ise 134,50 mAh/g ölçülmüş ve %87,50 kapasite korunumu sağlanmıştır. Ayrıca ticari olarak kullanılan NCA ile NCA- SiO_2/C tam hücresi oluşturulmuştur. NCA- SiO_2/C tam hücresinde başlangıç kapasitesi 158,41 mAh/g, 100. çevrim sonunda ise 129,68 mAh/g ölçülmüş ve %77,84 kapasite korunumu sağlanmıştır. Bu sonuç, H2-H3 dönüşümünün hafifletilmesinden dolayı Fe ilavesinin kapasite korunumunu artırdığı ve NFA 1- SiO_2/C tam hücresinde yüksek kararlılığın elde edildiğini kanıtlamaktadır. NFA 1 numunesinde 2C’de düşen kapasitenin ardından C/10’a döndüğünde başlangıç kapasitesinin ~%90’ını yeniden elde edildiği görülmektedir. NFA 2 ve NFA 3 için bu oran daha düşük kalmıştır. Bu durum, NFA 1 katodunun, NFA 2 ve NFA 3 katoduna göre yapısal kararlılığının ve aktif lityum depolama kapasitesinin yüksek akım geriliminde bile daha fazla ölçüde muhafaza ettiğini göstermektedir.

NFA 1- SiO_2/C ve NCA- SiO_2/C için gerçekleştirilen C hızı testlerinde yüksek akım testinden sonra C/10 hızına geri döndüğünde NFA 1- SiO_2/C tam hücresi kapasitesini büyük ölçüde toparlamıştır. Bu durum, yüksek akımdaki kapasite düşüşünün geri dönüşümlü polarizasyondan kaynaklandığını, geri döndürülemeyen yapısal kayıpların sınırlı kaldığını göstermektedir. NCA- SiO_2/C tam hücresinde ise yüksek akım hızlarında görülen kapasite kaybı, esas olarak Li^+ iletim kinetiklerinin sınırlı olmasından ve iç direncin artmasından kaynaklandığı düşünülmüştür.

NFA 1 numunesi için çevrim öncesi ve çevrim sonrası 0.1 Hz-1000kHz arasında 10 AC V uygulanarak EIS testleri gerçekleştirilmiştir. NFA 1 katodunda 100 döngü boyunca meydana gelen elektrokimyasal degradasyon; artan şarj transfer direnci ve yüzey film direnciyle kendini göstermiş ve bu empedans büyümesi, kapasitenin düşmesiyle doğrudan örtüşmüştür. EIS analizinde çevrim öncesi için çözelti direnci R_s ,

6,74 ohm ve şarj transfer direnci R_{ct} 74,80 ohm; çevrim sonrası için ise R_s 9,66 ohm, R_{ct} 246,40 ohm olarak ölçülmüştür. SiO_2 ve SiO_2/C için EIS testleri 0.1 Hz-1000 kHz arasında 5 AC voltajı uygulanarak gerçekleştirilmiştir. EIS analizinde çevrim öncesi saf SiO_2 için çözelti direnci R_s 5,37 ohm ve şarj transfer direnci R_{ct} 130,90 ohm; karbon kaplı SiO_2/C için ise R_s 3.06 ohm, R_{ct} 107,80 ohm olarak ölçülmüştür. 100 çevrim sonrası için SiO_2 elektrotu için çözelti direnci R_s 5,37 ohm ve şarj transfer direnci R_{ct} 201 ohm; karbon kaplı SiO_2/C için ise R_s 6,72 ohm, R_{ct} 111,10 ohm olarak ölçülmüştür. NFA 1- SiO_2/C tam hücresi için çevrim öncesi ve 100 çevrim sonrası 0.1 Hz-1000 kHz arasında 10 AC V uygulanarak EIS testleri gerçekleştirilmiştir. EIS analizinde çevrim öncesi için çözelti direnci R_s 5,80 ohm ve şarj transfer direnci R_{ct} 93,45 ohm; çevrim sonrası için ise R_s 13,14 ohm, R_{ct} 122,50 ohm olarak ölçülmüştür.

6.2. Öneriler

NFA katodun performansını daha da artırmak için Ni:Fe:Al oranlarının farklı kombinasyonları (örneğin farklı Fe veya Al miktarları) denenebilir. Yüzey kaplama stratejileri (örneğin metal oksit veya karbon kaplama) kullanarak katodun stabilitesi ve uzun ömürlülüğü geliştirilebilir. Ayrıca, mikroyapının kontrolü (hassas tane boyutu, küresel veya nano yapılar) verimi artırabilir. Ayrıca, mikroyapının kontrolü (hassas tane boyutu, küresel veya nano yapılar) verimi artırabilir.

SiO_2/C anodu için karbon içeriğinin optimize edilmesi önemlidir. Karbon miktarının artırılması, hacim değişimlerini daha etkin şekilde tamponlayarak elektrot stabilitesini yükseltebilir. Ayrıca SiO_2 anodu başlangıçta düşük döngüsel verime (ilk iç verim) sahip olduğundan, ön-lityasyon (pre-lithiation) veya ek lityum kaynakları kullanılabilir. Böylece hücre ilk döngü kayıpları azaltılır. Anot tasarımında ayrıca yüksek iletkenlik sağlamak amacıyla bağlayıcılar (CMC/SBR karışımları vb.) ve karbon nanotüp/grafen gibi ek yapılandırmalar değerlendirilebilir.

Yüksek voltajlı nikelce zengin katotlar için yeni elektrolit katkıları (örneğin, voltaj stabilizatörleri, flor içeren katkılar) kullanılabilir. Bu katkılar katot yüzeyinde koruyucu film oluşturarak oksidasyonu azaltabilir. Hücre tasarımında ise elektrot kalınlıkları, aktif madde yoğunlukları ve N/P oranlarının optimize edilmesi daha iyi sonuçlar ortaya koyabilir. Ayrıca, hücrenin gerçek kullanım koşullarında (düşük/sıcak sıcaklıklarda, hızlı deşarj, aşırı voltaj testleri) kapsamlı biçimde denenmesi ileride yapılacak çalışmalarda hedeflenmelidir.

Geliştirilen tam hücrenin uzun süreli döngü dayanımı, hızlı şarj/deşarj testleri ve güç döngüleriyle genişletilerek değerlendirilmelidir. Döngü esnasında gaz oluşumu, kapasitif kayıplar; sulu elektrolit kullanılıyorsa su aktivasyonu (verimli SEI oluşumu) konuları incelenmelidir. Ayrıca, malzemelerin morfolojisi ve faz stabilitesi açısından in operando XRD gibi tekniklerle izleme yapılması, öngörülen optimizasyonların etkisini anlamaya yardımcı olacaktır.

Bu tezde geliştirilen NFA1-SiO₂/C tam hücresi, literatürde nadir görülen özgün bir yaklaşımdır. Gelecekte, bu sistemin farklı elektrolit bileşimleri (LiBOB, LiDFOB vb. katkıları) ile denenmesi yapılabilir. Özellikle yüksek voltaj stabilitesine sahip elektrolitler ve katkıları sayesinde, hücrenin uzun ömür ve güvenlik performansı artırılabilir.

Ölçeklenebilirlik açısından, torba hücre ve silindirik hücre formatlarında prototip üretimler yapılabilir.

Anot/katot arayüzünde oluşan SEI ve CEI tabakalarının incelenmesi için TOF-SIMS ve TEM-EELS analizleri yapılması olayın açıklanabilmesi açısından daha verimli sonuçlar ortaya çıkarabilir.

Elektrikli araçlar, taşınabilir elektronikler ve şebeke ölçekli enerji depolama sistemlerinde uygulanabilirlik açısından, bu sistemlerin maliyet–performans optimizasyonu yapılmalıdır. Çevresel açıdan, Co yerine Fe kullanımı ve karbon kaplamalı anot tasarımı, sürdürülebilir enerji depolama teknolojilerine katkı sunmaktadır. Bu doğrultuda, çevre dostu üretim süreçleri ve geri dönüşüm stratejileri de gelecek çalışmalara entegre edilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Halkos, G. E., ve Gkampoura, E. C. (2020). Reviewing usage, potentials, and limitations of renewable energy sources. *Energies*, 13(11), 1-19. <https://doi.org/10.3390/en13112906>.
- [2] AL Shaqsi, A. Z., Sopian, K., & Al-Hinai, A. (2020). Review of energy storage services, applications, limitations, and benefits. *Energy Reports*, 6, 288–306. <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2020.07.028>.
- [3] Maddukuri, S., Malka, D., Chae, M. S., Elias, Y., Luski, S., & Aurbach, D. (2020). On the challenge of large energy storage by electrochemical devices. *Electrochimica Acta*, 354, 1-22. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136771>.
- [4] Kabeyi, M. J. B., ve Olanrewaju, O. A. (2022). Sustainable Energy Transition for Renewable and Low Carbon Grid Electricity Generation and Supply. *Frontiers in Energy Research*, 9, 1-45. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2021.743114>.
- [5] Holechek, J. L., Geli, H. M. E., Sawalhah, M. N., & Valdez, R. (2022). A Global Assessment: Can Renewable Energy Replace Fossil Fuels by 2050?, *Sustainability* 14(8), 1-22. <https://doi.org/10.3390/su14084792>.
- [6] Navalpotro, P., Castillo-Martínez, E., & Carretero-González, J. (2021). Sustainable materials for off-grid battery applications: Advances, challenges and prospects. *Sustainable Energy and Fuels*, 5(2), 310–331. <https://doi.org/10.1039/d0se01338b>.
- [7] Fichtner, M., Edström, K., Ayerbe, E., Berecibar, M., Bhowmik, A., Castelli, I. E., Clark, S., Dominko, R., Erakca, M., Franco, A. A., Grimaud, A., Horstmann, B., Latz, A., Lormann, H., Meeus, M., Narayan, R., Pammer, F., Ruhland, J., Stein, H., ... Weil, M. (2022). Rechargeable Batteries of the Future—The State of the Art from a BATTERY 2030+ Perspective. *Advanced Energy Materials*, 12(17), 1-25. <https://doi.org/10.1002/aenm.202102904>.
- [8] Duan, J., Tang, X., Dai, H., Yang, Y., Wu, W., Wei, X., & Huang, Y. (2020). Building Safe Lithium-Ion Batteries for Electric Vehicles: A Review. *Electrochemical Energy Reviews*, 3(1), 1-42. <https://doi.org/10.1007/s41918-019-00060-4>.
- [9] Zeng, X., Li, M., Abd El-Hady, D., Alshitari, W., Al-Bogami, A. S., Lu, J., & Amine, K. (2019). Commercialization of Lithium Battery Technologies for Electric Vehicles. *Advanced Energy Materials*, 9(27), 1-25. <https://doi.org/10.1002/aenm.201900161>.
- [10] Muralidharan, N., Self, E. C., Dixit, M., Du, Z., Essehli, R., Amin, R., Nanda, J., & Belharouak, I. (2022). Next-Generation Cobalt-Free Cathodes – A Prospective Solution to the Battery Industry’s Cobalt Problem. *Advanced Energy Materials*, 12(9), 1-16. <https://doi.org/10.1002/aenm.202103050>.

- [11] Muralidharan, N., Essehli, R., Hermann, R. P., Parejiya, A., Amin, R., Bai, Y., Du, Z., & Belharouak, I. (2020). $\text{LiNi}_x\text{Fe}_y\text{Al}_z\text{O}_2$, a new cobalt-free layered cathode material for advanced Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 471, 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228389>.
- [12] Saddique, J., Wu, M., Ali, W., Xu, X., Jiang, Z. G., Tong, L., Zheng, H., & Hu, W. (2024). Opportunities and challenges of nano Si/C composites in lithium ion battery: A mini review. *Journal of Alloys and Compounds*, 978, 1-20. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.173507>.
- [13] Zhang, M., Liang, N., Hao, D., Chen, Z., Zhang, F., Yin, J., Yang, Y., & Yang, L. (2023). Recent advances of SiO_x -based anodes for sustainable lithium-ion batteries. *Nano Research Energy*, 2(3), 1-23. <https://doi.org/10.26599/NRE.2023.9120077>.
- [14] Abbas, Q., Mirzaeian, M., Hunt, M. R. C., Hall, P., & Raza, R. (2020). Current state and future prospects for electrochemical energy storage and conversion systems. *Energies*, 13(21), 1-41. <https://doi.org/10.3390/en13215847>.
- [15] Hsu, C. Y., Ajaj, Y., Ghadir, G. K., Al-Tmimi, H. M., Alani, Z. K., Almulla, A. A., Hussein, M. A., Al-Tameemi, A. R., Mahmoud, Z. H., Ahmed Mustafa, M., Kianfar, F., Habibzadeh, S., & Kianfar, E. (2024). Rechargeable batteries for energy storage: A review. *E-Prime - Advances in Electrical Engineering, Electronics and Energy*, 8, 1-24. <https://doi.org/10.1016/j.prime.2024.100510>.
- [16] Detka, K., & Górecki, K. (2023). Selected Technologies of Electrochemical Energy Storage—A Review. *Energies*, 16(13), 1-36. <https://doi.org/10.3390/en16135034>.
- [17] Sarmah, S., Lakhanlal, Kakati, B. K., & Deka, D. (2023). Recent advancement in rechargeable battery technologies. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment*, 12(2), 1-35. <https://doi.org/10.1002/wene.461>.
- [18] Ahoutou, Y., Ilinca, A., & Issa, M. (2022). Electrochemical Cells and Storage Technologies to Increase Renewable Energy Share in Cold Climate Conditions—A Critical Assessment. *Energies*, 15(4), 1-30. <https://doi.org/10.3390/en15041579>.
- [19] Patel, M., Mishra, K., Banerjee, R., Chaudhari, J., Kanchan, D. K., & Kumar, D. (2023). Fundamentals, recent developments and prospects of lithium and non-lithium electrochemical rechargeable battery systems. *Journal of Energy Chemistry*, 81, 221–259. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2023.02.023>.
- [20] Martínez-Sánchez, R., Molina-García, A., & Ramallo-González, A. P. (2024). Regeneration of Hybrid and Electric Vehicle Batteries: State-of-the-Art Review, Current Challenges, and Future Perspectives. *Batteries*, 10(3), 1-19. <https://doi.org/10.3390/batteries10030101>.
- [21] Mahmud, S., Rahman, M., Kamruzzaman, M., Ali, M. O., Emon, M. S. A., Khatun, H., & Ali, M. R. (2022). Recent advances in lithium-ion battery materials for improved electrochemical performance: A review. *Results in Engineering*, 15, 1-19. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100472>.
- [22] Winter, M., Barnett, B., & Xu, K. (2018). Before Li Ion Batteries. *Chemical Reviews*, 118(23), 11433–11456. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00422>.

- [23] Li, Y., Zhao, P. C., & Shen, B. (2024). A review of new technologies for lithium-ion battery treatment. *Science of the Total Environment*, 951, 1-24. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.175459>.
- [24] Aishwarya, C. S., Kottam, N., Madhu, G. M., Sampath, C., & Savitha, H. (2024). Performance of oxide materials in lithium ion battery: A short review. *Inorganic Chemistry Communications*, 170, 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.113425>.
- [25] Monika, Mishra, A. K., & Patial, B. S. (2025). Recent advances in cathode materials for sustainability in lithium-ion batteries. *Sustainable Chemistry One World*, 5, 1-17. <https://doi.org/10.1016/j.scowo.2024.100042>.
- [26] Şen, M., Özcan, M., & Eker, Y. R. (2024). A review on the lithium-ion battery problems used in electric vehicles. *Next Sustainability*, 3, 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.nxsust.2024.100036>.
- [27] Walter, M., Kovalenko, M. v., & Kravchyk, K. v. (2020). Challenges and benefits of post-lithium-ion batteries. *New Journal of Chemistry*, 44(5), 1677–1683. <https://doi.org/10.1039/c9nj05682c>.
- [28] Xu, K. (2022). Navigating the minefield of battery literature. *Communications Materials*, 3(1), 1-7. <https://doi.org/10.1038/s43246-022-00251-5>.
- [29] Pantoja, W., Perez-Taborda, J. A., & Avila, A. (2022). Tug-of-War in the Selection of Materials for Battery Technologies. *Batteries*, 8(9), 1-70. <https://doi.org/10.3390/batteries809010>.
- [30] Meda, U. S., Lal, L., M, S., & Garg, P. (2022). Solid Electrolyte Interphase (SEI), a boon or a bane for lithium batteries: A review on the recent advances. *Journal of Energy Storage*, 47, 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103564>.
- [31] Adenusi, H., Chass, G. A., Passerini, S., Tian, K. v., & Chen, G. (2023). Lithium Batteries and the Solid Electrolyte Interphase (SEI)—Progress and Outlook. *Advanced Energy Materials*, 13(10), 1-23. <https://doi.org/10.1002/aenm.202203307>.
- [32] Du, H., Wang, Y., Kang, Y., Zhao, Y., Tian, Y., Wang, X., Tan, Y., Liang, Z., Wozny, J., Li, T., Ren, D., Wang, L., He, X., Xiao, P., Mao, E., Tavajohi, N., Kang, F., & Li, B. (2024). Side Reactions/Changes in Lithium-Ion Batteries: Mechanisms and Strategies for Creating Safer and Better Batteries. *Advanced Materials*, 36(29), 1-69. <https://doi.org/10.1002/adma.202401482>.
- [33] Ding, J. F., Xu, R., Yan, C., Li, B. Q., Yuan, H., & Huang, J. Q. (2021). A review on the failure and regulation of solid electrolyte interphase in lithium batteries. *Journal of Energy Chemistry*, 59, 306–319. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.11.016>.
- [34] Wu, H., Jia, H., Wang, C., Zhang, J. G., & Xu, W. (2021). Recent Progress in Understanding Solid Electrolyte Interphase on Lithium Metal Anodes. *Advanced Energy Materials*, 11(5), 1-35. <https://doi.org/10.1002/aenm.202003092>.

- [35] Sun, Z., Zhao, J., Zhu, M., & Liu, J. (2024). Critical Problems and Modification Strategies of Realizing High-Voltage LiCoO₂ Cathode from Electrolyte Engineering. *Advanced Energy Materials*, 14(8), 1-23. <https://doi.org/10.1002/aenm.202303498>.
- [36] Li, C., Liu, B., Jiang, N., & Ding, Y. (2022). Elucidating the charge-transfer and Li-ion-migration mechanisms in commercial lithium-ion batteries with advanced electron microscopy. *Nano Research Energy*, 1(3), 1-22. <https://doi.org/10.26599/NRE.2022.9120031>.
- [37] Li, T., Yuan, X. Z., Zhang, L., Song, D., Shi, K., & Bock, C. (2020). Degradation Mechanisms and Mitigation Strategies of Nickel-Rich NMC-Based Lithium-Ion Batteries. *Electrochemical Energy Reviews*, 3(1), 43–80. <https://doi.org/10.1007/s41918-019-00053-3>.
- [38] Zhan, C., Wu, T., Lu, J., & Amine, K. (2018). Dissolution, migration, and deposition of transition metal ions in Li-ion batteries exemplified by Mn-based cathodes-A critical review. *Energy and Environmental Science*, 11(2), 243–257. <https://doi.org/10.1039/c7ee03122j>.
- [39] Dong, Y., ve Li, J. (2023). Oxide Cathodes: Functions, Instabilities, Self Healing, and Degradation Mitigations. *Chemical Reviews*, 123(2), 811–833. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00251>.
- [40] Geldasa, F. T., Kebede, M. A., Shura, M. W., & Hone, F. G. (2022). Identifying surface degradation, mechanical failure, and thermal instability phenomena of high energy density Ni-rich NCM cathode materials for lithiumion batteries: A review. *RSC Advances*, 12(10), 5891–5909. <https://doi.org/10.1039/d1ra08401a>.
- [41] Gan, Q., Qin, N., Yuan, H., Lu, L., Xu, Z., & Lu, Z. (2023). Critical review on the degradation mechanisms and recent progress of Ni-rich layered oxide cathodes for lithium-ion batteries. *EnergyChem*, 5(5), 1-29. <https://doi.org/10.1016/j.enchem.2023.100103>.
- [42] Guo, K., Qi, S., Wang, H., Huang, J., Wu, M., Yang, Y., Li, X., Ren, Y., & Ma, J. (2022). High-Voltage Electrolyte Chemistry for Lithium Batteries. *Small Science*, 2(5), 1-18. <https://doi.org/10.1002/smsc.202100107>.
- [43] Huang, Y., Lai, X., Han, X., Yuan, Y., Ren, D., Qiao, D., Zhu, J., Zheng, Y., Lu, L., & Ouyang, M. (2024). Mechanism of lithium plating and stripping in lithium-ion batteries induced by overhang failure defects. *Cell Reports Physical Science*, 5, 1-15. <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2024.102299>.
- [44] Lin, X., Khosravinia, K., Hu, X., Li, J., & Lu, W. (2021). Lithium Plating Mechanism, Detection, and Mitigation in Lithium-Ion Batteries. *Progress in Energy and Combustion Science*, 87, 1-30. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2021.100953>.
- [45] Gabryelczyk, A., Ivanov, S., Bund, A., & Lota, G. (2021). Corrosion of aluminium current collector in lithium-ion batteries: A review. *Journal of Energy Storage*, 43, 1-22. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103226>.
- [46] Yang, S., Zhong, J., Li, S., & Li, B. (2024). Revisiting aluminum current collector in lithium-ion batteries: Corrosion and countermeasures. *Journal of Energy Chemistry*, 89, 610–634. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2023.09.036>.

- [47] Wang, J., Li, D., Zeng, W., Chen, X., Zhang, Y., Zhang, S., Li, Z., Li, C., & Mu, S. (2025). Degradation mechanism, direct regeneration and upcycling of ternary cathode material for retired lithium-ion power batteries. *Journal of Energy Chemistry*, 102, 534–554. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2024.11.016>.
- [48] Chu, Y., Mu, Y., Zou, L., Wu, F., Yang, L., Feng, Y., & Zeng, L. (2024). Oxygen Release in Ni-Rich Layered Cathode for Lithium-Ion Batteries: Mechanisms and Mitigating Strategies. *ChemElectroChem*, 11(14), 1-21. <https://doi.org/10.1002/celc.202300653>.
- [49] Li, J., Liang, G., Zheng, W., Zhang, S., Davey, K., Pang, W. K., & Guo, Z. (2023). Addressing cation mixing in layered structured cathodes for lithium-ion batteries: A critical review. *Nano Materials Science*, 5(4), 404–420. <https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2022.09.001>.
- [50] Zhang, S., Yang, Z., Lu, Y., Xie, W., Yan, Z., & Chen, J. (2024). Insights into Cation Migration and Intermixing in Advanced Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Advanced Energy Materials*, 14, 1-35. <https://doi.org/10.1002/aenm.202402068>.
- [51] Zhou, Y., Huang, J., & Li, B. (2025). Cation order and disorder in cathode materials for Li-ion batteries. *Next Materials*, 6, 1-21. <https://doi.org/10.1016/j.nxmate.2024.100441>.
- [52] Rahman, T., ve Alharbi, T. (2024). Exploring Lithium-Ion Battery Degradation: A Concise Review of Critical Factors, Impacts, Data-Driven Degradation Estimation Techniques, and Sustainable Directions for Energy Storage Systems. *Batteries*, 10(7), 1-32. <https://doi.org/10.3390/batteries10070220>.
- [53] Zhang, S. D., Qi, M. Y., Guo, S. J., Sun, Y. G., Tan, X. X., Ma, P. Z., Li, J. Y., Yuan, R. Z., Cao, A. M., & Wan, L. J. (2022). Advancing to 4.6 V Review and Prospect in Developing High-Energy-Density LiCoO₂ Cathode for Lithium-Ion Batteries. *Small Methods*, 6(5), 1-17. <https://doi.org/10.1002/smtd.202200148>.
- [54] Wu, Q., Zhang, B., & Lu, Y. (2022). Progress and perspective of high-voltage lithium cobalt oxide in lithium-ion batteries. *Journal of Energy Chemistry*, 74, 283–308. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2022.07.007>.
- [55] Zhang, J. C., Liu, Z. D., Zeng, C. H., Luo, J. W., Deng, Y. da, Cui, X. Y., & Chen, Y. N. (2022). High-voltage LiCoO₂ cathodes for high-energy-density lithium-ion battery. *Rare Metals*, 41(12), 3946–3956. <https://doi.org/10.1007/s12598-022-02070-6>.
- [56] Ma, H., Wang, F., Shen, M., Tong, Y., Wang, H., & Hu, H. (2024). Advances of LiCoO₂ in Cathode of Aqueous Lithium-Ion Batteries. *Small Methods*, 8(6), 1-27. <https://doi.org/10.1002/smtd.202300820>.
- [57] Chu, B., Guo, Y. J., Shi, J. L., Yin, Y. X., Huang, T., Su, H., Yu, A., Guo, Y. G., & Li, Y. (2022). Cobalt in high-energy-density layered cathode materials for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 544, 1-14. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231873>.

- [58] Wang, K., Wan, J., Xiang, Y., Zhu, J., Leng, Q., Wang, M., Xu, L., & Yang, Y. (2020). Recent advances and historical developments of high voltage lithium cobalt oxide materials for rechargeable Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 460, 1-16. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228062>.
- [59] Lyu, Y., Wu, X., Wang, K., Feng, Z., Cheng, T., Liu, Y., Wang, M., Chen, R., Xu, L., Zhou, J., Lu, Y., & Guo, B. (2021). An Overview on the Advances of LiCoO₂ Cathodes for Lithium-Ion Batteries. *Advanced Energy Materials*, 11(2), 1-29. <https://doi.org/10.1002/aenm.202000982>.
- [60] Zeng, Z., Lei, H., Lu, X., Zhu, C., Wen, Y., Zhu, J., Ji, X., Sun, W., Yang, Y., & Ge, P. (2025). Li-Fe anti-sites defects in LiFePO₄: Mechanism, characterization and cathode-regeneration applications. *Energy Storage Materials*, 74, 1-14. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2024.103947>.
- [61] Kumar, J., Neiber, R. R., Park, J., Ali Soomro, R., Greene, G. W., Ali Mazari, S., Young Seo, H., Hong Lee, J., Shon, M., Wook Chang, D., & Yong Cho, K. (2022). Recent progress in sustainable recycling of LiFePO₄-type lithium-ion batteries: Strategies for highly selective lithium recovery. *Chemical Engineering Journal*, 431, 1-16. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133993>.
- [62] Gong, C., Xue, Z., Wen, S., Ye, Y., & Xie, X. (2016). Advanced carbon materials/olivine LiFePO₄ composites cathode for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 318, 93–112. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.04.008>.
- [63] Hu, J., Huang, W., Yang, L., & Pan, F. (2020). Structure and performance of the LiFePO₄ cathode material: From the bulk to the surface. *Nanoscale*, 12(28), 15036–15044. <https://doi.org/10.1039/d0nr03776a>.
- [64] Zheng, X., Cai, Z., Sun, J., He, J., Rao, W., Wang, J., Zhang, Y., Gao, Q., Han, B., Xia, K., Sun, R., & Zhou, C. (2023). Nickel-rich layered oxide cathodes for lithium-ion batteries: Failure mechanisms and modification strategies. *Journal of Energy Storage*, 58, 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.106405>.
- [65] Hou, L., Liu, Q., Chen, X., Yang, Q., Mu, D., Li, L., Wu, F., & Chen, R. (2023). In-depth understanding of the deterioration mechanism and modification engineering of high energy density Ni-rich layered lithium transition-metal oxide cathode for lithium-ion batteries. *Chemical Engineering Journal*, 465, 1-19. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.142946>.
- [66] Muralidharan, N., Essehli, R., Hermann, R. P., Amin, R., Jafta, C., Zhang, J., Liu, J., Du, Z., Meyer, H. M., Self, E., Nanda, J., & Belharouak, I. (2020). Lithium Iron Aluminum Nickelate, LiNi_xFe_yAl_zO₂—New Sustainable Cathodes for Next-Generation Cobalt-Free Li-Ion Batteries. *Advanced Materials*, 32(34), 1-13. <https://doi.org/10.1002/adma.202002960>.
- [67] El-Tawil, R. S., Abbas, S. M., Abdel-Ghany, A. E., Hashem, A. M., Bargnesi, L., & Arbizzani, C. (2025). An overview on the structure and electrochemical properties of Co-free Ni-rich LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Fe_{0.1}O₂ as a cathode material for lithium-ion batteries. *Discover Applied Sciences*, 7(9), 1-20. <https://doi.org/10.1007/s42452-025-07321-6>.

- [68] Zhu, Z., Gao, A., Liang, Y., Yi, F., Meng, T., Ling, J., Hao, J., & Shu, D. (2022). Dual-Functional Tungsten Boosted Lithium-Ion Diffusion and Structural Integrity of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ Cathodes for High Performance Lithium-Ion Batteries. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 10(1), 50–60. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c04076>.
- [69] Ryu, H. H., Park, K. J., Yoon, C. S., & Sun, Y. K. (2018). Capacity fading of ni-rich $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}]\text{O}_2$ ($0.6 \leq x \leq 0.95$) Cathodes for High-Energy-Density Lithium-Ion Batteries: Bulk or Surface Degradation?, *Chemistry of Materials*, 30(3), 1155–1163. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b05269>.
- [70] Ahaliabadeh, Z., Kong, X., Fedorovskaya, E., & Kallio, T. (2022). Extensive comparison of doping and coating strategies for Ni-rich positive electrode materials. *Journal of Power Sources*, 540, 1–23. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231633>.
- [71] Saaid, F. I., Kasim, M. F., Winie, T., Elong, K. A., Azahidi, A., Basri, N. D., Yaakob, M. K., Mastuli, M. S., Amira Shaffee, S. N., Zolkiffly, M. Z., & Mahmood, M. R. (2024). Ni-rich lithium nickel manganese cobalt oxide cathode materials: A review on the synthesis methods and their electrochemical performances. *Heliyon*, 10(1), 1–29. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e23968>.
- [72] Malik, M., Chan, K. H., & Azimi, G. (2022). Review on the synthesis of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ (NMC) cathodes for lithium-ion batteries. *Materials Today Energy*, 28, 1–33. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2022.101066>.
- [73] Lv, F., Liu, J., Ye, Y., Wu, Z., Wang, Q., Sun, Y., & Yuan, S. (2024). Material design strategies for high-nickel ternary cathode materials. *Journal of Energy Storage*, 97, 1–22. <https://doi.org/10.1016/j.est.2024.112828>.
- [74] Jeevanantham B., ve Shobana, M. K. (2022). Enhanced cathode materials for advanced lithium-ion batteries using nickel-rich and lithium/manganese-rich $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$. *Journal of Energy Storage*, 54, 1–31. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.105353>.
- [75] Wang, Z.,ve Chen, Y. (2025). Insights into the doping functions on redox chemistry of layered Ni-rich cathodes. *Journal of Energy Chemistry*, 102, 386–412. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2024.11.005>.
- [76] Yang, J., Liang, X., Ryu, H. H., Yoon, C. S., & Sun, Y. K. (2023). Ni-rich layered cathodes for lithium-ion batteries: From challenges to the future. *Energy Storage Materials*, 63, 1–37. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2023.102969>.
- [77] Wen, Y., Shen, L., Chen, Y., Zhou, Q., Wang, J., Wu, J., & Zheng, J. (2023). Mitigation of cation mixing of LiNiO_2 -based cathode materials by Li-doping for high-performing lithium-ion battery. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 934, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2023.117296>.
- [78] El Moutchou, S., Aziam, H., Mansori, M., & Saadoun, I. (2021). Thermal stability of Lithium-ion batteries: Case study of NMC811 and LFP cathode materials. *Materials Today: Proceedings*, 51, A1–A7. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.02.324>.

- [79] Bizzotto, F., Dachraoui, W., Grissa, R., Zhao, W., Pagani, F., Querel, E., Kühnel, R. S., & Battaglia, C. (2023). Modification of NMC811 with titanium for enhanced cycling and high-voltage stability. *Electrochimica Acta*, 462, 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.142758>.
- [80] Bhowmik, S., Dutta, J., Ansari, T. A., & Martha, S. K. (2025). Design and performance analysis of high surface area carbon and $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ composite as cathode for lithium-ion battery capacitors. *Electrochimica Acta*, 515, 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2025.145703>.
- [81] Bandpey, M., Dorri, M., Babaei, A., Zamani, C., & Bortolotti, M. (2023). Improved Electrochemical Performance of the Cation-Disordered NMC Cathode of Lithium-Ion Batteries by Lithium Phosphate Coating. *ACS Applied Energy Materials*, 6(15), 7974–7984. <https://doi.org/10.1021/acsaem.3c01064>.
- [82] Wu, J., Zhu, H., Yu, H., Wang, Z., Jiang, H., & Li, C. (2022). Enhancing Surface and Crystal Stability of the Ni-High NCA Cathode for High-Energy and Durable Lithium-Ion Batteries. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 61(7), 2817–2824. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c00120>.
- [83] Elmaataouy, E., Chari, A., el Bendali, A., Tayoury, M., Amine, R., Aqil, M., Xu, G. L., Liu, T., Alami, J., & Dahbi, M. (2023). $\text{LiNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ as a Cobalt-Free Cathode Material with High Capacity and High Capability for Lithium-Ion Batteries. *Batteries*, 9(1), 1-14. <https://doi.org/10.3390/batteries9010023>.
- [84] Sun, R., Guo, Y., Chen, Y., Gao, N., Li, H., Liu, Q., Huang, B., & Chen, Q. (2023). A facile synthesis of cobalt-free nickel-rich ternary cathode material $\text{LiNi}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ for lithium-ion batteries. *Materials Letters*, 342, 1-4. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2023.134307>.
- [85] Nzereogu, P. U., Omah, A. D., Ezema, F. I., Iwuoha, E. I., & Nwanya, A. C. (2022). Anode materials for lithium-ion batteries: A review. *Applied Surface Science Advances*, 9, 1-20. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2022.100233>.
- [86] Li, S., Wang, K., Zhang, G., Li, S., Xu, Y., Zhang, X., Zhang, X., Zheng, S., Sun, X., & Ma, Y. (2022). Fast Charging Anode Materials for Lithium-Ion Batteries: Current Status and Perspectives. *Advanced Functional Materials*, 32(23), 1-35. <https://doi.org/10.1002/adfm.202200796>.
- [87] Zhang, H., Yang, Y., Ren, D., Wang, L., & He, X. (2021). Graphite as anode materials: Fundamental mechanism, recent progress and advances. *Energy Storage Materials*, 36, 147–170. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.12.027>.
- [88] He, L., Wei, S., Zhang, X., Wang, S., Xia, Y., Ni, Z., Li, C., Dong, W., Shen, D., & Yang, S. (2025). Research progress on high-rate graphite anode materials for lithium-ion batteries. *Journal of Energy Storage*, 111, 1-18. <https://doi.org/10.1016/j.est.2025.115426>.
- [89] Li, W., Linze, H., & Pei, Z. (2022). Preparation of High Cycle Performance Carbon-Based Anode Materials Based on Cellulose Aerogels for Lithium-Ion Batteries. *International Journal of Electrochemical Science*, 17, 1-10. <https://doi.org/10.20964/2022.06.10>.

- [90] Kazemi, A., Mostaani, R., Ravari, M. K., Ghorbanzadeh, M., Yavarinasab, M., Enferadi, J., Chen, Z., Iqbal, N., Xiang, Y., Liu, W., & Davoodi, A. (2025). Enhancing high rate performance of Lithium Titanium Oxide (LTO) anodes: A comprehensive review. *Journal of Power Sources*, 630, 1-28. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2024.236051>.
- [91] Yan, H., Zhang, D., Qilu, Duo, X., & Sheng, X. (2021). A review of spinel lithium titanate ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) as electrode material for advanced energy storage devices. *Ceramics International*, 47(5), 5870–5895. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.10.241>.
- [92] Ezhyeh, Z. N., Khodaei, M., & Torabi, F. (2023). Review on doping strategy in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as an anode material for Lithium-ion batteries. *Ceramics International*, 49(5), 7105–7141. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.04.340>.
- [93] Zhao, B., Ran, R., Liu, M., & Shao, Z. (2015). A comprehensive review of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -based electrodes for lithium-ion batteries: The latest advancements and future perspectives. *Materials Science and Engineering R: Reports*, 98, 1–71. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2015.10.001>.
- [94] Feng, L., Zhou, S., Cui, H., Soomro, R. A., Zhang, P., & Xu, B. (2025). Multi-functional MXene binder enables ultra-stable and high-capacity $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode for lithium ion batteries. *Energy Storage Materials*, 75, 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2025.104079>.
- [95] Shen, L., He, Z., Lin, K., Su, J., Yi, J., Chen, L., & Xia, Y. (2024). Core-shell structure and high rate performance of Ce-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for lithium-ion battery anode materials. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 974, 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2024.118725>.
- [96] Acharya, T., Pathak, A. D., & Pati, S. (2023). High-Temperature Electrochemical Performance of Lithium Titanate ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) Anode Material in Secondary Lithium-ion Batteries. *Journal of Energy Storage*, 67, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.107529>.
- [97] Wang, T., Wang, Z., Li, H., Cheng, L., Wu, Y., Liu, X., Meng, L., Zhang, Y., & Jiang, S. (2024). Recent status, key strategies, and challenging prospects for fast charging silicon-based anodes for lithium-ion batteries. *Carbon*, 230, 1-19. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2024.119615>.
- [98] Cheng, L., Wang, Z., Wang, T., Wu, Y., Liu, X., & Zhang, Y. (2024). Understanding and research progress on the initial coulombic efficiency of silicon-based anodes in lithium-ion batteries. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 973, 1-15. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2024.118670>.
- [99] Saleem, M., Lassi, U., Srivastava, V., & Tuomikoski, S. (2025). A review of silicon-carbon anode materials: The role of precursor and its effect on lithium-ion battery performance. *Journal of Power Sources*, 641, 1-15. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2025.236879>.
- [100] Hossain, M. A. M., Hannan, M. A., Ker, P. J., Tiong, S. K., Salam, M. A., Abdillah, M., & Mahlia, T. M. I. (2024). Silicon-based nanosphere anodes for lithium-ion batteries: Features, progress, effectiveness, challenges, and prospects. *Journal of Energy Storage*, 99, 1-35. <https://doi.org/10.1016/j.est.2024.113371>.

- [101] Zhang, Z., Wu, Y., Mo, Z., Lei, X., Xie, X., Xue, X., Qin, H., & Jiang, H. (2025). Research progress of silicon-based anode materials for lithium-ion batteries. *RSC Advances*, 15(14), 10731–10753. <https://doi.org/10.1039/D5RA01268F>.
- [102] Zhang, H., Wang, J., Zhang, D., Ren, W., Shi, S., Bi, L., Li, Y., Xue, H., Liu, Z., & He, Y. (2025). Contemporary advancements and prospective outlook on feasible lithium-ion batteries based on silicon anodes. *Journal of Alloys and Compounds*, 1014, 1-32. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2025.178763>.
- [103] Qian, C., Liu, Y., Guo, Z., Liu, J., Chai, F., & Liu, F. (2025). Research progress of SiO_x anode materials modification strategy and its industrial application in lithium ion batteries. *Materials Today Communications*, 42, 1-20. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2025.111592>.
- [104] Li, Z., Du, M., Guo, X., Zhang, D., Wang, Q., Sun, H., Wang, B., & Wu, Y. A. (2023). Research progress of SiO_x-based anode materials for lithium-ion batteries. *Chemical Engineering Journal*, 473, 1-23. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.145294>.
- [105] Chen, T., Wu, J., Zhang, Q., & Su, X. (2017). Recent advancement of SiO_x based anodes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 363, 126–144. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.07.073>.
- [106] Yu, G., Jing, J., Li, C., Li, Q., Yang, Z., Yao, S., Li, T., & Bai, X. (2023). A review on recent progress of non-stoichiometric SiO_x anodes based on lithium ion batteries. *Progress in Natural Science: Materials International*, 33(1), 47–54. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2023.02.003>.
- [107] Meng, J., Cao, Y., Suo, Y., Liu, Y., Zhang, J., & Zheng, X. (2015). Facile Fabrication of 3D SiO₂@Graphene Aerogel Composites as Anode Material for Lithium Ion Batteries. *Electrochimica Acta*, 176, 1001–1009. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.07.141>.
- [108] Ling, Y., Peng, Y., & Guan, S. (2023). Facile Synthesis of SiO_x/C Composite with Homogeneous Distribution of SiO_x and Carbon as Anodes for Superior Lithium-Ion Batteries. *ChemistrySelect*, 8(16), 1-8. <https://doi.org/10.1002/slct.202300233>.
- [109] Wu, W., Shi, J., Liang, Y., Liu, F., Peng, Y., & Yang, H. (2015). A low-cost and advanced SiO_x-C composite with hierarchical structure as an anode material for lithium-ion batteries. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(20), 13451–13456. <https://doi.org/10.1039/c5cp01212k>.
- [110] Sun, M., Xu, Z., Liu, K., Yang, H., Yang, T., Jin, C., Wang, Z., Jin, Y., & Chen, L. (2022). Construction of rice husk-derived SiO_x nanoparticles encapsulated with graphene aerogel hybrid for high-performance lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 422, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140572>.
- [111] Tian, H., Tian, H., Yang, W., Zhang, F., Yang, W., Zhang, Q., Wang, Y., Liu, J., Silva, S. R. P., Liu, H., & Wang, G. (2021). Stable Hollow-Structured Silicon Suboxide-Based Anodes toward High-Performance Lithium-Ion Batteries. *Advanced Functional Materials*, 31(25), 1-14. <https://doi.org/10.1002/adfm.202101796>.

- [112] Cao, L., Huang, J., Lin, Z., Yu, X., Wu, X., Zhang, B., Zhan, Y., Xie, F., Zhang, W., Chen, J., & Meng, H. (2018). Amorphous SiO₂/C composite as anode material for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Research*, 33(9), 1219–1225. <https://doi.org/10.1557/jmr.2017.298>.
- [113] Jiao, M., Liu, K., Shi, Z., & Wang, C. (2017). SiO₂/Carbon Composite Microspheres with Hollow Core–Shell Structure as a High-Stability Electrode for Lithium-Ion Batteries. *ChemElectroChem*, 4(3), 542–549. <https://doi.org/10.1002/celec.201600658>.
- [114] Iqbal, A., Chen, L., Chen, Y., Gao, Y. xian, Chen, F., & Li, D. cong. (2018). Lithium-ion full cell with high energy density using nickel-rich LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ cathode and SiO–C composite anode. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 25(12), 1473–1481. <https://doi.org/10.1007/s12613-018-1702-8>.
- [115] Eshetu, G. G., Zhang, H., Judez, X., Adenusi, H., Armand, M., Passerini, S., & Figgemeier, E. (2021). Production of high-energy Li-ion batteries comprising silicon-containing anodes and insertion-type cathodes. *Nature Communications*, 12(1), 1-14. Nature Research. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-25334-8>.
- [116] Cabello, M., Gucciardi, E., Liendo, G., Caizán-Juananera, L., Carriazo, D., & Villaverde, A. (2021). A Study to Explore the Suitability of LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂/Silicon@Graphite Cells for High-power Lithium-ion Batteries. *International Journal of Molecular Sciences*, 22(19), 1-17. <https://doi.org/10.3390/ijms221910331>.
- [117] Duan, X., Wang, L., Li, G., Liu, X., Wan, M., Du, J., Zhan, R., Wang, W., Li, Y., Tu, S., Shen, Y., Seh, Z. W., Wang, L., & Sun, Y. (2023). Revealing the Intrinsic Uneven Electrochemical Reactions of Li Metal Anode in Ah-Level Laminated Pouch Cells. *Advanced Functional Materials*, 33(6), 1-9. <https://doi.org/10.1002/adfm.202210669>.
- [118] Toki, G. F. I., Hossain, M. K., Rehman, W. U., Manj, R. Z. A., Wang, L., & Yang, J. (2024). Recent progress and challenges in silicon-based anode materials for lithium-ion batteries. *Industrial Chemistry & Materials*, 2(2), 226–269. <https://doi.org/10.1039/d3im00115f>.
- [119] Liu, Y. K., Zhao, C. Z., Du, J., Zhang, X. Q., Chen, A. B., & Zhang, Q. (2023). Research Progresses of Liquid Electrolytes in Lithium-Ion Batteries. *Small*, 19(8), 1-14. <https://doi.org/10.1002/smll.202205315>.
- [120] Das, D., Manna, S., & Puravankara, S. (2023). Electrolytes, Additives and Binders for NMC Cathodes in Li-Ion Batteries—A Review. *Batteries*, 9(4), 1-41. <https://doi.org/10.3390/batteries9040193>.
- [121] Schmitz, R. W., Murmann, P., Schmitz, R., Müller, R., Krämer, L., Kasnatscheew, J., Isken, P., Niehoff, P., Nowak, S., Rösenthaller, G. V., Ignatiev, N., Sartori, P., Passerini, S., Kunze, M., Lex-Balducci, A., Schreiner, C., Cekic-Laskovic, I., & Winter, M. (2014). Investigations on novel electrolytes, solvents and SEI additives for use in lithium-ion batteries: Systematic electrochemical characterization and detailed analysis by spectroscopic methods. *Progress in Solid State Chemistry*, 42(4), 65–84. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2014.04.003>.

- [122] Kainat, S., Anwer, J., Hamid, A., Gull, N., & Khan, S. M. (2024). Electrolytes in Lithium-Ion Batteries: Advancements in the Era of Twenties (2020's). *Materials Chemistry and Physics*, 313, 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.128796>.
- [123] Yang, X., Li, P., Guo, C., Yang, W., Zhou, N., Huang, X., & Yang, Y. (2024). Research progress on wide-temperature-range liquid electrolytes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 624, 1-18. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2024.235563>.
- [124] Deimede, V., ve Elmasides, C. (2015). Separators for Lithium-Ion Batteries: A Review on the Production Processes and Recent Developments. *Energy Technology*, 3(5), 453–468. <https://doi.org/10.1002/ente.201402215>.
- [125] Lingappan, N., Kong, L., & Pecht, M. (2021). The significance of aqueous binders in lithium-ion batteries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 147, 1-19. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111227>.
- [126] Jiang, S., Zhou, J., Yang, H., Tan, S., Wu, Y., & Wang, C. (2025). Ionic liquid fabricated PVDF binder for cathode toward stable and high-rate lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 633, 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2025.236439>.
- [127] Li, W. C., Lin, C. H., Ho, C. C., Cheng, T. T., Wang, P. H., & Wen, T. C. (2022). Superior performances of supercapacitors and lithium-ion batteries with carboxymethyl cellulose bearing zwitterions as binders. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 133, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2022.104263>.
- [128] Li, J., Wang, A., Xiang, W., Liu, S., Li, L., Wu, Q., Liu, Y., Liu, Y., Nie, G., Nie, S., Yao, S., & Yu, H. (2024). Direct synthesis of a lithium carboxymethyl cellulose binder using wood dissolving pulp for high-performance LiFePO₄ cathodes in lithium-ion batteries. *Bioresource Technology*, 401, 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2024.130711>.
- [129] Ma, Y., Ma, J., & Cui, G. (2019). Small things make big deal: Powerful binders of lithium batteries and post-lithium batteries. *Energy Storage Materials*, 20, 146–175. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.11.013>.
- [130] Gong, L., Nguyen, M. H. T., & Oh, E. S. (2013). High polar polyacrylonitrile as a potential binder for negative electrodes in lithium ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 29, 45–47. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2013.01.010>.
- [131] Verdier, N., el Khakani, S., Lepage, D., Prébé, A., Aymé-Perrot, D., Dollé, M., & Rochefort, D. (2019). Polyacrylonitrile-based rubber (HNBR) as a new potential elastomeric binder for lithium-ion battery electrodes. *Journal of Power Sources*, 440, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227111>.
- [132] Echeverría, J. C., Moriones, P., Arzamendi, G., Garrido, J. J., Gil, M. J., Cornejo, A., & Martínez-Merino, V. (2018). Kinetics of the acid-catalyzed hydrolysis of tetraethoxysilane (TEOS) by ²⁹Si NMR spectroscopy and mathematical modeling. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 86(2), 316–328. <https://doi.org/10.1007/s10971-018-4637-7>.

- [133] Saha, A., Mishra, P., Biswas, G., & Bhakta, S. (2024). Greening the pathways: a comprehensive review of sustainable synthesis strategies for silica nanoparticles and their diverse applications. *RSC Advances*, 14(16), 11197–11216. <https://doi.org/10.1039/d4ra01047g>.
- [134] dos Santos da Silva, A., & dos Santos, J. H. Z. (2023). Stöber method and its nuances over the years. *Advances in Colloid and Interface Science*, 314, 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2023.102888>.
- [135] Li, N., Zhang, Q., Liu, J., Joo, J., Lee, A., Gan, Y., & Yin, Y. (2013). Sol-gel coating of inorganic nanostructures with resorcinol-formaldehyde resin. *Chemical Communications*, 49(45), 5135–5137. <https://doi.org/10.1039/c3cc41456f>.
- [136] Liu, J., Qiao, S. Z., Liu, H., Chen, J., Orpe, A., Zhao, D., & Lu, G. Q. (2011). Extension of the stöber method to the preparation of monodisperse resorcinol-formaldehyde resin polymer and carbon spheres. *Angewandte Chemie - International Edition*, 50(26), 5947–5951. <https://doi.org/10.1002/anie.201102011>.
- [137] Qiu, Z., Zhang, Y., Dong, P., Wang, D., & Xia, S. (2017). A ternary oxide precursor with trigonal structure for synthesis of $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ cathode material. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 21(10), 3037–3046. <https://doi.org/10.1007/s10008-017-3643-y>.
- [138] Delmas, C., Prado, G., Rougier, A., Suard, E., & Fournes, L. (2000). Effect of iron on the electrochemical behaviour of lithium nickelate: from LiNiO to 2D-LiFeO . *Solid State Ionics*, 135, 71-79. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00333-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00333-7).
- [139] Sahadat Hossain, M., & Ahmed, S. (2023). Easy and green synthesis of TiO_2 (Anatase and Rutile): Estimation of crystallite size using Scherrer equation, Williamson-Hall plot, Monshi-Scherrer Model, size-strain plot, Halder-Wagner Model. *Results in Materials*, 20, 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.rinma.2023.100492>.
- [140] Wang, T., Wang, L., Yi, C., Sun, W., Wu, M., & Yang, Y. (2024). Towards beneficial transformation of aluminum impurity for cathode material regeneration from spent lithium-ion batteries: In-situ Al doping for high-performance $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$. *Chemical Engineering Journal*, 492, 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.152298>.
- [141] Jeong, M., Kim, H., Lee, W., Ahn, S. J., Lee, E., & Yoon, W. S. (2020). Stabilizing effects of Al-doping on Ni-rich $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ cathode for Li rechargeable batteries. *Journal of Power Sources*, 474, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228592>.
- [142] Huang, H., Chang, Y. C., Huang, Y. C., Li, L., Komarek, A. C., Tjeng, L. H., Orikasa, Y., Pao, C. W., Chan, T. S., Chen, J. M., Haw, S. C., Zhou, J., Wang, Y., Lin, H. J., Chen, C. te, Dong, C. L., Kuo, C. Y., Wang, J. Q., Hu, Z., & Zhang, L. (2023). Unusual double ligand holes as catalytic active sites in LiNiO_2 . *Nature Communications*, 14(1), 1-14. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-37775-4>.

- [143] Trease, N. M., Seymour, I. D., Radin, M. D., Liu, H., Liu, H., Hy, S., Chernova, N., Parikh, P., Devaraj, A., Wiaderek, K. M., Chupas, P. J., Chapman, K. W., Whittingham, M. S., Meng, Y. S., van der Van, A., & Grey, C. P. (2016). Identifying the distribution of Al^{3+} in $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$. *Chemistry of Materials*, 28(22), 8170–8180. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02797>.
- [144] Wu, F., Kim, G. T., Kuenzel, M., Zhang, H., Asenbauer, J., Geiger, D., Kaiser, U., & Passerini, S. (2019). Elucidating the Effect of Iron Doping on the Electrochemical Performance of Cobalt-Free Lithium-Rich Layered Cathode Materials. *Advanced Energy Materials*, 9(43), 1-9. <https://doi.org/10.1002/aenm.201902445>.
- [145] Santos, C., Attah-Baah, J. M., Junior, R. S. S., Mâcedo, M. A., Rezende, M. V. S., Matos, R. S., Țălu, Ș., Trong, D. N., da Paz, S. P. A., Angélica, R. S., & Ferreira, N. S. (2023). Insights into the Fe^{3+} Doping Effects on the Structure and Electron Distribution of Cr_2O_3 Nanoparticles. *Nanomaterials*, 13(6), 1-20. <https://doi.org/10.3390/nano13060980>.
- [146] Delaporte, N., Darwiche, A., Léonard, M., Lajoie, G., Demers, H., Clément, D., Veillette, R., Rodrigue, L., Trudeau, M. L., Kim, C., & Zaghbi, K. (2020). Facile formulation and fabrication of the cathode using a self-lithiated carbon for all-solid-state batteries. *Scientific Reports*, 10(1), 1-12. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-68865-8>.
- [147] Heber, M., Hofmann, K., & Hess, C. (2022). Raman Diagnostics of Cathode Materials for Li-Ion Batteries Using Multi-Wavelength Excitation. *Batteries*, 8(2), 1-12. <https://doi.org/10.3390/batteries8020010>.
- [148] Gross, T., Giebeler, L., & Hess, C. (2013). Novel in situ cell for Raman diagnostics of lithium-ion batteries. *Review of Scientific Instruments*, 84(7), 1-7. <https://doi.org/10.1063/1.4813263>.
- [149] Taha, T. A., & El-Molla, M. M. (2020). Green simple preparation of LiNiO_2 nanopowder for lithium ion battery. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(4), 7955–7960. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.04.098>.
- [150] Grenier, A., Liu, H., Wiaderek, K. M., Lebens-Higgins, Z. W., Borkiewicz, O. J., Piper, L. F. J., Chupas, P. J., & Chapman, K. W. (2017). Reaction Heterogeneity in $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ Induced by Surface Layer. *Chemistry of Materials*, 29(17), 7345–7352. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b02236>.
- [151] Chen, Y., Li, P., Zhao, S., Zhuang, Y., Zhao, S., Zhou, Q., & Zheng, J. (2017). Influence of integrated microstructure on the performance of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ as a cathodic material for lithium ion batteries. *RSC Advances*, 7(46), 29233–29239. <https://doi.org/10.1039/c7ra04206j>.
- [152] Chen, J., Yang, H., Li, T., Liu, C., Tong, H., Chen, J., Liu, Z., Xia, L., Chen, Z., Duan, J., & Li, L. (2019). The Effects of Reversibility of H2-H3 Phase Transition on Ni-Rich Layered Oxide Cathode for High-Energy Lithium-Ion Batteries. *Frontiers in Chemistry*, 7, 1-10. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00500>.

- [153] Jeong, M., Kim, H., Lee, W., Ahn, S. J., Lee, E., & Yoon, W. S. (2020) Stabilizing effects of Al-doping on Ni-rich $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ cathode for Li rechargeable batteries. *Journal of Power Sources*, 474, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228592>.
- [154] Medvedeva, A., Makhonina, E., Pechen, L., Politov, Y., Rumyantsev, A., Koshtyal, Y., Goloveshkin, A., Maslakov, K., & Eremenko, I. (2022). Effect of Al and Fe Doping on the Electrochemical Behavior of $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.133}\text{Mn}_{0.534}\text{Co}_{0.133}\text{O}_2$ Li-Rich Cathode Material. *Materials*, 15(22), 1-16. <https://doi.org/10.3390/ma15228225>.
- [155] Schomburg, F., Heidrich, B., Wennemar, S., Drees, R., Roth, T., Kurrat, M., Heimes, H., Jossen, A., Winter, M., Cheong, J. Y., & Röder, F. (2024). Lithium-ion battery cell formation: status and future directions towards a knowledge-based process design. *Energy and Environmental Science*, 17(8), 2686–2733. Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/d3ee03559j>.
- [156] Bakenhaster, S. T., & Dewald, H. D. (2025). Electrochemical impedance spectroscopy and battery systems: past work, current research, and future opportunities. *Journal of Applied Electrochemistry*, 55(7), 1657–1681. <https://doi.org/10.1007/s10800-025-02273-6>.
- [157] Choi, W., Shin, H. C., Kim, J. M., Choi, J. Y., & Yoon, W. S. (2020). Modeling and applications of electrochemical impedance spectroscopy (Eis) for lithium-ion batteries. *Journal of Electrochemical Science and Technology*, 11(1), 1–13. <https://doi.org/10.33961/jecst.2019.00528>.
- [158] Das, S., Banerjee, A., Nandi, U., & Ghosh, A. (2025). Critical review on the analysis of electrochemical impedance spectroscopy data. *Journal of Applied Physics*, 138(12), 1-23. <https://doi.org/10.1063/5.0275205>.
- [159] Jiang, M., Danilov, D. L., Eichel, R. A., & Notten, P. H. L. (2021). A Review of Degradation Mechanisms and Recent Achievements for Ni-Rich Cathode-Based Li-Ion Batteries. *Advanced Energy Materials*, 11(48), 1-44. <https://doi.org/10.1002/aenm.202103005>.
- [160] Ma, C., Cao, E., Li, J., Fan, Q., Wu, L., Song, Y., & Shi, J. (2018). Synthesis of mesoporous ribbon-shaped graphitic carbon nanofibers with superior performance as efficient supercapacitor electrodes. *Electrochimica Acta*, 292, 364–373. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.07.135>.
- [161] Jiang, Y., Wen, J., Ding, Z., Ren, Y., Liu, Z., Chen, X., & Zhou, X. (2021). Li^+ storage properties of $\text{SiO}_2@\text{C}$ core-shell submicrosphere and its hollow counterpart synthesized by molecular self-assembly in wet-chemistry condition as anodes for LIBs. *Journal of Alloys and Compounds*, 861, 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157932>.
- [162] Khlebtsov, B. N., & Burov, A. M. (2023). Synthesis of Monodisperse Silica Particles by Controlled Regrowth. *Colloid Journal*, 85(3), 456–468. <https://doi.org/10.1134/S1061933X23600379>.
- [163] Tzeng, Y., He, J. L., Jhan, C. Y., & Wu, Y. H. (2021). Effects of SiC and resorcinol-formaldehyde (RF) carbon coatings on silicon-flake-based anode of lithium ion battery. *Nanomaterials*, 11(2), 1–19. <https://doi.org/10.3390/nano11020302>.

- [164] Etuk, N. N., Popoola, A. P. I., Popoola, O. M., Uyor, U. O., & Ogbonna, V. E. (2025). Review of SiO₂-Based Composite Anode Electrode Materials for High-Energy Storage Lithium-Ion Batteries: Challenges and Recommendations for Future Development. *Journal of Electronic Materials*, 54, 4241–4274. <https://doi.org/10.1007/s11664-025-11926-3>.
- [165] Wang, X., Li, S., Yang, G., Jin, C., & Huang, S. (2020). Insights into the Resorcinol-Formaldehyde Resin Coating Process Focusing on Surface Modification of Colloidal SiO₂ Particles. *Langmuir*, 36(10), 2654–2662. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b03595>.
- [166] Fang, X., Liu, S., Zang, J., Xu, C., Zheng, M-S., Dong, Q. F., Sun, D., & Zheng, N. (2013). Precisely controlled resorcinol–formaldehyde resin coating for fabricating core–shell, hollow, and yolk–shell carbon nanostructures. *Nanoscale*, 5(15), 6908–6916. <https://doi.org/10.1039/c3nr01723k>.
- [167] Little, D. J., Ams, M., Dekker, P., Marshall, G. D., Dawes, J. M., & Withford, M. J. (2008). Femtosecond laser modification of fused silica: the effect of writing polarization on Si-O ring structure. *Optics Express*, 16(24), 20029–20037. <https://doi.org/10.1364/OE.16.020029>.
- [168] Autthawong, T., Namsar, O., Yu, A., & Sarakonsri, T. (2020). Cost-effective production of SiO₂/C and Si/C composites derived from rice husk for advanced lithium-ion battery anodes. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(12), 9126–9132. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03442-3>.
- [169] Jiang, Y., Zhao, F., Wu, X., Zeng, L., Yang, L., Guan, L., Ren, Y., Zhou, X., & Liu, Z. (2024). Elucidation on Abnormal Capacity Increase in SiO₂@C Core-Shell Nanospheres Anode for Lithium-Ion Battery. *Langmuir*, 40, 20261–20272. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.4c02668>.
- [170] Yao, Y., Zhang, J., Xue, L., Huang, T., & Yu, A. (2011). Carbon-coated SiO₂ nanoparticles as anode material for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 196(23), 10240–10243. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.08.009>.
- [171] Ellerbrock, R. H., Stein, M., & Schaller, J. (2024). Comparing silicon mineral species of different crystallinity using Fourier transform infrared spectroscopy. *Frontiers in Environmental Chemistry*, 5, 1–9. <https://doi.org/10.3389/fenvc.2024.1462678>.
- [172] Autthawong, T., Ratsameetammajak, N., Khunpakdee, K., Haruta, M., Chairuangsi, T., & Sarakonsri, T. (2024). Biomass Waste Utilization as Nanocomposite Anodes through Conductive Polymers Strengthened SiO₂/C from *Streblus asper* Leaves for Sustainable Energy Storages. *Polymers*, 16(10), 1–24. <https://doi.org/10.3390/polym16101414>.
- [173] Tu, J., Yuan, Y., Zhan, P., Jiao, H., Wang, X., Zhu, H., & Jiao, S. (2014). Straightforward approach toward SiO₂ nanospheres and their superior lithium storage performance. *Journal of Physical Chemistry C*, 118(14), 7357–7362. <https://doi.org/10.1021/jp5011023>.
- [174] Yan, N., Wang, F., Zhong, H., Li, Y., Wang, Y., Hu, L., & Chen, Q. (2013). Hollow Porous SiO₂ nanocubes towards high-performance anodes for lithium-ion batteries. *Scientific Reports*, 3(1568), 1–6. <https://doi.org/10.1038/srep01568>.

- [175] Han, C., Zheng, Q., Jin, J., Zhang, J., Cao, W. Q., Xiang, K., Zhang, M., & Cao, M. S. (2024). Multidimensional hollow SiO₂/C nanofibers modified by magnetic nanocrystals for electromagnetic energy conversion and lithium battery storage. *Nano Research*, 17(8), 7301–7314. <https://doi.org/10.1007/s12274-024-6746-7>.
- [176] Favors, Z., Wang, W., Bay, H. H., George, A., Ozkan, M., & Ozkan, C. S. (2014). Stable cycling of SiO₂ nanotubes as high-performance anodes for lithium-ion batteries. *Scientific Reports*, 4(4605), 1-7. <https://doi.org/10.1038/srep04605>.
- [177] Lener, G., Garcia-Blanco, A. A., Furlong, O., Nazzarro, M., Sapag, K., Barraco, D. E., & Leiva, E. P. M. (2018). A silica/carbon composite as anode for lithium-ion batteries with a large rate capability: Experiment and theoretical considerations. *Electrochimica Acta*, 279, 289–300. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.05.050>.
- [178] Al Ja'farawy, M. S., Hikmah, D. N., Riyadi, U., Purwanto, A., & Widiyandari, H. (2021). A Review: The Development of SiO₂/C Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Journal of Electronic Materials*, 50(12), 6667–6687. <https://doi.org/10.1007/s11664-021-09187-x>.
- [179] Buga, M. R., Spinu-Zaulet, A. A., Ungureanu, C. G., Mitran, R. A., Vasile, E., Florea, M., & Neatu, F. (2021). Carbon-Coated SiO₂ Composites as Promising Anode Material for Li-ion Batteries. *Molecules*, 26(15), 1-15. <https://doi.org/10.3390/molecules26154531>.
- [180] Li, F., Xie, L., Sun, G., Kong, Q., Su, F., Cao, Y., Wei, J., Ahmad, A., Guo, X., & Chen, C. M. (2019). Resorcinol-formaldehyde based carbon aerogel: Preparation, structure and applications in energy storage devices. *Microporous and Mesoporous Materials*, 279, 293–315. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.12.007>.
- [181] Björklund, E., Xu, C., Dose, W. M., Sole, C. G., Thakur, P. K., Lee, T. L., de Volder, M. F. L., Grey, C. P., & Weatherup, R. S. (2022). Cycle-Induced Interfacial Degradation and Transition-Metal Cross-Over in LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O₂-Graphite Cells. *Chemistry of Materials*, 34(5), 2034–2048. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c02722>.
- [182] Xi, Z., Wang, Z., Peng, W., Guo, H., & Wang, J. (2020). Effect of copper and iron substitution on the structures and electrochemical properties of LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ cathode materials. *Energy Science and Engineering*, 8(5), 1868–1879. <https://doi.org/10.1002/ese3.638>.
- [183] Ge, J. hua, Xie, M. yan, Zhao, Q. fang, Zhang, S. qiong, & Sun, H. (2023). Advances in Co-free layered cathode materials for Li-ion batteries. *International Journal of Electrochemical Science*, 18(10), 1-10. <https://doi.org/10.1016/J.IJOES.2023.100292>.



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Mustafa Mahmut Singil

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2015, Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
- **Yükseklisans** : 2017, Sakarya Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- Öğretim Görevlisi

DİĞER ESERLER:

- Guler, M. O., Guzeler, M., Guler, A., Nalci, D., Duman, S. O., Singil, M. M., Alkan, E., Dogan, M. ve Akbulut, H. 2018. Intermetallic Ni_3Sn_4 -based graphene@carbon hybrid composites for lithium-ion batteries, *International Journal of Energy Research*, 42(9), 2961–2970.
- Guler, M. O., Guzeler, M., Nalci, D., Singil, M., Alkan, E., Dogan, M., Guler, A. ve Akbulut, H. 2018. Freestanding nano crystalline Tin@carbon anode electrodes for high capacity Li-ion batteries, *Applied Surface Science*, 446, 122–130.
- Alkan, E., Singil, M. M., Gungor, H., Guler, A., Kuruahmet, D., Guler, M. O. Ve Akbulut, H. 2023. INVESTIGATION OF LiCoO_2 THIN FILM BATTERY PROPERTIES WITH CHANGING Ar/O_2 GAS ATMOSPHERE, *Thermal Science*, 27(4), 3071–3080.
- Kuruahmet, D., Guler, A., Yildirim, S., Singil, M. M., Güngör, H., Uzun, E., Alkan, E., Guler, M. O. ve Akbulut, H. 2023. Cobalt-Free Layered $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ /Graphene Aerogel Composite Electrode for Next-Generation Li-Ion Batteries, *ACS Omega*, 8(17), 15124–15140.

- Kuruahmet, D., Singil, M. M., Guler, A., Yildirim, S., Gungor, H., Uzun, E., Alkan, E., Guler, M. O. ve Akbulut, H. 2023. Enhancing the Electrochemical Properties of Silicon Nanoparticles by Graphene-Based Aerogels, *Energy Technology*, 11(6), 1-18.
- Gültekin, S. Y., Güler, A., Kuruahmet, D., Güngör, H., Singil, M. M., Uzun, E., Akbulut, H. ve Güler, M. O. 2023. Graphene aerogel-supported $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathodes for sodium-ion batteries, *Diamond and Related Materials*, 139, 1-14.
- Kuruahmet, D., Guler, A., Yildirim, S., Singil, M. M., Gungor, H., Uzun, E., Alkan, E., Guler, M. O. ve Akbulut, H. 2024. Graphene aerogel based positive electrode for lithium ion batteries, *Journal of Energy Storage*, 88, 1-16.
- Guler, M. O., Alkan, E., Singil, M. M. ve Kuruahmet, D. 2024. Phosphorus-carbon based hybrid electrodes for sodium ion batteries, *Diamond and Related Materials*, 146, 1-9.
- Uzun, E., Güler, M. O., Güler, A., Kuruahmet, D., Yıldırım Gültekin, S., Güngör, H. ve Singil, M. M. 2025. Enhanced performance of lithium-ion battery anodes using CuO nanorod/graphene aerogel composites, *Diamond and Related Materials*, 155, 1-11.