İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

LİTYUMCA ZENGİN NİKEL KOBALT MANGAN OKSİT (NCM) KATOT ÜRETİMİ VE Al_2O_3 YÜZEY MODİFİKASYONU İLE ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Halis Gençer KÜL

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

EKİM 2017

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

LİTYUMCA ZENGİN NİKEL KOBALT MANGAN OKSİT (NCM) KATOT ÜRETİMİ VE Al_2O_3 YÜZEY MODİFİKASYONU İLE ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Halis Gençer KÜL

506151412

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Özgül KELEŞ

EKİM 2017

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506151412 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Halis Gençer KÜL, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "Lityumca Zengin Nikel Kobalt Mangan Oksit (NCM) Katot Üretimi Ve Al_2O_3 Yüzey Modifikasyonu İle Elektrokimyasal Özelliklerinin Geliştirilmesi" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı :	**Prof. Dr. Özgül KELEŞ** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
Jüri Üyeleri :	**Prof. Dr. Kürşat KAZMANLI** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
	Prof. Dr. Metin USTA Gebze Teknik Üniversitesi	.....

Teslim Tarihi : 12 Eylül 2017

Savunma Tarihi : 2 Ekim 2017

Aileme ve Büyük Türk Milletine,

ÖNSÖZ

İstanbul Teknik Üniversitesi Malzeme Mühendisliği Yüksek Lisans eğitimimin son günlerine gelmemin mutluluğu ve aynı zamanda üzüntüsü içerisindeyim. 244 yıllık İTÜ ailesinin bir ferdi olmanın verdiği haklı gurur ve sevincin yanı sıra, 7 yıldır içerisinde bulunduğum İTÜ ailesinden, değerli hocalarımdan ve sevgili arkadaşlarımdan ayrılmanın üzüntüsünü yaşıyorum.

Lisans ve yüksek lisans eğitimimde tez danışmanlığımı yapan ve hiçbir zaman desteğeni benden esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Özgül KELEŞ'e teşekkürü bir borç bilirim. Başta Prof. Dr. Gültekin GÖLLER, Doç. Dr. İpek AKIN KARADAYI ve Yrd. Doç. Dr. Nuri SOLAK olmak üzere diğer tüm hocalarıma ayrıca teşekkür ederim.

Bu tez çalışması boyunca bana her konuda yardımcı olan değerli meslektaşlarım, yüksek metalurji ve malzeme mühendisi M. Emre ÇETİNTAŞOĞLU'na, metalurji ve malzeme mühendisi Ceren YAĞŞİ'ye, Dila SİVLİN'e ve Hüseyin SEZER'e teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, her zaman arkamda duran aileme ve Sibiya ŞAYESTE'ye yürekten teşekkür ederim.

Eylül 2017

Halis Gençer Kül

Metalurji ve Malzeme Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **vii**
KISALTMALAR ..... **xi**
SEMBOLLER ..... **xiii**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xv**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xvii**
ÖZET ..... **xix**
SUMMARY ..... **xxiii**
1. GİRİŞ **1**
2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI **5**
2.1 Lityum İyon Bataryalar 5
2.1.1 Kullanım alanları 6
2.1.2 Lityum iyon bataryaların ana bileşenleri 8
2.1.2.1 Anotlar 8
2.1.2.2 Katotlar 10
2.1.2.3 Elektrolit 15
2.1.2.4 Seperatör 15
2.1.3 Lityum iyon bataryaların çalışma prensibi 16
3. NCM VE LİTYUMCA ZENGİN NCM KATOT MALZEMELERİ **19**
3.1 Lityumca Zengin NCM Üretim Metodları 22
3.1.1 Pechini yöntemi 22
3.1.2 Katı hal sentezi 22
3.1.3 Birlikte çöktürme metodu 23
3.1.4 Sol-jel metodu 23
3.2 Lityumca Zengin NCM Film Üretim Yöntemleri 27
3.2.1 Döndürmeli kaplama 27
3.2.2 Daldırmalı kaplama 28
3.2.3 Laminasyon 29
3.3 Lityumca Zengin NCM Katot Malzemesinin Sorunları ve Sorunların Çözümleri 31

3.3.1 Metal oksit yüzey modifikasyonu 33
3.3.1.1 Al_2O_3 yüzey modifikasyonu 34
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 37
4.1 $Li_{1,2}Ni_{0,2}Co_{0,08}Mn_{0,52}O_2$ Toz Üretimi 38
4.2 Al_2O_3 Yüzey Modifikasyonu Yapılmış $Li_{1,2}Ni_{0,2}Co_{0,08}Mn_{0,52}O_2$ Toz Üretimi. 40
4.3 Katot Film Üretimi 41
4.4 Yarı Hücre Hazırlama 42
4.5 Karakterizasyon Yöntemleri 43
4.5.1 XRD analizi 43
4.5.2 SEM ve EDS analizi 43
4.5.3 Elektrokimyasal testler 44
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA 45
5.1 XRD Sonuçları 45
5.2 SEM Sonuçları 47
5.3 EDS Sonuçları 49
5.4 Galvanostatik Test Sonuçları 51
5.5 Hız Testi Sonuçları 55
5.6 Çevrimsel Voltametri Analizi Sonuçları 56
5.7 Empedans Analizi Sonuçları 58
5.8 Galvanostatik Test Sonucu Katot Morfolojileri 59
6. GENEL SONUÇLAR 61
7. ÖNERİLEN ÇALIŞMALAR 63
KAYNAKLAR 65

KISALTMALAR

CV : Çevrimsel voltametri

DEC : Dietil karbonat

DMC **:** Dimetil karbonat

EC **:** Etilen karbonat

EDS **:** Enerji dağıtım spektroskopisi

HR-TEM **:** Yüksek çözünürlük geçirimli elektron mikroskobu

LCO **:** Lityum kobalt oksit

LFP **:** Lityum demir fosfat

LİB **:** Lityum iyon batarya

LMO **:** Lityum metal oksit

NCA **:** Nikel kobalt alüminyum oksit

NCM **:** Nikel kobalt mangan oksit

Ni-Cd **:** Nikel-kadmiyum

Ni-MH **:** Nikel metal hidrit

NMP **:** N-Metil prolidon

PC **:** Propilen karbonat

PVDF **:** Polivinil diflorid

SEI **:** Katı elektrolit arayüzeyi

SEM **:** Taramalı elektron mikroskobu

SHS **:** Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi

TEM **:** Geçirimli elektron mikroskobu

XRD **:** X-ışını difraktometresi

SEMBOLLER

ºC	**:** Derece Santigrat
nm	**:** Nanometre
µm	**:** Mikrometre
ppm	**:** Milyonda bir miktar
V	**:** Voltaj
mA	**:** Miliamper
sa	**:** Saat
dk	**:** Dakika
sn	**:** Saniye
g	**:** Gram
W	**:** Elektrik güç birimi (Watt)
Ω	**:** Direnç (Ohm)

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1: Lityum iyon bataryaların avantajları ve dezavantajları. **6**

Çizelge 2.2: 5 temel ticari katot malzemesinin yapılarının ve elektrokimyasal özelliklerinin karşılaştırılması. **10**

Çizelge 3.1: En çok çalışılan NCM katot malzemelerinin deneysel çalışmalardan elde edilen ilk deşarj kapasiteleri ve kapasite korunumu oranları. **19**

Çizelge 3.2: Sol-jel yönteminin avantajları ve dezavantajları. **24**

Çizelge 3.3: En fazla kullanılan kaplama metotlarının avantaj ve dezavantajlarının karşılaştırması. **31**

Çizelge 4.1: Kullanılan başlangıç malzemesi miktarları. **38**

Çizelge 5.1: Al_2O_3 yüzey modifikasyonu uygulanmış toz partikülleri üzerinde EDS analizinden elde edilen verilere göre elementlerin ağırlıkça yüzdeleri ve stokiyometrik olarak olması gereken ağırlıkça yüzdeler. **49**

Çizelge 6.1: Galvanostatik test sonuçlarının tablo halinde gösterimi. **62**

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Gravimetrik ve volumetrik enerji yoğunluğu bakımından ikincil piller. **5**

Şekil 2.2: Lityum iyon bataryaların kullanım alanları. **7**

Şekil 2.3: Lityum iyon bataryaların ana bileşenleri. **8**

Şekil 2.4: Katmanlı yapıdaki $LiCoO_2$'nin kristal yapısı. **12**

Şekil 2.5: $LiMO_2$ esaslı katot malzemelerinin katmanlı yapısının gösterimi. **12**

Şekil 2.6: Spinel yapının görünümü. **13**

Şekil 2.7: $LiMPO_4$'lerin olivin yapısı. **15**

Şekil 2.8: Lityum iyon bataryaların şarj ve deşarj mekanizmaları. **17**

Şekil 3.1: a) Lityumca zengin NCM'nin yapısındaki oktahedral dizilimin 2 boyutlu gösterimi b) atomların dizilimi. **20**

Şekil 3.2: a) $Li(Li_{1/3}Mn_{2/3})O_2$ b) $LiMO_2$ with M = Ni, Co, Mn yapılarının 3 boyutlu görünümü. **21**

Şekil 3.3: Lityumca zengin NCM'lerin geçiş metali düzlemindeki iki fazının homojen dağılımı, lityumca zengin-yoksun bölgelerinin ve balpetiği(çiçek) görünümündeki bloğun gösterimi. **21**

Şekil 3.4: Sol-jel yönteminde farklı proses akışları ile üretilebilen farklı malzeme tiplerinin gösterimi. **24**

Şekil 3.5: Sol-jel prosesinin akış şeması. **25**

Şekil 3.6: Sol-jel prosesine etki eden parametrelerin balık kılçığı diyagramı ile gösterimi. **26**

Şekil 3.7: Döndürmeli kaplama yönteminin gösterimi. **28**

Şekil 3.8: Daldırmalı kaplama yönteminin ana aşamaları. **29**

Şekil 3.9: Laminasyon cihazı. **30**

Şekil 3.10: Laminasyon cihazında kullanılan bıçak (Doctor Blade). **30**

Şekil 4.1: Yapılan deneysel çalışmanın akış şeması. **37**

Şekil 4.2: Sol-jel prosesinde oluşturulan jel. **39**

Şekil 4.3: Jelin 100°C'de kurutulması sonucu meydana gelen değişim. **39**

Şekil 4.4: Isıl işlem sonucunda üretilen $Li_{1,2}Ni_{0,2}Co_{0,08}Mn_{0,52}O_2$ tozu. **40**

Şekil 4.5: Kaplama çamuru. **41**

Şekil 4.6: $Li_{1,2}Ni_{0,2}Co_{0,08}Mn_{0,52}O_2$ film. **42**

Şekil 4.7: Kapatılan pilin bütün bileşenleri. **43**

Şekil 5.1: Üretilen yüzey modifikasyonsuz tozun XRD analizi. **46**

Şekil 5.2: Yüzey modifikasyonunda kullanılan Al_2O_3'ün XRD analizi. **47**

Şekil 5.3: Tozların SEM görüntüleri a) 1 numaralı numune b) 2 numaralı numune. **48**

Şekil 5.4: Al_2O_3 yüzey modifikasyonu uygulanmış toz partiküllerindeki elementlerinin EDS haritalama görüntüleri a) genel görünüm, b)Al, c) Mn d) Co, e) Ni, f) Al dağılımı. **50**

Şekil 5.5: 1., 5., 25. ve 50. çevrimdeki kapasite-voltaj eğrileri a) 1 Numaralı Numune b) 2 Numaralı Numune. **52**

Şekil 5.6: Şarj kapasitesinin çevrim sayısı ile değişimi. **53**

Şekil 5.7: Deşarj kapasitesinin çevrim sayısı ile değişimi. **54**

Şekil 5.8: a) 1 numaralı b) 2 numaralı numunelerin şarj ve deşarj kapasitelerinin karşılaştırılması. **54**

Şekil 5.9: Hız testi sonuçları. **56**

Şekil 5.10: a) 1 ve b) 2 numaralı numunelerin çevrimsel voltametri grafiği. **57**

Şekil 5.11: 1 ve 2 numaralı numunelere ait Nyquist grafiği. **59**

Şekil 5.12: 50 çevrim sonrasında 1numaralı numunenin a)200 ve b)2500 büyütmelerdeki, 2 numaralı numunenin c)200 ve d)2500 büyütmelerdeki SEM görüntüleri. **60**

LİTYUMCA ZENGİN NİKEL KOBALT MANGAN OKSİT (NCM) KATOT ÜRETİMİ VE Al_2O_3 YÜZEY MODİFİKASYONU İLE ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Günümüzde teknolojinin gelişmesi sebebiyle yüksek enerji yoğunluklu yeniden şarj edilebilir bataryalara ihtiyaç vardır. Bu ihtiyaca karşılık verebilen bataryalar ise lityum iyon bataryalardır. Lityum iyon bataryalar ikincil bataryalar grubundandır bir başka deyişle yeniden şarj edilebilirler. İkincil bataryaların gravimetrik ve volumetrik enerji yoğunlukları karşılaştırıldığında, hem volumetrik hem de gravimetrik enerji yoğunluğu en yüksek olan bataryaların lityum iyon bataryalar olduğu bilinmektedir. Bunun yanında lityum iyon bataryalar diğer ikincil bataryalardan farklı olarak hafıza etkisi göstermezler. Yani tam boşalmadan tekrar şarj edildiklerinde belirgin bir kapasite kaybı olmaz. Kullanılmadıklarında ise kapasite kaybı çok az ve yavaştır. Aynı zamanda da bakım gerektirmezler ve doğaya zarar vermezler. Öte yandan, lityum iyon bataryalar aşırı şarj (overcharge) durumunda kapasite kaybetmektedir ve yüksek sıcaklıklarda bozunmaya uğramaktadır.

Lityum iyon bataryalar günümüzde neredeyse bütün dünyanın kullandığı akıllı cep telefonları, dizüstü bilgisayarlar, elektronik tabletler gibi tüketici elektroniklerinde, elektrikli araçlarda, telekomünikasyon cihazlarında, medikal, askeri uygulamalarda ve güneş panellerinden ve rüzgar türbinlerinden elde edilen enerjilerin yani yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen enerjinin depolanmasında kullanılmaktadır.

Lityum iyon bataryaların ana bileşenleri anot, katot, separatör ve elektrolittir. Anot negatif elektrot, katot pozitif elektrot, separatör elektrotlar arası levha olarak ve elektrolit ise iyon transferini sağlamak için elektrotların arasında kullanılır. Lityum iyon bataryaların çalışma prensibi genel olarak hücre içerisinde lityum iyonlarının hareketine dayanır. Lityum iyonları şarj esnasında katottan anota hareket ederken, deşarj esnasında anottan katota hareket eder. Elektronlar ise lityum iyonlarının hücre içerisinde gittiği yöne doğru dış devreden gider ve elektron yönünün tersine akım oluşturur. En bilinen anot malzemeleri karbon, kalay ve silisyum esaslı iken, katot malzemeleri katmanlı $LiCoO_2$, spinel $LiMn_2O_4$, olivin $LiFePO_4$, katmanlı $LiNi_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05}O_2$(NCA) ve katmanlı $LiNiCoMnO_2$ (NCM)'dir. Bu katot malzemeleri arasında ise günümüzde yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmaları sebebiyle NCA ve NCM katot malzemeleri öne çıkmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı NCA ve NCM katot malzemelerinin elektrikli araçlarda kullanılması üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. NCM katot malzemelerinin Li_2MnO_3 fazı ile birlikte oluşturduğu katmanlı lityumca zengin NCM katot malzemesi de yüksek ilk deşarj kapasitesi(220-300 mAh/g), yüksek voltajlarda(2V-4,8V) çalışabilmesi ve NCA-NCM katot malzemelerinden de yüksek enerji yoğunluğuna sahip olması sebebiyle son zamanlarda popüler olan katot malzemelerinden biridir.

Lityumca zengin NCM katot malzemesinin olumlu özelliklerinin yanı sıra artan çevrim sayısıyla hızlı kapasite düşüşleri yaşaması gibi önemli bir sorunu vardır. Bu sorunun sebepleri, katmanlı yapının spinel yapıya dönüşmesi, ilk şarj esnasında yüksek voltajda gerçekleşen reaksiyonlar sonucunda oluşan Li_2O'nun katot yapısından geri dönüşümsüz olarak elektrolite geçerek hem Li kaybına hem de elektrolitin oksitlenmesine neden olması, elektrolitte gerçekleşen reaksiyonlar sonucu HF asidinin

katota hücum ederek geçiş metallerini katottan uzaklaştırması olarak sıralanmaktadır. Bu sebeplerin ortaya çıkmasını engellemek ve kapasite kayıplarını azaltmak amacıyla metal oksit yüzey modifikasyonları yapılmaktadır. Daha önce uygulanan yüzey modifikasyonları arasında umut vaat eden yüzey modifikasyonu malzemelerinden biri ise Al_2O_3'tür. Yapılan araştırmalarda Al_2O_3 yüzey modifikasyonlarının diğer metal oksit yüzey modifikasyonlarına göre hem yüksek kapasite korunumu ve hem de yüksek ilk şarj-deşarj kapasiteleri alınmasını sağladığı anlaşılmıştır.

Bu çalışma kapsamında, öncelikle lityum iyon bataryaların elektrokimyasal özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla lityumca zengin NCM ($Li_{1,2}Ni_{0,2}Co_{0,08}Mn_{0,52}O_2$) katot malzemesinin sol-jel yöntemi ile üretilmiştir. Daha sonra lityumca zengin NCM tozuna sol-jel yöntemiyle ağırlıkça %0,5 Al_2O_3 yüzey modifikasyonu uygulanarak morfolojik, yapısal ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir.

Çalışmada, öncelikle NCM katot malzemesini lityumca zengin üreterek yapısal stabiliteyi artırması ve daha geniş voltaj aralığında çalışabilmesini sağlayarak enerji yoğunluğunun artırılması amaçlanmaktadır. Bu amaç doğrultusunda lityumca zengin NCM($Li_{1.2}Ni_{0,2}Co_{0.08}Mn_{0,52}O_2$) tozu diğer hidrotermal ve elektrokimyasal yöntemlerle karşılaştırıldığında düşük maliyeti, mikron altı toz üretilebilmesi ve toksik olmaması sebebiyle sol-jel metoduyla 850°C ısıl işlem sıcaklığında üretilmiştir. Üretilen toza XRD, SEM ve EDS analizleri uygulanmıştır. Ayrıca lityumca zengin NCM tozuna sol-jel metoduyla ağırlıkça %0,5 Al_2O_3 yüzey modifikasyonu uygulanmıştır. Uygulanan Al_2O_3 yüzey modifikasyonunun ağırlıkça %0,5 oranında olmasının amacı aktif malzeme oranını yüksek tutarak hem yüksek kapasite korunumu hem de yüksek kapasite elde etmektir. Üretilen yüzey modifikasyonsuz ve Al_2O_3 yüzey modifikasyonlu tozlar, kaplama çamuru hazırlanarak laminasyon metoduyla aluminyum folyo altlık üzerine kaplanmıştır. Daha sonra bu kaplanmış alüminyum folyolar düğme pil haline getirilerek galvanostatik teste, hız testine, çevrimsel voltametri ve empedans testlerine tabi tutulmuştur. Ayrıca galvanostatik test sonucu 50 çevrim yapan numunelere SEM analizi uygulanmıştır.

XRD sonucunda toz içerisinde bulunması gereken $LiMO_2$ (M=Ni, Mn, Co) ve Li_2MnO_3 fazları gözlemlenmiştir. Özellikle Li_2MnO_3 süperkafes piklerinin (C/2m) olması Li_2MnO_3 fazının oluştuğunu göstermektedir. Öte yandan I(003)/I(104) oranının 1,2'den küçük olması sonucu katyon karışımının yüksek olduğu bunun da kapasite kayıplarına yol açacağı bilinmektedir. Yapılan SEM analizlerinde ise partiküllerin 50-200 nm arasında değiştiği, partikül şekillerinin ise düzensiz ve küresele yakın şekilde olduğu gözlemlenmiştir. Yüzey modifikasyonsuz numune ile yüzey modifikasyonlu numunenin SEM görüntüleri arasında düşük yüzdede yüzey modifikasyonu yapıldığı için pek bir fark gözlenmemiştir. EDS analizi sonucunda ise elementlerin yüzdelerinin, stokiyometrik olarak hesaplanmış yüzdelere çok yakın yüzdelerde oldukları anlaşılmıştır. Ağırlıkça %0,5 Al_2O_3 yüzey modifikasyonu yapıldığı EDS sonuçları ile doğrulanmış, elementlerin dağılımlar EDS haritalama ile incelenmiştir.

Galvanostatik test 2 V- 8 V arasında 0,1C hızında yapılmıştır. Şarj-deşarj kapasitesi ve çevrim değişimi ile 1., 5., 25., 50. çevrimdeki voltaj-kapasite eğrileri çizdirilmiştir. İlk şarjdaki voltaj-kapasite eğrisine bakıldığında nikel yükseltgenmesinin gerçekleştiği 3,8 V ve kobalt yükseltgenmesinin gerçekleştiği 4,4 V'da olması gereken platolar gözlemlenmiştir. Ayrıca Li_2MnO_3'ün 4,4 V'da aktive olmasıyla hızlı bir kapasite artışı görülmüştür. Yüzey modifikasyonsuz ve yüzey modifikasyonlu numunelerin ilk şarj kapasiteleri sırasıyla 341,1 mAsa/g ve 323,3 mAsa/g olarak bulunmuş ikinci çevrimde ise iki numunede de kapasite kayıpları görülmüş, yüzey modifikasyonsuz numunede

bu kayıp çok daha fazla olmuştur. Bunun sebebi ise yüksek voltajda oksijen salınımı sonucu elektrolitin oksitlenmesini ve geri dönüşümsüz olarak lityum kaybedilmesini Al_2O_3 yüzey modifikasyonunun belirli bir miktarda engellemesidir. Yüzey modifikasyonsuz numune ile yüzey modifikasyonlu numunelerin deşarj kapasiteleri sırasıyla 228,7 mAsa/g ve 235,2 mAsa/g olarak bulunmuş, 50 çevrim sonundaki deşarj kapasite korunumları ise %68,9 ve %87,9 olmuştur. Bu sonuçlara göre ağırlıkça %0,5 Al_2O_3 yüzey modifikasyonunun hem az önce bahsedilen sorunları hem de HF atakları sonucu metal iyonu kaybını azalttığı anlaşılmıştır. Çevrimsel voltametri analizinde ise anodik ve katodik pikler uygun voltajlarda oluşmuş, empedans analizinde yüzey modifikasyonu yapılan numunenin iç direnci diğer numuneye göre daha düşük çıkmıştır. Bunun sebebi ise yüzey modifikasyonsuz numunenin yüzeyinde SEI tabakasının daha fazla oluşmasıdır. 0,1C, 0,2C, 0,5C, 1C, 2C ve tekrar 0,1C hızlarında yapılan hız testinde artan C hızlarına karşı yüzey modifikasyonlu numunenin daha dayanıklı olduğu ve bu sonuçların empedans analizi ile uyuştuğu gözlemlenmiştir. Ayrıca 50 çevrim sonunda her iki numuneye SEM analizi uygulanmış, yüzey modifikasyonsuz numune yüzeyinde çatlaklar görülürken yüzey modifikasyonlu numunede çatlak gözlenmemiştir. Bu sonuçtan hareketle Al_2O_3 yüzey modifikasyonunun, katot yüzeyinin yapısını daha stabil hale getirdiği düşünülmektedir.

Yapılan çalışmalar sonucunda lityumca zengin NCM katot malzemesine ağırlıkça %0,5 Al_2O_3 yüzey modifikasyonu uygulanmış ve yüzey modifikasyonsuz numuneye göre daha üstün sonuçlar alınmıştır. Bu da göstermektedir ki, düşük ağırlıkça yüzdede yapılan Al_2O_3 yüzey modifikasyonları da elektrokimyasal performansın geliştirilmesi açısından başarılı sonuçlar alabilmektedir.

PRODUCTION of LITHIUM RICH NCM CATHODE via SOL-GEL METHOD & ENHANCING ELECTROCHEMICAL PROPERTIES with Al_2O_3 SURFACE MODIFICATION

SUMMARY

Humanity need renewable energy resources because of limited conventional energy sources and need to store energy which is generated by clean energy resources. Moreover, high energy density systems are gained importance with developing technology. The main objective of high energy density systems is giving high performance. In recent years, people need not only high performance but also lower weight and smaller size as far as possible. These needs create opportunities to develop rechargable lithium ion battery technology. There are numerous studies which are aimed to produce lithium ion batteries with higher electrochemical performance and better physical properties.

Lithium ion batteries are secondary batteries and that group of batteries are rechargable. Also, lithium ion batteries have high gravimetric and volumetric energy density which gives properties like high energy density with low volume and low weight. The other advantages of lithium ion batteries are; no memory effect, no need to maintenance, low self-discharge rate, high coulombic efficiency, low toxicity. On the other hand, lithium ion batteries have disadvantages like poor cycle life, safety risks if overcharged.

Li-ion batteries provide lightweight, high energy density power sources for a variety of devices such as smart phones, electronic tablets, laptops, digital cameras and camcorders. Furthermore, lithium ion batteries are using in electronic vehicles. In next decade more lithium ion batteries can be seen at bicycles, cars and aircrafts. Also, lithium ion batteries have other usage areas like telecomunication, military, medical applications and storing energy which are generated from renewable sources.

Lithium ion batteries components can be classified in 4 main categories; these are anode (negative electrode), cathode **(**positive electrode), separator and electrolyte. During charging, Li^+ move from cathode to anode and electrons move from the outer circuit at same direction with Li^+, current moves to opposite direction with electrons at the outer circuit. During discharge ions and electrons move vice versa.

Generally, carbon, silicon and tin based materials are using as anode material, layered $LiCoO_2$, spinel $LiMn_2O_4$, olivine $LiFePO_4$, layered $LiNi_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05}O_2$ (NCA) and $LiNiCoMnO_2$ (NCM) are using as cathode materials. Nowadays, $LiNi_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05}O_2$ (NCA) and $LiNiCoMnO_2$ (NCM) high energy density cathode materials are very popular because these materials can be used in electicle vehicles. Also, lithium rich NCM cathode materials are new alternative cathode materials because of its high discharge capacity (220-300 mAh/g) and high working voltage range (2- 4.8V). Lithium rich NCM cathode materials have two phases such as $LiMO_2$ (M=Ni, Co, Mn) and Li_2MnO_3. Due to Li_2MnO_3 phase, lithium rich NCM cathode materials give higher capacity over 4.4 V. Therefore, lithium rich NCM cathode materials give higher energy densities than NCM and NCA cathode materials. On the other hand, lithium rich NCM cathode materials face some challenges; first, electrolyte oxidation at cathode-electrolyte interface and irreversible Li loss caused by Li_2O release from Li_2MnO_3 to electrolyte at high voltages in first charge. Second, transition metal decomposition/dissolution from active material as a result of HF attacks to cathode.

Third, transformation of the structure from layered to spinel. All of them cause capacity fade and that problem has to be solved to commercialize Li-rich NCM cathode materials. Metal oxide surface modifications are used to overcome these challenges and Al_2O_3 is the one of the most promising surface modification material in literature.

In the scope of this thesis, lithium rich NCM ($Li_{1,2}Ni_{0,2}Co_{0,08}Mn_{0,52}O_2$) powder is produced via sol-gel method at 850°C heat treatment temperature. Afterwards 0.5 wt.% Al_2O_3 surface modification is applied via sol-gel method to improve electrochemical performance by preventing the challenges of Li-rich NCM cathode materials. Getting lower capacity fade than the pristine sample with a low wt% surface modification is the purpose of applying 0.5 wt.% Al_2O_3 surface modification. Due to low wt% surface modification, high initial charge and discharge capacities can be achieved by increasing the active material ratio. Sol-gel method is used for producing both powders because sol-gel method offers sub-micron particle size, has relatively low cost and low toxicity.

Powders produced are characterized with XRD, SEM and EDS analyses. After these characterization methods, powders are coated on the aluminium foil with lamination method. After battery assembly, half cell batteries are tested with electrochemical test methods. Galvanostatic test, C-rate test, cyclic voltammetry and impedence analyses are applied to both samples. Also, SEM analyses applied to both samples after 50 cycles at galvanostatic test.

XRD and SEM characterization methods are used to understand the effect of phases and surface morphology to electrochemical performances. In XRD result, all necessary peaks are observed for $LiMO_2$ (M=Ni, Mn, Co) and Li_2MnO_3 phases. Especially, existence of superlattice peaks (C/2m) shows that Li_2MnO_3 phase is occured. Li_2MnO_3 phase is activated above 4.4 V and provide higher capacity. On the other hand, I(003)/I(104) ratio is lower than 1.2. This result shows that the powder has high cation mixing and this can cause capacity fading. In SEM images, powder particle size vary between 50 - 200 nm and particles are sphere-like shaped. There is no difference observed on SEM images between Al_2O_3 surface modification applied sample and pristine sample. Also, EDS analysis is applied to samples to understand elemental ratios and all elements are existed nearly same with stoichiometric ratios. EDS analysis results are proved that Al_2O_3 surface modification applied as 0.5 wt.%.

Electrochemical tests are applied to understand electrochemical performance of produced lithium rich NCM cathode material and effects of 0.5 wt.% Al_2O_3 surface modification. Galvanostatic test is applied between 2-4.8 V and 0.1C rate (25 mA/g). The oxidation of nickel is seen in 1st charge at 3.8 V and at 4.4 V cobalt oxidation is occurred. At 4.4 V, Li_2MnO_3 phase is activated. After that, charge capacities of pristine and Al_2O_3 surface modification applied samples are increased rapidly to 341.1 mAh/g and 323.3 mAh/g, respectively. In the second charge, both charge capacities are decreased but charge capacity of pristine sample decreased more than the surface modified sample. Main cause of that issue is Li_2O release from Li_2MnO_3 to electrolyte after Li_2MnO_3 activation at high voltages in first charge and that problem is suppressed with Al_2O_3 surface modification. Initial discharge capacities of pristine and modified samples are found as 228.7 mAh/g and 235.2 mAh/g, respectively. Discharge capacity retentions are calculated as %68.9 ve %87.9 after 50 cycle. According to galvanostatic test results, capacity fade is decreased with 0.5 wt.% Al_2O_3 surface modification. Cyclic voltammetry test is applied between 2-4.8 V, anodic and cathodic peaks are

occured at proper voltages. In impedence test, Al_2O_3 surface modification applied sample has lower charge-transfer resistance than the pristine sample. That result shows that, Al_2O_3 coating layer could act as a protective barrier which prevents the reactions between the cathode and electrolyte. Also, it could increase the structural stability of the cathode. C-rate test is applied at 0.1C, 0.2C, 0.5C, 1C, 2C and again 0.1C rates. Modified sample has higher resistance than pristine sample to increasing C-rates. That test result matched with impedence test results. After 50 cycle, SEM results show crack in the pristine sample but no crack is observed at the modified one. It can be said that, structural stability on the surface could be improved by Al_2O_3 surface modification.

In conclusion, 0.5 wt.% Al_2O_3 surface modification has shown an improvement in lithium rich NCM cathode material as far as electrochemical performance is concerned. Al_2O_3 surface modification suppresses capacity fade and enhancement in capacity retention can be accomplished via low wt.% Al_2O_3 surface modification.

1. GİRİŞ

Doğal enerji kaynaklarının tükenmeye başlaması sebebiyle yenilenebilir enerji kaynaklarının önemi artmış durumdadır. Yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılabilmesi için bu enerjileri depolamaya ihtiyaç vardır. Bunun da ötesinde ilerleyen teknoloji ile birlikte yüksek enerji yoğunluğu gerektiren sistemlerin önemi artmıştır. Teknolojinin gelişmesi sadece yüksek enerji yoğunluğu gerektiren sistemlere önem kazandırmamış aynı zamanda bu sistemlerin küçük ve hafif olmasını da zorunlu kılmıştır. Bu ihtiyaçlar lityum iyon batarya (LİB) teknolojilerinin gelişmesini sağlamıştır. Şuana kadar, daha iyi elektrokimyasal performansa sahip lityum iyon bataryalar elde etmek için yapılan yüzlerce çalışma vardır ve yapılmaya devam edilmektedir.

İlk batarya 1800 yılında NaCl çözeltisi içerisinde çinko ve bakır diskler kullanan Alexander Volta tarafından icat edilmiştir [1]. 1859 yılında, Gaston Plante ilk şarj edilebilir pil olan kurşun-asit bataryayı, 1866 yılında ise Georges-Lionel Leclanché, amonyum klorür çözeltisi içerisinde anot olarak çinko, katot olarak ise mangan oksit-karbon karışımı kullanılan ve üzerinde yapılan çalışmalar ile günümüze kadar gelen çinko-karbon pili icat etmiştir [2]. 1899 yılında İsveçli mühendis Waldmar Jungner ilk nikel-kadmiyum bataryayı icat etmiştir. 1901 yılında ise Thomas Edison nikel-demir bataryanın patentini almıştır. Daha sonra ilerleyen teknoloji ve artan ihtiyaçlar doğrultusunda nikel-çinko, gümüş-çinko, nikel hidrojen ve lityum bataryalar gibi bataryalar geliştirilmiştir [3].

1912 yılında G. N. Lewis lityum piller ile ilgili ilk çalışmayı yaptıktan sonra 1970'lere kadar lityum piller ticarileştirileşememiştir. 1970'lerde lityum pillerin öne çıkmasının sebebi ise askeri ve medikal alanlardaki taşınabilir enerji ihtiyacının ortaya çıkışı olmuştur. 1970'li yıllarda ticarileşen şarj edilemeyen lityum piller üzerindeki çalışmalar 1980'lü yıllarda süratle artmıştır. Lityum metalinin havayla temas etmesi sebebiyle ekzotermik reaksiyonlar ile ısı açığa çıkması ve termal bozunmaya uğraması sonucu lityum metali kullanılan pillerde patlamalar meydana gelmiş bu da

araştırmacıları alternatif elektrot malzemeleri bulmaya zorlamıştır. Yapılan çalışmalarda anot olarak karbon bazlı malzemeler, katot olarak ise lityum metal oksit malzemeler geliştirilmiştir. Bu sayede sahip olunan enerji yoğunluğunda düşüş olsa bile patlama riski çok daha düşük hale getirilmiştir. İlk şarj edilebilir lityum iyon batarya John B. Goodenough ve ekibinin çalışmalarıyla 1991 yılında Sony tarafından ticarileştirilmiştir [4].

Lityum iyon bataryalar 1991'de ticarileştikten sonra yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmasının yanı sıra, küçük ve hafif olmasından dolayı özellikle medikal, askeri ve taşınabilir elektronik cihazlarda (cep telefonları, elektronik fotoğraf makineleri ve video kameralar, dizüstü bilgisayarlar) kullanılmaya başlanmıştır. Ayrıca yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen enerjinin depolanmasında ve gelecekte otomotiv sektörünü tamamen kontrolü altına alması beklenen elektrikli araçlarda kullanılmaktadır. Sonuç olarak günümüzde, lityum iyon bataryaların girmediği ev neredeyse bulunmamaktadır ve ilerleyen teknolojinin en önemli olmazsa olmazlarından biridir. 2015 yılında 30 milyar dolara yaklaşan lityum iyon batarya pazarının 2024 yılında yıllık %12,5 büyüme ile 77 milyar dolara ulaşması beklenmektedir [5]. Lityum iyon bataryalar, elektrikli ve hibrit araçların yaygın olarak kullanılmaya başlanması ile birlikte enerji depolama pazarında payı en yüksek olan ve en çok yatırım yapılan bataryalardan birisidir [6].

1991 yılında ticarileşen ilk katot malzemesi olan $LiCoO_2$ tüketici elektroniklerinde hala kullanılmaya devam edilmesine rağmen kobaltın pahalı olması ve toksik olması sebebiyle bu katot malzemesinin kullanımı ilk zamanlarına göre azalmıştır. LCO katot malzemelerine göre daha güvenli katot malzemeleri olan $LiFePO_4$'ler, spesifik enerji yoğunluğu konusunda LCO 'nun gerisinde kalmışlardır. Li_2MnO_4 yüksek nominal voltajı ile $LiFePO_4$ ise uzun çevrim ömrüne sahip olması sebebiyle kullanılmışlardır [7,8]. LFP uzun çevrim ömrü sebebiyle elektrikli araçlarda kullanılırken, LCO yüksek enerji yoğunluğu sebebiyle tüketici elektroniklerinde kullanılmıştır. Son olarak iki yeni katot malzemesi olan yüksek kapasite ile nominal voltaja sahip $LiNiCoAlO_2$ ve $LiNiCoMnO_2$ malzemeleri bulunmuş özellikle elektrikli araçlarda kullanılması için çalışmalar yapılmıştır [9].

Yüksek yatırımlar yapılan lityum iyon batarya sektörünün günümüzde en çok yoğunlaştığı katot malzemelerinden birisi ise lityumca zengin NCM katot malzemeleridir. Lityumca zengin NCM katot malzemeleri yüksek voltaj aralığında

çalışabilmesi sebebiyle yüksek kapasiteye ve enerji yoğunluğuna sahiptir[10]. Bu tez çalışmasında, yüksek kapasiteye ve enerji yoğunluğuna sahip olması nedeniyle lityumca zengin NCM ($Li_{1,2}Ni_{0,2}Co_{0,08}Mn_{0,52}O_2$) katot malzemesi kullanılmış, üretimi, karakterizasyonu ve bunların yanı sıra elektrokimyasal özelliklerin geliştirilmesi için ağırlıkça %0,5 Al_2O_3 yüzey modifikasyonu yapılmıştır. Al_2O_3 yüzey modifikasyonu yapılmasının başlıca sebebi, lityumca zengin NCM katot malzemesindeki kapasite kayıplarını engellemektir. Kapasite kayıpları HF atakları sonucunda katottan metal iyonları kaybına, yüksek voltajda oksijen boşlukları meydana gelmesine ve yapısal stabilitenin bozulmasına dayanmaktadır. Al_2O_3 yüzey modifikasyonu ise bahsedilen sorunlara karşı partikül yüzeylerini sararak reaksiyonların oluşmasını engellemekte bir nevi koruyucu bariyer görevi görmektedir. Bu çalışmada özellikle ağırlıkça %0,5 yüzey modifikasyonu yapılmasındaki amaç ise yüzey modifikasyonu miktarını düşük tutarak elektrokimyasal özellikleri geliştirmek ve elde edilen sonuçları incelemektir.

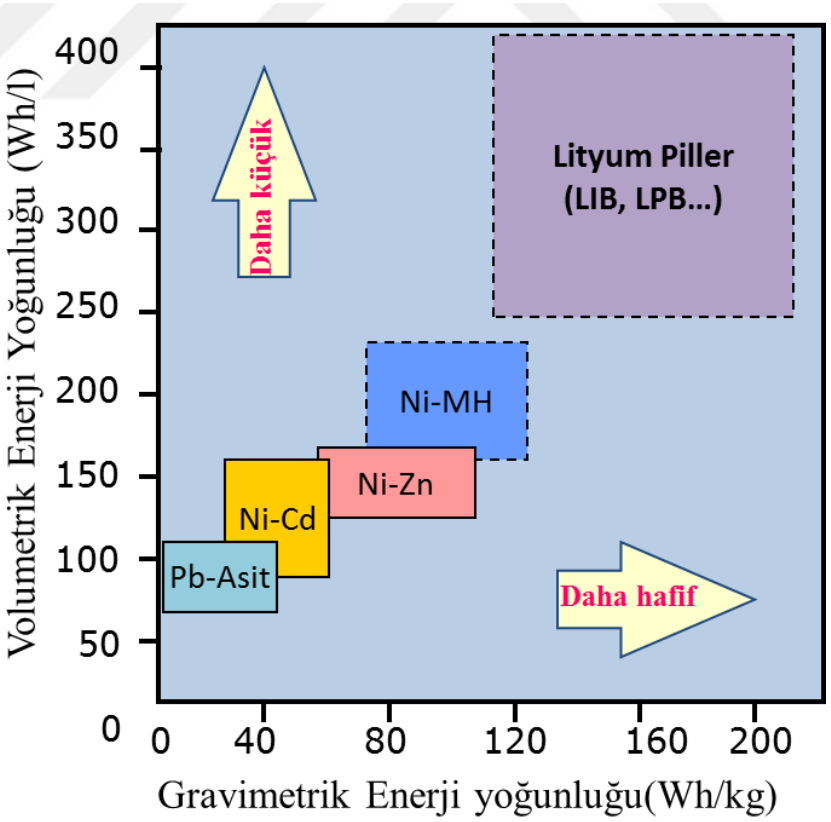
Çalışmada, lityum NCM katot malzemesini lityumca zengin üreterek iki faza sahip olması sayesinde daha geniş voltaj aralığında çalışabilmesi sonucu daha yüksek kapasitelere ve dolayısı ile daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip olması amaçlanmaktadır. Bu amaç doğrultusunda katmanlı yapıda lityumca zengin NCM ($Li_{1,2}Ni_{0,2}Co_{0,08}Mn_{0,52}O_2$) tozu sol-jel metoduyla üretilmiştir.

Üretilen tozlara XRD, SEM, EDS analizleri uygulanmıştır. $Li_{1,2}Ni_{0,2}Co_{0,08}Mn_{0,52}O_2$ tozunun bir kısmına sol-jel metoduyla ağırlıkça %0,5 Al_2O_3 yüzey modifikasyonu uygulanmış, bu tozlar da SEM ve EDS analizlerine tabi tutulmuştur. Üretilen tüm tozlar kaplama çamuru hazırlanarak laminasyon metoduyla aluminyum altlık üzerine kaplanmıştır. Üretilen $Li_{1,2}Ni_{0,2}Co_{0,08}Mn_{0,52}O_2$ film, düğme pil haline getirilip galvanostatik test, hız testi, CV ve empedans testleri yapılmıştır.

2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI

2.1 Lityum İyon Bataryalar

Lityum iyon bataryalar ikincil pillerdir yani yeniden şarj edilebilirler. Bu özelliğinin yanı sıra ağırlığına ve boyutuna göre yüksek enerji yoğunluğuna sahiptirler. Bu özelliklerinden dolayı askeri, medikal, otomotiv ve tüketici elektroniği gibi alanlarda kullanılmaktadırlar. İkincil bataryaların gravimetrik ve volumetrik enerji yoğunlukları karşılaştırıldığında, hem volumetrik hem de gravimetrik enerji yoğunluğu en yüksek olan bataryaların lityum iyon bataryalar olduğu Şekil 2.1'de görülmektedir. Lityum iyon bataryaların bu özelliklerinin sebebi elektropozitivitesi dolayısı ile yükseltgenme potansiyeli periyodik tabloya göre en yüksek, atom ağırlığı en düşük metal olan ve 3680 Ah/kg spesifik kapasiteye sahip lityumun kullanılmasıdır.



Şekil 2.1: Gravimetrik ve volumetrik enerji yoğunluğu bakımından ikincil piller [11].

Lityum iyon bataryalar diğer ikincil bataryalardan farklı olarak hafıza etkisi göstermezler. Yani tam boşalmadan tekrar şarj edildiklerinde belirgin bir kapasite kaybı olmaz. Kullanılmadıklarında ise kapasite kaybı çok az ve yavaştır. Aynı zamanda da bakım gerektirmezler ve doğaya zarar vermezler. Öte yandan, lityum iyon bataryalar aşırı şarj (overcharge) durumunda kapasite kaybetmektedir ve yüksek sıcaklıklarda bozunmaya uğramaktadır. Bunun yanında lityum iyon batarya üretiminde kullanılan malzemelerin pahalılığı önemli bir dezavantajdır [3]. Lityum iyon bataryaların avantajları ve dezavantajları Çizelge 2.1'de karşılaştırılmıştır.

Çizelge 2.1: Lityum iyon bataryaların avantajları ve dezavantajları.

Avantajlar	Dezavantajlar
Yeniden şarj edilebilirlik	Üretiminde pahalı malzemeler kullanılması
Yüksek enerji yoğunluğu	Aşırı şarj sonucu kapasite kaybı görülmesi
Düşük yoğunluk	Koruyucu devreye ihtiyaç duyması
Geniş ve yüksek voltaj aralığında çalışabilmesi	Yüksek sıcaklıklarda termal bozunmaya uğraması
Geniş sıcaklık aralığında çalışması	Düşük düzeyde güvenlik risklerinin olması
Yüksek kulombik verimlilik	
Hafıza etkisinin düşük olması	
Kullanılmadığında kapasite kaybının düşük olması	
Hızlı şarj edilebilmesi	
Bakım gerektirmemesi	
Uzun raf ömrü	

2.1.1 Kullanım alanları

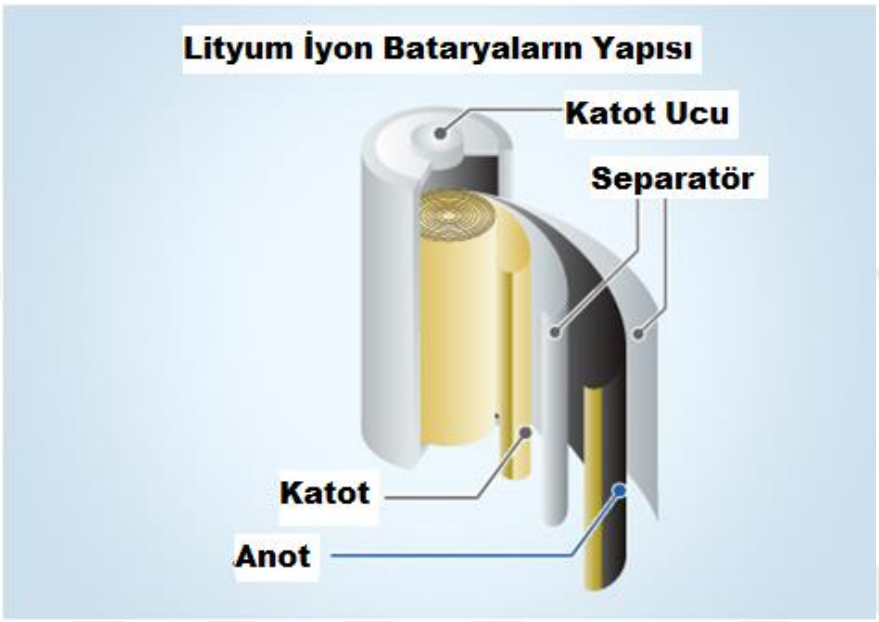
Lityum iyon bataryalar günümüzde neredeyse bütün dünyanın kullandığı akıllı cep telefonları, dizüstü bilgisayarlar, elektronik tabletler, dijital fotoğraf makineleri, video kameralar, insansız hava araçları (dronlar), akıllı saatler ve hatta kablosuz kulaklıklarda bile kullanılmaktadır. Bütün bu elektronik cihazların daha küçük boyutlarda kullanılabilmesini sağlayan parçalardan biri lityum iyon bataryalardır. Çünkü lityum iyon bataryalar bu elektronik cihazlarda büyük bir yer kaplarken lityum

iyon batarya teknolojilerinin gelişmesiyle lityum iyon bataryalar küçülmüş dolayısı ile elektronik cihazlar da küçülebilmiştir. Lityum iyon bataryaların bir diğer umut vadeden kullanım alanı ise elektrikli araçlardır. Son birkaç yıl içerisinde üretimi ve kullanımı hızla artan elektrikli araçların gelecekte içten yanmalı motora sahip araçların yerini tamamen alması beklenmektedir. Bu da lityum iyon batarya teknolojilerine olan yatırımları artırmıştır. Telekomünikasyonda, uzay uygulamalarında, askeri, medikal alanlarda da kullanılan lityum iyon bataryalar, güneş panellerinden ve rüzgar türbinlerinden elde edilen enerjilerin yani yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen enerjinin depolanmasında da kullanılmaktadır. Gelecekte yenilenebilir enerji kaynaklarından elde ettiği enerji ile hareket eden ve lityum iyon batarya kullanan otomobilleri, deniz taşıtlarını ve hatta hava taşıtlarını görmek mümkün olabilecektir. Lityum iyon bataryaların kullanım alanları Şekil 2.2'de özetlenmiştir.

Şekil 2.2: Lityum iyon bataryaların kullanım alanları [12].

2.1.2 Lityum iyon bataryaların ana bileşenleri

Lityum iyon bataryaların ana bileşenleri anot, katot, separatör ve elektrolittir. Anot negatif elektrot, katot pozitif elektrot, separatör elektrotlar arası levha olarak ve elektrolit ise iyon transferini sağlamak için elektrotların arasında kullanılır. Lityum iyon bataryaların ana bileşenleri Şekil 2.3'te gösterilmiştir.



Şekil 2.3: Lityum iyon bataryaların ana bileşenleri [13].

2.1.2.1 Anotlar

Anot, lityum iyon bataryalarda negatif elektrot olarak kullanılmaktadır. Şarj edilebilir lityum iyon bataryada anot deşarj esnasında negatif kutup, şarj esnasında ise pozitif kutup rolü oynamaktadır [14]. Lityum iyon bataryaların ortaya çıkışından itibaren günümüze kadar lityum, karbon, silisyum, kalay bazlı malzemeler ve ayrıca geçiş metali oksitler gibi birçok anot malzemesi kullanılmıştır [14]. Saf lityum, anot olarak kullanılsa da pahalı olması, güvenlik riskleri yaratması ve dendritik büyüme gözlenmesi gibi sebeplerle deneysel çalışmalar haricinde günümüzde pek kullanılmamaktadır. Saf lityum yerine lityum alüminyum alaşımları ve lityum titanyum oksit anot malzemesi olarak kullanılmıştır. Lityum alüminyum alaşımları ise lityum iyon yerdeğiştirmesi esnasında meydana gelen hacim değişimden dolayı günümüzde pek kullanılmamaktadır. Bu alaşımların yerine alüminyum, kalay, kadmiyum, antimon, bizmut gibi lityumla alaşım yapabilen ve demir, nikel, kobalt, bakır gibi alaşım yapamayan elementlerden oluşan intermetalik bileşikler (Al_3Ni, Fe-

Sn, Sn-Sb, Sn-Cu gibi) kullanılmaktadır [15, 16]. Bir diğer alternatif anot malzemesi olan lityum titanyum oksit ($Li_4Ti_5O_{12}$), lityum iyon yerdeğiştirmesi esnasında volumetrik değişime uğramamaktadır fakat yüksek enerji yoğunluğu ve yüksek voltaj gerektiren uygulamalarda limitli kullanıma sahiptir [17].

Karbon bazlı malzemeler olarak grafit, grafit oksit, grafen, yumuşak karbon, sert karbon, karbon nanotüpler, karbon nanoteller ve bunların kompozitleri kullanılmaktadır. Ticari olarak en çok kullanılan karbon esaslı anot malzemelerinden birinin grafit olmasının sebebi düşük maliyetli olmasıdır. Grafitin teorik kapasitesi ~372 mAsa/g, geri dönüşümsüz kapasitesi ise ~330 mAsa/g'dır. Bunun yanı sıra lityum iyonları grafitin yapısına kolay katılır ve kolay ayrılır, elektrolit çözeltileri ile katı elektrolit ara yüzeyi (SEI) tabakası oluşturur. Fakat grafit anot kullanılan lityum iyon bataryalarda geri dönüşümsüz (irreversible) kapasite kayıpları görülür. Sert karbonun ise geri dönüşümsüz kapasitesi grafite göre daha yüksektir ve sert karbon grafitten daha ucuzdur. Bu yüzden de sert karbon lityum iyon bataryalarda ticari olarak grafit kadar fazla kullanılmaktadır [18-20].

Lityum iyonlarının, silisyum (4200 mAsa/g) ve kalay (994 mAsa/g) gibi malzemelerin yapılarına kolayca bağlanıp kopabilmesi ve bu malzemelerin teorik kapasitelerinin yüksek olmasına karşın bu malzemelerin yaygın olarak kullanılamamasının ana sebebi lityum iyon yerdeğiştirmesi esnasında hacimsel değişime uğramalarıdır. Bu malzemelerin özellikle hacimce değişime karşı olan toleransını artırmak için bilim dünyası yoğun olarak çalışmaktadır [21]. Lityum iyon bataryalarda kullanılan anotlarda olması gereken özellikler;

1. Lityum iyonlarının yapıya giriş ve çıkışı esnasında volumetrik değişim oluşması
2. Lityum iyonlarının yapıya kolayca girip-çıkabilmesi
3. Yüksek ilk kapasite
4. Yüksek geri dönüşümsüz(irreversible) kapasite,
5. Kapasite korunumunun yüksek olması
6. Kolay üretilebilir olması
7. Ucuz olması
8. Elektrolite karşı reaktivitesinin az olmasıdır.

2.1.2.2 Katotlar

Katot, lityum iyon bataryalarda pozitif elektrot olarak kullanılır ve deşarj esnasında pozitif kutup, şarj esnasında ise negatif kutup rolü alır. Katmanlı, spinel ve olivin yapısında katot malzemeleri ticari olarak kullanılmaktadır. Genel olarak lityum metal oksit veya lityum metal fosfat formundadırlar. Günümüzde kullanılan 5 temel katot malzemesi vardır. Bunlar $LiCoO_2$ (LCO), $LiMn_2O_4$ (LMO), $LiFePO_4$ (LFP) $LiNiCoAlO_2$ (NCA), $LiNiCoMnO_2$ (NCM) olarak özetlenebilir. Bu katot malzemelerinin kristal yapıları ve elektrokimyasal özellikleri Çizelge 2.2'de karşılaştırılmıştır.

Çizelge 2.2: 5 temel ticari katot malzemesinin yapılarının ve elektrokimyasal özelliklerinin karşılaştırılması [22].

Katot Malzemesi	Yapı	Li/Li^+ Nominal Voltaj (V)	Spesifik kapasite (mAsa/g)	Spesifik Enerji Yoğunluğu (Wsa/kg)
$LiCoO_2$	Katmanlı	3,6	120-150	432-540
$LiMn_2O_4$ (LMO)	Spinel	3,8	100-135	380-520
$LiFePO_4$ (LFP)	Olivin	3,45	150-170	510-590
$LiNi_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05}O_2$ (NCA)	Katmanlı	3,8	180-200	680-760
$LiNi_{0,5}Co_{0,2}Mn_{0,3}O_2$	Katmanlı	3,8	160-190	610-730
$Li_{1,2}Ni_{0,2}Co_{0,08}Mn_{0,52}O_2$	Katmanlı	3,7	220-260	820-970

$LiCoO_2$, 1991 yılında ticarileşen ilk katot malzemesidir ve tüketici elektroniklerinde kullanılmaya başlanmış fakat kobaltın pahalı olması ve toksik olması sebebiyle bu katot malzemesinin kullanımı azalmıştır. Daha sonra sırayla ortaya çıkan LFP daha güvenli katot malzemeleri olsalar da spesifik enerji yoğunluğu konusunda LCO 'yu geçememişlerdir. LMO yüksek nominal voltajı ile LFP ise uzun çevrim ömrüyle öne çıkmışlardır [22]. LFP uzun çevrim ömrü sebebiyle elektrikli araçlarda kullanılırken, LCO yüksek enerji yoğunluğu sebebiyle tüketici elektroniklerinde kullanılmışlardır. Ayrıca bu malzemelere çeşitli katkılar yapılarak yeni katot malzemeleri üretilmiş, $LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$ gibi iyi sonuçlar veren malzemeler kullanılmıştır. Son olarak iki yeni

katot malzemesi olan yüksek kapasite ile nominal voltaja sahip $LiNiCoAlO_2$ ve $LiNiCoMnO_2$ malzemeleri bulunmuş özellikle elektrikli araçlarda kullanılması için çalışmalar yapılmıştır. Günümüzde bu iki katot malzemesinin kullanıldığı elektrikli araçlar hızla çoğalmaktadır.

Lityum iyon bataryalarda kullanılan katotlarda olması gereken özellikler;

1. Yüksek ilk kapasite
2. Yüksek enerji yoğunluğuna sahip olması
3. Yüksek geri dönüşümsüz(irreversible) kapasite
4. Kristal yapısı içerisine fazla sayıda lityum iyonlarının kolayca tutunabilmesi
5. Kapasite korunumunun yüksek olması
6. Yüksek ve geniş voltaj aralığında çalışabilmesi
7. Kolay üretilebilmesi
8. Güvenli olması
9. Çevreye karşı zararsız olması
10. Düşük maliyettir.

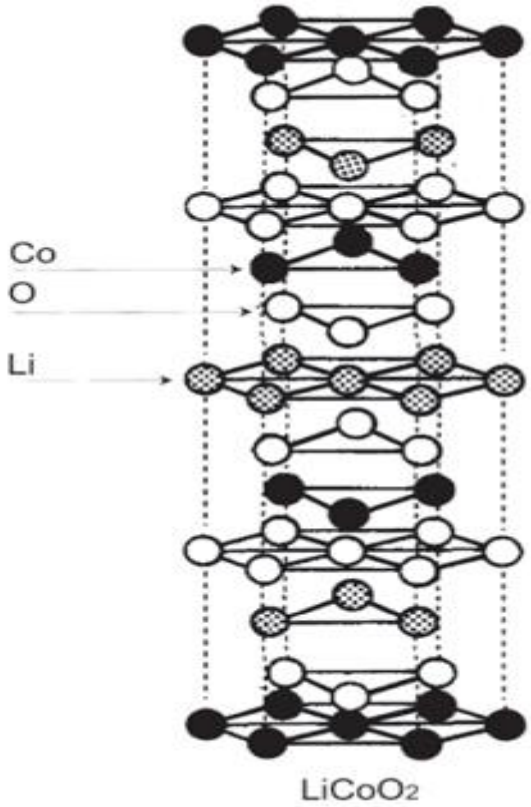
Katmanlı yapıdaki katot malzemeleri

Ticarileşen ilk katot malzemesi olan ve günümüzde de etkin bir şekilde kullanılmaya devam eden $LiCoO_2$, α-$NaFeO_2$ katmanlı yapısına sahiptir. Şekil 2.4'te $LiCoO_2$'nin kristal yapısı gösterilmiştir. Ayrıca $LiNiO_2$ de $LiCoO_2$ ile aynı yapıya, $LiCoO_2$ 'den daha düşük maliyete ve daha yüksek kapasiteye sahiptir. Buna rağmen ticari olarak pek fazla kullanılmamaktadır çünkü $LiNiO_2$'nin termal stabilitesi düşüktür ve sıcaklığa bağlı olarak yapısında bozunmalar gerçekleşmektedir [23]. Katmanlı yapıdaki $LiMO_2$'lerin yapısı ise genel olarak Şekil 2.5'te gösterilmiştir.

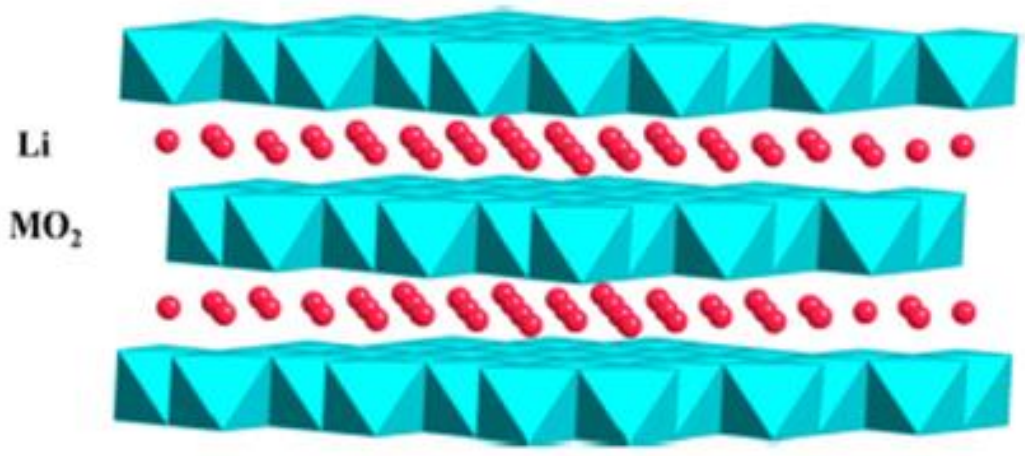
Günümüzde çalışmaların hız kazandığı ve yoğun olduğu katmanlı katot malzemeleri ise $LiNi_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05}O_2$ (NCA) ve $LiNiCoMnO_2$ (NCM)'dir. Bu iki katot malzemesi de yüksek kapasiteleri ve yüksek nominal voltajları sayesinde özellikle elektrikli araçlarda kullanılmaktadır.

NCA katot malzemeleri Tesla markasının piyasaya sürdüğü elektrikli araçlarda kullanılmakta olup kobalt bazlı yüksek enerji yoğunluğuna sahip bataryalara göre uzun

ömrüyle öne çıkmaktadır. Fakat NCA bataryalarda, SEI tabakasının büyümesi ve tane sınırlarında mikro çatlak büyümesi sebebiyle yüksek sıcaklıklarda (40-70°C) kapasite kaybına uğraması gibi problemler yaşanmaktadır [24].



Şekil 2.4: Katmanlı yapıdaki $LiCoO_2$'nin kristal yapısı [3].



Şekil 2.5: $LiMO_2$ esaslı katot malzemelerinin katmanlı yapısının gösterimi [25].

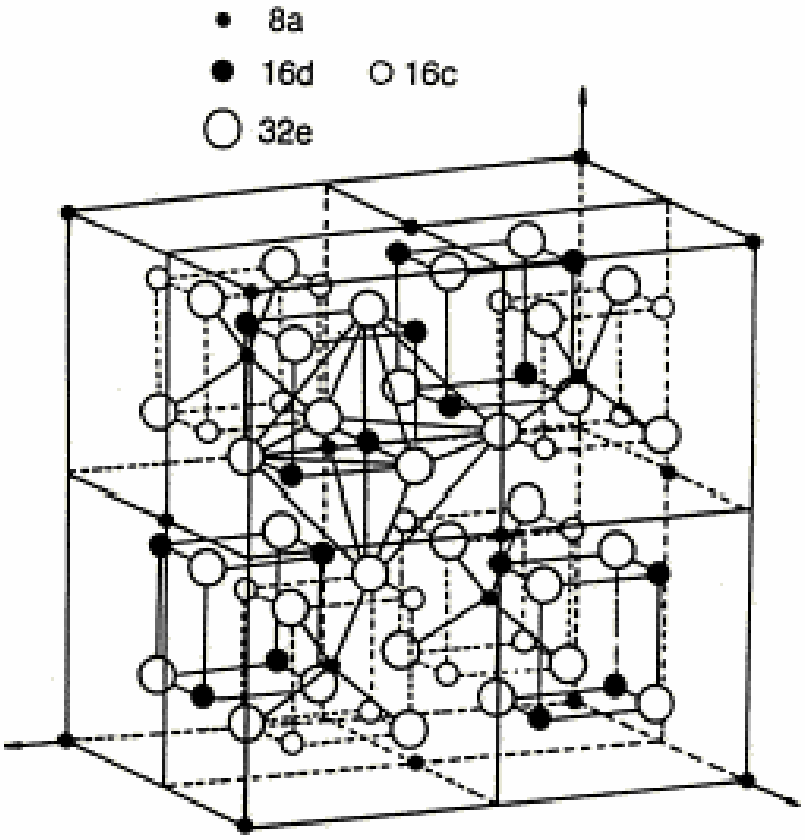
NCM katot malzemeleri de yüksek enerji yoğunluğuna, uzun çevrim ömrüne sahip olmasına rağmen çeşitli sebepler dolayısıyla yapıda meydana gelen bozulmalar

kapasite kaybına ve düşük çevrim ömrüne neden olmaktadır. Bu yapısal bozulmaları azaltmak için de lityumca zengin NCM katot malzemeleri üzerinde çalışmalar yapılmaktadır.

Lityumca zengin NCM katot malzemeleri, Li_2MnO_3 ve $LiMO_2$ (M = Ni, Co, Mn) olmak üzere iki fazdan oluşmaktadır ve iki faza sahip olması sayesinde yüksek kapasiteye sahiptir. Yüksek kapasitesi ve yüksek nominal voltajı olması sebebiyle yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir bu sebeple elektrikli araçlarda kullanılması konusunda önü çok açıktır. Fakat bunun için kapasite kaybı sorununun büyük ölçüde engellenmesi gerekmektedir. Kullanılan ve üzerinde çalışılan diğer katmanlı katot malzemeleri ise Li_2MnO_3, $LiVO_2$, $LiCrO_2$, $LiTiS_2$ olarak sıralanabilir [9].

Spinel yapıdaki katot malzemeleri

Spinel yapıya(Şekil 2.6) sahip olan en önemli katot malzemesi $LiMn_2O_4$ 'tür. Bu katot malzemesi düşük spesifik kapasiteye sahiptir fakat yüksek nominal voltaja sahip olmasından dolayı spesifik enerji yoğunluğu diğer katot malzemelerine yakındır.



Şekil 2.6: Spinel yapının görünümü [3].

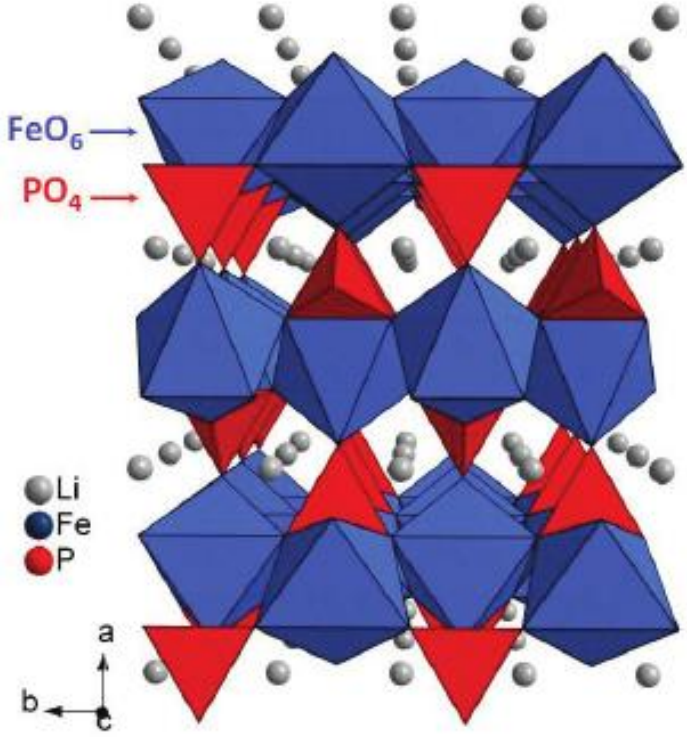
Spinel yapıya sahip olan bir diğer katot malzemesi olan $LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$ ise $LiMn_2O_4$'ten daha yüksek spesifik kapasiteye (~147 mAsa/g) sahiptir [26]. Ayrıca bu iki malzemenin de düşük maliyetli ve çevreye zararsız oluşu önemli bir avantajdır. Fakat Mn^{+3}'ün reaksiyonlar sonucu yapıdan ayrılması, Mn^{+3} konsantrasyonu arttığında Jahn Teller distorsiyonunun meydana gelmesi ve bunlara bağlı olarak kapasite kayıpların görülmesi gibi sebeplerden dolayı bu katot malzemesinin geliştirilmesi için çalışmalar yapılmaktadır [27].

$LiMn_2O_4$ 'ün yapısındaki oksijen atomları tabakalı yapıya benzerlik gösterirken, tabakalı yapıdan farklı olarak oktahedral konumda bulunan Mn atomlarının ¼'ü lityum atomlarının bulunduğu konumlara yerleşmişlerdir ve oktahedral konumların ¼'ünü boş bırakmışlardır. Yani Mn atomları 16c konumunu boş bırakmışlardır. Dolayısı ile 8a konumlarında bulunan Li atomlarına komşu olan konumlar boş kalmıştır. Bu sayede lityum iyonlarının difüzyon yolu 3 boyutlu (8a-16c-8a) olmuştur. Spinel yapılı katot malzemeleri bu sebepten ötürü en yüksek difüzyon hızına sahiptir [23, 28].

Olivin yapıdaki katot malzemeleri

En çok bilinen olivin yapılı ticari katot malzemesi $LiFePO_4$'tür. Bu katot malzemesinin teorik kapasitesi 170 mAsa/g, nominal voltajı ise 3,45 V'dir. Kapasitesi diğer katot malzemelerine oranla yüksek olsa da bu katot malzemesinin de nominal voltajı daha küçüktür. Yüksek termal stabilitesi ve kapasite düşüşü yaşamadan uzun çevrim ömrü olsa da nominal voltajının küçük olması, düşük elektriksel ve iyonik iletkenliği yaygın olarak kullanılmasını engellemektedir. Buna rağmen, elektrikli ve hibrit araçlarda, baz istasyonlarında, yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilen enerjilerin depolanmasında kullanılmaktadır [29-31]. Ayrıca, $LiMnPO_4$ ve $LiCoPO_4$ gibi olivin yapıdaki katot malzemeleri ile ilgili çalışmalar yapılmaktadır [32, 33].

$LiFePO_4$'ün kristal yapısı oktahedral FeO_6 ve tetrahedral PO_4'lerden oluşmaktadır. Olivin yapıdaki LiFePO4'ün kristal yapısı Şekil 2.7'de gösterilmiştir.Bu oktahedra ve tetrahedralar b ve c düzleminde birbirlerine temas etmektedir fakat PO_4-tetrahedraları birbiri ile temas etmemektedir [34]. Ayrıca $LiFePO_4$ 'ün ortorombik olivin kristal yapısı içerisindeki güçlü P-O kovalent bağlarının Fe^{3+}/Fe^{2+} redoks çiftini stabilleştirmesi $LiFePO_4$ 'ün yüksek sıcaklıklarda stabil olmasını sağlamaktadır.



Şekil 2.7: $LiMPO_4$'lerin olivin yapısı [35].

2.1.2.3 Elektrolit

Elektrolit anot ve katot arasında organik çözücüler sayesinde Li^+ iyon transferini sağlamak için kullanılır. Elektrolit lityum ile kimyasal reaksiyona girmemeli ve iletken olmalıdır. Yani iyi bir elektrolit elektrokimyasal olarak stabil olmalı ve lityum iyonlarını çok iyi iletmelidir. Günümüzde yaygın olarak sıvı elektrolitler kullanılsa da jel elektrolitler ve seramik elektrolitler de kullanılmaktadır [3].

Sıvı elektrolitlerde organik çözücüler $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiN(SO_2CF_2CF_3)_2$, (LiBETI), $LiBC_4O_8$ (LiBOB), $LiPF_3(CF_2CF_3)_3$ (LiFAP) ve $LiN(SO_2CF_3)_2$ (LiTFSI) gibi malzemeleri çözmek için kullanılır. Organik çözücü olarak etilen karbonat (EC) ve propilen karbonat (PC), dietil karbonat (DEC) ve dimetil karbonat (DMC) gibi karbonatlar ile birlikte kullanılmaktadırlar çünkü etilen karbonat (EC) ve propilen karbonat (PC) oda sıcaklığında katı haldedir[36]. Genel olarak elektrolitler $LiPF_6$ ve EC:DMC karışımından oluşmaktadır.

2.1.2.4 Seperatör

Separatörler anot ve katot arasında kısa devreyi önlemek ve iyon geçişini sağlamak için lityum iyon batarya hücrelerine yerleştirilmektedir. Separatörler 10-30 µm arası

kalınlığa ve 0,03–0,1 μm arasında mikro gözeneklere ve %30-50 gözenek konsantrasyonuna sahiptirler. Günümüzde daha çok polietilen (PE) ve polipropilenden (PP) üretilen poliolefin membranlar separatör olarak kullanılmaktadır. Bir elektrolitten beklenen ucuz olmasının yanı sıra kimyasal ve mekanik olarak stabil bir yapısının olmasıdır. Ayrıca separatörün kalitesini porozitesinin sıcaklığa karşı olan değişimi göstermektedir. PE 135°C'de, PP 166°C'de erime sıcaklığına ulaşıldığı için porozitesini kaybetmektedir [14].

2.1.3 Lityum iyon bataryaların çalışma prensibi

Lityum iyon bataryaların çalışma prensibi genel olarak hücre içerisinde lityum iyonlarının hareketine, dış devrede ise lityum iyonlarının hücre içerisinde gittiği yöne doğru giden elektronların hareketine dayanır. Lityum iyon bataryaların çalışma prensibini anlayabilmek için şarj ve deşarj mekanizmalarını ayrı ayrı ele almak gerekir. Lityum iyon bataryaların çalışma mekanizmasının temsili gösterimi Şekil 2.8'de verilmiştir.

Lityum iyon bataryalarda şarj esnasında katot malzemesi olan $LiMO_2$'nin yapısından lityum iyonları ayrılarak karbon anotun yapısına bağlanır. Bu sırada ise dış devrede katottan anota elektron hareketi olur. Deşarj esnasında ise karbon anotun yapısındaki lityum ayrılarak katotun yapısına tekrar geri döner. Elektron da aynı şekilde dış devreden hareket eder. Hem şarj hem de deşarj durumlarında elektron yönünün tersine akım oluşur [3].

Gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir;

Katot (Pozitif elektrot) :

$$\text{Şarj durumunda: } LiMO_2 \rightarrow Li_{1-x}MO_2 + xLi^+ + xe^- \quad (2.1)$$

$$\text{Deşarj durumunda: } Li_{1-x}MO_2 + xLi^+ + xe^- \rightarrow LiMO_2 \quad (2.2)$$

Anot (Negatif elektrot) :

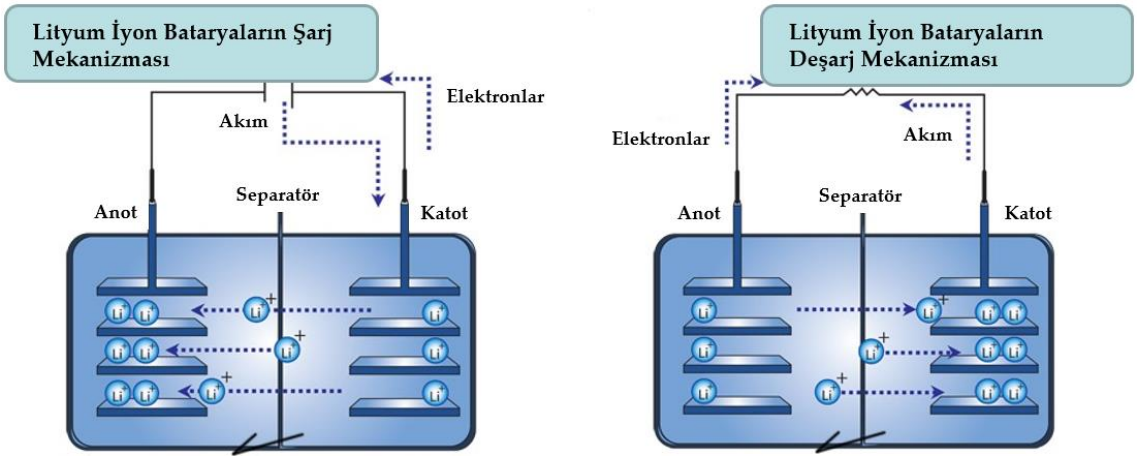
$$\text{Şarj durumunda: } C + xLi^+ + xe^- \rightarrow Li_xC \quad (2.3)$$

$$\text{Deşarj durumunda: } Li_xC \rightarrow C + xLi^+ + xe^- \quad (2.4)$$

Toplam reaksiyon:

$$\text{Şarj durumunda: } LiMO_2 + C \rightarrow Li_xC + Li_{1-x}MO_2 \quad (2.5)$$

$$\text{Deşarj durumunda: } Li_xC + Li_{1-x}MO_2 \rightarrow LiMO_2 + C \quad (2.6)$$



Şekil 2.8: Lityum iyon bataryaların şarj ve deşarj mekanizmaları [37].

3. NCM VE LİTYUMCA ZENGİN NCM KATOT MALZEMELERİ

NCM katot malzemeleri son yıllarda lityum iyon bataryalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Yüksek spesifik kapasiteteye (170 mAsa/g), yüksek nominal voltaja (3.8 V), dolayısı ile yüksek enerji yoğunluğuna, uzun çevrim ömrüne sahiptir. Bu özellikleri nedeniyle elektrikli araçlarda kullanılmakta ve kullanımı giderek artmaktadır. Yapılan çalışmalarda çeşitli kompozisyonlarda NCM katot malzemeleri üzerinde çalışılmaktadır. NCM katot malzemeleri α-$NaFeO_2$ tipi katmanlı yapıya sahiptir ve genel olarak çalışılan NCM kompozisyonları $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ (NCM111), $LiNi_{0,5}Co_{0,2}Mn_{0,3}O_2$ (NCM523), $LiNi_{0,8}Co_{0,1}Mn_{0,1}O_2$ (NCM 811)'dir. Popüler olarak kullanılan bu NCM katot malzemeleri ile ilgili yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar Çizelge 3.1'de karşılaştırılmıştır. Ayrıca NCM622, NCM712 ve NCM721 kompozisyonları da çalışılmaktadır [38,39].

Çizelge 3.1: En çok çalışılan NCM katot malzemelerinin deneysel çalışmalardan elde edilen ilk deşarj kapasiteleri ve kapasite korunumu oranları.

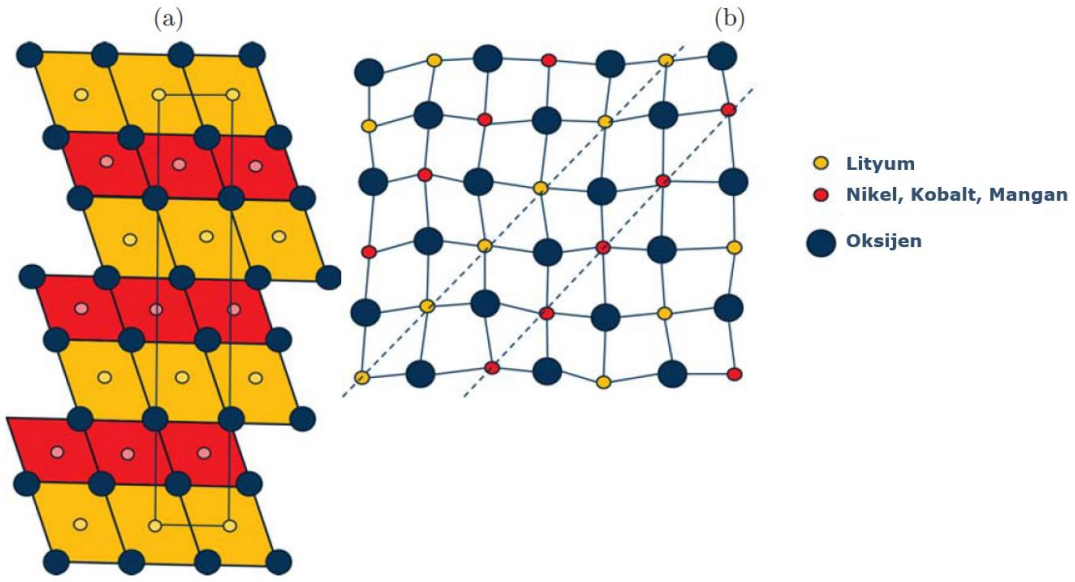
NCM Kompozisyonu	**İlk Deşarj Kapasitesi (mAsa/g)**	**Kapasite Korunumu (%)**
NCM111 [40]	160 (0,2C)	61 (1C ile 80 çevrim sonunda)
NCM523 [41]	201,2 (0,1C)	87,4 (2C ile 60 çevrim sonunda)
NCM811 [42]	195,7 (0,1C)	85,2 (0,1C ile 50 çevrim sonunda)

NCM katot malzemeleri divalent nikel, trivalent kobalt, tetravalent mangan iyonları içermektedir. Sadece Ni ve Co redoks reaksiyonlarına ($Ni^{2+} \rightarrow Ni^{3+}/Ni^{4+}$; $Co^{3+} \rightarrow Co^{4+}$) girerken Mn 2,5-4,2 V arasında tetravalent olarak kalmaktadır. Bu sebeple Mn yapıyı stabilize etmek için kullanılmaktadır [43]. Tabakalı NCM yapısı 4,2 V üzerinde şarj edildiğinde stabil kalmaktadır. Bunun sebebi ise yapıdaki lityum iyonlarının büyük bir bölümünün şarj esnasında katot yapısından ayrıldığında Ni ve az miktarda

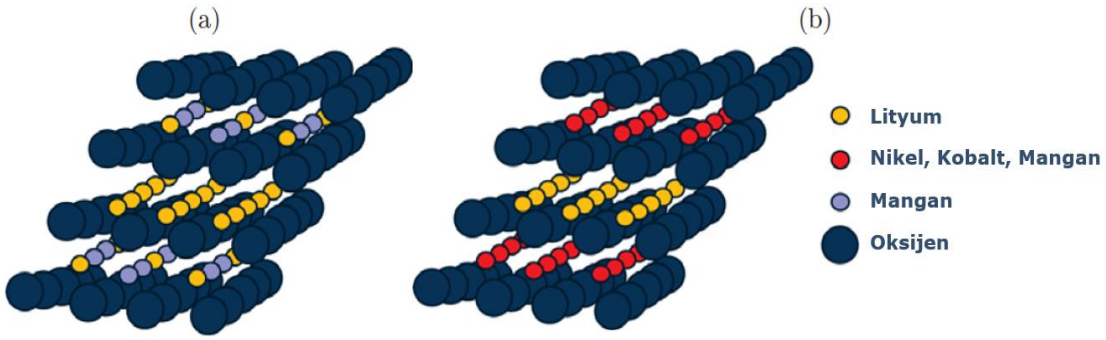
Co'nun lityumun boşalttığı tetrahedral lityum konumlarına girerek yapıyı bozmasıdır [44]. Bunun yanında elektrot yüzeyinde oksijen aktivitesinin artması elektrolitin oksitlenmesi veya katottan oksijen salınmasına sebep olur. Bu olayların sonucunda kapasite kaybı ve çevrim ömrünün kısalması gibi problemler meydana gelir [45].

Lityumca zengin NCM, Li_2MnO_3 ve $LiMO_2$ (M = Ni, Co, Mn) fazlarını içeren katmanlı yapıda bir katot malzemesidir. NCM katot malzemelerinden farkı Li_2MnO_3 fazına sahip olmasıdır. Lityumca zengin NCM katot malzemelerini $xLi_2MnO_3 \cdot (1-x)LiMO_2$ (M = Ni, Co, Mn) veya $Li_{1+x}(NiMnCo)_{1-x}O_2$ formülleri ile göstermek mümkündür. Lityumca zengin NCM katot malzemesinin yüksek voltajlarda çalışarak yüksek kapasite, yüksek enerji yoğunluğu sunması, düşük maliyetli ve güvenli olması sebebiyle elektrikli araçlarda yaygın olarak kullanılması için çalışmalar yapılmaktadır.

Lityumca zengin NCM, α-$NaFeO_2$ tipi katmanlı yapıya sahiptir. $NaFeO_2$ yapısında Na konumlarında Li, Fe konumlarında ise Ni, Co, Mn bulunmaktadır. Bu yapı NaCl yapısının modifiye edilmiş hali gibi düşünüldüğünde, sıkı paket oksijen atomu düzlemleri lityum katmanları ile geçiş metallerince zengin katmanları ayırmaktadır. Lityum ve geçiş metalleri ise oktahedral boşluklarda bulunmaktadır(Şekil 3.1, Şekil 3.2) [46].

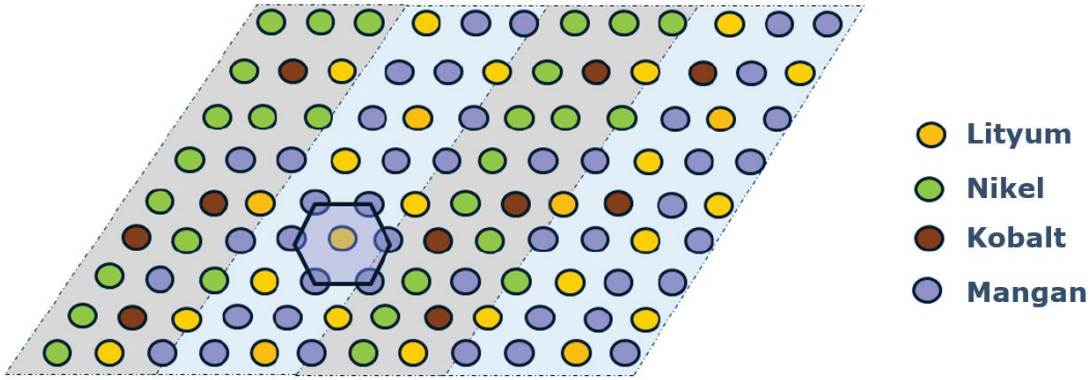


Şekil 3.1: a) Lityumca zengin NCM'nin yapısındaki oktahedral dizilimin 2 boyutlu gösterimi b) atomların dizilimi [46].



Şekil 3.2: a) $Li(Li_{1/3}Mn_{2/3})O_2$ b) $LiMO_2$ with M = Ni, Co, Mn yapılarının 3 boyutlu görünümü [46].

Li_2MnO_3 fazının yapısında Şekil 3.2'de de görüldüğü üzere sıkı paket oksijen düzlemleri arasında bir düzlem tamamen lityum atomlarından oluşurken diğer düzlemde mangan atomlarının 1/3'ü yerini lityum atomlarına bırakmıştır. Lityum ve mangan iyonlarının kuvvetleri arasındaki Coulomb itmesi, süperkafes (Superlattice) dizilişine sebep olmaktadır bunun sonucu olarak da bir lityum atomunun etrafını altıgen şeklinde mangan atomlarının sarmasıyla Şekil 3.3'te görüldüğü gibi balpeteği görünümünde bloklar oluşmaktadır. Bu dizilimin simetrisi ise C2/m'dir. Yapılan çalışmalardaki XRD sonuçlarında 2Θ'da 21-23° arasındaki piklerin bu yapının karakteristik pikleri olduğu gözlemlenmiştir [47]. Yani $xLi_2MnO_3 \cdot (1-x)LiMO_2$ 'yi oluşturan Li_2MnO_3 'ün simetrisi monoklinik C2/m iken $LiMO_2$ 'nin simetrisi rombohedral R-3m'dir.



Şekil 3.3: Lityumca zengin NCM'lerin geçiş metali düzlemindeki iki fazının homojen dağılımı, lityumca zengin-yoksun bölgelerinin ve balpetiği(çiçek) görünümündeki bloğun gösterimi [46].

Lityumca zengin NCM katot malzemesi kullanılan lityum iyon bataryalarda, ilk şarj esnasında 4,4 V'a kadar lityum iyonları $LiMO_2$'den elde edilir. Divalent nikel (Ni^{2+})

3,5-3,9 V aralığında tetravalent (Ni^{4+}) olurken 4,4 V'da trivalent kobalt (Ni^{3+}) tetravalent (Ni^{4+}) olur. Mangan ise tetravalent (Mn^{4+}) olarak kalır. 4,4 V'a kadar bütün nikel ve kobalt oksitlendiğinde teorik kapasite 130 mAsa/g'dır [48]. 4,3-4,4 V'un üzerine çıkıldığında ise 5 V'a kadar Li_2MnO_3'ten Li_2O (Li^+ ve O_2 olarak) kazanılır. Bu şekilde de yüksek voltajlara çıkılarak yüksek kapasiteler elde edilir. Özellikle ilk şarj kapasitesi çok yüksektir. Li_2MnO_3 ile $LiMO_2$ arasındaki yapısal bütünlüğün açıklanması açısından da ilk çevrim şarjı çok önemlidir. Ateş ve arkadaşları bu olayı, ilk şarjda oksijen açığa çıkması ve elektrolit ile aktif malzemenin reaksiyona girmesine bağlı olarak ilk çevrimden sonra geri dönüşümsüz kapasite kayıpları olması olarak açıklamışlardır [49].

3.1 Lityumca Zengin NCM Üretim Metodları

Lityumca zengin NCM katot malzemeleri birçok yöntemle üretilebilmektedir ve üretim yöntemi üretilen malzemenin saflığını, partikül boyutu ve dağılımını etkilemektedir. Günümüzde en çok kullanılan lityumca zengin NCM üretim yöntemleri Pechini yöntemi, katı hal sentezi, birlikte çöktürme yöntemi ve sol-jel yöntemidir.

3.1.1 Pechini yöntemi

Pechini yöntemi öncül malzemelerin karıştırılması sonucu polimer matriks oluşturulması ve bu polimer matriksin yüksek sıcaklıkta piroliz edilmesi esasına dayanır. Metal tuzlarının (veya alkoksitlerin) etilen glikol ve sitrik asit çözeltisinde karıştırılması ve 100°C'ye çıkılmasıyla polimerleşme başlamaktadır. Daha sonra da piroliz sıcaklığına çıkıldığında oksidasyon ve piroliz gerçekleşmektedir. Piroliz reaksiyonu sonucunda da üretilmek istenen malzeme üretilmiş olur. Bu yöntem ile üretilen ürünü ısıl işleme sokmaya etmeye gerek yoktur [50].

3.1.2 Katı hal sentezi

Gerçekleşmesi sıvı ve gaz fazlarındaki reaksiyonlardan daha zor olan katı hal sentezi, katı öncül malzemelerin, ergime sıcaklıklarının altındaki bir sıcaklıkta bir araya getirilmesiyle ekzotermik reaksiyonların meydana gelmesi mantığına dayanmaktadır.

Bu yöntemde reaksiyonların düşük sıcaklıklarda olması ve yüzey alanı geniş partiküllerin üretilmesinden dolayı metal oksit üretimlerinde kullanılmaktadır. Katı hal

sentezi yönteminin en büyük dezavantajı ise üretilen metal oksitin stokiyometrisini kontrol etmenin zor oluşudur [51]. Bu yöntemde üretilecek malzemenin öncülleri olan oksit veya karbonatlara öğütme karıştırma gibi işlemler uygulanarak toz partikülleri arasında düzgün bir dağılım sağlanmaya çalışılır. Daha sonra öğütme işlemi yaş olarak yapıldıysa kurutma işlemine tabi tutulur ve ardından preslenir. Preslenen numuneler uygun sıcaklıklarda ve uygun proseste sinterlenir. Sinterlenme sonucu çıkan ürüne başka herhangi bir işlem yapmaya gerek kalmamaktadır [52].

3.1.3 Birlikte çöktürme metodu

Birlikte çöktürme metodunda (co-precipitation), üretmek istenen malzemedeki metallerin tuzları saf suda çözüldükten sonra bir bazik çözelti eklenerek uygun pH'ta çökelti oluşması sağlanır. Çökelti oluşmasının sebebi aşırı doymuş olan çözeltide çözünmeyen reaksiyon ürününün oluşmasıdır. Oluşan çökelti ısıl işleme sokularak nihai ürün elde edilmektedir. Bu yöntemin avantajlarışu şekilde sıralanabilir [53];

- Düşük sentez sıcaklığı
- Düşük partikül boyutu
- Prosesin basitliği

3.1.4 Sol-jel metodu

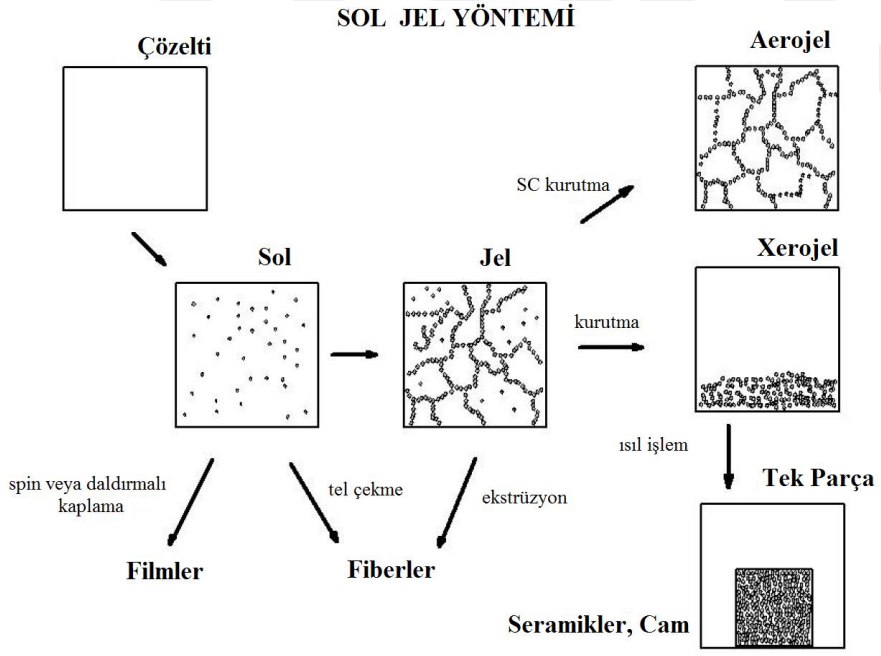
Sol jel metodu basit olması, kimyasal reaksiyonlarının kontrol edilebilirliği, az enerji gerektirmesi, mikronaltı boyutta tozlar elde edilebilmesi gibi avantajları sebebiyle günümüzde en çok kullanılan üretim yöntemlerinden biridir fakat uzun işlem süresi ve başlangıç malzemelerinin pahalı olmasından dolayı ticari olarak pek tercih edilmemektedir. Sol-jel yönteminin avantajları ve dezavantajları Çizelge 3.2'de belirtilmiştir.

İçerisinde Van Der Vaals kuvvetlerinin etkisi altındaki 500 nm'den daha küçük katı partikülleri barındıran kolloidal süspansiyona sol denmektedir. Eğer bu katı tanecikler gerçekleşen reaksiyonlar sonucunda sol içerisinde üç boyutlu katı inorganik ağ yapıları oluşturmaya başlarsa jelleşme başlamış olur ve jelleşme tamamen bittiğinde oluşan yapıya jel denmektedir. Sol-jel metodunda üretilmek istenen malzeme tipine göre

farklı prosesler uygulanmaktadır. Bu prosesler sonucunda aerojel, xerojel, film, fiber gibi farklı yapılar elde edilebilmektedir(Şekil 3.4).

Çizelge 3.2: Sol-jel yönteminin avantajları ve dezavantajları.

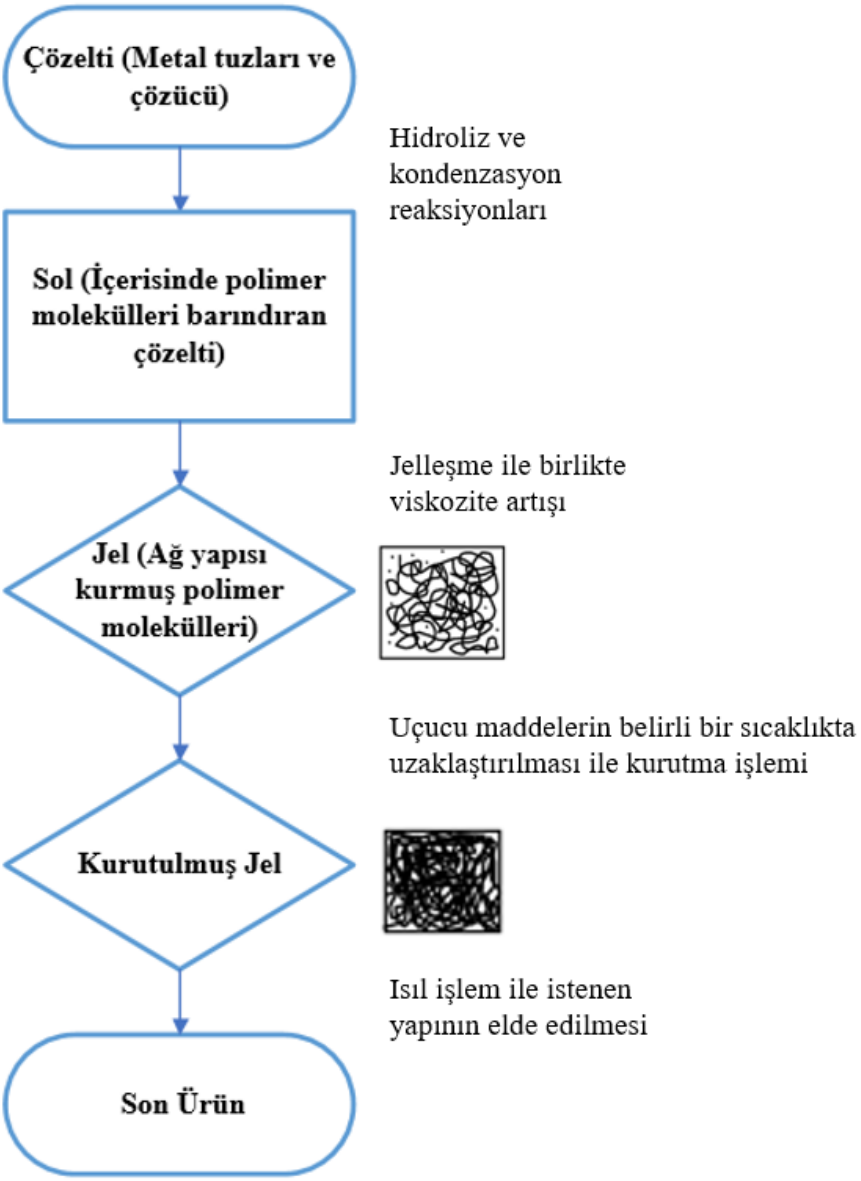
Avantaj	Dezavantaj
Basit bir yöntem olması	Prosesin uzun sürmesi
Kimyasal reaksiyonların kontrol edilebilir olması	Başlangıç malzemelerinin pahalı olması
Yüksek saflıkta ve mikronaltı boyutta toz elde edilmesi	Yapıda kalıntı karbon ve hidroksil kalabilmesi
Fazla enerji gerektirmemesi	Malzeme kaybı yaşanması
Düşük sıcaklıklarda uygulanması	Neme karşı duyarlı olması
Yüzey modifikasyonu ve katkılama yapılmasına uygun olması	Büyük ölçeklerde üretim yapmanın zor olması
İstenen kompozisyonda ürün üretilebilmesi	



Şekil 3.4: Sol-jel yönteminde farklı proses akışları ile üretilebilen farklı malzeme tiplerinin gösterimi [54].

Sol-jel yönteminde üretilmek istenen malzemenin bileşenlerinin tuzları (asetat, nitrat vs.) veya alkoksitleri, uygun çözücü (saf su veya alkol) içerisinde çözülmekte ve daha sonrasında şellatlayıcı ajan eklenmektedir. Çözelti gerekli pH'a ve sıcaklığa ulaştıktan

sonra sol oluşmakta ve ardından jelleşme başlamaktadır. Jelleşme gerçekleştikten sonra ise oluşan jele ekstrüzyon, kurutma, ısıl işlem gibi ürün tipine bağlı işlemler uygulandıktan sonra istenen malzeme elde edilmiş olmaktadır. Sol-jel prosesinin akış şeması Şekil 3.5'te gösterilmiştir.

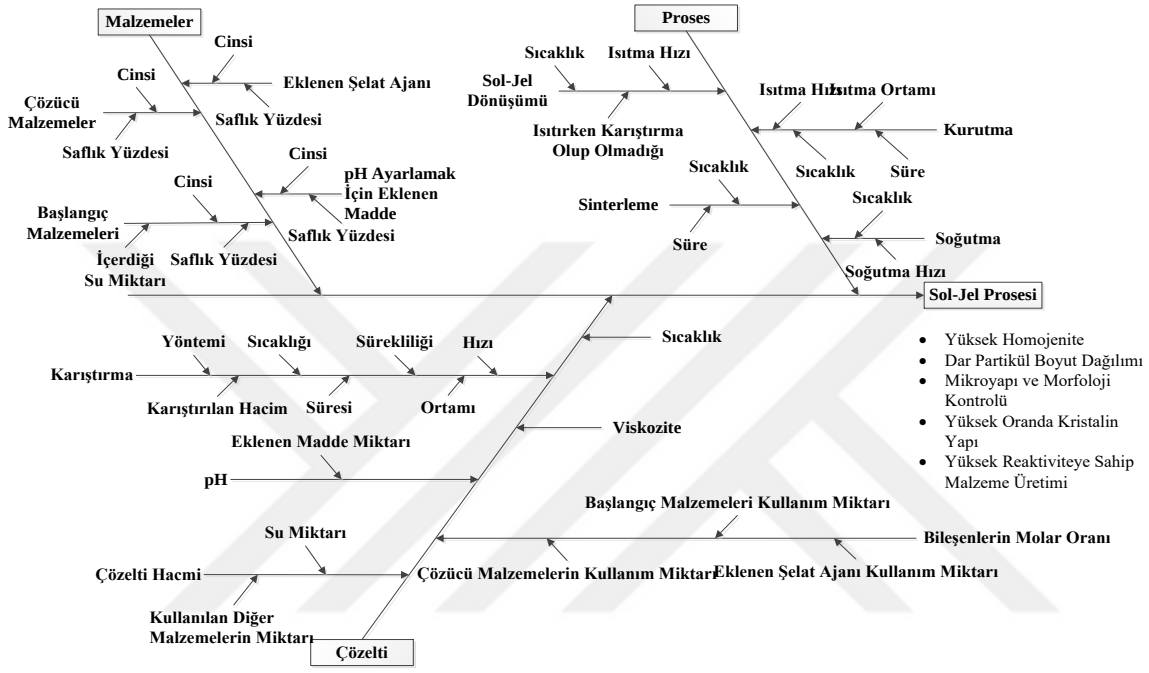


Şekil 3.5: Sol-jel prosesinin akış şeması.

Sol-jel yönteminin ana basamaklarını şu şekilde sıralamak mümkündür;

1. Hidroliz
2. Kondenzasyon
3. Polimerleşme
4. Jelleşme

Çözeltide gerçekleşen ilk reaksiyonlar hidroliz reaksiyonlarıdır. Bu aşamada OR grupları hidroliz reaksiyonuyla OH gruplarına dönüşmektedir. Hidroliz reaksiyonlarına pH, sıcaklık, su miktarı, katalizör tipi, çözücü derişimi gibi parametreler etki etmektedir. Sol-jel prosesine etki eden bütün parametreler detaylı olarak balık kılçığı diyagramında verilmiştir(Şekil 3.6).



Şekil 3.6: Sol-jel prosesine etki eden parametrelerin balık kılçığı diyagramı ile gösterimi [54].

Hidroliz reaksiyonu aşağıdaki gibi gerçekleşmektedir;

$$M(OR)_n + H_2O \leftrightarrow HO\text{-}M(OR)_{n-1} + R\text{-}OH \quad (3.1)$$

Hidroliz ürünü olan iki malzemenin birbirleriyle reaksiyona girip birleşmesine ise kondenzasyon reaksiyonu denir. Bu reaksiyon ise şu şekildedir;

$$(OR)_3M\text{-}OH + HO\text{-}M(OR)_3 \rightarrow (OR)_3M\text{-}O\text{-}M(OR)_3 + H_2O \quad (3.2)$$

Kondenzasyon reaksiyonları sonucu oluşan bu monomerler polimerizasyon sonucu taneciklere dönüşmekte ve bu tanecikler büyür. Büyümüş tanecikler birbiri arasında ağ yapısı kurarak jelleşmeye başlar ve ardından jel oluşur. Oluşan jel kurutlup ısıl işlem uygulandıktan sonra istenen ürün elde edilir [55]. Bu aşamaların oluşmasını

etkileyen kompozisyon, şellatlayıcı ajan miktarı, pH ve sıcaklık gibi birçok parametre vardır.

3.2 Lityumca Zengin NCM Film Üretim Yöntemleri

Lityumca zengin NCM tozları genel olarak metal altıklara kaplanmaktadır. Uygulanabilen kaplama metotları;

- Döndürmeli kaplama
- Daldırmalı kaplama
- Laminasyon
- Laminer kaplama
- Püskürtmeli kaplama
- Merdaneli kaplama
- Baskı kaplama

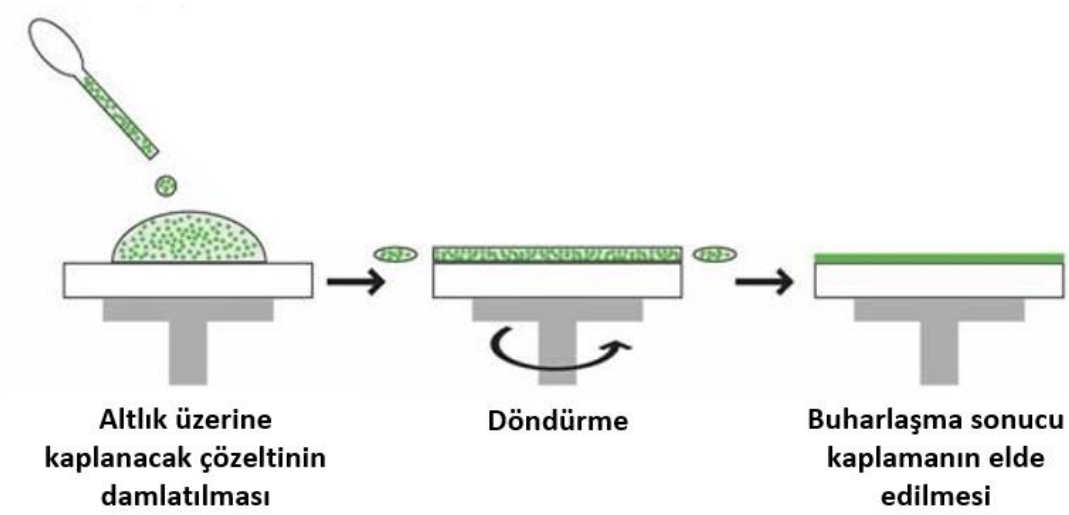
Bu kaplama metotları arasında lityumca zengin NCM kaplamak için en çok kullanılan metotlar döndürmeli kaplama, daldırmalı kaplama ve laminasyondur.

3.2.1 Döndürmeli kaplama

Döndürmeli kaplama yöntemi kaplanacak altlığın merkezi üzerine kaplama malzemesinin damlatılması ve gerekli döndürme hızında döndürülerek yüzeye dağıtılması esasına dayanmaktadır(Şekil 3.7). Çözelti yüzeye yayıldıktan sonra ise çözücünün buharlaştırılması ile kaplama işlemi uygulanmış olmaktadır.

Damlatma işleminden sonra altlık gerekli dönme hızına çıkana kadar ivmelendirilerek merkezkaç kuvveti sayesinde kaplama çözeltisinin yüzeye dağılması ve bu şekilde fazlalık olan çözeltinin ise yüzeyden uzaklaştırılması sağlanmaktadır.

Kaplama malzemesinin yüzeyde dağıtımı statik veya dinamik olarak yapılabilir. Statik dağıtımda damlatma işleminden sonra döndürme işlemi gerçekleştirilirken, dinamik dağıtımda altlık dönerken damlatma işlemi gerçekleştirilir. Yapılan kaplamanın kalınlığını viskozite, döndürme hızı, döndürme süresi gibi parametrelerin yanı sıra buharlaştırma prosesine de bağlıdır. Döndürme hızı ve süresi arttıkça, kaplama kalınlığı azalmaktadır [56].

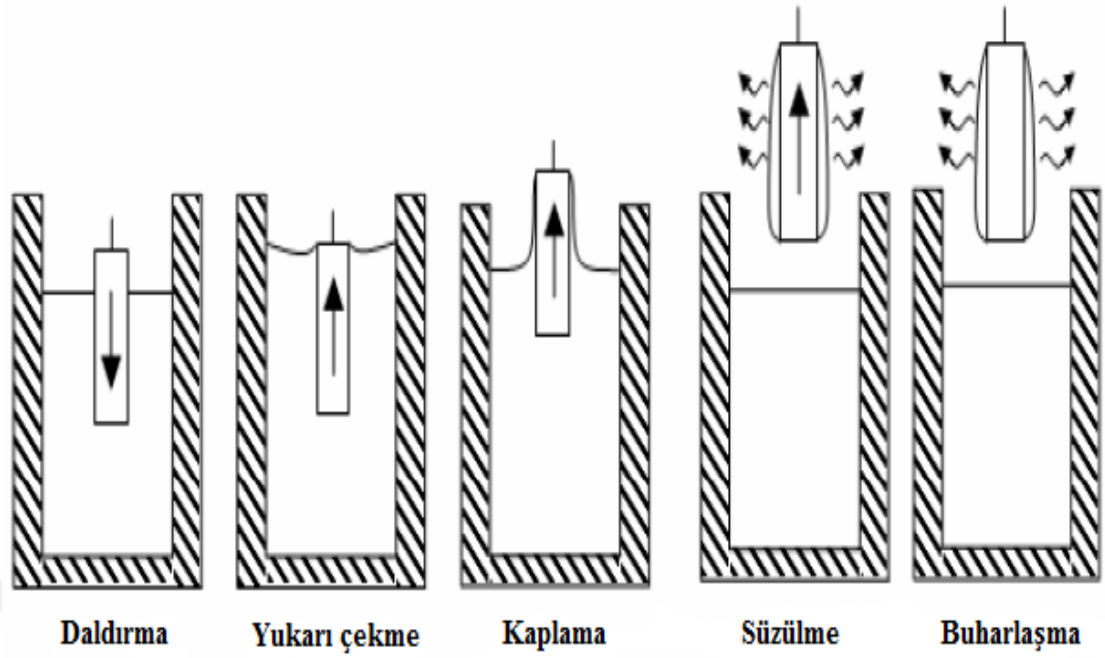


Şekil 3.7: Döndürmeli kaplama yönteminin gösterimi [57].

3.2.2 Daldırmalı kaplama

Daldırmalı kaplama yöntemi(Şekil 3.8) altlık yüzeyinde ince film kaplama yapmak için en bilinen yöntemlerden biridir. Prosesin basit olması, seri olarak uygulanabilmesi ve kaplama üzerine tekrar kaplama yapılabilmesi bu yöntemin en önemli avantajlarıdır. Dezavantajları ise bir yüzeye kaplama yapılacağı zaman diğer yüzeyde maske kullanılması ve yüzeye tutunmada problemler yaşanmasıdır. Bu yöntemin en büyük problemlerinden biri olan yüzeye tutunma problemine yerçekimi kuvveti, çözelti ile altlık yüzeyi arasındaki sürtünme kuvveti ve yüzey gerilimi etki etmektedir.

Daldırmalı kaplama yönteminin, altlık malzemesinin kaplamak istenilen malzemenin çözeltisine daldırılarak kaplanması gibi basit bir mantığı vardır. Daha detaylı olarak açıklamak gerekirse, altlık kaplamak istenen malzemenin çözeltisine daldırılır ve gerekli süre boyunca çözeltinin içerisinde bekletilir. Altlık malzemesinin çözelti içerisinde durması gereken süre bittikten sonra ise ivmeli çıkarıldığında meydana gelecek heterojenliği engellemek için sabit bir hızla çıkarılır. Altlığın çözeltinin içerisinden çıkarılma hızı kaplama kalınlığını da etkilemektedir. Kaplanan altlıktaki çözücüler buharlaştırılarak istenen film elde edilmiş olur [58].



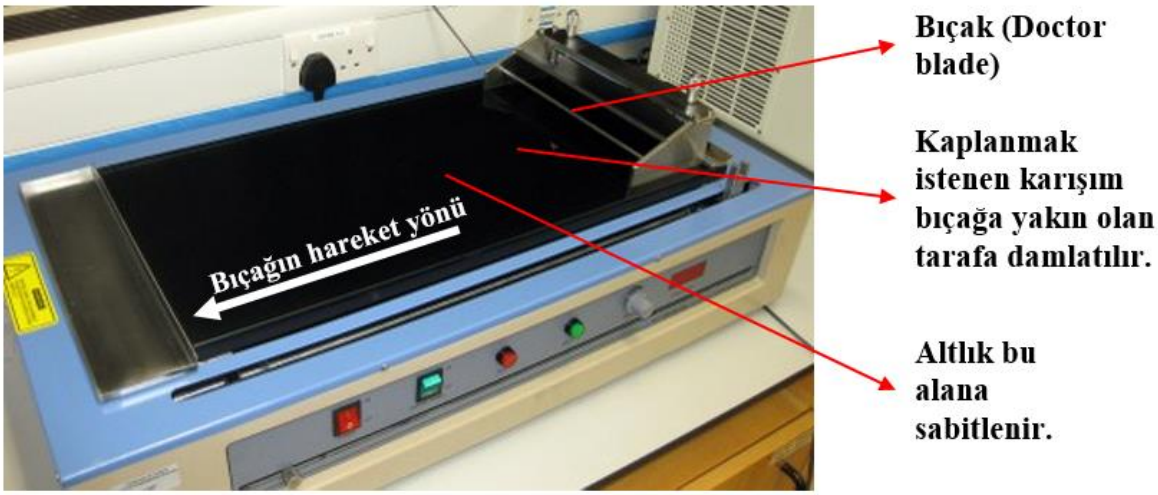
Şekil 3.8: Daldırmalı kaplama yönteminin ana aşamaları.

3.2.3 Laminasyon

Laminasyon yöntemi, Şekil 3.9'da gösterilen cihazda kaplanacak malzemenin altlık yüzeyine Şekil 3.10'da gösterilen özel bir bıçak (Doctor blade) yardımı ile sürülmesi ve kurutulması mantığına dayannmaktadır. Laminasyon yönteminin en büyük avantajı basit ve ucuz bir yöntem olmasıdır. Ayrıca üniform kaplama yapılabilmesi ve seri üretim gibi avantajlarının yanı sıra kaplanan yüzeyde dalgalanma olması gibi bir dezavantajı da vardır.

Laminasyon prosesini detaylıca açıklamak gerekirse; altlık malzeme temizlendikten sonra laminasyon cihazına sabitlenmektedir. Daha sonra hazırlanmış olan kaplanacak malzemenin tozu, bağlayıcı ve çözücüden oluşan karışım altlığın bıçağa en yakın kısmına damlatılmaktadır. Bıçak (Doctor blade) istenen hızda ve istenen kalınlıkta, karışımı altlık yüzeyine sürmektedir. Bu işlemden sonra çözücü madde buharlaştırılmaktadır ve altlık kaplanmış olmaktadır. Laminasyon yönteminde kalınlık bıçağın yükseltilip-alçaltılmasıyla ayarlanmaktadır bundan dolayı da belirli kalınlıklarda kaplama yapılabilmektedir. Yapılabilen kaplama aralıkları kullanılan bıçağa göre değişse de genel olarak 10-1000 μm arasındadır. Daha ince kaplamalarda altık yüzeyindeki ufak pürüzler bile altlığın deforme olmasına sebep olabilmektedir. Bıçağın yüksekliği dışında laminasyon yöntemiyle üretilen filmlerin kalitesine etki

eden diğer faktörler ise karışımın viskozitesi, sıcaklık, bıçağın hızı, kullanılan tozun partikül boyutu, altlık yüzeyinin pürüzlülüğü ve altlık yüzeyinin nem oranıdır [59].



Şekil 3.9: Laminasyon cihazı [60].

Şekil 3.10: Laminasyon cihazında kullanılan bıçak (Doctor Blade) [61].

Günümüzde kullanılan kaplama metotları incelendiğinde lityumca zengin NCM filmlerinin daha çok laminasyon metoduyla üretildikleri gözlenmektedir. Bunun temel sebebi en basit ve en hızlı metot olmasıdır aynı zamanda daldırmalı kaplama ve döndürmeli kaplamadaki sorunlar bu yöntemde pek fazla ortaya çıkmamaktadır.

Ağırlıklı olarak kullanılan kaplama metodlarının avantaj ve dezavantajları Çizelge 3.3'te karşılaştırılmıştır.

Çizelge 3.3: En fazla kullanılan kaplama metotlarının avantaj ve dezavantajlarının karşılaştırması.

Metot	Avantaj	Dezavantaj
Laminasyon	✓ Kaplama çamurunun altlık yüzeyine tutunması daha kolaydır ✓ Homojen Kaplama ✓ Kalınlık belirli sınırlar içerisinde kontrol edilebilir ✓ Basit ve ucuz bir yöntem olması ✓ Seri üretim yapılabilmesi	x Kaplama kalınlığı iyi ayarlanmadığında altlık folyo yırtılabilir bu yüzden kaplama kalınlığı belirli bir limitin altına düşemez x Yüzeyde dalgalanmaların oluşabilmesi
Döndürme Kaplama	✓ Kalınlık kontrol edilebilir ✓ Homojen kaplama	x Verim düşüktür x Altlığın büyüklüğü kaplamaya etki eder
Daldırma Kaplama	✓ Üst üste tabaka kaplamalar yapılabilir	x Kaplama çamurunun altlık yüzeyine tutunma problemi vardır. x Altlığın bir yüzeyi maske kullanmadan kaplanılamaz

3.3 Lityumca Zengin NCM Katot Malzemesinin Sorunları ve Sorunların Çözümleri

Lityumca zengin NCM katot malzemeleri üzerindeki çalışmalar araştırmacıların yoğun çabalarıyla devam etmektedir. Araştırmacıların en çok efor sarfettikleri kısım ise lityumca zengin NCM katot malzemelerinin sorunlarının çözümleri üzerinedir. Lityumca zengin NCM katot malzemelerinin sorunlarının çözümleri üzerinde çalışmak için ise öncelikle sorunlarını anlamak gerekmektedir.

Bu sorunlar şu şekilde sıralanabilmektedir[62];

- Çevrimler sırasında yapısal değişimler oluşması
- Elektrolit oksitlenmesi ve geri dönüşümsüz Li kaybı
- Yapıdaki metal iyonlarının çözünmesi/kaybolması

Katmanlı yapıdaki lityumca zengin NCM katot malzemelerinin yapıları çevrimler sırasında katmanlıdan spinele dönüşebilmektedir. Bunun sebebi katottan Li iyonlarının çıkışı esnasında Mn atomlarının hızlıca Li düzlemindeki tetrahedral boşlukları doldurması, bununla birlikte de Mn atomlarından boşalan oktahedral boşluğun öbür tarafındaki tetrahedral boşluklara Li atomlarının yerleşmesidir [63]. Bu atom göçleri sebebiyle yapının katmanlıdan spinele dönüşmesi lityum giriş ve çıkışlarını engellemektedir. Li giriş çıkışlarının engellenmesi özellikle hız performansını ve uzun çevrimler yapılmasını olumsuz yönde etkilemektedir. Bu sorunun çözümü için genellikle Na, K, Mg gibi alkali metal katkıları kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalarda, alkali metallerin oktahedral boşlukları terketmeyip tetrahedral boşluklara gitmedikleri, bunun da yapının katmanlıdan spinele dönüşümünü zorlaştırdığı belirtilmiştir [64-66].

Katottan oksijen kaybı ve sonrasında elektrolit oksitlenmesi lityumca zengin NCM katot malzemelerinde yaşanan bir diğer sorundur. Bu sorun ilk şarj esnasında voltajın 4,4 V'un üzerine çıkmasıyla Li_2MnO_3 fazının aktive olmasının ardından yaşanmaktadır. Aktive olan Li_2MnO_3'ten elektrolite Li_2O salınımının olması sonucu hem Li'nin katota geri dönememesine hem de elektrolite geçen oksijenin elektrolitle reaksiyona girerek katot-elektrolit arasında oksit tabakası oluşturmasına sebep olmuştur. Bu olaylar sonucunda özellikle geri dönüşümsüz Li kaybı sebebiyle ilk şarj kapasitesinden sonra büyük düşüşler görülmesinin yanı sıra elektrolite geçen oksijenin elektroliti oksitlemesi ve katot-elektrolit arayüzeyinde oksit tabakasının oluşması sonucu devam eden çevrimlerde de kapasite kayıpları ve hız performansında düşmeler yaşanmaktadır[67].

Çözümü için çalışmaların yapıldığı bir diğer sorun ise yapıdaki metal iyonlarının HF atakları ile yapıdan ayrılmasıdır. Elektrolit içerisinde kalan nem elektrolit ile reaksiyona girerek HF'ye dönüşmekte, HF ise katot ile reaksiyona girerek yapıdaki metal iyonlarını yapıdan uzaklaştırmaktadır. Bu sorunun gerçekleşmesi de özellikle 2.çevrimden itibaren etkisini göstermekte ve kapasite kayıplarına sebep olmaktadır.

Bu sorun esnasında gerçekleşen reaksiyonlar şu şekildedir[68];

$$LiPF_6 + 4H_2O \rightarrow 5HF + LiF + H_3PO_4 \quad (3.1)$$

$$LiMO_2 + 2xHF \rightarrow 2xLiF + Li_{(1-2x)}MO_{(2-x)} + xH_2O \quad (3.2)$$

Gerçekleşen bu reaksiyonlar, yapıdan metal iyonlarının uzaklaşmasını sağlayarak kapasite kayıplarına sebep olmaktadırlar. Bu sorunun çözümü için farklı elektrolitler geliştirilmesi için çalışmalar yapılmasının dışında ağırlıkla metal oksit kaplamalar uygulanması üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Al_2O_3, ZrO_2, SnO_2, ZnO, MnO_2, Sm_2O_3, V_2O_5 gibi metal oksit yüzey modifikasyonu uygulamaları, sadece bu sorunun çözümü için değil daha önce bahsedilen diğer sorunları da çözmek ya da sorunların etkisini en aza indirmek için uygulanmaktadır[69-75].

3.3.1 Metal oksit yüzey modifikasyonu

Lityumca zengin NCM katot malzemelerinin henüz ticarileşememesinin sebebi olan hızlı kapasite kayıplarının engellenmesi gerekmektedir. Bu amaç doğrultusunda, katot malzemelerine metal oksit yüzey modifikasyonları yapılmaktadır. Çizelge 3.4'te literatürde lityumca zengin NCM katot malzemelerine uygulanmış olan bazı metal oksit yüzey modifikasyonlarından alınan sonuçlar verilmiştir.

Kong ve arkadaşları, ALD yöntemi ile ince film ZrO_2 kaplama yapmışlardır. Yaptıkları çalışmada sıcaklığın artmasıyla kapasite kaybının artmasını engellemeyi amaçlamışlardır. Bu çalışma sonunda yaptıkları yüzey modifikasyonunun, HF atakları sonucunda metal iyonlarının kaybolmasını engellediğini ve yüzeydeki yapıyı stabilleştirerek hem 25°C'de hem 55°C'de kapasite korunumunu artırdığını belirtmişlerdir[71].

Jin ve arkadaşları, sol-jel yöntemi ile MnO_2 yüzey modifikasyonu uygulamışlardır ve yaptıkları yüzey modifikasyonunun ilk şarjdan sonraki geri dönüşümsüz kapasite kaybını azalttığını açıklamışlardır. Bunun sebebinin ise katmanlı yapıdan Li_2O'nun ayrılmasını, MnO_2 yüzey modifikasyonunun engellemesi olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca MnO_2 yüzey modifikasyonunun Li^+ difüzyonunu artırdığına da değinmişlerdir[73].

Çizelge 3.4: Lityumca zengin NCM katot malzemelerine uygulanmış farklı yüzey modifikasyonlarının elektrokimyasal performanslarının kıyaslaması.

Makale Adı	Yapılan Kaplama	Uygulanan Yöntem	Elektrokimyasal Performans
La_2O_3-coated $Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2$ as cathode materials with enhanced specific capacity and cycling stability for lithium-ion batteries [67].	La_2O_3	Sol jel yöntemi	100 çevrim sonrası % 71 kapasite tutma oranı, 201,4 mAsa/g deşarj kapasitesi
The role of SnO_2 surface coating in the electrochemical performance of $Li_{1.2}Mn_{0.54}Co_{0.13}Ni_{0.13}O_2$ cathode materials [72].	SnO_2	Sıvı faz metodu	150 çevrim sonunda % 86,8 kapasite tutma oranı, 214 mAsa/g deşarj kapasitesi
Effect of Sm_2O_3 modification on $Li[Li_{0.2}Mn_{0.56}Ni_{0.16}Co_{0.08}]O_2$ cathode material for lithium ion batteries[74].	Sm_2O_3	Sol jel yöntemi	80 çevrim sonunda % 91,5 kapasite tutma oranı, 214 mAsa/g deşarj kapasitesi
Effects of amorphous V_2O_5 coating on the electrochemical properties of $Li[Li_{0.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}]O_2$ as cathode material for Li-ion batteries [75].	V_2O_5	Sol jel yöntemi	50 çevrim sonrası % 80,2 kapasite tutma oranı, 202,2 mAsa/g deşarj kapasitesi

3.3.1.1 Al_2O_3 yüzey modifikasyonu

Daha önce belirtilen yüzey modifikasyonu malzemelerinin yanı sıra Al_2O_3 de yüzey modifikasyonu için kullanılmaktadır. Metal oksit yüzey modifikasyonları, lityumca zengin NCM katot malzemelerinin en önemli 2 sorununa olumlu yönde etki etmektedir. Al_2O_3 yüzey modifikasyonu da aynı şekilde HF atakları sonucu katottan metal iyonları kaybolmasını ve ilk şarjda 4,4 V sonrasında aktifleşen Li_2MnO_3'ün bozunmasıyla elektrolite salınan Li_2O'nun olumsuz etkilerini bastırmaktadır. Li_2O oluşumunun olumsuz etkileri hem Li atomlarını geri dönüşümsüz olarak elektrolitte kalmasına hem de elektrolitin oksitlenmesine sebep olmasıdır. Bütün bu olumsuzluklar ise kapasite kayıplarına neden olmaktadır. Al_2O_3'ün bu sorunlardan doğan kapasite kayıplarını azaltmasının dışında yapısal stabiliteyi de artırdığı bilinmektedir[69]. Bu açıdan bakıldığında Al_2O_3 yüzey modifikasyonu, metal oksit yüzey modifikasyonları arasında öne çıkmaktadır.

Wu ve Manthiram yaptıkları çalışmada Lityumca zengin NCM katot malzemesine ağırlıkça %3 Al_2O_3, $AlPO_4$, ZrO_2, ZnO, CeO_2 ve SiO_2 gibi popüler metal oksit yüzey

modifikasyonları uygulamış ve bu yüzey modifikasyonlarından elde ettikleri sonuçları karşılaştırmışlardır. Yüzey modifikasyonsuz numunenin 0.05C hızında aldığı 254 mAsa/g ilk deşarj kapasitesine karşılık, Al_2O_3, $AlPO_4$, ZrO_2 ve ZnO yüzey modifikasyonları sırasıyla 284, 260, 251,252 mAsa/g, benzer bir kompozisyona uygulandığında ise Al_2O_3, CeO_2 ve SiO_2 yüzey modifikasyonları sırasıyla 271, 259, 261 mAsa/g ilk deşarj kapasitesi vermişlerdir. 30 çevrim sonunda deşarj kapasitesi korunumlarına bakıldığında ise Al_2O_3, $AlPO_4$, ZrO_2 ve ZnO yüzey modifikasyonları sırasıyla %92, %81, %83, %87 gibi sonuçlar elde ederken yüzey modifikasyonsuz numune %89 kapasite korunumuna sahiptir.

Yüzey modifikasyonsuz numunenin ilk şarj kapasitesi 334 mAsa/g iken ilk deşarj kapasitesi 254 mAsa/g bulunmuştur. Al_2O_3 yüzey modifikasyonlu numunenin ilk şarj ve deşarj kapasiteleri ise sırasıyla 326 mAsa/g ve 285 mAsa/g'dır. Diğer metal oksit kaplamalarda da Al_2O_3 kaplamalı olan numuneyle benzer sonuçlar alınmıştır. Wu ve Manthiram, çalışmalarında metal oksit modifikasyonlarının özellikle de Al_2O_3 yüzey modifikasyonlu numunenin yüksek deşarj kapasitelerine ve deşarj kapasitesi korunumlarına sahip olmasını katot yapısındaki oksijen iyonu kaybının bu yüzey modifikasyonları sayesinde engellenmesine dayandırmıştır[70]. Oksijen iyonlarının kaybı daha önce de bahsedildiği gibi ilk şarjda yüksek voltaja çıkıldığında Li_2MnO_3'ten elektrolite Li_2O salınmasıyla gerçekleşmektedir. Yüzey modifikasyonsuz numunenin ilk şarj ile ilk deşarj kapasiteleri arasındaki büyük fark da bunun göstergesidir. Bu çalışmada görüldüğü üzere ilk şarj ile ilk deşarj kapasiteleri arasındaki fark Al_2O_3 modifikasyonlu numunede, yüzey modifikasyonsuz numuneye göre çok daha küçüktür. Bu da Al_2O_3 yüzey modifikasyonunun, elektrolite Li_2O salınımını engellediğini göstermektedir. Diğer metal oksit yüzey modifikasyonlarına göre yüksek ilk deşarj kapasitesine sahip olmasının yanı sıra artan çevrimler sonucunda yüksek kapasite korunumuna sahip olması, Al_2O_3 yüzey modifikasyonunun diğer yüzey modifikasyonlarına göre üstün olduğunu göstermektedir.

Zhao ve arkadaşları tarafından yapılan bir başka araştırmada da lityumca zengin NCM katot malzemesine ağırlıkça % 1,5 Al_2O_3 yüzey modifikasyonu uygulanmış ve 0,2C hızında test edilmiştir. Bu çalışma sonucunda da yüzey modifikasyonsuz numunenin ilk şarj kapasitesi 340 mAsa/g ve ilk deşarj kapasitesi 270 mAsa/g'a olurken, yüzey modifikasyonu uygulanmış numunenin ilk şarj kapasitesi 326 mAsa/g ve ilk deşarj kapasitesi 285 mAsa/g olarak bulunmuştur. Yüzey modifikasyonsuz ve Al_2O_3 yüzey

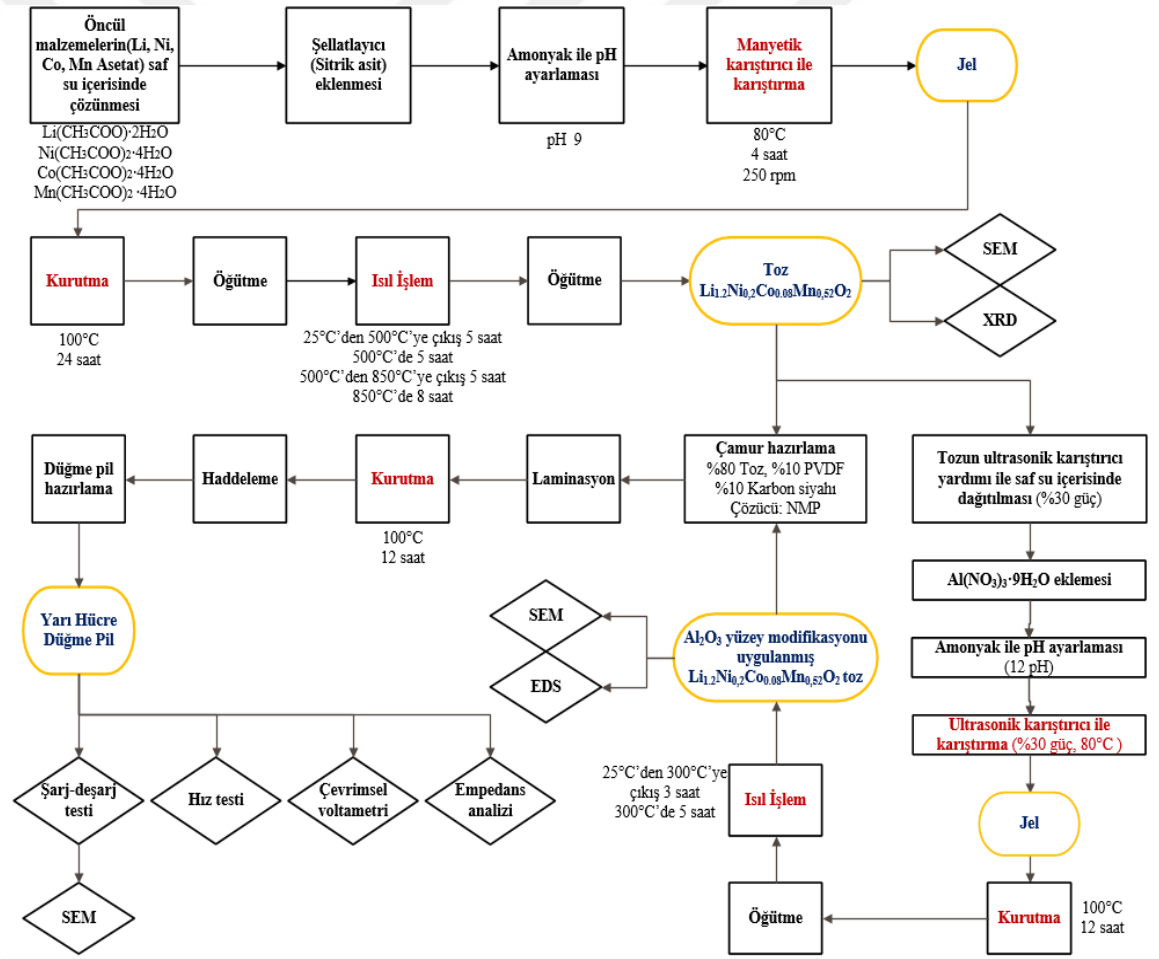
modifikasyonlu numunelerin 30 çevrim sonunda yaklaşık olarak deşarj kapasite korunumları sırasıyla %79 ve %85 iken, 50 çevrim sonrasında %70 ve %79'dur. Yaptıkları çalışmada Al_2O_3 yüzey modifikasyonlu numunenin diğer numuneden daha yüksek kapasite korunumuna sahip olmasını, Al_2O_3 yüzey modifikasyonunun HF atakları ile metal iyonlarının kaybedilmesini ve yüzeydeki yapısal stabilitenin bozulmasını engellemesiyle açıklamışlardır[69].

Zhao ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmanın sonuçlarına bakıldığında, bu sonuçların Wu ve Manthiram'ın yaptığı çalışmanın aldığı sonuçlara göre daha iyi olduğu gözükmektedir. Zhao ve arkadaşlarının, ağırlıkça %1,5 Al_2O_3 yüzey modifikasyonlu numunesinin diğer çalışmadaki ağırlıkça %3 Al_2O_3 yüzey modifikasyonlu numune ile aynı şarj ve deşarj kapasitelerine sahip olması, özellikle de bunu diğerinden 4 kat daha yüksek C hızında elde etmiş olması %1,5 Al_2O_3 yüzey modifikasyonlu numuneyi daha üstün kılmıştır. 30 çevrim sonunda kapasite korunumlarına bakıldığında farklı C hızlarında oldukları için çok doğru bir karşılaştırma yapılamasa da kendi yüzey modifikasyonsuz numuneleriyle karşılaştırıldıklarında ağırlıkça %1,5 Al_2O_3 yüzey modifikasyonlu numune %6'lık bir geliştirme sağladığı için daha başarılı bir yüzey modifikasyonu olduğu düşünülmektedir.

Bu çalışmada, ağırlıkça Al_2O_3 yüzdesi(%0,5) daha az olan dolayısı ile iç direnci daha düşük, maliyeti daha az olacak bir yüzey modifikasyonu sayesinde yüksek kapasite korunumundan ödün vermeden elektrokimyasal performansın geliştirilmesi hedeflenmektedir. Bu hedef doğrultusunda yüzey modifikasyonsuz ve ağırlıkça %0,5 Al_2O_3 yüzey modifikasyonlu lityumca zengin NCM katot malzemesinin sol-jel yöntemiyle üretilmesi ve elektrokimyasal performanslarının incelenmesi amaçlanmaktadır.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu tezde yapılan deneylerde kullanılan malzemeler, bu deneylerin yapıldığı koşullar, yapılışları ve uygulanan karakterizasyonlar ile ilgili detaylı bilgi deneysel çalışmalar ana başlığı altında verilecektir. Yapılan çalışmanın akış şeması Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Bu akış şemasının ana aşamaları ise $Li_{1,2}Ni_{0,2}Co_{0,08}Mn_{0,52}O_2$ toz üretimi, Al_2O_3 yüzey modifikasyonu yapılması, katot film üretimi, elektrokimyasal testler ve karakterizasyonlar olarak ayrılmaktadır.



Şekil 4.1: Yapılan deneysel çalışmanın akış şeması.

4.1 $Li_{1,2}Ni_{0,2}Co_{0,08}Mn_{0,52}O_2$ Toz Üretimi

Bu çalışmada toz üretimi için sol-jel metodu kullanılmıştır. Sol-jel metodunda öncül malzemeler olarak Alfa Aesar'dan temin edilen lityum, nikel, kobalt ve mangan asetatların kimyasal formülleri sırasıyla $Li(CH_3COO)\cdot 2H_2O$, $Ni(CH_3COO)_2\cdot 4H_2O$, $Co(CH_3COO)_2\cdot 4H_2O$, $Mn(CH_3COO)_2\cdot 4H_2O$'dur. Kullanılan başlangıç malzemelerinin miktarları Çizelge 4.1'de belirtilmiştir.

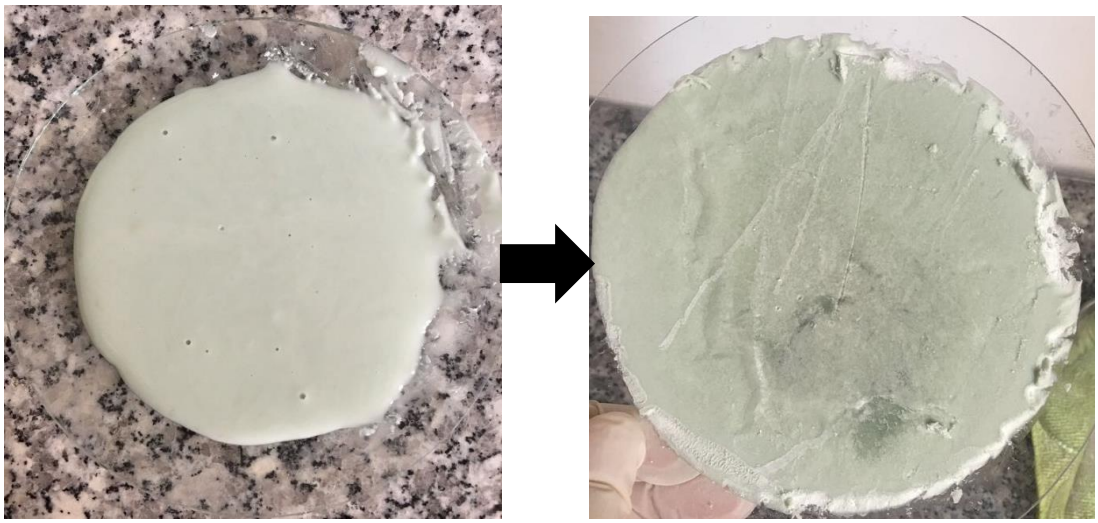
Çizelge 4.1: Kullanılan başlangıç malzemesi miktarları.

Başlangıç malzemeleri	**0.06 mol $Li_{1.2}Ni_{0,2}Co_{0.08}Mn_{0,52}O_2$ elde etmek için kullanılan miktar**
$Li(CH_3COO)\cdot 2H_2O$	7,344 g. (0,072 mol)
$Ni(CH_3COO)_2\cdot 4H_2O$	2,986 g. (0,012 mol)
$Co(CH_3COO)_2\cdot 4H_2O$	0,849 g. (0,0048 mol)
$Mn(CH_3COO)_2\cdot 4H_2O$	5,390 g. (0,0312 mol)
Sitrik asit	23,055 g. (0,12 mol)
Saf su	140 ml

Bu asetatlar ayrı beherlerde stokiyometrik orana göre saf su ile çözündükten sonra birbiri içerisine ilave edilmiştir. Daha sonra ise kullanılan asetatların toplam mol miktarı kadar şellatlayıcı ajan olarak kullanılan sitrik asit ($C_6H_8O_7$, Alfa Aesar) eklenmiştir ve tamamen çözelti içerisinde çözünmesi beklenmiştir. Sitrik asit tamamen çözündükten sonra ise pH metre (Inolab WTW) ile pH ölçümü yapılmıştır ve pH'ı 9'da dengeye getirene kadar amonyum hidroksit (NH_4OH) eklenmiştir. Bu esnada, devam eden karıştırma işlemi karıştırıcı balık yardımı ile ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda (Heidolpn MR HEI) ve 80°C'de yapılmıştır. Yaklaşık 4 saat sonunda jelleşme işlemi gerçekleşmiştir ve jel elde edilmiştir. Sol-jel prosesi sonrası elde edilen jel Şekil 4.2'de gösterilmiştir.

Sol-jel reaksiyonları sonucu oluşan jel saat camına dökülüp Binder marka fırın içerisinde 100°C'de 24 saat kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Kurutma esnasında jelin içerisinde kalan uçucuların uçması sağlanmıştır. Kurutma işlemi sonrası jelde meydana gelen değişim Şekil 4.3'te gösterilmiştir.

Şekil 4.2: Sol-jel prosesinde oluşturulan jel.



Şekil 4.3: Jelin 100°C'de kurutulması sonucu meydana gelen değişim.

Kurutulan jel, agat havanda öğütülmüş ve daha sonra alümina potaya dökülerek Nabertherm P 320 ısıl işlem fırınına yerleştirilmiştir. Isıl işlem fırınına yerleştirilen numune önce 5 saatte oda sıcaklığından 500°C'ye çıkartılmış ve 500°C'de de 5 saat beklemiştir. Bu aşamanın amacı jel yapısındaki asetatları ve hidratları uçurmaktır. Jel yapısındaki asetatlar uçurulduktan sonra ise kristalizasyonun yapılacağı sıcaklık olan 850°C'ye 5 saatte çıkılmıştır. 850°C'de ise istenilen kristal yapıyı elde etmek için 8 saat bekletilmiştir. 8 saat sonunda kendiliğinden soğumaya bırakılmıştır. Üretilen toz Şekil 4.4'te gösterilmektedir. Üretilen toz tekrar öğütüldükten sonra bir miktarı karakterizasyonlar (XRD, SEM) için ayrılmış kalan kısım ise katot üretiminde kullanılmıştır.

Şekil 4.4: Isıl işlem sonucunda üretilen $Li_{1,2}Ni_{0,2}Co_{0,08}Mn_{0,52}O_2$ tozu.

4.2 Al_2O_3 Yüzey Modifikasyonu Yapılmış $Li_{1,2}Ni_{0,2}Co_{0,08}Mn_{0,52}O_2$ Toz Üretimi

Üretilen $Li_{1,2}Ni_{0,2}Co_{0,08}Mn_{0,52}O_2$ toz partikülleri üzerine Al_2O_3 yüzey modifikasyonu uygulama işlemi sol-jel metodu ile yapılmıştır. Öncelikle üretilmiş olan 2 gram $Li_{1,2}Ni_{0,2}Co_{0,08}Mn_{0,52}O_2$ tozu yeteri kadar saf su içerisinde ultrasonik karıştırıcı yardımı ile 30 dk. boyunca karıştırılarak dağıtılmıştır, daha sonrasında ise toplam toz miktarının ağırlıkça %3'ü olacak şekilde (ağırlıkça %0,5 Al_2O_3 oluşturmak için) 0,06g. $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ eklenerek karıştırmaya devam edilmiştir. Karışımın pH'ını 12'ye sabitleyene kadar amonyak eklenmiş, ardından sıcaklık 80°C'ye sabitlenerek

jelleşme gerçekleşinceye kadar karıştırma işlemine devam edilmiştir. Oluşan jel 100°C'de 12 saat kurutulduktan sonra 300°C'de 5 saat ısıl işleme tabi tutulmuştur. Bu şekilde Al_2O_3 Yüzey Modifikasyonu uygulanmış $Li_{1,2}Ni_{0,2}Co_{0,08}Mn_{0,52}O_2$ katot malzemesi elde edilmiştir. Bu aşamada kullanılan bütün cihazlar $Li_{1,2}Ni_{0,2}Co_{0,08}Mn_{0,52}O_2$ toz üretiminde kullanılan cihazlardır.

4.3 Katot Film Üretimi

Laminasyon yöntemi ile $Li_{1,2}Ni_{0,2}Co_{0,08}Mn_{0,52}O_2$ film üretmek için öncelikle kaplama çamuru hazırlanmasına ihtiyaç vardır. Kaplama çamuru için ise kütlece %80 $Li_{1,2}Ni_{0,2}Co_{0,08}Mn_{0,52}O_2$ toz, %10 bağlayıcı olarak iletken bir polimer olan PVDF (-CH_2CF_2, Alfa Aesar), %10 iletkenlik için karbon siyahı (Alfa Aesar) ve çözücü olarak da az miktarda NMP (Alfa Aesar) kullanılmıştır. Önce PVDF, NMP içerisinde çözünene kadar karıştırılmış daha sonra ise sırasıyla karbon siyahı ve $Li_{1,2}Ni_{0,2}Co_{0,08}Mn_{0,52}O_2$ tozu ilave edilmiştir. Bu çamur 24 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Oluşan çamur Şekil 4.5'te gösterilmiştir.

Şekil 4.5: Kaplama çamuru.

Üretilen çamur, laminasyon yöntemi ile altık malzemesi olan aluminyum folyo üzerine kaplanmıştır. Laminasyon yönteminde kaplama kalınlığını bıçağın yüksekliği belirlemektedir. Bıçağın yüksekliği 200 µm'ye ayarlanmıştır ve yaklaşık 15 µm kalınlığa sahip aluminyum folyo üzerine kaplama yapılmıştır. Yani yaklaşık olarak kaplama kalınlığı 185 µm'dir.

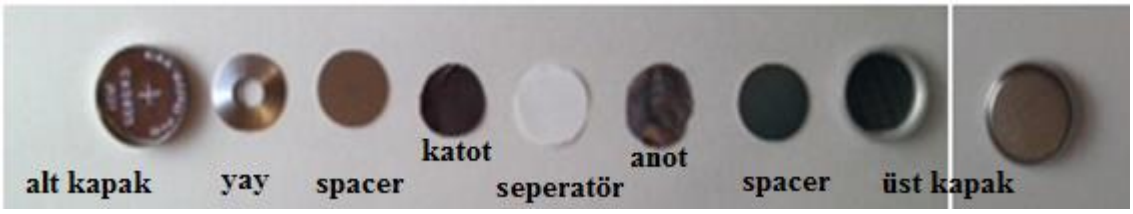
Kaplamanın ardından aluminyum folyo üzerine kaplanmış çamurun içerisindeki NMP'yi uçurmak için 100°C'de Binder marka ED 53 model fırında 12 saat kurutma işlemi yapılmıştır. Üretilmiş olan katot filmi Şekil 4.6'da gösterilmiştir. Kurutma işlemi sonrasında laboratuvar tipi hadde ile haddeleme yapılmıştır. Bu haddelemenin amacı aktif malzemenin altlık yüzeyine daha iyi tutunmasını sağlamak ve partiküller arası kontatkı arttırarak iç direnci azaltmaktır. Haddelenen filmler pil kapatımı için hazır hale gelmişlerdir.

Şekil 4.6: $Li_{1,2}Ni_{0,2}Co_{0,08}Mn_{0,52}O_2$ film.

4.4 Yarı Hücre Hazırlama

Pil kapatma işlemi elektrokimyasal testlerin yapılabilmesi için gerekli olan bir işlemdir. Pil kapatma işlemi 0,01 ppm'in altında oksijen ve neme sahip kontrollü bir ortam içerisinde yapılmaktadır. Bu çalışmadaki piller yarım hücre olarak düğme pil boyutunda kapatılmaktadır. Düğme pil boyutunda pil kapatma işlemi yapılabilmesi için haddelenmiş $Li_{1,2}Ni_{0,2}Co_{0,08}Mn_{0,52}O_2$ film(katot) panç edilmiştir. Katot dışındaki

diğer ana bileşenler; anot için lityum, elektrolit için 1M $LiPF_6$ içeren EC:DMC (1:1 oranda) çözeltisi, separatör için ise Celgrad 2400 kullanılmıştır. Elektrolit hem katot ile seperatör arasına hem de anot ile seperatör arasına damlatılmıştır. Kapatılan pil içerisindeki bütün bileşenler sırasıyla Şekil 4.7'de gösterilmiştir.



Şekil 4.7: Kapatılan pilin bütün bileşenleri.

4.5 Karakterizasyon Yöntemleri

Bu çalışmada XRD ve SEM gibi malzeme karakterizasyon yöntemlerinin yanı sıra üretilen katot malzemelerinin elektrokimyasal performansını ölçmek amacıyla şarj-deşarj testi (galvanostatik test), hız testi (c-rate testi), çevrimsel voltametri testi ve empedans analizi gibi elektrokimyasal karakterizasyon metotları da uygulanmıştır.

4.5.1 XRD analizi

Üretilen tozun XRD analizi Rigaku Miniflex XRD cihazında dalga boyu λ=1,54056 Å olan Cu Kα radyasyonu kullanılarak yapılmıştır. Tarama aralığı 10°-80° (2θ) arası ve tarama hızı 2°/dk'dır.

4.5.2 SEM ve EDS analizi

Elde edilen tozların boyut ve morfolojini incelemek amacıyla hem tozların hem de alüminyum altlık üzerine kaplama işlemi tamamlanan numunelerin SEM görüntüleri çekilmiş ve EDS haritaları çıkartılmıştır. Ayrıca elektrokimyasal testleri yapılan 2 adet katotun yüzey görüntülerini elde etmek için, şarj/deşarj çevrimleri sonucunda düğme pil hücreleri açılarak katot dışarıya çıkarılmıştır. Dışarıya çıkarılan katotların üzerindeki elektrolit temizlenmesi için DMC çözeltisi ile yıkanmıştır ve bir gün argon ortamında kurumaya bırakılmıştır. Daha sonrasında bu katot malzemelerinin SEM görüntüleri tekrar alınmıştır. SEM analizleri JEOL-JSM-5410LV ile 15kV'da yapılmıştır. EDS analizleri ise SEM görüntüleri üzerinden yapılmış, EDS haritalamalarıyla elementlerin SEM görüntüleri üzerindeki dağılımları incelenmiştir.

4.5.3 Elektrokimyasal testler

Tüm elektrokimyasal testler MTI marka BST8-WA model Pil Analiz Cihazı ile oda sıcaklığında, 2-4,8 V voltaj aralığında yapılmıştır. Çevrim testleri için uygulanan akım değerleri formasyon esnasında ilk 2 çevrim boyunca 20 mA/g, sonrasında ise sabit olarak 25 mA/g'dır. Hız testlerinde uygulanan akım değerleri ise sırasıyla 25 mA/g(0,1C), 50 mA/g(0,2C), 125 mA/g(0,5C), 250 mA/g(1C), 500 mA/g(2C), 25 mA/g(0,1C)'dır(Teorik kapasite 250 mAsa/g alınarak hesaplanmıştır). Hazırlanan düğme piller her akım değerinde 6 çevrim yaptırılarak farklı hızlardaki performansları test edilmiştir.

Çevrimsel voltametri analizleri Gamry Insturements marka Interface 1000 model galvanostat/potensiyostat ile 0,1 mV/sn'lik tarama hızlarında ve oda sıcaklığında yapılmıştır. Voltaj aralığı olarak $Li_{1,2}Ni_{0,2}Co_{0,08}Mn_{0,52}O_2$'nin çalışma aralığı olan 2-4,8 V aralığı alınmıştır. Tüm çevrimsel voltametri verileri 3 çevrim için kaydedilmiştir.

Empedans analizleri Gamry Insturements marka Interface 1000 model galvanostat/potensiyostat ile 10 mHz – 100 kHz aralığında ve 2 voltta yapılmıştır.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

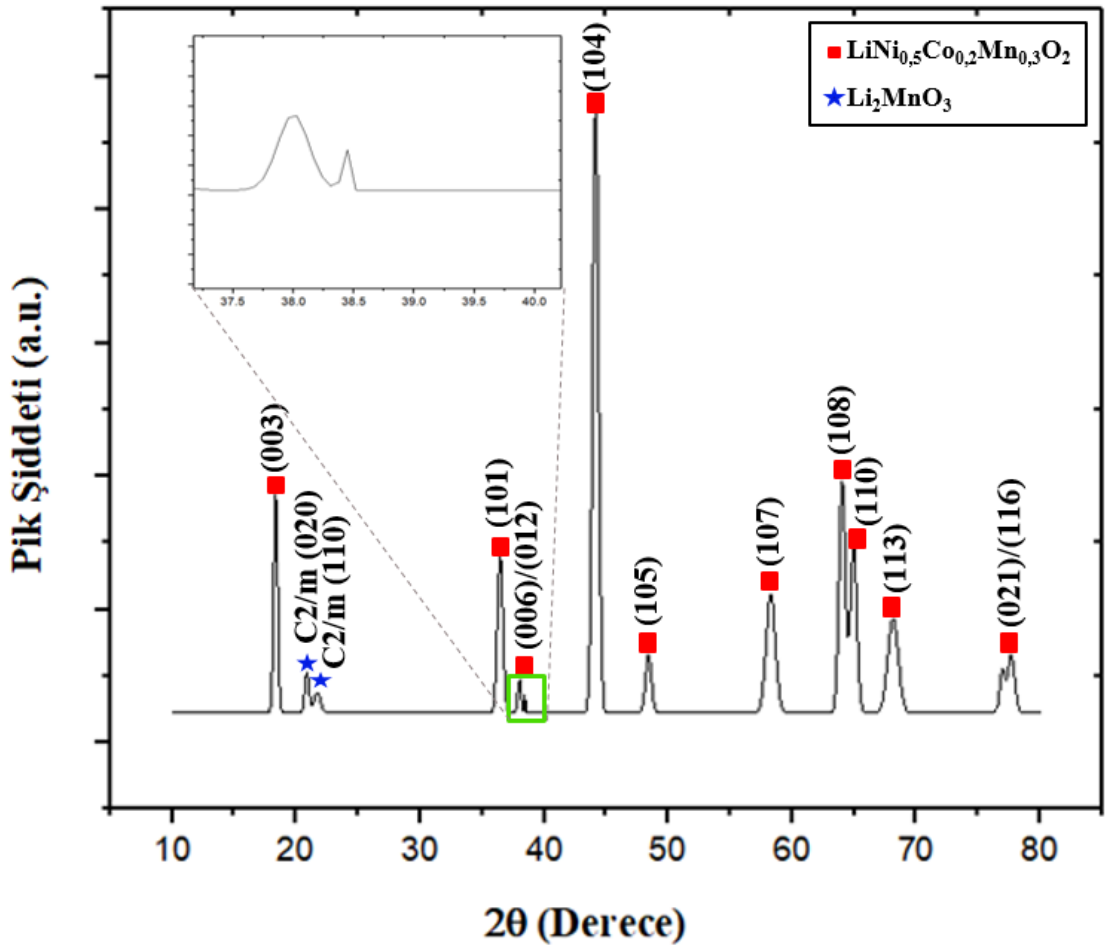
5.1 XRD Sonuçları

Isıl işlem sonrası üretilen $Li_{1,2}Ni_{0,2}Co_{0,08}Mn_{0,52}O_2$ tozunun XRD sonucu Şekil 5.1'de gösterilmiştir. Yapılan ısıl işlem sonrasında oluşturulmak istenen iki fazlı yapının oluştuğu gözlemlenmiştir. Katmanlı lityumca zengin NCM tozda bulunması gereken bu fazlar α-$NaFeO_2$ tipi yapıya ve R-3m simetrisine sahip $LiNi_{0,5}Co_{0,2}Mn_{0,3}O_2$ ve C/2m simetrisine sahip süper kafesleri bulunan Li_2MnO_3'tür [48]. Bu fazlara ait karakteristik pikler yapılan XRD analizinde gözlemlenmiştir. Özellikle Li_2MnO_3 fazının oluştuğuna dair en büyük gösterge olan C/2m simetrisindeki süperkafes pikleri 21° ve 22°'lerde bulunmaktadır [74].

Fu ve arkadaşları yaptıkları çalışmada (006)/(012) ve (018)/(110) pik çiftlerinin birbirlerinden ayırt edilebilmelerinin katmanlı yapı oluşumunun tipik bir göstergesi olduğunu belirtmişlerdir. Bu çalışma için yapılan XRD analizinde (018)/(110) pik çiftinin piklerinin birbirinden ayırt edilebildiği, (006)/(012) pik çiftindeki piklerin birbirlerinden zor ayırt edilebildiği gözlemlenmiş, (006)/(012) piklerinin birbirlerinden ayrı olarak bulunduklarını göstermek amacıyla bu piklerin bulunduğu bölgenin büyütülmüş görüntüsü verilmiştir. Bu açıdan bakıldığında katmanlı yapının çok büyük oranda oluştuğu söylenebilmektedir. Katmanlı yapının tamamen oluşamamasına sebep olarak ise süperkafes oluşumu gösterilebilir [76]. Ayrıca (006)/(012) pik çiftindeki piklerin dekonvülasyon yöntemi ile birbirinden ayırarak pik şiddetleri hesaplanmış ve toplanmıştır. Bu toplamın (101) pikinin şiddetine oranı 0.398 olarak bulunmuştur. Bu oranın 0,5'ten küçük olması iyi dizilimli hegzagonal yapının oluştuğunu kanıtlamaktadır[77].

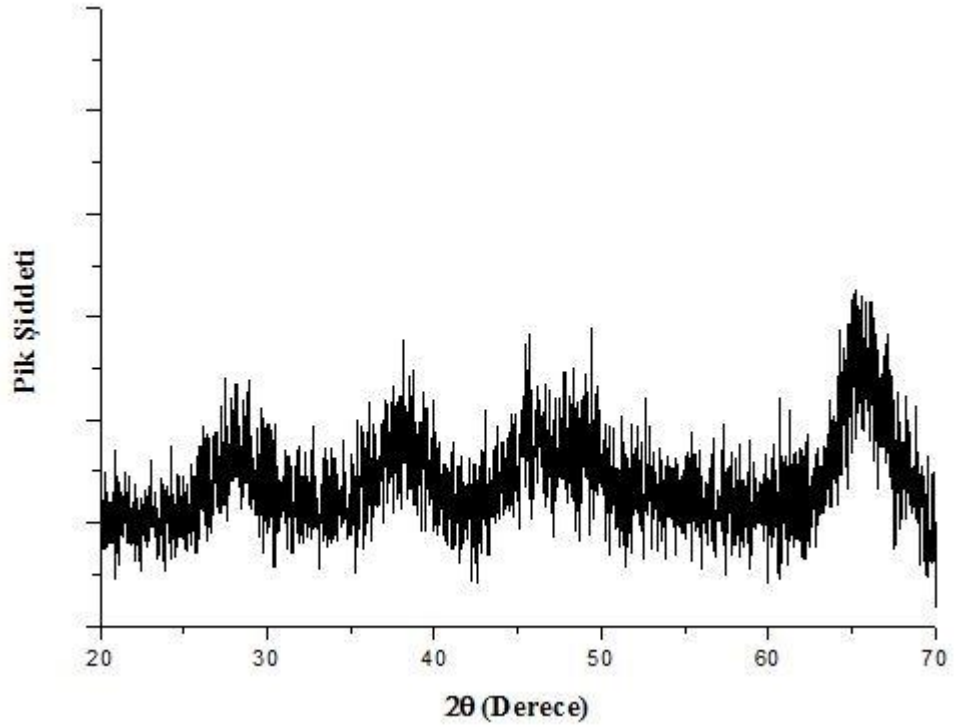
Riley ve arkadaşları tarafından I(003)/I(104) oranının 1,2'den büyük olması iyi dizilimli α-$NaFeO_2$ yapısının ve düşük katyon karışımının göstergesi olarak belirtilmiştir. Bu çalışmadaki I(003)/I(104) oranı XRD sonucu üzerinden 0,37 olarak

hesaplanmaktadır. Bu sebeple katyon karışımının yüksek olduğu görülmekte ve bunun kapasite korunumu açısından büyük bir handikap olduğu anlaşılmaktadır [78].



Şekil 5.1: Üretilen yüzey modifikasyonsuz tozun XRD analizi.

Bu çalışmadaki yüzey modifikasyonu ile aynı şekilde, öncül olarak $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ kullanılarak ve 300°C'de 5 saat ısıl işleme tabi tutularak üretilen Al_2O_3'ün XRD analizi sonucu Şekil 5.2'de verilmiştir. Yüzey modifikasyonu için seçilen malzemelerde beklenti, alt malzemenin kristal yapısını değiştirmeksizin/koruyarak malzeme yüzeyini modifiye etmektir. Bu amaçla yapılan diğer çalışmada da da Kong ve arkadaşları ürettikleri katot malzeme üzerine aynı stratejik yaklaşımla amorf ZnO yüzey modifikasyonu uygulamışlardır [41]. Ancak, bu çalışmada XRD sonucuna bakıldığında yüzey modifikasyonunda kullanılan Al_2O_3'ün nano-kristalin yapıda olduğu gözlemlenmiştir.



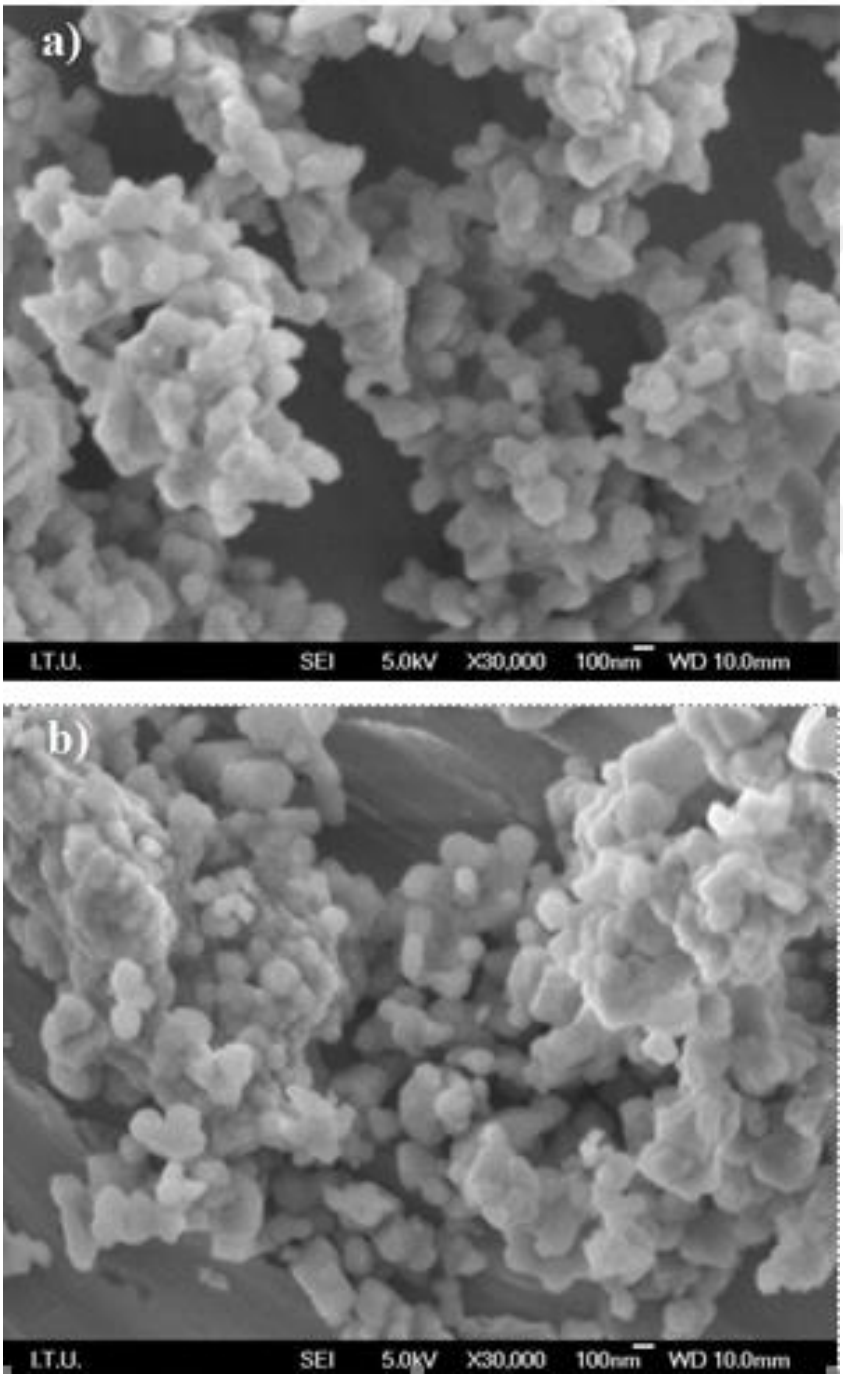
Şekil 5.2: Yüzey modifikasyonunda kullanılan Al_2O_3'ün XRD analizi.

5.2 SEM Sonuçları

Üretilen yüzey modifikasyonsuz (1 numaralı numune) ve %0,5 Al_2O_3 yüzey modifikasyonlu (2 numaralı numune) $Li_{1,2}Ni_{0,2}Co_{0,08}Mn_{0,52}O_2$ tozlarının morfolojisi SEM analizi yapılarak incelenmiştir (Şekil 5.3). SEM görüntülerinde görüldüğü üzere toz partikül boyutları 50 - 200 nm arasında değişiklik göstermektedir. Tozların genellikle küresele yakın morfolojiye sahip oldukları gözlemlenmiştir.

Alınan SEM görüntülerinde %0,5 Al_2O_3 yüzey modifikasyonu uygulanmış ve uygulanmamış numuneler arasında gözle görülür bir fark bulunamamıştır. Başka bir ifade ile SEM görüntülerinden (Şekil 5.3) doğrudan Al_2O_3 varlığına ait morfolojik bir fark gözlenmemiştir. Ancak, yapılan EDS haritalama ile Al ve O ile ilgili izler alınmıştır (Şekil 5.4). Buna benzer olarak Zhou ve arkadaşları da yaptıkları çalışmada ağırlıkça %1,5 Al_2O_3 yüzey modifikasyonu uygulamış olmalarına rağmen SEM sonuçlarında modifikasyona ait belirgin farklar gözlememişlerdir [69]. Bunun sebebinin yapılan modifikasyonda kullanılan ağırlıkça oranın uygulanan analiz yönteminin duyarlılık sınırlarında olmadığından olup ileri analiz teknikleri (TEM) ile modifikasyonun varlığına ait belirgin sonuçlar elde edilebilir. Bunun göstergesi olarak

Lin Zhou ve arkadaşları, elde ettikleri SEM görüntülerinde ağırlıkça %3'ün altındaki yüzey modifikasyonları arasında belirgin bir fark gözlemleyemezken, ağırlıkça %3 ve %5 yüzey modifikasyonu uygulanmış numunelerde ise küçük farklar gözlemleyebilmişlerdir. Bu nedenle %5 ve %5 altında yüzey modifikasyonu uygulanmış tozların yüzey morfolojilerini incelemek amacıyla TEM ve HR-TEM yöntemlerine başvurmuşlardır [67].



Şekil 5.3: Tozların SEM görüntüleri a) 1 numaralı numune b) 2 numaralı numune.

5.3 EDS Sonuçları

Üretilen tozdaki elementlerin yüzdesi hakkında bilgi almak için EDS analizi yapılmıştır. Bu çalışmada, üretilen toza EDS analizi yapılmasındaki başlıca amaç katot malzemesinin istenen stokiyometride üretildiğini göstermektir. Bir diğer amaç ise Al_2O_3 yüzey modifikasyonunun da istenen ağırlıkça yüzdede olup olmadığı hakkında bilgi edinmektir. Bu doğrultuda hem katot malzemesini içeren hem de yüzey modifikasyonu malzemesini içeren 2 numaralı numune EDS analizinde kullanılmıştır. 2 numaralı toz zaten 1 numaralı numuneyi içerdiği için 1 numaralı numuneye EDS analizi yapılmasına gerek duyulmamıştır.

EDS analizi sonucunun, $Li_{1,2}Ni_{0,2}Co_{0,08}Mn_{0,52}O_2$ katot malzemesine % 0,5 Al_2O_3 yüzey modifikasyonu uygulanmış halinin ağırlıkça yüzdeleriyle eşleşmesi gerekmektedir. Bu stokiyometriye göre olması gereken atomik yüzdeler ve EDS sonucuna göre ağırlıkça yüzdeler Çizelge 5.1'de verilmiştir.

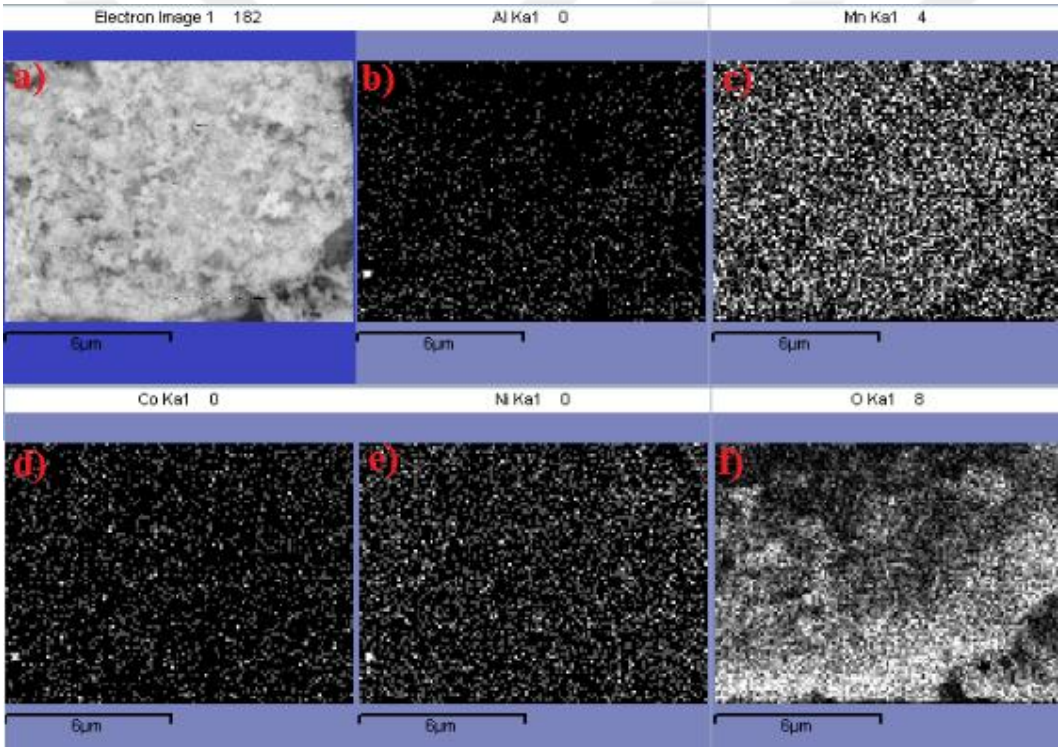
Çizelge 5.1: Al_2O_3 yüzey modifikasyonu uygulanmış toz partikülleri üzerinde EDS analizinden elde edilen verilere göre elementlerin ağırlıkça yüzdeleri ve stokiyometrik olarak olması gereken ağırlıkça yüzdeler.

Element	2 numaralı numuneden alınan EDS sonucuna göre ağırlıkça yüzde(%)	Stokiyometrik olarak olması gereken ağırlıkça yüzde(%)
Ni	**15,5**	**15,2**
Co	**6,3**	**6,1**
Mn	**36,4**	**36,8**
Al	**0,3**	**0,3**
O	**41,5**	**41,6**

Bu sonuçlara göre stokiyometride olan elementler numunelerde olması gerekene çok yakın ağırlıkça yüzdelerde bulunmaktadır. XRD ve EDS analizlerinden hareketle, üretilen tozun ağırlıkça % 0,5 Al_2O_3 içeren $Li_{1,2}Ni_{0,2}Co_{0,08}Mn_{0,52}O_2$ katot malzemesi

olduğunu söylemek mümkündür fakat özellikle Al_2O_3 yüzdesi ile ilgili kesin bir sonuç alınabilmesi için daha ileri karakterizasyon yöntemleri gerekmektedir.

Al_2O_3 yüzey modifikasyonu uygulanmış toz partiküllerinde bulunan elementlerin dağılımını incelemek amacıyla EDS haritalama yapılmıştır. Yapılan analizde Ni, Co, Mn elementleri ve özellikle de kaplamanın homojen dağılıp dağılmadığını gözlemlemek amacıyla Al elementi 10.000 büyütmede taratılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.4'te gösterilmiştir. EDS harita sonuçları ve analizleri birlikte değerlendirildiğinde Al'nin ve buna bağlı olarak Al_2O_3'ün varlığından söz edilebilir. Ayrıca, katot bileşimindeki elementlerin oranları ile EDS haritalamadaki görünümleri de göreceli olarak ilişkilendirilebilmektedir.



Şekil 5.4: Al_2O_3 yüzey modifikasyonu uygulanmış toz partiküllerindeki elementlerinin EDS haritalama görüntüleri a) genel görünüm, b)Al, c) Mn d) Co, e) Ni, f) Al dağılımı.

Haritalarda diğer elementlerinde bulunduğu ve Mn miktarının diğer elementlere göre nispeten fazla olduğu gözlenmiştir. Elemental dağılımların yapıda homojene yakın olduğunu söylemek mümkündür. Uygulanan Al_2O_3 yüzey modifikasyonunun $Li_{1,2}Ni_{0,2}Co_{0,08}Mn_{0,52}O_2$ partiküllerinin üzerindeki etkisi galvanostatik test sonuçları ile anlaşılmaya çalışılmıştır.

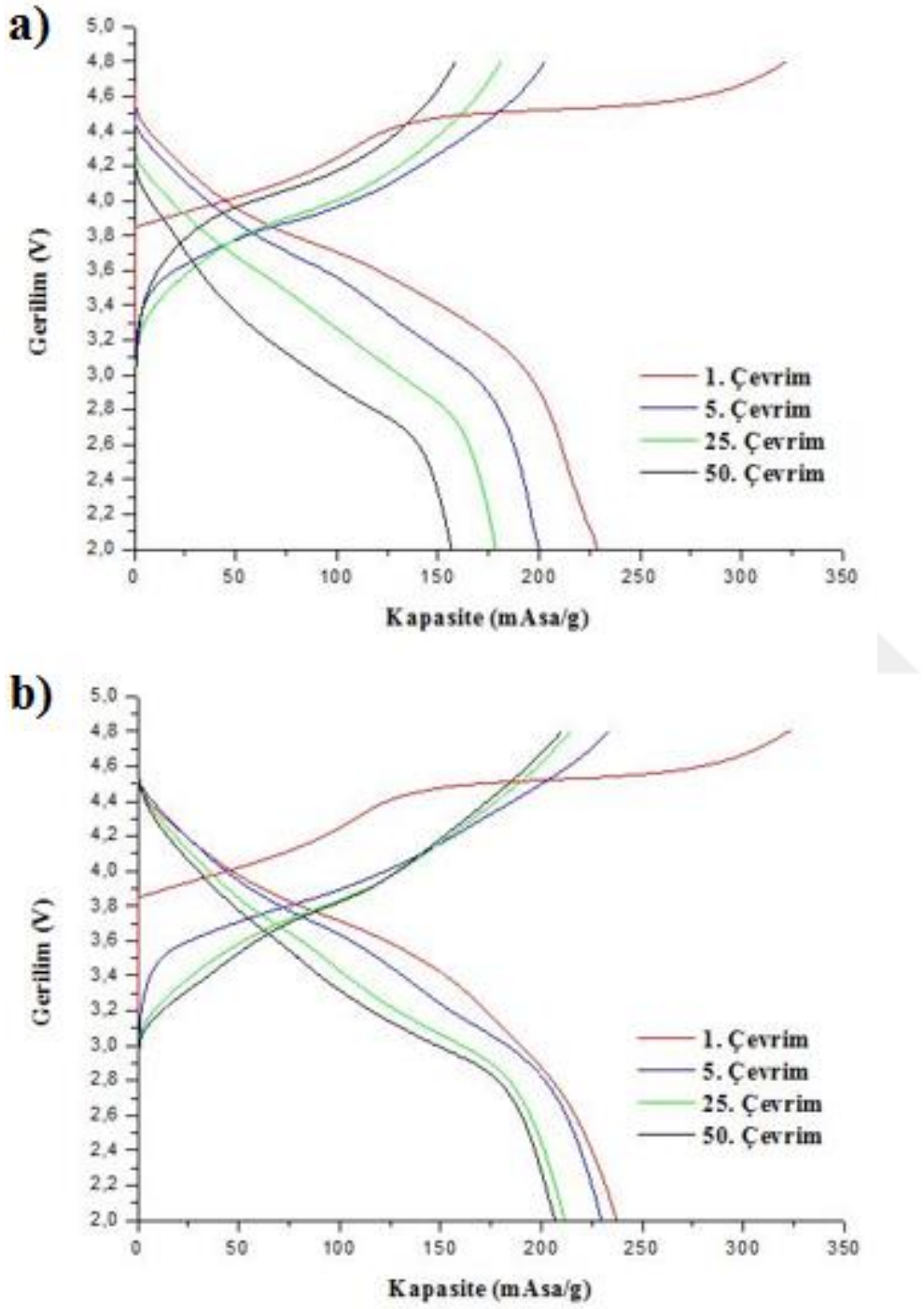
5.4 Galvanostatik Test Sonuçları

Hazırlanan yüzey modifikasyonsuz ve %0,5 Al_2O_3 yüzey modifikasyonlu $Li_{1,2}Ni_{0,2}Co_{0,08}Mn_{0,52}O_2$ tozları laminasyon ile alüminyum altlık üzerine kaplanmış ve düğme pil haline getirilerek 2V-4,8V arasında 0,1C hızda galvanostatik testler yapılmıştır. Bu testlerle, üretilen yarı hücre pillerin voltaja ve çevrim sayısına göre şarj ve deşarj kapasitelerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Ölçümler sonucunda Al_2O_3 yüzey modifikasyonunun elektrokimyasal performansa etkisi hakkında bilgiler elde edilmiştir.

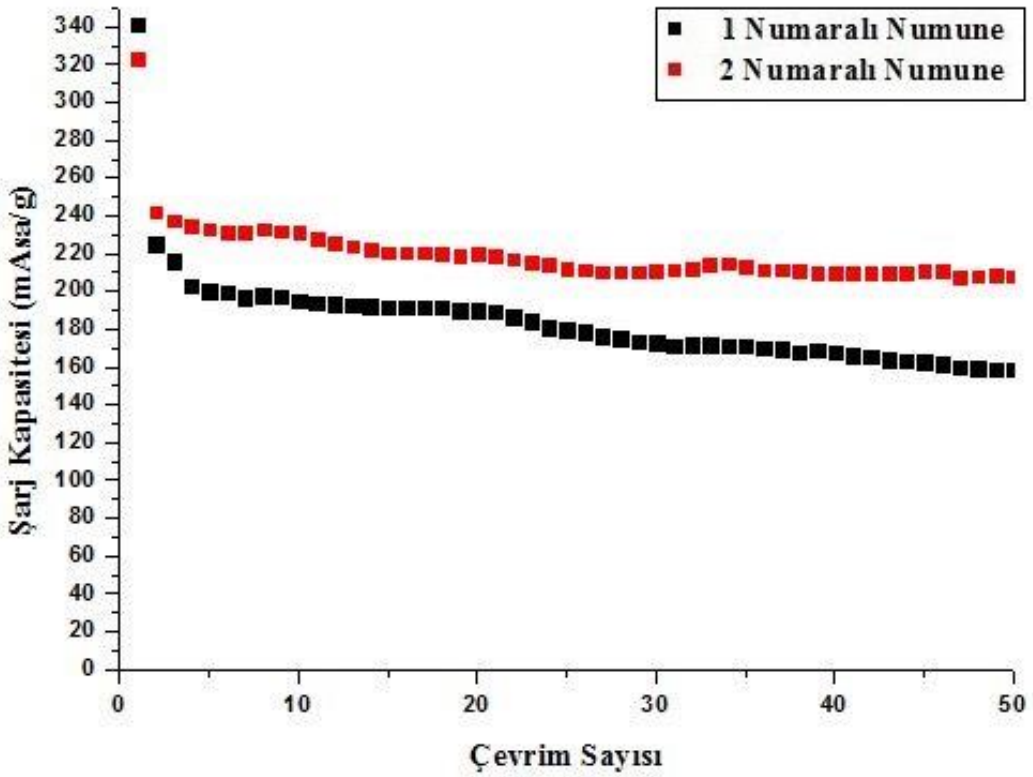
Kapasite –voltaj eğrileri 1., 5., 25. ve 50. çevrimler için incelenmiştir (Şekil 5.5). Buna göre ilk şarjda 3,8 V'da divalent nikelin tetravalent nikele yükseltgenmesi ile kapasite artışı başlamaktadır. Daha sonra 4,4 V'da trivalent kobaltın tetravalent kobalta yükseltgenmesiyle $LiMO_2$ fazındaki reaksiyonlar tamamlanmaktadır. 4,4 V'da 1.çevrim teorik şarj kapasitesinin nikel ve kobaltın yükseltgenmeleri bittiği için 130 mAsa/g olması gerekmektedir[48]. Bu çalışmada da 4,4 V'a karşılık gelen 1. çevrim şarj kapasitesi her iki numunede de yaklaşık olarak 132 mAsa/g olarak bulunmuştur (Şekil 5.5). Bu sonuç Yu ve arkadaşlarını destekler niteliktedir. İlk şarjda yaklaşık olarak 4.3-4,4 V'dan sonra görülmekte olan plato ise Li_2MnO_3 fazının aktivasyonunu göstermektedir ve Li_2MnO_3 aktive olduktan sonra şarj kapasitesi hızla artmaktadır.

Galvanostatik test sonuçlarına bakıldığında 1 numaralı numunenin 2 numaralı numuneye göre daha yüksek ilk şarj kapasitesine sahip olmasının sebebi 2 numaralı numunede Al_2O_3 bulunması dolayısı ile yapıdaki aktif malzeme oranının daha düşük bulunması olduğu düşünülmektedir. Shi ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada da ilk şarj kapasitesi ile ilgili benzer bir durumun söz konusu olduğu gözlemlenmiştir [74]. Her iki numunede de ilk şarj kapasitesi beklendiği gibi daha sonraki çevrimlere göre çok daha yüksek olmuştur. İlk şarj kapasitesi 1. ve 2. numunelerde sırasıyla 341,1 mAsa/g ve 323,3 mAsa/g olarak bulunmuş, ikinci çevrimde ise her iki numune de şarj kapasitesi kaybı gözlenirken 1 numaralı numune daha büyük şarj kapasitesi kaybına uğramıştır(Şekil 5.5). Bunun başlıca sebebi ise literatür kısmında da belirtildiği gibi yüksek voltajda aktive olan Li_2MnO_3'ün bozunmasıyla açığa çıkan Li_2O'nun elektrolite geçmesi sonucu yaşanılan geri dönüşümsüz Li kaybı ve elektrolit katot arasında oksit tabakası oluşumudur. Bu sonuçlara bakıldığında yapılan yüzey

modifikasyonunun belirtilen sorunlardan doğan kapasite kaybını bir miktar önlediği gözlemlenmektedir. 50 çevrim sonunda şarj kapasiteleri sırasıyla 158,6 mAsa/g ve 208,2 mAsa/g'a kadar gerilemiştir. 50 çevrim sonundaki şarj kapasitesi korunumu %46,5 ve %64,4 olmuştur (Şekil 5.6).



Şekil 5.5: 1., 5., 25. ve 50. çevrimdeki kapasite-voltaj eğrileri a) 1 Numaralı Numune b) 2 Numaralı Numune.



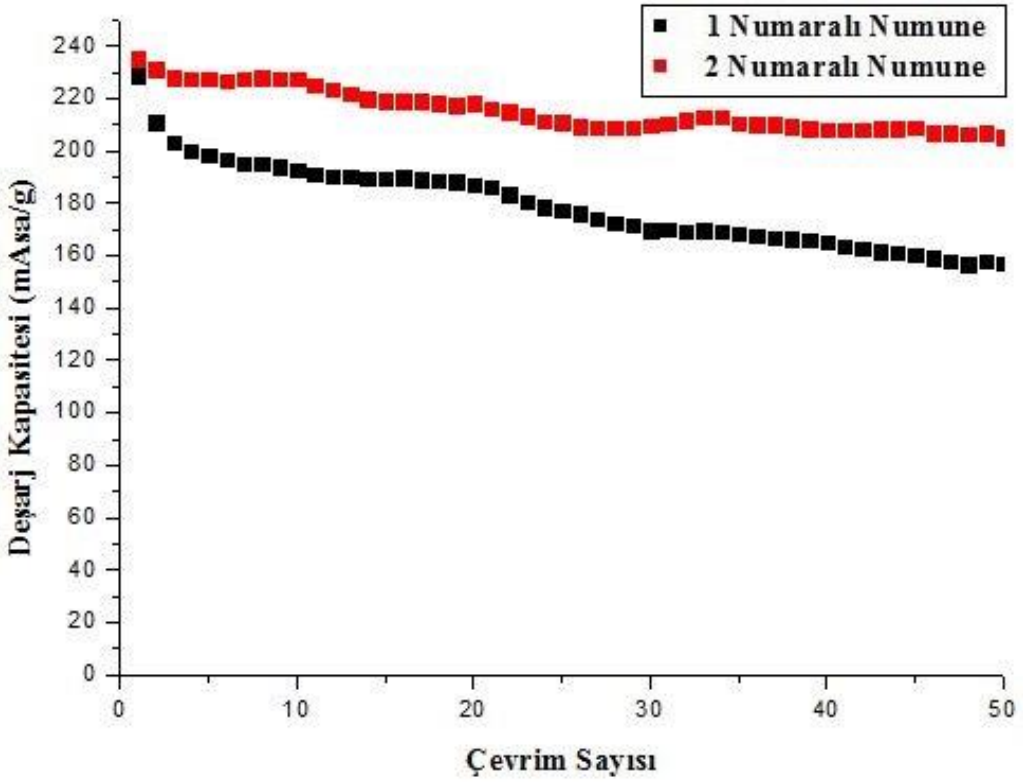
Şekil 5.6: Şarj kapasitesinin çevrim sayısı ile değişimi.

Deşarj kapasitesi-çevrim sayısı grafiğinden(Şekil 5.7) alınan sonuçlara bakıldığında ise 1 ve 2 numaralı numunelerin ilk deşarj kapasiteleri sırasıyla 228,7 mAsa/g ve 235,2 mAsa/g olarak bulunmuştur. 50 çevrim sonundaki deşarj kapasiteleri ise sırasıyla 157,8 mAsa/g ve 206,9 mAsa/g olmuştur. Buna göre deşarj kapasite korunumu 50 çevrim sonunda sırasıyla %68,9 ve %87,9'dur.

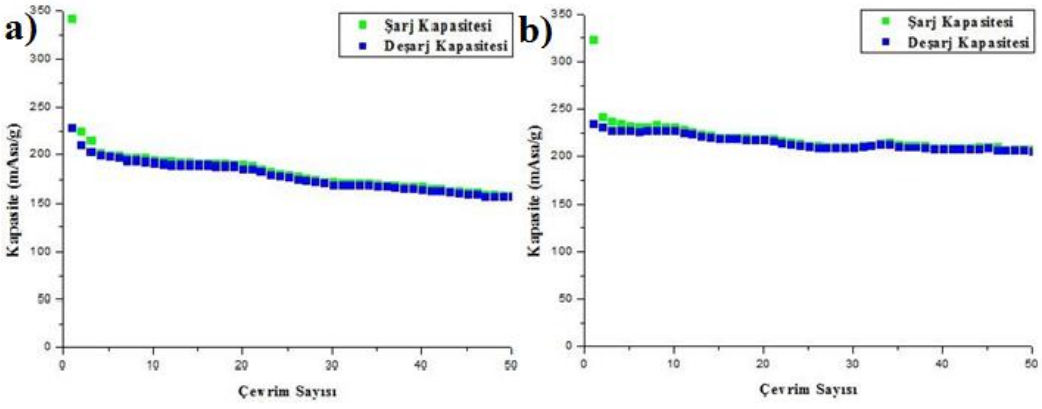
Al_2O_3 yüzey modifikasyonu yapılmış numunenin, yüzey modifikasyonu yapılmamış numuneden daha yüksek deşarj kapasitesi korunumuna sahip olmasının sebebi Shao-Kang Hu ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada değindikleri gibi katot-elektrolit arasında oksit tabakası oluşması ve elektrolit içerisinde oluşmuş olan HF'nin katot malzemesi içerisindeki geçiş metallerini çözerek kapasite düşüşlerine sebep olmasıdır [79]. Literatür kısmında da belirtildiği gibi yapılan Al_2O_3 yüzey modifikasyonu oluşan HF atakları sonucu katottan metal iyonları kaybedilmesini büyük oranda engellemektedir.

Yüzey modifikasyonsuz ve modifikasyonlu numunelerin Kulombik verimliliklerini incelemek amacıyla her iki numune için ayrı olarak şarj-deşarj grafikleri çizilmiştir (Şekil 5.8). İlk çevrimde yüzey modifikasyonsuz numunenin Kulombik verimliliği

%67,0 olarak bulunurken yüzey modifikasyonlu numunenin kulombik verimliliği %72,7 olarak hesaplanmıştır. Sonraki çevrimlerde iki numunede de şarj-deşarj kapasiteleri arasındaki farkın kapandığı gözlemlenmiştir.



Şekil 5.7: Deşarj kapasitesinin çevrim sayısı ile değişimi.



Şekil 5.8: a) 1 numaralı b) 2 numaralı numunelerin şarj ve deşarj kapasitelerinin karşılaştırılması.

Galvanostatik test sonuçlarına bakıldığında, uygulanmış olan ağırlıkça %0,5 Al_2O_3 yüzey modifikasyonunun şarj kapasitesi ve deşarj kapasitesi korunumlarını yüzey

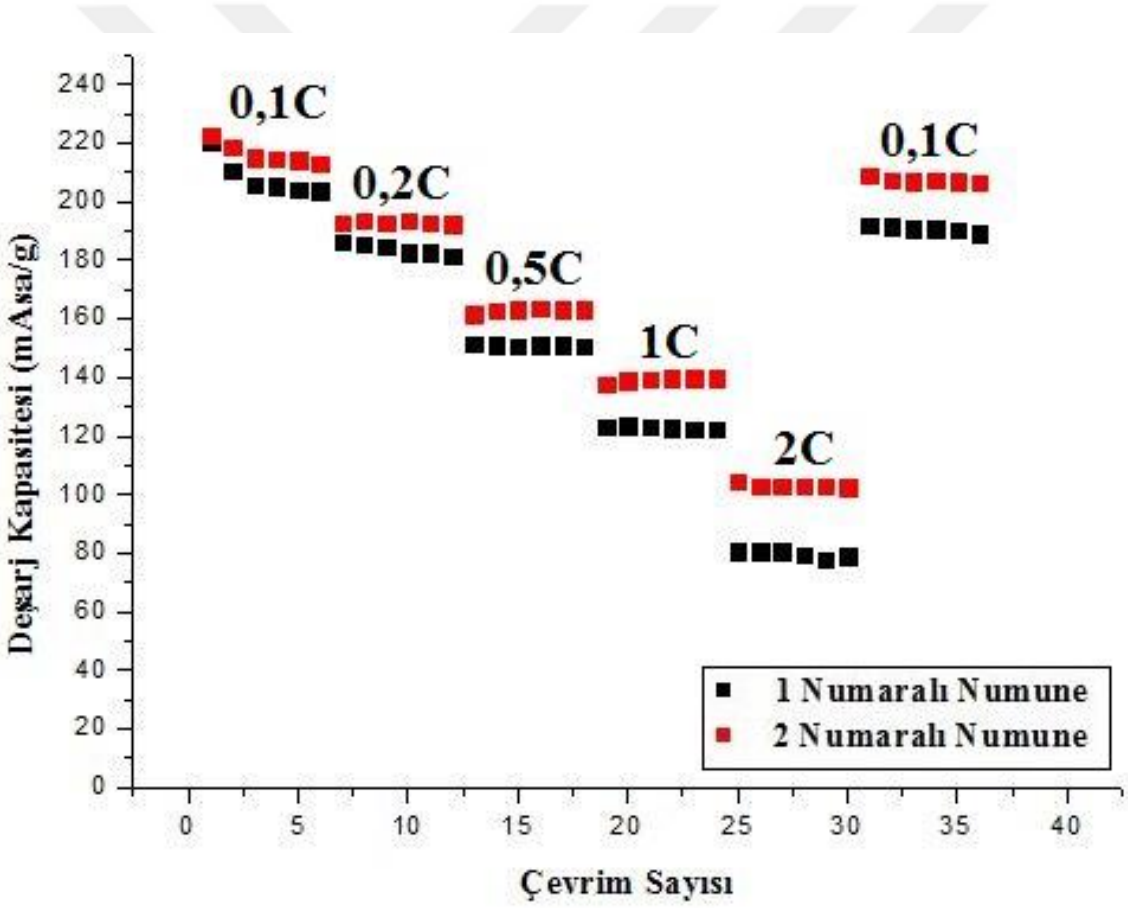
modifikasyonu uygulanmamış numuneye göre artırdığı gözlemlenmektedir. Daha önce hem Wu ve arkadaşları hem de Zhou ve arkadaşları tarafından bu çalışmadakine yakın bir lityumca zengin NCM kompozisyonuna ($Li_{1,2}Mn_{0,54}Ni_{0,13}Co_{0,13}O_2$) Al_2O_3 yüzey modifikasyonu uygulanmış, başarılı sonuçlar alınmıştır [69,70]. Wu ve arkadaşları, %3 Al_2O_3 yüzey modifikasyonu uygularken, Zhou ve arkadaşları %1,5 yüzey modifikasyonu uygulamışlardır. Yaptıkları çalışmalar sonucunda Wu ve arkadaşları deşarj kapasite korunumunu yüzey modifikasyonsuz numunelerine göre 0,05C hızda yaptıkları testte %89'dan %92'ye, Zhou ve arkadaşları 0,2C hızda yaptıkları testte ise %70'ten %79'a çıkarmışlardır. Bu doğrultuda bu çalışmanın benzerlerinden farkı aktif olmayan Al_2O_3 yüzdesinin olabildiğince düşük tutularak toplam katot ağırlığını aktif malzeme oranını artırmaktır. Bu nedenle Al_2O_3 yüzey modifikasyonunun etkisini gözlemlemek amacıyla ağırlıkça %0,5 Al_2O_3 yüzey modifikasyonu uygulanmış ve deşarj kapasitesi korunumu yüzey modifikasyonsuz numuneye göre 0,1C hızda %68,9'dan %87,9'a çıkarılmıştır. Bu doğrultuda, ağırlıkça %0,5 Al_2O_3 yüzey modifikasyonu uygulanmasının da kapasite korunumuna olumlu etki yaptığını söyleyebilmek mümkündür.

Sonuç olarak, üretilen %0,5 Al_2O_3 yüzey modifikasyonlu lityumca zengin NCM katot malzemesi literatürde bulunan değerlere yakın elektrokimyasal performans göstermiştir. %0,5 Al_2O_3 yüzey modifikasyonunun, ilk kapasitelere çok olumlu katkıları olmasa bile ilk çevrimlerde gerçekleşen ve kapasite kayıplarına sebep olan reaksiyonlara karşı iyi direnç göstermiş, kontrol numunesine göre yapının daha stabil olmasını sağlamıştır. Olumlu etkileri sonucunda ikinci çevrimden itibaren kapasite kayıplarını bastırmış ve 50 çevrim sonunda %19 daha yüksek kapasite korunumu elde etmiştir. Bu sonuçlara göre, düşük ağırlıkça yüzdeli Al_2O_3 yüzey modifikasyonlarının da elektrokimyasal performansa olumlu etki ettiği görülmektedir.

5.5 Hız Testi Sonuçları

Hazırlanan 1 ve 2 numaralı numunelere, farklı C hızlarında deşarj kapasitelerinin değişimlerini incelemek amacıyla 0,1C, 0,2C, 0,5C, 1C ve 2C hızlarında altışar çevrim hız testi uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.9'da gösterilmiştir. 1 ve 2 numaralı numunelerin 2C değerindeki deşarj kapasite değerlerine bakıldığında sırasıyla 79 mAsa/g ve 108 mAsa/g değerleri elde edilmektedir. Bu sonuç yüksek C hızına yüzey modifikanlu numunenin daha dayanıklı olduğunu göstermektedir.

0,1C ile 2C arasında yapılan hız testlerinde sahip 1 nolu numune 2C hızında yüzey modifikasyonu yapılmış numuneye kıyasla neredeyse 1,5 kat daha düşük deşarj kapasitesine sahiptir. 2C hızından tekrar 0,1C hızı uygulandığında 2 numaralı numunenin ilk 0,1C hızı uygulandığında aldığı sonuçlara yakın sonuçlar almasına karşın 1 numaralı numune ilk 0,1C'deki ortalama kapasitesine göre yaklaşık 15 mAsa/g kapasite kaybına uğramıştır. Bunun sebebi yüzey modifikasyonu uygulanmış numunenin, literatür kısmında bahsedilen lityumca zengin NCM katot malzemelerinde kapasite düşüşüne sebep olan HF ataklarını azaltmasıdır. Yüzey modifikasyonsuz numune bu reaksiyonlara daha fazla maruz kalmakta ve dolayısı ile daha fazla kapasite kaybı yaşamaktadır.

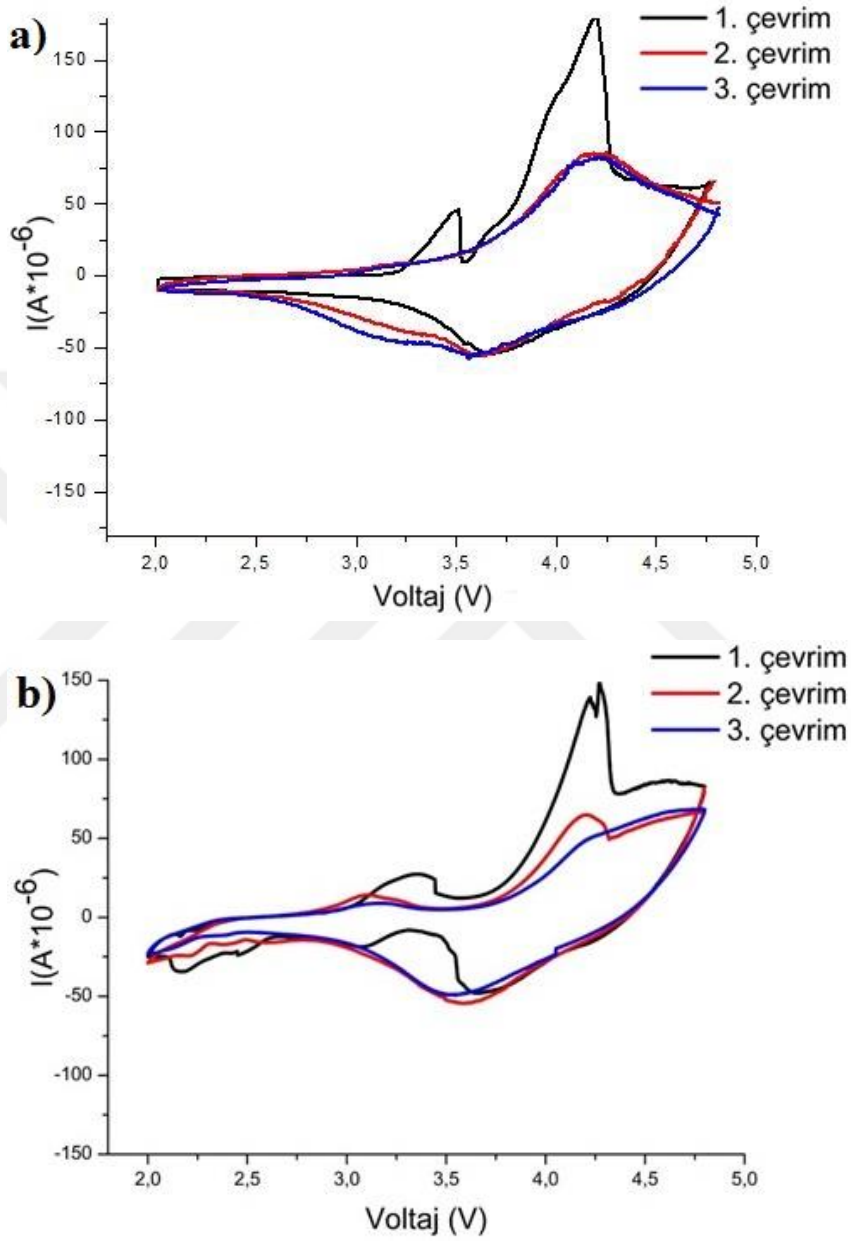


Şekil 5.9: Hız testi sonuçları.

5.6 Çevrimsel Voltametri Analizi Sonuçları

İki farklı numunenin şarj/deşarj reaksiyonları çevrimsel voltametri testleri yapılarak anlaşılmaya çalışılmıştır. CV grafiklerinde, bataryanın şarj ve deşarj çevrimleri

sırasında elektrotlarda meydana gelen reaksiyonları anodik ve katodik pikler temsil etmektedir. Bu grafiklerde, Li^+ iyonlarının katot yapısına giriş ve çıkış reaksiyonları genellikle bir giriş pikinin karşılığında bir çıkış piki halinde görülmektedir. Şekil 5.10'da 1 ve 2 numaralı numunelere ait CV grafiği verilmiştir.



Şekil 5.10: a) 1 ve b) 2 numaralı numunelerin çevrimsel voltametri grafiği.

Çevrimsel voltametri analizi 1 ve 2 numaralı numunelere 2-4.8 V aralığında uygulanmıştır. Oluşan piklere bakıldığında, oksijen anyonunun yükseltgenme reaksiyonu sadece 1. çevrimde 1 numaralı numune için 4,25 V'da, 2 numaralı numune için ise 4,33 V'da gerçekleşmektedir. Bu yükseltgenme reaksiyonu Li_2MnO_3'ten Li_2O oluşumu ile meydana gelmektedir.

2 numaralı numunenin 1. Çevrimdeki pikinde sağa doğru kayma meydana gelmesi sebebiyle, 2 numaralı numunenin ilk çevrimde daha yüksek dirence sahip olduğunu söylemek mümkündür. 2. Çevrimde ise durum tam tersine dönmekte ve Co ile Ni yükseltgenmesiyle Li ekstraksiyonunu temsil eden 2. çevrimdeki pik 1 numaralı numunede sağa doğru kaymaktadır. Yani, 2. çevrimde 1 numaralı numunenin direncinin daha yüksek olduğu anlaşılmaktadır. Buradan hareketle, ilk çevrimde yalıtkan Al_2O_3 içeren 2 numaralı numunenin direncinin daha yüksek, 2. çevrimde ise daha düşük dirence sahip olması, ilk çevrim sonrası Li2O salınımı sonucu elektrolit ve katot arayüzeyinin oksitlenmesi ile oluşan SEI tabakasının kalınlaşmasının yüzey modifikasyonu tarafından engellendiğini göstermektedir.

Her iki numunede 3,4 V'da Mn yükseltgenmesi ilk çevrimlerde gözlenmiştir. 3,62 V'daki katodik pikler Ni ve Co'nun indirgenmesini, 3,41 V'dakiler ise Mn indirgenmesini temsil etmektedir [75].

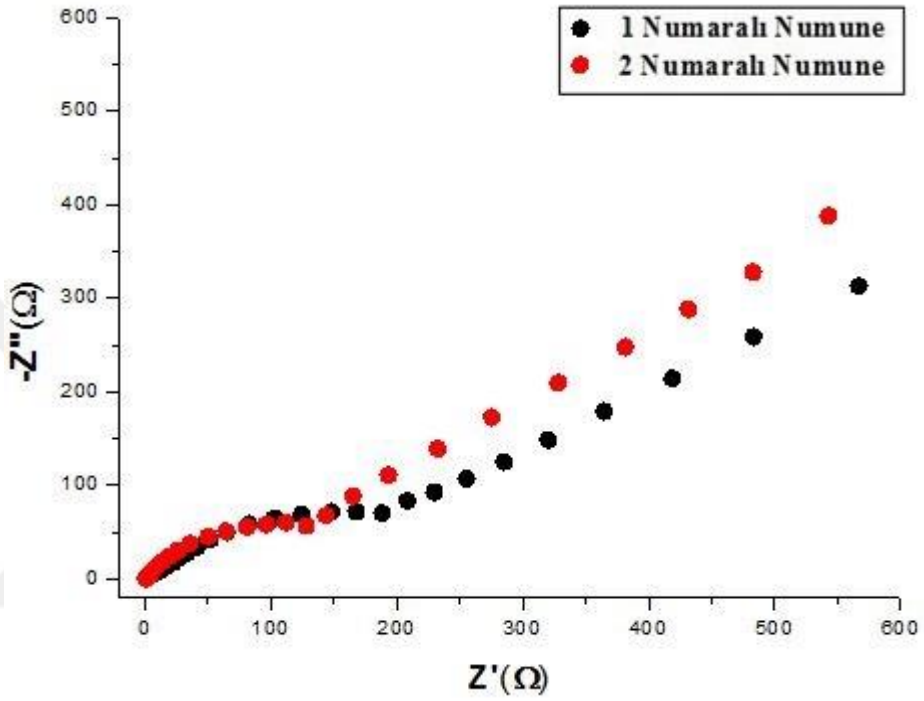
Grafiklerdeki anodik ve katodik piklerin oluştuğu voltajların birbirlerinden farklı olması, katot yapısı içerisindeki direncin yüksek olması anlamına gelmektedir. Her iki grafikte de anodik ve katodik piklerin farklı voltajlarda bulunması, iki numunenin de dirençlerinin yüksek olduğunu göstermektedir [80].

5.7 Empedans Analizi Sonuçları

1 ve 2 numaralı numunelere empedans analizi uygulanmış ve sonuçlar hız testleri ile ilişkilendirilerek uygulanan yüzey modifikasyonunun etkisi anlaşılmaya çalışılmıştır. 2 V'da 1 ve 2 numaralı numunelere uygulanan empedans testi sonuçlarının Nyquist grafikleri Şekil 5.11'de gösterilmiştir. Bu grafiklerde, yüksek frekans bölgesindeki yarı çemberin bitiş noktası partiküllerin yük transfer direncini belirtmekte, düşük frekans bölgesindeki eğimi ise Li^+ difüzyonunu temsil etmektedir.

Yapılan empedans analizi sonuçlarına göre 1 numaralı numunenin 2 numaralı numuneye göre yük transfer direnci daha yüksek çıktığı görülmektedir. Partiküllerin yük transfer direncinin yüksek çıkması artan C hızlarına pilin daha dayanıksız olduğunu göstermektedir. 2 numaralı numunenin 1 numaralı numuneye göre artan C hızlarına karşı dayanıklılığının daha fazla olduğu yapılan hız testlerinde de görülmüştür ve bu sonuç ile empedans analizi sonuçları uyuşmaktadır. 2 numaralı numunede ağırlıkça %0,5 Al_2O_3 bulunmasına rağmen yük transfer direncinin 1

numaralı numuneden daha düşük olmasının temel sebebi ise Machida ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada değindikleri gibi yüzey modifikasyonunun katot yüzeyinde iyi dağılım göstererek, tamamen yalıtkan olan SEI tabakasının oluşumunu bir miktar engellemesidir [81]. SEI tabakasının kalınlaşamaması direncin daha düşük olmasını sağlamaktadır.



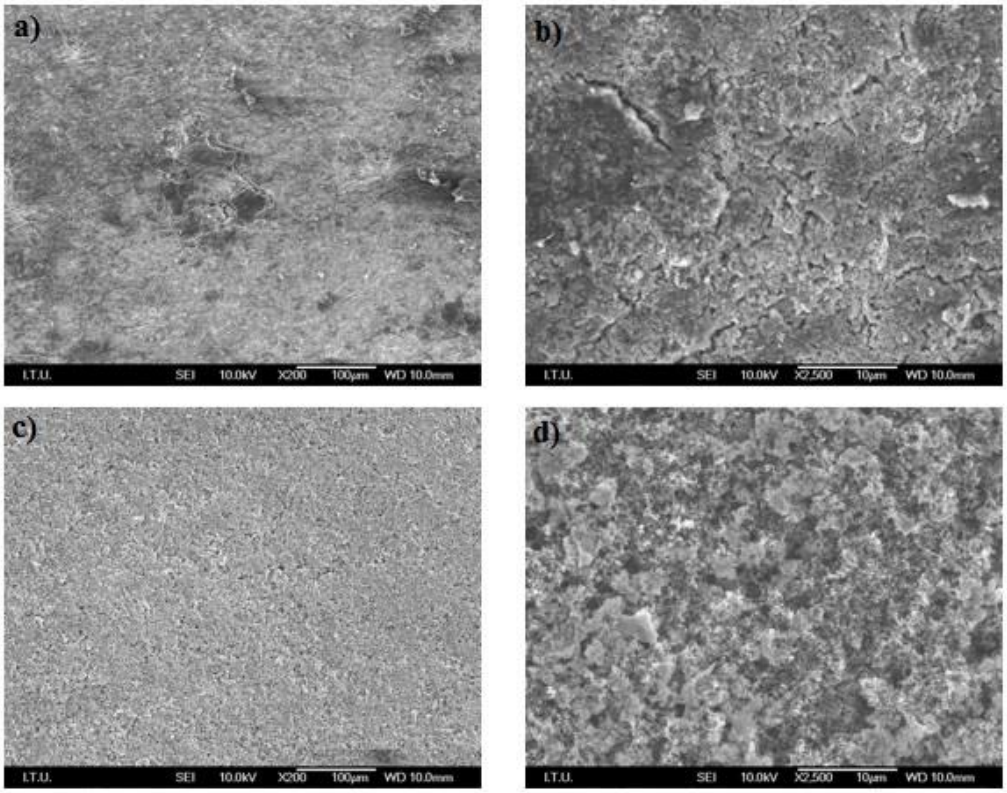
Şekil 5.11: 1 ve 2 numaralı numunelere ait Nyquist grafiği.

5.8 Galvanostatik Test Sonucu Katot Morfolojileri

Galvanostatik testler sonucunda katot morfolojilerini gözlemlemek amacıyla SEM analizi uygulanmıştır. 50 çevrim sonunda yüzey modifikasyonsuz ve Al_2O_3 yüzey modifikasyonlu $Li_{1,2}Ni_{0,2}Co_{0,08}Mn_{0,52}O_2$ katotlar 200 ve 2500 büyütmede incelenmiştir (Şekil 5.12).

Yüzey morfolojileri incelendiğinde her iki büyütmede de yüzey modifikasyonsuz numunede çatlaklar gözükürken, Al_2O_3 yüzey modifikasyonu uygulanmış numunede görüldüğü kadarıyla çatlak bulunmamaktadır. Al_2O_3 yüzey modifikasyonu sayesinde partiküllerin birbirleri ile etkileşimlerinin ve elektrolit ile etkileşimlerinin farklılaşarak lithasyonun etkilendiği ve bu sayede hacimsel değişimle oluşabilecek yapısal hataların önlediği söylenebilir. Bu SEM sonuçları da göstermektedir ki uygulanan yüzey

modifikasyonu bu amacını yerine getirmiş, çatlak oluşmasını engellemiştir. Al_2O_3 yüzey modifikasyonunun yapıyı daha stabil hale getirerek çatlak oluşmasını engellemesi galvanostatik test sonuçları ile de örtüşmektedir. 50 çevrim sonucunda yapının daha stabil kalmasını sağlayarak kapasite korunumunu yüzey modifikasyonsuz numuneye göre %19 artırmıştır.



Şekil 5.12: 50 çevrim sonrasında 1numaralı numunenin a)200 ve b)2500 büyütmelerdeki, 2 numaralı numunenin c)200 ve d)2500 büyütmelerdeki SEM görüntüleri.

6. GENEL SONUÇLAR

Bu tezde katmanlı yapıya sahip $Li_{1,2}Ni_{0,2}Co_{0,08}Mn_{0,52}O_2$ tozları sol-jel yöntemi ile üretilmiş, bir kısmına ise elektrokimyasal performansa etkisini gözlemlemek amacıyla ağırlıkça %0,5 Al_2O_3 yüzey modifikasyonu sol-jel yöntemiyle uygulanmıştır. Bu numunelere XRD, SEM ve EDS analizleri yapılmıştır. XRD sonucunda tozlar içerisinde bulunması gereken $LiMO_2$ (M=Ni, Mn, Co) ve Li_2MnO_3 fazları gözlemlenmiştir. Özellikle Li_2MnO_3 süperkafes piklerinin olması Li_2MnO_3 fazının oluştuğunu göstermektedir. Öte yandan I(003)/I(104) oranının 1,2'den küçük olması sonucu katyon karışımının yüksek olduğu, bunun da kapasite kayıplarına yol açacağı bilinmektedir. SEM analizlerinde ise partiküllerin 50 - 200 nanometre arasında değiştiği, partikül şekillerinin ise küresele yakın şekilde olduğu anlaşılmıştır. Yüzey modifikasyonsuz ve Al_2O_3 yüzey modifikasyonu uygulanmış numunelerin SEM görüntüleri arasında belirgin bir fark gözlenmemiştir. Başta alüminyum olmak üzere tozdaki diğer elementlerin ağırlıkça yüzdeleri hakkında bilgi edinmek için EDS analizi yapılmış, elde edilen sonuçlar olması gereken değerlere çok yakın çıkmıştır.

Üretilen tozlar laminasyon yöntemi ile aluminyum altlık üzerine kaplanmış, kaplanan altlıklar düğme pil yapılarak galvanostatik teste tabi tutulmuşlardır. Galvanostatik testler 2 V-4,8 V arasında 25 mA/g'da ve 0,1C hızında yapılmıştır. Şarj-deşarj kapasitesi ve çevrim değişimi ile 1., 5., 25., 50. çevrimdeki voltaj-kapasite eğrileri her iki numune için de çizilmiştir. İlk şarjdaki voltaj-kapasite eğrisine bakıldığında Ni yükseltgenmesinin gerçekleştiği 3.8 V ve Co yükseltgenmesinin gerçekleştiği 4.4 V'da olması gereken platolar gözlemlenmiştir. Ayrıca Li_2MnO_3'ün 4.3 V'da aktive olmasıyla hızlı bir kapasite artışı görülmüştür. Şarj kapasitesi-çevrim grafiğinde ilk şarj kapasitesi 1 ve 2 numaralı numuneler için sırasıyla 341,1 mAsa/g ve 323,3 mAsa/g olarak bulunmuş, ikinci çevrimde ise 1 numaralı pilde daha fazla olmak üzere her iki pilin şarj kapasiteleri ani düşüşe uğramıştır. Bunun sebebi ise yüksek voltajda elektrolite Li_2O salınması sonucu yapıdan ayrılan lityumun tersinir reaksiyon ile tekrar yapıya girememesi ve elektrolitin oksitlenmesidir. Deşarj kapasitesi-çevrim grafiğinde ise ilk deşarj kapasiteleri sırasıyla 228,7 mAsa/g ve 235,2 mAsa/g olarak bulunmuş,

50 çevrim sonundaki deşarj kapasiteleri ise sırasıyla 157,8 mAsa/g ve 206,9 mAsa/g olmuştur. Buradan hareketle deşarj kapasite korunumu 50 çevrim sonunda sırasıyla %68,9 ve %87,9 olarak bulunmuştur(Çizelge 6.1). Al_2O_3 yüzey modifikasyonunun partiküller üzerinde koruyucu bariyer görevi yapması katot elektrolit arayüzeyinin oksitlenmesini ve HF atakları sonucu geçiş metallerinin katottan uzaklaştırılmasını engellemiştir. Aynı zamanda yapısal stabilitenin korunmasına destek olmuştur. Al_2O_3 yüzey modifikasyonunun bu olumlu etkileri yüzey modifikasyonu uygulanmış numunenin, diğer numuneye oranla daha yüksek ilk deşarj kapasitesine ve daha yüksek kapasite korunumuna sahip olmasınıa neden olmuştur.

Çizelge 6.1: Galvanostatik test sonuçlarının tablo halinde gösterimi.

Numune	**Test Hızı**	**İlk Şarj Kapasitesi (mAsa/g)**	**İlk Deşarj Kapasitesi (mAsa/g)**	**Son Deşarj Kapasitesi (mAsa/g)**	**50 Çevrim Sonunda Kapasite Korunumu(%)**
Yüzey Modifikasyonsuz	0,1C	341,1	228,7	157,8	68,9
%0,5 Al_2O_3 Yüzey Modifikasyonlu	0,1C	323,3	235,2	206,9	87,9

Yapılan çevrimsel voltametri testinde gerekli anodik ve katodik pikler görülmüş. empedans testleri sonucunda ise yüzey modifikasyonlu numunenin daha düşük yük transfer direncine sahip olduğu görülmüştür. 0,1C, 0,2C, 0,5C, 1C, 2C ve tekrar 0,1C hızlarında altışar çevrimde yapılan hız teslerinde de empedans testi sonuçları doğrulanmış, yüksek C hızlarına Al_2O_3 yüzey modifikasyonlu numunenin daha dayanıklı olduğu anlaşılmıştır. Al_2O_3 yüzey modifikasyonlu numunenin daha düşük transfer direncine sahip olmasının sebebi katot yüzeyinde SEI filmi oluşumunu azaltması olarak gösterilmiştir.

Alınan tüm bu sonuçlara göre %0,5 Al_2O_3 yüzey modifikasyonu, bu çalışmanın esas amacı olan lityumca zengin NCM katot malzemelerinde elektrokimyasal performansın artırılması açısından başarılı olmuştur ve düşük ağırlıkça yüzdelerde yapılan Al_2O_3 yüzey modifikasyonunun da verimli olabileceğini göstermiştir.

7. ÖNERİLEN ÇALIŞMALAR

Yapılan çalışmada ağırlıkça %0,5 Al_2O_3 modifikasyonu $Li_{1,2}Ni_{0,2}Co_{0,08}Mn_{0,52}O_2$ kompozisyonundaki lityumca zengin NCM katot malzemesine uygulanmıştır. Benzer lityumca zengin NCM kompozisyonlarına uygulanarak başarılı sonuçlar almış yüzey modifikasyon yüzdeleri olan ağırlıkça % 0,5 ve %1,5 arasındaki yüzdelerde tarama yapılarak yüksek ilk deşarj kapasitesi ve yüksek kapasite korunumu açısından optimum Al_2O_3 yüzey modifikasyon yüzdesi bulunabilir. Ayrıca $Li_{1,2}Ni_{0,2}Co_{0,08}Mn_{0,52}O_2$ kompozisyonu yerine diğer lityumca zengin NCM kompozisyonlarına Al_2O_3 yüzey modifikasyonları uygulanıp, elektrokimyasal özellikleri karşılaştırılabilir.

KAYNAKLAR

[1] Volta, A. (1800). On the electricity excited by the mere contact of conducting substances of different kinds. In a letter from Mr. Alexander Volta, FRS Professor of Natural Philosophy in the University of Pavia, to the Rt. Hon. Sir Joseph Banks, Bart. KBPRS. Philosophical transactions of the Royal Society of London, 403-431.

[2] Leclanche, G. (1866). New Form of Galvanic Battery. Compt. rend, 83, 54-56.

[3] Linden, D. Reddy, T. B. (Ed.). (2002). Handbook of Batteries, (3. Baskı), New York: McGraw-Hill, Bölüm 35.

[4] Url-1, http://www.pmbl.co.uk/lithium_ion_battery_history.aspx, erişim tarihi: 20.04.2017.

[5] Url-2, http://www.marketwatch.com/story/lithium-ion-battery-market-is-projected-to-reach-us-7742-bn-in-2024-global-industry-analysis-size-share-growth-trends-and-forecast-2016---2024-tmr-2016-09-19, erişim tarihi: 21.04.2017.

[6] Pillot, C. (2013). Micro Hybrid, HEV, P-HEV and EV market 2012-2025 impact on the battery business, Aivcenne Energy.

[7] Goodenough, J. B., Kim, Y. (2010). Challenges for Rechargeable Li Batteries, *Chem. Mater.*, 22 (3), 587–603.

[8] Chen, Z., Lee, D., Sun, Y., & Amine, K. (2011). Advanced cathode materials for lithium-ion batteries. MRS Bulletin, 36(7), 498-505.

[9] Nitta, N., W, F., Lee, J.T., Yushin, G. (2015). Li-ion battery materials: present and future, *Materials Today*, 18, 252-264.

[10] Rozier, P., Tarascon, J. M. (2015) Review—Li-Rich Layered Oxide Cathodes for Next-Generation Li-Ion Batteries: Chances and Challenges, *J. Electrochem. Soc.*, 162(14), A2490-A2499.

[11] Url-3, http://www.epectec.com/batteries/cell-comparison.html, erişim tarihi: 10.04.2017.

[12] Url-4, http://www.pasticheenergysolutions.com/applications/, erişim tarihi 13.04.2017.

[13] Url-5, Carbon Anode Materials for Lithium Ion Batteries, (2015). In Hitachi Chemical, http://www.hitachi-chem.co.jp/english/ir/mp _03.html, erişim tarihi: 04.04.2017.

[14] Url-6, Battery Anodes, In Energy Materials Center at Cornell University, http://www.emc2.cornell.edu/content/view/battery-anodes.html, erişim tarihi: 15.04.2017.

[15] Shukla, A. K., Kumar, T. P. (2008). "Materials for Next Generation Lithium Batteries", *Current Science*, 94, 317-327.

[16] Inoue, N., Zou, Y. (2005). Electronic Structure and Lithium Ion Migration of $La_{4/3-y}Li_{3y}Ti_2O_6$ using Cluster Model, *Solid State Ionics*, 176.

[17] Hummel, R. E. (2011). Properties of Materials, NY: Springer, 110-111.

[18] Yao, F., Cojocaru C. S. (2013). Carbon-Based Nanomaterials as an Anode for Lithium Ion Battery. Micro and nanotechnologies/ Microelectronics. Ecole Polytechnique X.

[19] Casas, C. D. L., Li, W., J. (2012). A review of application of carbon nanotubes for lithium ion battery anode material. *Power Sources*, 208, 74-85.

[20] Endo, M., Kim, C., Nishimura, K., Fujino, T., Miyashita, K. (2000). Recent development of carbon materials for Li ion batteries. *Carbon*, 38, 183-197.

[21] Zhang W. J. (2011). A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries. 196, 13-24.

[22] Yuan, J., Liu, X., and Zhang, H. (Ed.). (2013). Lithium-Ion Batteries: Advanced Materials and Technologies. 7, USA: CRC Press.

[23] Demiray, M. (2007). Bazı Metal Oksit İçeren Bileşiklerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi.

[24] Bloom, I., Jansen, A. N., Abraham, D. P., Knuth, J., Jones, S. A., Battaglia, V.S., Henriksen, G. L. (2003). *Journal of Power Sources*, 124 (2), 538.

[25] Meng, S. Y., Qian D., and Xu B. (2012). Recent progress in cathode materials research for advanced lithium ion batteries, *Materials Science and Engineering Report*, 73, 51-65, doi:10.1016/j.mser.2012.05.003.

[26] Hu, M., Pang, X. and Zhou, Z. (2013). Recent progress in high-voltage lithium ion batteries, *Journal of Power Sources*, 237, 229-242. Doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.03.024.

[27] Kang, S. -H., Goodenough, J. B., Rabenberg L. K. (2001). Effect of Ball-Milling on 3-V Capacity of Lithium−Manganese Oxospinel Cathodes. *Chem. Mater*., **13**, 1758-1764.

[28] Liu, W., Farrington, G. C., Chaput, F., Dunn, B. (1996). Synthesis and Electrochemical Studies of Spinel Phase $LiMn_2O_4$ Cathode Materials Prepared by the Pechini Process, *J. Electrochem. Soc.*, 143(3), 879-884.

[29] Doughty, D., Rother, E.P. (2012). Lithium Ion Battery Safety. *Electrochemical Society Interface*, 21 (2), 35.

[30] Armand, M., Gauthier, M., Magnan, J., Ravet, N. (2004) Method for synthesis of carbon-coated redox materials with controlled size, Google Patents US.

[31] Chung, S.-Y. (2002). Bloking, J.T., Chiang. Y.-M., Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes**,** *Nature Materials*, 1 (2), 123.

[32] Delacourt, C., L. Laffont, R. Bouchet, C. Wurm, J.-B. Leriche, M. Morcrette, J.-M. Tarascon, and C. Masquelier (2005). Toward Understanding of Electrical Limitations (Electronic, Ionic) in $LiMPO_4$ (M = Fe, Mn) Electrode Materials. *J. Electrochem. Soc*., 152 (5) , A913 -A921.

[33] Okada, S., Sawa, S., Egashira, M., Yamaki, J., Tabuchi, M., Kageyama, H., Konishi, T., Yoshino, A. (2001). Cathode properties of phospho-olivine $LiMPO_4$ for lithium secondary batteries, *J. Power Sources*, 97, 430.

[34] Zhang W. J. (2011). Structure and performance of $LiFePO_4$ cathode materials: A review. *J of Power Sources*, 196, 2962-2970.

[35] Daniel, C., Mohanty, D., Li, J., Wood, D. (2014). Cathode Materials Review. AIP Conference Proceedings, 1597, 26.

[36] Denizli, F. (2011). Lityum İyon Pilleri için Elektron Demeti ile Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi Kullanılarak İnce Film Anot Malzemesi Üretimi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.

[37]Url-7, Buchmann, I. (2012). Types of Battery Cells, http://batteryuniversity.com/learn/article/types_of_battery_cells, erişim tarihi: 03.02.2015.

[38] Pan, C., Zhu, Y., Yang, Y., Hou, H., Jing, M., Song, W., Yang, X., JI, X. (2015). Influences of transition metal on structural and electrochemical properties of NCM cathode materials. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 26, 1396−1402.

[39] Choi, J., Lee, J. (2016). Improved electrochemical properties of $Li(Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2})O_2$ by surface coating with $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$. *Journal of Power Sources*, 307, 63-68.

[40] Oljaca M., Blizanac, B., Du Pasquier, A., Sun, Y., Bontchev, R., Suszko, A., Wall, R., Koehlert, K. (2013). Novel $Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$ cathode morphologies for high power Li ion Batteries.

[41] Kong J., Ren, C., Tai, G., Zhang, X., Li, A., Wu, D., Li, H., Zhou, F. (2014). Ultrathin ZnO coating for improved electrochemical performance of NCM523 cathode material. *Journal of Power Sources*, 266, 433-439.

[42] Bruer, V., Fride & Lu, Huaquan & Zhou, Haitao & Svensson, Ann & Fossdal, Anita & Sheridan, Edel & Lu, S., (2013), High capacity $Li[Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}]O_2$ synthesized by sol–gel and co-precipitation methods as cathode materials for lithium-ion batteries. *Solid State Ionics*, 105–111, 249–250.

[43] Johnson, C. S., Kim, J-S., Lefief, C., Li, N., Vaughey, J. T., Thackeray, M. M. (2004). The significance of the Li_2MnO_3 component in 'composite' $xLi_2MnO_3 \cdot (1-x)LiMn_{0.5}Ni_{0.5}O_2$ electrodes. *Electrochem. Comm.*, 6, 1085.

[44] Mizushima, K., Jones, P. C., Wiseman, P. J., Goodenough, J. B. (1980). Li_xCoO_2 ($0<x<-1$): A new cathode material for batteries of high energy density Mater. Res. Bull., 15, 783.

[45] Wang, H., Tang, A.,Wang, K. (2011). Thermal Behavior Investigation of $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$-Based Li-ion Battery under Overcharged Test. *Chin. J. Chem.*, 29(1), 27-32.

[46] Brinkhaus, L., (2015). Degradation Phenomena of Lithium-rich Lithium-Nickel-Cobalt-Manganese-Oxide in Lithium-Ion-Batteries, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 17-27.

[47] Jiang, M., Key, B., Meng, Y. S., Grey, C.P. (2009). Electrochemical and Structural Study of the Layered, "Li-Excess" Lithium-Ion Battery Electrode Material $Li[Li_{1/9}Ni_{1/3}Mn_{5/9}]O_2$, Chem. Mater. 21, 2733.

[48] Yu, H., Kim, H., Wang, Y., He, P., Asakura, D., Nakamura, Y., Zhou, H. (2012) High-energy 'composite' layered manganese-rich cathode materials via controlling Li_2MnO_3 phase activation for lithium-ion batteries. *Phys. Chem.*, 14(18), 6584.

[49] Ates, M.N., Jia, Q., Shah, A., Busnaina, A., Mukerjee, S., Abraham, K.M. (2014) Mitigation of Layered to Spinel Conversion of a Li-Rich Layered Metal Oxide Cathode Material for Li-Ion Batteries, *Journal of The Electrochemical Society*, 161, (3), A290-A301.

[50] Kakihana, M., Yoshimura, M. (1999). Synthesis And Characterization Of Complex Multicomponent Oxides Prepared By Polymer Complex Method. Bulletin of the Chemical Society of Japon, 72, 1427–1443.

[51] Eker, E. (2006). Lantanborat Bileşiğinin Katı Hal Yöntemi ile Sentezi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi.

[52] Arikan, M. (2010). Katı Hal Reaksiyonuyla Stronsiyum Aluminat Esaslı Fosforesans Malzeme Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.

[53] Darab M., Synthesis and Characterization of Nanostructured Cathode Material (BSCF) for Solid Oxide Fuel Cells, Yüksek Lisans Tezi, Royal Institute of Technology (KTH), 67-71.

[54] Çetintaşoğlu, M.E., (2016) Sol-Jel Yöntemi Uygulanarak ZrO_2 ile Yüzey Modifikasyonu Yapılmış $LiMn_2O_4$ Yapısının Sentezlenmesi ve Katot Aktif Malzemesi Olarak İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.

[55] Url-8, http://www.lehigh.edu/imi/teched/LecBasic/Marques_Sol_gel.pdf, erişim tarihi: 28.04.2017.

[56] Rehg, T., Higgins, B. G. (1992). Spin coating of colloidal suspensions. *Alche Jorunal*, 38, 489-501.

[57]Url-9,

http://www.sneresearch.com/eng/info/show.php?c_id=4970&pg=5&s_sort=&sub_cat=&s_type=&s_word= , erişim tarihi: 30.04.2017.

[58] Brinker, C. J., Scherer, G. W. (1990). Fundementals of sol-gel dip coating. Sol-Gel Science, CA: San Diego.

[59] Bierwagen, G. (1992). Film coating technologies and adhesion. Elecktrochemical *Electrochimica Acta*, 37, 1471–1478.

[60] Url-10, http://www.eng.ox.ac.uk/tan/lab-facilities, erişim tarihi 30.04.2017.

[61] URL-11, http://www.mtixtl.com/MicrometerAdjustableFilmApplicator-250mm-EQ-Se-KTQ-250.aspx, erişim tarihi: 01.05.2017.

[62] Wohlfahrt-Mehrens, M., Vogler, C., Garche, J. (2004). Aging Mechanisms of Lithium Cathode Materials. *J. Pow. Sourc*., 127, 58-64.

[63] Reed, J., Ceder, G., Ven, A. V. D. (2001). Layered-to-Spinel Phase Transition in Li_xMnO_2. *J. Electrochem. Soc.*, 4(6), A78-A181.

[64] He, W., Yuan, D., Qian, J., Ai, X., Yang, H., Cao, Y. (2013). Enhanced high-rate capability and cycling stability of Na-stabilized layered $Li_{1.2}[Co_{0.13}Ni_{0.13}Mn_{0.54}]O_2$ cathode material, *J. Mater. Chem. A.*, 1, 11397.

[65] Li, Q., Li, G., Fu, C., Luo, D., Fan, J., Li, L. (2014). K+-Doped $Li_{1.2}Mn_{0.54}Co_{0.13}Ni_{0.13}O_2$: A Novel Cathode Material with an Enhanced Cycling Stability for Lithium-Ion Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6, 10330−10341.

[66] Jina, X., Xua, Q., Liua, H., Yuana, X., Xiaba, Y. (2014) Excellent rate capability of Mg doped $Li[Li_{0.2}Ni_{0.13}Co_{0.13}Mn_{0.54}]O_2$ cathode material for lithium-ion battery, *Electrochimica Acta*, 136, 19–26.

[67] Zhou, L., Tian, M., Deng, Y., Zheng, Q., Xu, C., Lin, D. (2016). La_2O_3-coated $Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2$ as cathode materials with enhanced specific capacity and cycling stability for lithium-ion batteries, *Ceramics International*, 42, 15623–15633.

[68] Andersson, A. M., Abraham, D. P., Haasch, R., MacLaren, S., Liu, J., Amine, K. J. (2002). Surface Characterization of Electrodes from High Power Lithium-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 149, A1358-A1369.

[69] Zhou, Y., Bai, P., Tang, H., Zhu, J., Tang, Z. (2016). Chemical deposition synthesis of desirable high-rate capability Al_2O_3-coated $Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2$ as a Lithium ion battery cathode material, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 782, 256–263.

[70] Wu, Y., Manthiram, A. (2008). Effect of surface modifications on the layered solid solution cathodes $(1-z)Li[Li_{1/3}Mn_{2/3}]O_2-(z)Li[Mn_{0.5} - yNi_{0.5} - yCo_{2y}]O_2$, *Solid State Ionics*, 180, 50–56.

[71] Kong J., **Wang, S., Tai, G., Wang, L., Zhai, H., Wu, D., Li, A., Li, H.** (2016) Enhanced electrochemical performance of $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ cathode material by ultrathin ZrO_2 coating, *Journal of Alloys and Compounds*, 657, 593-600.

[72] Li, Bing & Li, Chao & Cai, Jijun & Zhao, Jinbao., (2016). The role of SnO_2 surface coating in the electrochemical performance of $Li_{1.2}Mn_{0.54}Co_{0.13}Ni_{0.13}O_2$ cathode materials. *Journal of Power Sources, 325, 84-90.*

[73] Jin, Y., Xu, Y., Sun, X., Xiong, L., Mao, S. (2016). Electrochemically active MnO_2 coated $Li_{1.2}Ni_{0.18}Co_{0.04}Mn_{0.58}O_2$ cathode with highly improved initial coulombic efficiency, *Applied Surface Science*, 384, 125–134.

[74] Shi, S. J., Zhang, Y. J., Zhang, Y. D., Zhao X. Y., Wang, X. L., Gu, C. D. (2013). Effect of Sm_2O_3 modification on $Li[Li_{0.2}Mn_{0.56}Ni_{0.16}Co_{0.08}]O_2$ cathode material for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 108, 441-448.

[75] He, H., Zan, L., Zhang, Y. (2016). Effects of amorphous V_2O_5 coating on the electrochemical properties of $Li[Li_{0.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}]O_2$ as cathode

material for Li-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 680, 95-104.

[76] Fu, C., Li, G., Luo, D., Zheng, J., Li, L. (2014). Gel-Combustion Synthesis of $Li_{1.2}Mn_{0.4}Co_{0.4}O_2$ Composites with High Capacity and Superior Rate Capability for Lithium-Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2, 1471−1483.

[77] Kong, J., Zhai, H., Ren, C., Gao, M., Zhang, X., Li, H., Tang, Z., Zhou, F. (2013). Synthesis and electrochemical performance of macroporous $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ by a modified sol–gel method, *Journal of Alloys and Compounds*, 577, 507–510.

[78] Riley, L.A., Atta, S.V., Cavanagh, A.S., Yan, Y., Georgee, S.M., Liu, P., Dillon, A.C., Lee, S.H., (2011). *J. Power Sources*, 196, 3317-3324.

[79] Hu, S. K., Cheng, G. H., Cheng, M. Y., Hwang, B. J., Santhanam, R. (2009). Cycle life improvement of ZrO_2-coated spherical $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ cathode material for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 188, 564-569.

[80] Hwang, B. J., Santhanam, R, Liu, D. G. (2001). Characterization of nanoparticles of $LiMn_2O_4$ synthesized by citric acid sol-gel method. *Journal of Power Sources*, 97-98, 443-446.

[81] Machida, N., Kashiwagi, J., Naito, M., Shigematsu, T. (2012). Electrochemical properties of all-solid-state batteries with ZrO_2 – coated $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ as cathode materieals. *Solid State Ionics*, 225, 354-358.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : **Halis Gençer Kül**

Doğum Tarihi ve Yeri : **06.09.1992/ Kadıköy**

E-posta : gencerkul@gmail.com

Öğrenim Durumu:

- **Lisans** : 2015, İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Kimya Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği (%100 İngilizce)