

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**LİTYUM-İYON PİLLERDE NANO YAPILI  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  ve  
 $\text{LiM}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4/\text{C}$  KATOT MATERYALLERİN SENTEZİ**

**DOKTORA TEZİ**

**Yük. Kimyager Ahmet ÖRNEK**

**Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA**  
**Enstitü Bilim Dalı : FİZİKOKİMYA**  
**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mahmut ÖZACAR**

**Nisan 2013**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

LİTYUM-İYON PİLLERDE NANO YAPILI  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  ve  
 $\text{LiM}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4/\text{C}$  KATOT MATERYALLERİN SENTEZİ

DOKTORA TEZİ

Yük. Kimyager Ahmet ÖRNEK

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Bu tez 09 / 04 / 2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.



Prof. Dr. Mahmut ÖZACAR  
Jüri Başkanı



Prof. Dr. Ali Osman AYDIN  
Üye



Prof. Dr. Fehim FINDIK  
Üye



Prof. Dr. Asiye Safa ÖZCAN  
Üye



Prof. Dr. Sibel ZOR  
Üye

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü'nde hazırlanmış bir doktora tez çalışmasıdır. Tezin hazırlanmasında her türlü imkânı ve desteğini sunan danışman hocam Sayın Prof. Dr. Mahmut ÖZACAR'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez izleme jürimde yer alan ve yapıcı yaklaşımları ile bana ufuk açan Sayın Prof. Dr. Ali Osman AYDIN ve Sayın Prof. Dr. Fehim FINDIK'a teşekkür ederim.

Kimya Bölümü'nde Arş. Gör. Emrah BULUT'a ve lisans döneminden arkadaşım Dr. Mustafa CAN'a moral-motivasyon ve desteklerinden ötürü teşekkür ederim.

Zor zamanlarımda sürekli yanımda olan ve iki çocuğumuzun bakımı noktasında zaman zaman tek başına sorumluluk üstlenmek durumunda kalan ve bu durumu bana yansıtmayan değerli eşim Biyoloji Öğretmeni Çiğdem ÖRNEK'e teşekkür ederim.

Son olarak, hayatım boyunca maddi ve manevi desteğini bir an olsun bile esirgemeyen annem Gülten ÖRNEK, babam İbrahim ÖRNEK ve ablam Oya ÖRNEK'e teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasını 2010-02-04-028 ve 2012-50-02-015 no'lu projelerle maddi olarak destekleyen Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER .....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	vi
TABLolar LİSTESİ .....	xxiv
ÖZET .....	xxviii
SUMMARY .....	xxiv

### BÖLÜM 1.

GİRİŞ .....	1
-------------	---

### BÖLÜM 2.

PİL SİSTEMLERİ VE LİTYUM-İYON PİLLER.....	5
2.1. Birincil Piller.....	8
2.1.1. Çinko-karbon piller .....	8
2.1.2. Alkali piller .....	9
2.1.3. Çinko-hava piller .....	10
2.1.4. Civa oksit piller .....	11
2.1.5. Gümüş oksit piller .....	12
2.1.3. Metalik lityum pilleri .....	13
2.2. İkincil Piller .....	14
2.2.1. Kurşun-asit piller.....	14
2.2.2. Nikel-kadmiyum piller .....	15
2.2.3. Nikel-metal hidrür piller .....	16
2.2.4. Lityum polimer piller .....	18
2.3. Lityum-İyon Piller .....	19
2.3.1. Lityum-iyon pillerde anot ve katot aktif materyaller .....	24

2.3.1.1. Tabakalı katot aktif materyalleri.....	25
2.3.1.2. Spinel katot aktif materyalleri.....	27
2.3.2. Lityum-iyon pillerde anot .....	28
2.3.3. Lityum-iyon pillerde elektrolit.....	29
2.4. Lityum Demir Fosfat (LiFePO <sub>4</sub> ) Katot Aktif Materyali .....	30
BÖLÜM 3.	
MATERYAL VE METOT .....	37
3.1. LiFePO <sub>4</sub> Materyalinin Sentezi ve Isıl İşlemler.....	37
3.2. Karbon Kaplama İşlemleri .....	38
3.3. Metal Katkılama İşlemleri .....	39
3.4. Sentezlenen Materyallerin Karakterizasyonu .....	40
3.4.1. Yapısal karakterizasyon.....	40
3.4.2. Morfolojik karakterizasyon.....	41
3.5. Elektrokimyasal Çalışmalar .....	41
3.5.1. Anot ve katodun hazırlanması.....	41
3.5.2. Elektrokimyasal karakterizasyon .....	42
BÖLÜM 4.	
DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	44
4.1. Isıl İşlemler .....	44
4.1.1. LiFePO <sub>4</sub> sentezine kalsinasyon sıcaklığının etkisi .....	44
4.1.2. LiFePO <sub>4</sub> sentezine kalsinasyon süresinin etkisi.....	55
4.1.3. LiFePO <sub>4</sub> sentezine ısıtma-soğutma hızının etkisi .....	61
4.2. Karbon Kaplama Çalışmaları.....	67
4.2.1. LiFePO <sub>4</sub> karbon kaplama işlemine karbon kaynaklarının etkisi.....	69
4.2.2. Karbon kaplama miktarının LiFePO <sub>4</sub> materyaline etkisi.....	80
4.3. Metal Katkılama Çalışmaları .....	87
4.3.1. LiFePO <sub>4</sub> kristal sistemine Co <sup>2+</sup> katkılama .....	88
4.3.2. LiFePO <sub>4</sub> kristal sistemine Ni <sup>2+</sup> katkılama.....	95
4.3.3. LiFePO <sub>4</sub> kristal sistemine Mn <sup>2+</sup> katkılama .....	102
4.3.4. LiFePO <sub>4</sub> kristal sistemine Ca <sup>2+</sup> katkılama .....	108

BÖLÜM 5.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....115

KAYNAKLAR..... 121

ÖZGEÇMİŞ ..... 135

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

a, b, c, V	: Kafes parametreleri ve hücre hacmi
Å	: Angström
eV	: Elektron volt
$\lambda$	: Dalga boyu
m	: Kütle
$\mu$ L	: Mikrolitre
$\mu$ m	: Mikrometre
nm	: Nanometre
$\Omega$	: Ohm
$\theta$	: Bragg açısı
2 $\theta$	: Salınım açısı
mV	: Milivolt
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
V	: Voltaj
XRD	: X-ışınları difraksiyonu
D	: Ortalama kristal boyutu
W	: Ölçülen pikin yarı yükseklikteki radyan değeri
CV	: Dönüşümlü voltogram
M	: Molarite
C	: Akım yoğunluğu
EDS	: Enerji dağılım spektrometresi
S	: İletkenlik
TGA	: Termogravimetrik analiz
HRTEM	: Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu
BET	: Brunauer-Emmett-Teller
XPS	: X-ışınları fotoelektron spektrometresi

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Standart bir çinko-karbon pilin genel yapısı.....	8
Şekil 2.2.	Standart bir alkali pilin genel yapısı.....	10
Şekil 2.3.	Bir çinko-hava pilinin genel yapısı.....	11
Şekil 2.4.	Bir civa-oksit pilinin genel yapısı.....	12
Şekil 2.5.	Bir gümüş oksit pilinin genel yapısı.....	13
Şekil 2.6.	Standart bir metalik lityum pilinin genel yapısı.....	14
Şekil 2.7.	Bir kurşun-asit pilinin genel yapısı.....	15
Şekil 2.8.	Bir nikel-kadmiyum pilinin genel yapısı.....	15
Şekil 2.9.	Bir nikel-metal hidrür pilinin genel yapısı.....	17
Şekil 2.10.	Bir lityum-polimer pilin genel yapısı.....	18
Şekil 2.11.	Şarj edilebilir pillerin gravimetrik ve volumetrik enerji yoğunluklarının karşılaştırılması.....	20
Şekil 2.12.	Bir lityum-iyon pilde deşarj prosesinin şematik gösterimi.....	21
Şekil 2.13.	Tabakalı LiCoO <sub>2</sub> katot aktif materyalinin yapısı.....	26
Şekil 2.14.	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> katot aktif materyalinin kristal yapısı ve Li <sup>+</sup> difüzyon yolu.....	27
Şekil 2.15.	LiFePO <sub>4</sub> bileşiğinin Kristal yapısı.....	32
Şekil 2.16.	Günümüzde kullanılan ikincil pillerin spesifik kütleli kapasiteleri.....	33
Şekil 2.17.	LiFePO <sub>4</sub> - FePO <sub>4</sub> bileşiklerinin kristal yapıları ve Li <sup>+</sup> iyonlarının şarj-deşarj pozisyonu.....	35
Şekil 3.1.	Karbon kaplama işlemlerinde kullanılan organik bileşiklerin molekül yapıları.....	39
Şekil 3.2.	LiFePO <sub>4</sub> sentezinde ön kalsinasyon grafiği.....	39
Şekil 3.3.	LiFePO <sub>4</sub> sentezinde kalsinasyon grafiği.....	40



Şekil 4.1.	500-700 °C sıcaklık aralığında sentezlenen LiFePO <sub>4</sub> katot materyallerinin XRD kırınım desenleri (Sentez yöntemi; birlikte çöktürme, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; % 85-15 Ar-H <sub>2</sub> gaz karışımı, sıcaklık artma-azalma hızı; 2 °Cdak <sup>1</sup> ).....	46
Şekil 4.2.	500-700 °C sıcaklık aralığında sentezlenen LiFePO <sub>4</sub> katot aktif materyaline ait hesaplanan kafes hacimleri (Sentez yöntemi; birlikte çöktürme, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; % 85-15 Ar-H <sub>2</sub> gaz karışımı, sıcaklık artma-azalma hızı; 2 °Cdak <sup>1</sup> ).....	49
Şekil 4.3.	500-700 °C sıcaklık aralığında sentezlenen LiFePO <sub>4</sub> katot materyallerinin SEM görüntüleri (Sentez yöntemi; birlikte çöktürme, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; % 85-15 Ar-H <sub>2</sub> gaz karışımı, sıcaklık artma-azalma hızı; 2 °Cdak <sup>1</sup> ).....	50
Şekil 4.4.	500-700 °C sıcaklık aralığında sentezlenen LiFePO <sub>4</sub> katot materyalleri ile üretilen pillerin 0,5, 1, 2 ve 5 C akım yoğunluklarında 2,4-4,4 V potansiyel aralığında deşarj eğrileri (Sentez yöntemi; birlikte çöktürme, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; % 85-15 Ar-H <sub>2</sub> gaz karışımı, sıcaklık artma-azalma hızı; 2 °Cdak <sup>1</sup> , 1 C=170 mAhg <sup>-1</sup> ).....	52
Şekil 4.5.	500-700 °C sıcaklık aralığında sentezlenen LiFePO <sub>4</sub> katot materyalleri ile üretilen pillerin 0,5, 1, 2 ve 5 C akım yoğunluklarında deşarj kapasitelerinin döngü sayısı ile değişimleri (Sentez yöntemi; birlikte çöktürme, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; % 85-15 Ar-H <sub>2</sub> gaz karışımı, sıcaklık artma-azalma hızı; 2 °Cdak <sup>1</sup> , 1 C=170 mAhg <sup>-1</sup> ).....	53

Şekil 4.6.	600 °C sıcaklığında sentezlenen LiFePO <sub>4</sub> katot materyali ile üretilen pilin 0,1 mVs <sup>-1</sup> tarama hızıyla 2,4-4,4 V potansiyel aralığındaki dönüşümlü voltogramı (Sentez yöntemi; birlikte çöktürme, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; % 85-15 Ar-H <sub>2</sub> gaz karışımı, sıcaklık artma-azalma hızı; 2 °Cdak <sup>-1</sup> , 1 C=170 mAhg <sup>-1</sup> ).....	55
Şekil 4.7.	600 °C’de 3, 5, 7 ve 9 saat süre ile kalsine edilerek sentezlenen LiFePO <sub>4</sub> partiküllerine ait XRD kırınım desenleri (Sentez yöntemi; birlikte çöktürme, kalsinasyon atmosferi; % 85-15 Ar-H <sub>2</sub> gaz karışımı, sıcaklık artma-azalma hızı; 2 °Cdak <sup>-1</sup> ).....	56
Şekil 4.8.	600 °C’de farklı kalsinasyon süreleri uygulanarak sentezlenen LiFePO <sub>4</sub> katot aktif materyaline ait hesaplanan kafes hacimleri (Sentez yöntemi; birlikte çöktürme, kalsinasyon atmosferi; % 85-15 Ar-H <sub>2</sub> gaz karışımı, sıcaklık artma-azalma hızı; 2 °Cdak <sup>-1</sup> ).....	57
Şekil 4.9.	600 °C’de 3,5,7 ve 9 saat süre ile kalsine edilerek sentezlenen LiFePO <sub>4</sub> partiküllerine ait SEM görüntüleri (Sentez yöntemi; birlikte çöktürme, kalsinasyon atmosferi; % 85-15 Ar-H <sub>2</sub> gaz karışımı, sıcaklık artma-azalma hızı; 2 °Cdak <sup>-1</sup> ).....	58
Şekil 4.10.	600 °C’de 3, 5, 7 ve 9 saat süre ile kalsine edilerek sentezlenen LiFePO <sub>4</sub> katot materyalleri ile üretilen pillerin 0,5, 1, 2 ve 5 C akım yoğunluklarında 2,4-4,4 V potansiyel aralığında deşarj eğrileri (Sentez yöntemi; birlikte çöktürme, kalsinasyon atmosferi; % 85-15 Ar-H <sub>2</sub> gaz karışımı, sıcaklık artma-azalma hızı; 2 °Cdak <sup>-1</sup> , 1 C=170 mAhg <sup>-1</sup> ).....	59
Şekil 4.11.	600 °C’de 3, 5, 7 ve 9 saat süre ile kalsine edilerek sentezlenen LiFePO <sub>4</sub> katot materyalleri ile üretilen pillerin 0,5, 1, 2 ve 5 C akım yoğunluklarında deşarj kapasitelerinin döngü sayısı ile değişimleri (Sentez yöntemi; birlikte çöktürme, kalsinasyon atmosferi; % 85-15 Ar-H <sub>2</sub> gaz karışımı, sıcaklık artma-azalma hızı; 2 °Cdak <sup>-1</sup> , 1 C=170 mAhg <sup>-1</sup> ).....	60

Şekil 4.12.	600 °C’de 2, 5 ve 8 °Cdak <sup>-1</sup> ısıtma-soğutma hızları ile sentezlenen LiFePO <sub>4</sub> materyallerinin XRD kırınım desenleri (Sentez yöntemi; birlikte çöktürme, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; % 85-15 Ar-H <sub>2</sub> gaz karışımı).....	62
Şekil 4.13.	600 °C’de farklı ısıtma-soğutma hızları ile sentezlenen LiFePO <sub>4</sub> katot aktif materyaline ait hesaplanan kafes hacimleri (Sentez yöntemi; birlikte çöktürme, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; %85-15 Ar-H <sub>2</sub> gaz karışımı).....	63
Şekil 4.14.	600 °C’de 2, 5 ve 8 °Cdak <sup>-1</sup> ısıtma/soğutma hızları ile sentezlenen LiFePO <sub>4</sub> materyallerinin SEM görüntüleri (Sentez yöntemi; birlikte çöktürme, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; % 85-15 Ar-H <sub>2</sub> gaz karışımı).....	65
Şekil 4.15.	600 °C’de 2, 5 ve 8 °Cdak <sup>-1</sup> ısıtma-soğutma hızları ile sentezlenen LiFePO <sub>4</sub> katot materyalleri ile üretilen pillerin 0,5, 1, 2 ve 5 C akım yoğunluklarında 2,4-4,4 V potansiyel aralığında deşarj eğrileri (Sentez yöntemi; birlikte çöktürme, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; % 85-15 Ar-H <sub>2</sub> gaz karışımı).....	66
Şekil 4.16.	600 °C’de 2, 5 ve 8 °Cdak <sup>-1</sup> ısıtma-soğutma hızları ile sentezlenen LiFePO <sub>4</sub> katot materyalleri ile üretilen pillerin 0,5, 1, 2 ve 5 C akım yoğunluklarında deşarj kapasitelerinin döngü sayıları ile değişimi (Sentez yöntemi; birlikte çöktürme, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; % 85-15 Ar-H <sub>2</sub> gaz karışımı).....	67
Şekil 4.17.	Farklı karbon kaynakları kullanılarak yüzeyleri karbon ile kaplanan LiFePO <sub>4</sub> -C kompozit materyaline ait XRD kırınım desenleri (Kalsinasyon sıcaklığı; 600 °C, Sentez yöntemi; sol-jel destekli karbotermal indirgeme, jelleştirici; sitrik asit, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; % 85-15 Ar-H <sub>2</sub> gaz karışımı).....	71

- Şekil 4.18. Farklı karbon kaynakları kullanılarak yüzeyleri karbon ile kaplanan  $\text{LiFePO}_4\text{-C}$  kompozit materyaline ait hesaplanan kafes hacimleri (Kalsinasyon sıcaklığı;  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , Sentez yöntemi; sol-jel destekli karbotermal indirgeme, jelleştirici; sitrik asit, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; % 85-15  $\text{Ar-H}_2$  gaz karışımı)..... 72
- Şekil 4.19.  $600\text{ }^\circ\text{C}$ 'de karbon kaynağı olarak tannik asit kullanılarak yüzeyi karbon ile kaplanan  $\text{LiFePO}_4\text{-C}$  kompozit materyalinin termogravimetrik analizi (Sentez yöntemi; sol-jel destekli karbotermal indirgeme, jelleştirici; sitrik asit, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; % 85-15  $\text{Ar-H}_2$  gaz karışımı)..... 74
- Şekil 4.20. Farklı karbon kaynakları kullanılarak yüzeyleri karbon ile kaplanan  $\text{LiFePO}_4\text{-C}$  kompozit materyaline ait SEM görüntüleri (Kalsinasyon sıcaklığı;  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , Sentez yöntemi; sol-jel destekli karbotermal indirgeme, jelleştirici; sitrik asit, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; % 85-15  $\text{Ar-H}_2$  gaz karışımı, A-Saf  $\text{LiFePO}_4$ , B-  $\text{LiFePO}_4$ /Tartarik asit, C-  $\text{LiFePO}_4$ /Tannik asit, D-  $\text{LiFePO}_4$ /Gallik asit, E- $\text{LiFePO}_4$ /Stearik asit, F-  $\text{LiFePO}_4$ /Polietilen glikol)..... 75
- Şekil 4.21. Yüzeyi tannik asit kullanılarak karbon ile kaplanan  $\text{LiFePO}_4\text{-C}$  kompozit materyaline ait HR-TEM görüntüleri (Kalsinasyon sıcaklığı;  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , Sentez yöntemi; sol-jel destekli karbotermalindirgeme,jelleştirici; sitrik asit, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; % 85-15  $\text{Ar-H}_2$  gaz karışımı)..... 76
- Şekil 4.22.  $\text{LiFePO}_4\text{-C}$  materyaline ait HR-TEM görüntüsü ve  $\text{LiFePO}_4$  kristalinin (0 1 0) düzlemleri (Karbon kaynağı; tannik asit, Kalsinasyon sıcaklığı;  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , sentez yöntemi; sol-jel destekli karbotermalindirgeme,jelleştirici; sitrik asit, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; % 85-15  $\text{Ar-H}_2$  gaz karışımı)..... 77

- Şekil 4.23. 600 °C’de farklı karbon kaynakları ile yüzeyi karbon ile kaplanarak sentezlenen LiFePO<sub>4</sub> katot materyalleri ile üretilen pillerin 0,5, 1, 2 ve 5 C akım yoğunluklarında 2,4-4,4 V potansiyel aralığında deşarj eğrileri (Sentez yöntemi; sol-gel destekli karbotermal indirgeme, jelleştirici; sitrik asit, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; % 85-15 Ar-H<sub>2</sub> gaz karışımı)..... 78
- Şekil 4.24. 600 °C’de farklı karbon kaynakları ile yüzeyi karbon ile kaplanarak sentezlenen LiFePO<sub>4</sub> katot materyalleri ile üretilen pillerin 0,5, 1, 2 ve 5 C akım yoğunluklarında deşarj kapasitelerinin döngü sayıları ile değişimi (Sentez yöntemi; sol-gel destekli karbotermal indirgeme, jelleştirici; sitrik asit, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; % 85-15 Ar-H<sub>2</sub> gaz karışımı)..... 79
- Şekil 4.25. 600 °C sıcaklığında sentezlenen LiFePO<sub>4</sub>-C (tannik asit) katot aktif materyali ile üretilen pilin 0,1 mV s<sup>-1</sup> tarama hızıyla 2,4-4,4 V potansiyel aralığındaki siklik voltogramı (Sentez yöntemi; birlikte çöktürme, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; % 85-15 Ar-H<sub>2</sub> gaz karışımı, sıcaklık artma-azalma hızı; 2 °C dak<sup>-1</sup>, 1 C=170 mAh g<sup>-1</sup>)..... 81
- Şekil 4.26. Karbon kaynağı olarak tannik asit kullanılarak dört farklı karbon yüzdesi ile karbon ile kaplanan LiFePO<sub>4</sub>-C materyallerine ait XRD kırınım desenleri (Sentez yöntemi; sol-gel destekli karbotermal indirgeme, jelleştirici; sitrik asit, kalsinasyon sıcaklığı; 600 °C, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; % 85-15 Ar-H<sub>2</sub> gaz karışımı)..... 82
- Şekil 4.27. Karbon kaynağı olarak tannik asit kullanılarak dört farklı karbon yüzdesi ile karbon ile kaplanan LiFePO<sub>4</sub>-C materyallerine ait hesaplanan kafes hacimleri (Sentez yöntemi; sol-gel destekli karbotermal indirgeme, jelleştirici; sitrik asit, kalsinasyon sıcaklığı; 600 °C, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; %85-15 Ar-H<sub>2</sub> gaz karışımı)..... 83

- Şekil 4.28. Karbon kaynağı olarak tannik asit kullanılarak dört farklı karbon yüzdesi ile karbon ile kaplanan  $\text{LiFePO}_4\text{-C}$  materyallerine ait SEM görüntüleri (Sentez yöntemi; sol-gel destekli karbotermal indirgeme, jelleştirici; sitrik asit, kalsinasyon sıcaklığı;  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; % 85-15  $\text{Ar-H}_2$  gaz karışımı)..... 84
- Şekil 4.29. Karbon kaynağı olarak tannik asit kullanılarak dört farklı karbon yüzdesi ile karbon ile kaplanan  $\text{LiFePO}_4\text{-C}$  kompozit materyalleri ile üretilen pillerin 0,5, 1, 2 ve 5 C akım yoğunluklarında 2,4-4,4 V potansiyel aralığında deşarj eğrileri (Sentez yöntemi; sol-gel destekli karbotermal indirgeme, jelleştirici; sitrik asit, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; % 85-15  $\text{Ar-H}_2$  gaz karışımı)..... 85
- Şekil 4.30. Karbon kaynağı olarak tannik asit kullanılarak dört farklı karbon yüzdesi ile karbon ile kaplanan  $\text{LiFePO}_4\text{-C}$  kompozit materyalleri ile üretilen pillerin 0,5, 1, 2 ve 5 C akım yoğunluklarında deşarj kapasitelerinin döngü sayıları ile değişimi (Sentez yöntemi; sol-gel destekli karbotermal indirgeme, jelleştirici; sitrik asit, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; % 85-15  $\text{Ar-H}_2$  gaz karışımı)..... 86
- Şekil 4.31.  $\text{Co}^{2+}$  iyonları ile katkılanmış  $\text{LiCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4\text{-C}$  ( $x=0,00, 0,05, 0,10$  ve  $0,15$ ) katot aktif materyallerinin XRD kırınım desenleri (Sentez yöntemi; sol-gel destekli karbotermal indirgeme, jelleştirici; sitrik asit, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; % 85-15  $\text{Ar-H}_2$  gaz karışımı, ısıtma-soğutma hızı;  $2\text{ }^\circ\text{Cdak}^{-1}$ )..... 89
- Şekil 4.32.  $\text{LiCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4\text{-C}$  ( $x = 0,00, 0,05, 0,10$  ve  $0,15$ ) katot materyallerinin  $\text{Co}^{2+}$  katkı miktarları ile kafes hacimleri arasındaki ilişki grafiği (Sentez yöntemi; sol-gel destekli karbotermal indirgeme, jelleştirici; sitrik asit, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; %85-15  $\text{Ar-H}_2$  gaz karışımı, ısıtma-soğutma hızı;  $2\text{ }^\circ\text{Cdak}^{-1}$ )..... 91

- Şekil 4.33.  $\text{LiCo}_{0,05}\text{Fe}_{0,95}\text{PO}_4\text{-C}$  katot materyalinin seçilmiş bir bölgesinden alınan EDS analizi (Sentez yöntemi; sol-gel destekli karbotermal indirgeme, jelleştirici; sitrik asit, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; % 85-15 Ar- $\text{H}_2$  gaz karışımı, ısıtma-soğutma hızı;  $2\text{ }^\circ\text{Cdak}^{-1}$ )..... 92
- Şekil 4.34.  $\text{LiCo}_{0,15}\text{Fe}_{0,85}\text{PO}_4\text{-C}$  katot materyaline ait SEM görüntüleri (Sentez yöntemi; sol-gel destekli karbotermal indirgeme, jelleştirici; sitrik asit, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; % 85-15 Ar- $\text{H}_2$  gaz karışımı, ısıtma-soğutma hızı;  $2\text{ }^\circ\text{Cdak}^{-1}$ )..... 93
- Şekil 4.35.  $\text{LiCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4\text{-C}$  ( $x=0,00, 0,05, 0,10$  ve  $0,15$ ) katot materyalleri ile üretilen pillerin  $0,5, 1, 2$  ve  $5\text{ C}$  akım yoğunluklarında  $2,4\text{-}4,4\text{ V}$  potansiyel aralığında deşarj eğrileri (Sentez yöntemi; sol-gel destekli karbotermal indirgeme, jelleştirici; sitrik asit, kalsinasyon sıcaklığı;  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; % 85-15 Ar- $\text{H}_2$  gaz karışımı)..... 93
- Şekil 4.36.  $\text{LiCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4\text{-C}$  ( $x = 0,00, 0,05, 0,10$  ve  $0,15$ ) katot materyalleri ile üretilen pillerin  $0,5, 1, 2$  ve  $5\text{ C}$  akım yoğunluklarında deşarj kapasitelerinin döngü sayıları ile değişimi (Sentez yöntemi; sol-gel destekli karbotermal indirgeme, jelleştirici; sitrik asit, kalsinasyon sıcaklığı;  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; % 85-15 Ar- $\text{H}_2$  gaz karışımı)..... 94
- Şekil 4.37.  $\text{Ni}^{2+}$  iyonları ile katkılanmış  $\text{LiNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4\text{-C}$  ( $x=0,00, 0,05, 0,10$  ve  $0,15$ ) katot aktif materyallerinin XRD kırınım desenleri (Sentez yöntemi; sol-gel destekli karbotermal indirgeme, jelleştirici; sitrik asit, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; % 85-15 Ar- $\text{H}_2$  gaz karışımı, ısıtma-soğutma hızı;  $2\text{ }^\circ\text{Cdak}^{-1}$ )..... 96

- Şekil 4.38.  $\text{LiNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4\text{-C}$  ( $x = 0,00, 0,05, 0,10$  ve  $0,15$ ) katot materyallerinin  $\text{Ni}^{2+}$  katkı miktarları ile kafes hacimleri arasındaki ilişki grafiği (Sentez yöntemi; sol-gel destekli karbotermal indirgeme, jelleştirici; sitrik asit, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; % 85-15 Ar- $\text{H}_2$  gaz karışımı, ısıtma-soğutma hızı;  $2^\circ\text{Cdak}^{-1}$ )..... 98
- Şekil 4.39.  $\text{LiNi}_{0,15}\text{Fe}_{0,85}\text{PO}_4\text{-C}$  katot materyaline ait SEM görüntüleri (Sentez yöntemi; sol-gel destekli karbotermal indirgeme, jelleştirici; sitrik asit, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; % 85-15 Ar- $\text{H}_2$  gaz karışımı, ısıtma-soğutma hızı;  $2^\circ\text{Cdak}^{-1}$ )..... 98
- Şekil 4.40.  $\text{LiNi}_{0,05}\text{Fe}_{0,95}\text{PO}_4\text{-C}$  katot materyalinin seçilmiş bir bölgesinden alınan EDS analizi (Sentez yöntemi; sol-gel destekli karbotermal indirgeme, jelleştirici; sitrik asit, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; % 85-15 Ar- $\text{H}_2$  gaz karışımı, ısıtma-soğutma hızı;  $2^\circ\text{Cdak}^{-1}$ )..... 99
- Şekil 4.41.  $\text{LiNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4\text{-C}$  ( $x = 0,00, 0,05, 0,10$  ve  $0,15$ ) katot materyalleri ile üretilen pillerin 0,5, 1, 2 ve 5 C akım yoğunluklarında 2,4-4,4 V potansiyel aralığında deşarj eğrileri (Sentez yöntemi; sol-gel destekli karbotermal indirgeme, jelleştirici; sitrik asit, kalsinasyon sıcaklığı;  $600^\circ\text{C}$ , kalsinasyon süresi; 5 saat kalsinasyon atmosferi; % 85-15 Ar- $\text{H}_2$  gaz karışımı)..... 100
- Şekil 4.42.  $\text{LiNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4\text{-C}$  ( $x=0,00, 0,05, 0,10$  ve  $0,15$ ) katot materyalleri ile üretilen pillerin 0,5, 1, 2 ve 5 C akım yoğunluklarında deşarj kapasitelerinin döngü sayıları ile değişimi (Sentez yöntemi; sol-gel destekli karbotermal indirgeme, jelleştirici; sitrik asit, kalsinasyon sıcaklığı;  $600^\circ\text{C}$ , kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; %85-15 Ar- $\text{H}_2$  gaz karışımı)..... 101



- Şekil 4.43.  $Mn^{2+}$  iyonları ile katkılanmış  $LiMn_xFe_{1-x}PO_4-C$  ( $x=0,00, 0,05, 0,10$  ve  $0,15$ ) katot aktif materyallerinin XRD kırınım desenleri (Sentez yöntemi; sol-gel destekli karbotermal indirgeme, jelleştirici; sitrik asit, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; % 85-15 Ar- $H_2$  gaz karışımı, ısıtma-soğutma hızı;  $2\text{ }^\circ\text{Cdak}^{-1}$ )..... 104
- Şekil 4.44.  $LiMn_xFe_{1-x}PO_4-C$  ( $x = 0,00, 0,05, 0,10$  ve  $0,15$ ) katot materyallerinin  $Mn^{2+}$  katkı miktarları ile kafes hacimleri arasındaki ilişki grafiği (Sentez yöntemi; sol-gel destekli karbotermal indirgeme, jelleştirici; sitrik asit, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; % 85-15 Ar- $H_2$  gaz karışımı, ısıtma-soğutma hızı;  $2\text{ }^\circ\text{Cdak}^{-1}$ )..... 105
- Şekil 4.45.  $LiMn_{0,15}Fe_{0,85}PO_4-C$  katot materyaline ait SEM görüntüleri (Sentez yöntemi; sol-gel destekli karbotermal indirgeme, jelleştirici; sitrik asit, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; % 85- 15 Ar- $H_2$  gaz karışımı, ısıtma-soğutma hızı;  $2\text{ }^\circ\text{Cdak}^{-1}$ )..... 105
- Şekil 4.46.  $LiMn_{0,05}Fe_{0,95}PO_4-C$  katot materyalinin seçilmiş bir bölgesinden alınan EDS analizi (Sentez yöntemi; sol-gel destekli karbotermal indirgeme, jelleştirici; sitrik asit, kalsinasyon süresi; 5 saat,kalsinasyon atmosferi; %85-15 Ar- $H_2$  gaz karışımı, ısıtma-soğutma hızı;  $2\text{ }^\circ\text{Cdak}^{-1}$ )..... 106
- Şekil 4.47.  $LiMn_xFe_{1-x}PO_4-C$  ( $x = 0,00, 0,05, 0,10$  ve  $0,15$ ) katot materyalleri ile üretilen pillerin 0,5, 1, 2 ve 5 C akım yoğunluklarında 2,4-4,4 V potansiyel aralığında deşarj eğrileri (Sentez yöntemi; sol-gel destekli karbotermal indirgeme, jelleştirici; sitrik asit, kalsinasyon sıcaklığı;  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , kalsinasyon süresi; 5 saat,kalsinasyon atmosferi; % 85-15 Ar- $H_2$  gaz karışımı)..... 107

- Şekil 4.48.  $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4\text{-C}$  ( $x = 0,00, 0,05, 0,10$  ve  $0,15$ ) katot materyalleri ile üretilen pillerin  $0,5, 1, 2$  ve  $5$  C akım yoğunluklarında deşarj kapasitelerinin döngü sayıları ile değişimi (Sentez yöntemi; sol-gel destekli karbotermal indirgeme, jelleştirici; sitrik asit, kalsinasyon sıcaklığı;  $600$  °C, kalsinasyonsüresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; % 85-15 Ar-H<sub>2</sub> gaz karışımı)..... 108
- Şekil 4.49.  $\text{Ca}^{2+}$  iyonları ile katkılanmış  $\text{LiCa}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4\text{-C}$  ( $x=0,00, 0,05, 0,10$  ve  $0,15$ ) katot aktif materyallerinin XRD kırınım desenleri (Sentez yöntemi; mikrodalga-hidrotermal, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; % 85-15 Ar-H<sub>2</sub> gaz karışımı, ısıtma-soğutma hızı;  $2$  °Cdk<sup>-1</sup>)..... 110
- Şekil 4.50.  $\text{LiCa}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4\text{-C}$  ( $x = 0,00, 0,05, 0,10$  ve  $0,15$ ) katot materyallerinin  $\text{Ca}^{2+}$  katkı miktarları ile kafes hacimleri arasındaki ilişki grafiği (Sentez yöntemi; mikrodalga-hidrotermal, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; %85-15 Ar-H<sub>2</sub> gaz karışımı, ısıtma-soğutma hızı;  $2$  °Cdk<sup>-1</sup>)..... 111
- Şekil 4.51.  $\text{LiCa}_{0,15}\text{Fe}_{0,85}\text{PO}_4\text{-C}$  katot materyaline ait SEM görüntüleri (Sentez yöntemi; mikrodalga-hidrotermal, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; % 85-15 Ar-H<sub>2</sub> gaz karışımı, ısıtma-soğutma hızı;  $2$  °Cdk<sup>-1</sup>)..... 112
- Şekil 4.52.  $\text{LiCa}_{0,05}\text{Fe}_{0,95}\text{PO}_4\text{-C}$  katot materyali numunesinin seçilmiş bir bölgesinden alınan EDS analizi (Sentez yöntemi; mikrodalga-hidrotermal, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; % 85-15 Ar-H<sub>2</sub> gaz karışımı, ısıtma-soğutma hızı;  $2$  °Cdk<sup>-1</sup>)..... 112
- Şekil 4.53.  $\text{LiCa}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4\text{-C}$  ( $x = 0,00, 0,05, 0,10$  ve  $0,15$ ) katot materyalleri ile üretilen pillerin  $0,5, 1, 2$  ve  $5$  C akım yoğunluklarında  $2,4-4,4$  V potansiyel aralığında deşarj eğrileri (Sentez yöntemi; mikrodalga-hidrotermal, kalsinasyon sıcaklığı;  $600$  °C, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; %85-15 Ar-H<sub>2</sub> gaz karışımı)..... 113

Şekil 4.54.  $\text{LiCa}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4\text{-C}$  ( $x = 0,00, 0,05, 0,10$  ve  $0,15$ ) katot materyalleri ile üretilen pillerin  $0,5, 1, 2$  ve  $5 \text{ C}$  akım yoğunluklarında deşarj kapasitelerinin döngü sayıları ile değişimi (Sentez yöntemi; mikrodalga-hidrotermal, kalsinasyon sıcaklığı;  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , kalsinasyon süresi;  $5$  saat, kalsinasyon atmosferi;  $\% 85\text{-}15 \text{ Ar-H}_2$  gaz karışımı)..... 114

## TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	Pillerin tarihsel gelişim kronolojisi.....	6
Tablo 2.2.	Birincil ve ikincil pillerin genel karakteristikleri.....	7
Tablo 2.3.	İkincil pillerin avantaj ve dezavantajlarının karşılaştırılması.....	23
Tablo 2.4.	Li-iyon pillerde kullanılan katot materyallerinin karşılaştırılması.	38
Tablo 2.5.	İkincil pillerin karakteristik özelliklerinin karşılaştırılması.....	39
Tablo 4.1.	500-700 °C sıcaklık aralığında sentezlenen LiFePO <sub>4</sub> katot aktif materyaline ait hesaplanan kafes parametreleri ve kristal boyutları (Sentez yöntemi; birlikte çöktürme, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; % 85-15 Ar-H <sub>2</sub> gaz karışımı, sıcaklık artma-azalma hızı; 2 °Cdak <sup>-1</sup> ).....	48
Tablo 4.2.	500-700 °C sıcaklık aralığında sentezlenen LiFePO <sub>4</sub> katot materyalleri ile üretilen pillerin 0,5, 1, 2 ve 5 C akım yoğunluklarında başlangıç deşarj kapasiteleri, 30. Döngü sonundaki kapasiteleri ve kapasite kayıpları (Sentez yöntemi; birlikte çöktürme, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; % 85-15 Ar-H <sub>2</sub> gaz karışımı, sıcaklık artma-azalma hızı; 2 °Cdak <sup>-1</sup> , 1 C = 170 mAhg <sup>-1</sup> ).....	54
Tablo 4.3.	600 °C'de farklı kalsinasyon süreleri uygulanarak sentezlenen LiFePO <sub>4</sub> katot aktif materyaline ait hesaplanan kafes parametreleri ve kristal boyutları (Sentez yöntemi; birlikte çöktürme, kalsinasyon atmosferi; % 85-15 Ar-H <sub>2</sub> gaz karışımı, sıcaklık artma-azalma hızı; 2 °Cdak <sup>-1</sup> ).....	56

Tablo 4.4.	600 °C’de farklı kalsinasyon sürelerinde sentezlenen LiFePO <sub>4</sub> katot materyalleri ile üretilen pillerin 0,5, 1, 2 ve 5 C akım yoğunluklarında başlangıç deşarj kapasiteleri, 30. Döngü sonundaki kapasitelerive kapasite kayıpları (Sentez yöntemi; birlikte çöktürme, kalsinasyon atmosferi; %85-15 Ar-H <sub>2</sub> gaz karışımı, sıcaklık artma-azalma hızı; 2 °Cdak <sup>-1</sup> , 1 C = 170 mAhg <sup>-1</sup> ).....	61
Tablo 4.5.	600 °C’de farklı ısıtma-soğutma hızları ile sentezlenen LiFePO <sub>4</sub> katot aktif materyaline ait hesaplanan kafes parametreleri ve kristal boyutları (Sentez yöntemi; birlikte çöktürme, kalsinasyon süresi; 5 saat,kalsinasyon atmosferi; % 85-15 Ar-H <sub>2</sub> gaz karışımı).....	62
Tablo 4.6.	600 °C’de farklı ısıtma-soğutma hızlarında sentezlenen LiFePO <sub>4</sub> katot materyalleri ile üretilen pillerin 0,5, 1, 2 ve 5 C akım yoğunluklarında başlangıç deşarj kapasiteleri, 30. döngü sonundaki kapasiteleri ve kapasite kayıpları (Sentez yöntemi; birlikte çöktürme, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; % 85-15 Ar-H <sub>2</sub> gaz karışımı).....	65
Tablo 4.7.	Farklı karbon kaynakları kullanılarak yüzeyleri karbon ile kaplanan LiFePO <sub>4</sub> -C kompozit materyaline ait hesaplanan kafes parametreleri (Kalsinasyon sıcaklığı; 600 °C, Sentez yöntemi; sol-jel destekli karbotermal indirgeme, jelleştirici; sitrik asit, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; % 85-15 Ar-H <sub>2</sub> gaz karışımı).....	72
Tablo 4.8.	600 °C’de farklı karbon kaynakları ile yüzeyleri karbon ile kaplanan LiFePO <sub>4</sub> -C katot materyalleri ile üretilen pillerin 0,5, 1, 2 ve 5 C akım yoğunluklarında başlangıç deşarj kapasiteleri, 30. döngü sonundaki kapasiteleri ve kapasite kayıpları (Sentez yöntemi; sol-jel destekli karbotermal indirgeme, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; % 85-15 Ar-H <sub>2</sub> gaz karışımı).....	80

Tablo 4.9.	Karbon kaynağı olarak tannik asit kullanılarak dört farklı karbon yüzdesi ile karbon ile kaplanan $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ materyallerine ait hesaplanan kafes parametreleri (Sentez yöntemi; sol-gel destekli karbotermal indirgeme, jelleştirici; sitrik asit, kalsinasyon sıcaklığı; 600 °C, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; %85-15 Ar- $\text{H}_2$ gaz karışımı).....	82
Tablo 4.10.	600 °C'de farklı karbon yüzdeleri ile yüzeyleri karbon ile kaplanan $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ katot materyalleri ile üretilen pillerin 0,5, 1, 2 ve 5 C akım yoğunluklarında başlangıç deşarj kapasiteleri, 30. döngü sonundaki kapasiteleri ve kapasite kayıpları (Sentez yöntemi; sol-jel destekli karbotermal indirgeme, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; % 85-15 Ar- $\text{H}_2$ gaz karışımı).....	86
Tablo 4.11.	$\text{Li}^+$ ve $\text{Fe}^{2+}$ iyonları ile birlikte katkı metallerinin iyonik yarıçapları ve elektronegativite değerleri.....	88
Tablo 4.12.	$\text{LiCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4\text{-C}$ (x = 0,00, 0,05, 0,10 ve 0,15) katot materyallerine ait hesaplanan kafes parametreleri ve bu değerlerin literatürle karşılaştırılması.....	91
Tablo 4.13.	$\text{LiCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4\text{-C}$ (x = 0,00, 0,05, 0,10 ve 0,15) katot materyalleri ile üretilen pillerin 0,5, 1, 2 ve 5 C akım yoğunluklarında başlangıç deşarj kapasiteleri, 30. döngü sonundaki kapasiteleri ve kapasite kayıpları (Sentez yöntemi; sol-jel destekli karbotermal indirgeme, kalsinasyon sıcaklığı; 600 °C, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; %85-15 Ar- $\text{H}_2$ gaz karışımı, sıcaklık artma-azalma hızı; 2 °C $\text{dak}^{-1}$ , 1 C = 170 $\text{mAhg}^{-1}$ ).....	95
Tablo 4.14.	$\text{LiNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4\text{-C}$ (x = 0,00, 0,05, 0,10 ve 0,15) katot materyallerine ait hesaplanan kafes parametreleri ve bu değerlerin literatürle karşılaştırılması.....	97

Tablo 4.15.	LiNi <sub>x</sub> Fe <sub>1-x</sub> PO <sub>4</sub> -C (x = 0,00, 0,05, 0,10 ve 0,15) katot materyalleri ile üretilen pillerin 0,5, 1, 2 ve 5 C akım yoğunluklarında başlangıç deşarj kapasiteleri, 30. döngü sonundaki kapasiteleri ve kapasite kayıpları (Sentez yöntemi; sol-jel destekli karbotermal indirgeme, kalsinasyon sıcaklığı; 600 °C, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; % 85-15 Ar-H <sub>2</sub> gaz karışımı, sıcaklık artma-azalma hızı; 2 °Cdak <sup>-1</sup> , 1 C=170 mAhg <sup>-1</sup> ).....	102
Tablo 4.16.	LiMn <sub>x</sub> Fe <sub>1-x</sub> PO <sub>4</sub> -C (x=0,00, 0,05, 0,10 ve 0,15) katot materyallerine ait hesaplanan kafes parametreleri ve bu değerlerin literatürle karşılaştırılması.....	103
Tablo 4.17.	LiMn <sub>x</sub> Fe <sub>1-x</sub> PO <sub>4</sub> -C (x = 0,00, 0,05, 0,10 ve 0,15) katot materyalleri ile üretilen pillerin 0,5, 1, 2 ve 5 C akım yoğunluklarında başlangıç deşarj kapasiteleri, 30. döngü sonundaki kapasiteleri ve kapasite kayıpları (Sentez yöntemi; sol-jel destekli karbotermal indirgeme, kalsinasyon sıcaklığı; 600 °C, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; %85-15 Ar-H <sub>2</sub> gaz karışımı, sıcaklık artma-azalma hızı; 2 °Cdak <sup>-1</sup> , 1 C=170 mAhg <sup>-1</sup> ).....	108
Tablo 4.18.	LiCa <sub>x</sub> Fe <sub>1-x</sub> PO <sub>4</sub> -C (x=0,00, 0,05, 0,10 ve 0,15) katot materyallerine ait hesaplanan kafes parametreleri.....	111
Tablo 4.19.	LiCa <sub>x</sub> Fe <sub>1-x</sub> PO <sub>4</sub> -C (x = 0,00, 0,05, 0,10 ve 0,15) katot materyalleri ile üretilen pillerin 0,5, 1, 2 ve 5 C akım yoğunluklarında başlangıç deşarj kapasiteleri, 30. döngü sonundaki kapasiteleri ve kapasite kayıpları (Sentez yöntemi; sol-jel destekli karbotermal indirgeme, kalsinasyon sıcaklığı; 600 °C, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; % 85-15 Ar-H <sub>2</sub> gaz karışımı, sıcaklık artma-azalma hızı; 2 °Cdak <sup>-1</sup> , 1 C=170 mAhg <sup>-1</sup> ).....	114

## ÖZET

Anahtar kelimeler: Li-İyon Piller, Katot, Nano partikül, LiFePO<sub>4</sub>, Karbon Kaplama, İyon Katkılama, Sol-Jel.

Lityum-iyon pillerde kullanılan olivin LiFePO<sub>4</sub> bileşiği tabakalı yapıya sahip LiCoO<sub>2</sub> ve LiNiO<sub>2</sub> bileşikleriyle kıyaslandığında, bol bulunan, ucuz ve çevre dostu olan alternatif bir katot aktif bileşiğidir. Bu avantajlarına rağmen, yüksek akım yoğunluğunda düşük deşarj kapasitesine sahip olması LiFePO<sub>4</sub>'ın ticarileşmesini engellemektedir. Düşük deşarj kapasitesinin en temel sebebi bileşiğin zayıf elektronik iletkenliğidir. Bu problemin üstesinden gelmek için sentez yönteminin optimizasyonu, tanecik boyutunun küçültülmesi, nanometre ölçeğinde yüzey kaplama, yüksek valense sahip metal kaplama, kristal yapıya katyon-anyon katkılama veya yüzeyin karbotermal kaplama ile iletken hale getirilmesi gibi birçok çalışma yapılmıştır.

Bu çalışmada LiFePO<sub>4</sub> bileşiğinin elektrokimyasal özelliklerinin geliştirilebilmesi için öncelikle kalsinasyon sıcaklığı, kalsinasyon süresi ve ısıtma-soğutma hızı olmak üzere üç parametre ile optimizasyon çalışması yapılmıştır. Karbon kaynağı olarak tannik asit, stearik asit, gallik asit, tartarik asit ve polietilen glikol organik bileşikleri kullanılarak LiFePO<sub>4</sub> moleküllerinin yüzeyleri karbon ile kaplanmıştır. Ayrıca LiFePO<sub>4</sub> bileşiğinin kristal yapısına Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> ve Ca<sup>2+</sup> katyonları ile katkılama işlemi gerçekleştirilmiştir. Isıl işlemler, karbon kaplama işlemleri ve katyon katkılama işlemleri olmak üzere üç temel yaklaşım ile yapılan çalışmalar sonucunda sentezlenen katot aktif materyalleri yapısal, morfolojik ve elektrokimyasal olarak karakterize edilmiştir. Yapısal karakterizasyon XRD, EDS, TGA ve hesaplanan kafes parametreleri ile morfolojik karakterizasyon SEM, HR-TEM ve BET ile, elektrokimyasal karakterizasyon ise galvanostatik şarj-deşarj testleri ile gerçekleştirilmiştir.

Karbon kaplama işlemleriyle tannik asit ile kaplanarak sentezlenen LiFePO<sub>4</sub>-C (tannik asit) materyalinin, katyon katkılama işlemleriyle ise LiCo<sub>0,05</sub>Fe<sub>0,95</sub>PO<sub>4</sub>-C ve LiNi<sub>0,05</sub>Fe<sub>0,95</sub>PO<sub>4</sub>-C materyallerinin daha iyi elektrokimyasal performansa sahip oldukları sonuçlarına ulaşılmıştır.



# SYNTHESIS OF NANO STRUCTURED $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ and $\text{LiM}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4/\text{C}$ CATHODE MATERIALS FOR LITHIUM-ION BATTERIES

## SUMMARY

Key Words: Li-Ion Batteries, Cathode, Nanoparticle,  $\text{LiFePO}_4$ , Carbon Coating, Ion Doping, Sol-Gel.

Compared with layered  $\text{LiCoO}_2$  and  $\text{LiNiO}_2$  intercalation compounds, olivine  $\text{LiFePO}_4$  has the advantages of naturally abundant, low cost and less toxic and has attracted great attentions as an alternative cathode active compound for lithium ion batteries. Unfortunately, having low discharge capacity for high current intensities of  $\text{LiFePO}_4$  limits its commercial applications. The major reason for its low discharge capacity can be attributed to its intrinsically poor electronic conductivity. To overcome this problem, several strategies are implemented such as optimization of synthesis procedures, particle size minimization, surface coating in nanometric scales, coating with supervalent metal, cation-anion doping in crystal structure or making the surface conductive by carbothermal coating.

In the present study, three parameters as being primarily calcination temperature, calcination time and heating-cooling rate are used for optimization work to improve electrochemical properties of  $\text{LiFePO}_4$  compound. The surfaces of the molecules of  $\text{LiFePO}_4$  were coated with carbon and as for the carbon source tannic acid, stearic acid, gallic acid, tartaric acid and polyethylene glycol organic compounds were used. Besides that, doping procedure with the cations of  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  is implemented to the crystal structure of  $\text{LiFePO}_4$  compound. As the result of thermal procedures, coating procedures with carbon and cation doping procedures, synthesized cathode active materials are characterized by structural, morphological and electrochemically. Structural characterization is evaluated by XRD, EDS, TGA and calculated lattice parameters, morphological characterization is implemented by SEM, HR-TEM, BET and electrochemical characterization is implemented by galvanostatic charge-discharge tests.

The results indicate that  $\text{LiFePO}_4\text{-C}$  material synthesized by coating tannic acid with the procedures of carbon coating has better electrochemical performance and that  $\text{LiCo}_{0,05}\text{Fe}_{0,95}\text{PO}_4\text{-C}$  and  $\text{LiNi}_{0,05}\text{Fe}_{0,95}\text{PO}_4\text{-C}$  materials synthesized by doping procedures have better electrochemical performance.

## **BÖLÜM 1. GİRİŞ**

Yirminci yüzyılın sonlarında ve yirmi birinci yüzyılda sanayi ve teknolojinin baş döndürücü bir hızla gelişimine paralel olarak günümüzde enerjiye olan gereksinim de tarihinin en yüksek düzeyine ulaşmıştır. Sürekli artan bu enerji ihtiyacı dünya genelinde büyük oranda kömür, petrol ve doğalgaz gibi fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Fosil yakıt rezervleri gün geçtikçe azalmakta ayrıca bu yakıtların hızla ve orantısızca tüketilmesi neticesinde hava kirliliği ve küresel ısınma gibi çevresel problemler ciddi boyutlara ulaşmaktadır. Fosil yakıtların yoğun kullanımı ile yanma ürünleri olarak karbon, kükürt ve azot elementlerinin oksitleri atmosfere salınmakta ve bunun sonucunda sera etkisi, ozon tabakasının deformasyonu ve asit yağmurları gibi sorunlar baş göstermektedir.

Fosil yataklarının yakın bir gelecekte tükenecek olması ve maruz kalınan çevre problemlerinin boyutlarından hareketle söz konusu enerji kaynaklarına olan bağımlılığı azaltacak veya tamamen ortadan kaldıracak alternatif ve yenilenebilir enerji sistemlerine yönelim muhtemel çözüm sistemi olarak görünmektedir. Yenilenebilir enerji sistemlerinde depolama, lojistik, enerji yoğunluğu, enerji verimliliği gibi birçok parametre söz konusudur ve bu parametreler ileri teknoloji eşliğinde optimize edilerek eşzamanlı olarak hizmete sunulmak mecburiyetindedir. Bu noktada tüm bu gelişmelere paralel olarak küçük boyutlarına kıyasla yüksek spesifik enerjiye, yüksek enerji depolama kapasitesine ve oldukça yeterli çevrim sayısına sahip olan şarj edilebilir lityum piller, özellikle son yirmi yıllık süreçte üzerinde titizlikle çalışılan önemli bir enerji depolama sistemi haline gelmiştir [1].

Lityum temelli pillerin yüksek enerji yoğunluğuna sahip olan türlerinden biri de lityum-iyon pillerdir. Lityum-iyon pillerde anot ve katot olarak kullanılan bileşikler elektrokimyasal açıdan oldukça aktiftirler ve özellikle de katot aktif materyaller, bir pilin güç ve enerji yoğunluğunu belirleyen en önemli bileşenidir. Katot aktif

materyalleri, konak adı verilen bir kristalin örgü boşluğuna konuk adı verilen uygun büyüklükteki bir atom ya da atom grubunun yerleşmesi ile oluşan bileşiklerdir. Kristal sistem içerisine konuk olarak yerleşen atom ya da atom grubu, konak türün elektronik özelliklerinde önemli ölçüde değişikliğe sebep olurken kristal yapısında çok az değişiklik meydana gelmektedir. Kristal yapının stabil durumunu koruması da elektrokimyasal reaksiyonun tersinir olmasına olanak tanımaktadır. Tersinir redoks reaksiyonu verebilmeleri nedeni ile elektro-aktif bileşikler ikincil pillerde anot veya katot aktif materyali olarak kullanılabilir. Şarj edilebilir lityum-iyon piller, şarj ve deşarj sırasında lityum iyonunun elektrolit içinde anot ve katot arasındaki iki yönlü hareketinden dolayı “salıncak sandalye pili” veya “salıncak pili” olarak da adlandırılmaktadır.

Şarj edilebilen lityum-iyon pillerle ilgili çalışmalar 40-50 yıl öncesine uzansa da lityumun aşırı aktif olması ve güvenlik problemlerinin aşılamasından dolayı, lityum-iyon piller ancak 1991 yılında Japon firması Sony tarafından  $\text{LiCoO}_2$  tabakalı katot yapısı ile ticarileştirilmiştir [2].  $\text{LiCoO}_2$ , endüstriyel ölçekte en yaygın kullanılan katot aktif materyalidir. Ancak düşük güç yoğunluğuna sahip olması, toksisitesinin yüksek olması ve kobalt rezervlerinin sınırlı olmasından ötürü yüksek maliyetli olması gibi nedenlerle önemini yitirmektedir [3]. Günümüze kadarki süreçte  $\text{LiCoO}_2$  bileşiğinin kristal sistemine çok sayıda katyon katkılama yapılmak suretiyle elektrokimyasal nitelikleri geliştirilerek kobalt elementine olan bağımlılık azaltılmaya çalışılmıştır.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel katot yapısı ise üzerinde yoğun olarak yapılan çalışmaların sonunda 1996 yılında lityum-iyon pillerde kullanılmaya başlanmıştır.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  bileşiği spinel katot yapısı ile sahip olduğu üç boyutlu tüneller  $\text{Li}^+$  iyonunun verimli bir şekilde difüzyonuna olanak tanımaktadır. Ancak mangan atomunun yüksek gerilim değerlerinde orantısız yükseltgenmesi sebebiyle “Jahn-Teller bozunması” adı verilen bir tür kristal kusuru ortaya çıkmaktadır. Bunun sonucunda  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  molekülünün kristal yapısı kısa sürede çökme eğilimine girmekte ve  $\text{Li}^+$  geçirgenliği azalmaktadır [4]. Elektrokimyasal verimliği ciddi düzeyde azaltan bu sorunun bertaraf edilebilmesi amacıyla çok sayıda metal katkılama ve sentez yöntemi kullanılmış ve belirli ölçüde de iyileştirmeler sağlanmıştır. 1997 yılında ise  $\text{LiFePO}_4$  katot materyali, ilk olarak Texas Üniversitesinde, Prof. John B. Goodenough ve ekibi tarafından sentezlenerek

literatüre kazandırılmıştır [5].  $\text{LiFePO}_4$  katot aktif materyali, doğada demir ve fosfat rezervlerinin bolluğundan hareketle düşük maliyeti, çevre dostu olması, yüksek enerji yoğunluğuna sahip olması ve elektrolit içinde-dışında termal kararlılığa sahip olması gibi özelliklerinden ötürü büyük ilgi çekmektedir. Ticari olarak geniş ölçekte kullanılan  $\text{LiCoO}_2$  materyali yerine  $\text{LiFePO}_4$  kullanılması durumunda pil maliyeti yaklaşık olarak %40 azalmaktadır [6]. Bütün avantajlarına rağmen saf  $\text{LiFePO}_4$  bileşiğinin lityum iyonik iletkenliğinin ve elektronik iletkenliğinin düşük olması, bu maddenin ticari anlamda katot aktif materyali olarak gelişimini sınırlandırmaktadır.

$\text{LiFePO}_4$  bileşiğinin iyonik ve elektronik iletkenliğini artırmak için bilinen üç yöntem mevcuttur. Bunlar, (i) partikülleri nanometre boyutlarında sentezleyip moleküller arasındaki ortalama difüzyon mesafesini kısaltmak, (ii) moleküllerin yüzeyini homojen ve ideal kalınlıkta karbon veya iletken bir kaplama malzemesi ile kaplamak ve (iii) molekülün kristal yapısında bir kusur oluşturmamak kaydı ile katyon veya katyonlar ile katkılama yapmaktır [7]. Bu yöntemler ayrı ayrı uygulanabileceği gibi üçü birlikte de işe koşularak eş zamanlı olarak da değerlendirilebilir. Konu ile ilgili literatür tarandığında üç yöntemin birlikte uygulandığı çalışmaların sayısının çok az olduğu tespit edilmiştir. İlave olarak, metal katkılama işlemlerinde belirli metaller üzerinde yoğunlaşmış ve birçok metalin de stokiyometri aralığı dar olarak ele alınmıştır.

Bu tez çalışmasında;

(a)  $\text{LiFePO}_4$  katot aktif materyalleri, literatürde örneğine oldukça az rastlanan sol-jel destekli karbotermal indirgeme yöntemi ile sentezlenmiştir. Böylelikle her iki yöntemin de avantajlı yönleri birleştirilerek ucuz ve arzu edilen niteliklerde  $\text{LiFePO}_4$  -  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  sentezi amaçlanmıştır.

(b)  $\text{LiFePO}_4$  katot materyalinin sentezi sürecinde, kalsinasyon sıcaklığı, kalsinasyon süresi, kalsinasyon sıcaklığına ulaşma ve soğutma esnasında sıcaklığın artış-azalış hızı incelenerek elde edilen partiküllerin yapısal, morfolojik ve elektrokimyasal değişimleri incelenerek optimize edilmiştir.

(c)  $\text{LiFePO}_4$  partikülleri, beş karbon kaynağı ile çeşitli oranlarda karbon ile kaplanarak, yapısal, morfolojik ve termal karakterizasyonları yapılmıştır. Değişik kimyasal orijinlere sahip karbon kaynaklarının  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  katot materyali üzerindeki elektrokimyasal etkileri incelenmiştir.

(d) Çeşitli özellikleri bakımından farklılık arz eden dört metal katyonu ile  $\text{LiM}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4/\text{C}$  katot aktif materyalleri  $x=0,00-0,15$  stokiyometri aralığında katkılanarak sentezlenmiştir. Optimize edilmiş olan diğer parametreler ışığında sentezlenmiş olan  $\text{LiM}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4/\text{C}$  partiküllerinin yapısal, morfolojik ve elektrokimyasal nitelikleri incelenerek meydana gelen değişimlerin muhtemel nedenleri aydınlatılmaya çalışılmıştır.

## **BÖLÜM 2. PİL SİSTEMLERİ VE LİTYUM-İYON PİLLER**

Yaklaşık dört yüz yıl önce elektriğin icat edilmesi ve elektrik enerjisinin sosyal ve ekonomik hayatımızdaki kritik rolünün kavranmasıyla birlikte, diğer enerji türlerini elektrik enerjisine dönüştürme süreci başlamıştır. Kimyasal enerjiyi depolayan ve gerektiğinde elektrik enerjisine dönüştürebilen araçlar “pil” olarak tanımlanmaktadır. Özellikle 19. asrın başında Alessandro Volta'nın voltaik hücreyi keşfetmesi ile başlayan elektrokimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürme çabaları yoğunlaşmış ve günümüze kadar birçok aşamayı geride bırakarak milyonlarca dolarlık bütçelere ulaşan dev bir sektör haline gelmiştir.

Genel olarak piller anot, katot ve elektrolit olmak üzere üç kısımdan oluşmaktadır. Anot, elektrokimyasal tepkime esnasında yükseltgenerek dış devreye elektron veren bir negatif elektrot, katot dış devreden gelen elektronu alarak indirgenen bir pozitif elektrot ve elektrolit ise iyonik bakımdan iletken elektronik bakımdan yalıtkan olan, anot ve katot arasındaki iyon transferine olanak tanıyan katı veya sıvı bir ortamdır. Günümüzde piller elektrokimyasal tepkimenin tersinir olup olmama durumuna göre iki grupta sınıflandırılır. Bunlar şarj edilemeyen (primer piller) ve şarj edilebilen (ikincil piller) pillerdir. Şarj edilemeyen piller 1970'li yılların başlarından itibaren ticari olarak kullanılmaktadır. Düşük maliyetleri, uzun raf ömürleri, yüksek enerji yoğunlukları ve kullanım kolaylığına sahip olmalarından ötürü günümüzde çeşitli elektronik ve elektrikli cihazlarda yoğun olarak kullanılmaktadırlar [8]. Ancak araştırma-geliştirme bakımından ele aldığımızda şarj edilebilir pillere kıyasla oldukça gerilerde kalmaktadırlar. Şarj edilebilen piller ise yüzlerce defa doldurulup boşaltılabilir olmasından dolayı çevresel açıdan son derece avantajlıdırlar. Pillerin kronolojik olarak tarihsel gelişimleri Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1. Pillerin tarihsel gelişim kronolojisi [9].

<b>Pillerin Tarihsel Gelişim Kronolojisi</b>		
<b>Yıl</b>	<b>Kişi veya Firma Adı</b>	<b>Keşif veya Gelişme</b>
1600	William Gilbert (İngiltere)	İlk elektrokimyasal çalışmanın yayınlanması
1791	Luigi Galvani (İtalya)	Hayvansal elektriğin keşfi
1800	Alessandro Volta (İtalya)	Voltaik hücrenin keşfi
1802	William Cruickshank (İngiltere)	Seri üretimi yapılabilen ilk elektrik pilinin keşfi
1820	Andre Marie Ampere (Fransa)	Manyetizmadan elektrik eldesi
1833	Michael Faraday (İngiltere)	Faraday yasalarının ilanı
1836	John Frederic Daniell (İngiltere)	Daniell hücresinin keşfi
1839	William Robert Grove (İngiltere)	Yakıt hücresinin keşfi
1859	Gaston Planté (Fransa)	Kurşun-asit pilinin keşfi
1868	Georges Leclanché (Fransa)	Leclanche (çinko-karbon pili) hücresinin keşfi
1888	Carl Gassner (ABD)	Kuru hücrenin tamamlanması
1899	Waldmar Jungner (İsveç)	Nikel-kadmiyum pilinin keşfi
1901	Thomas Edison (ABD)	Nikel-demir pilinin keşfi
1932	Shlecht&Ackermann (Alm)	Sinterlenmiş kutuplu tabanın keşfi
1947	Georg Neumann (Almanya)	Nikel-kadmiyum pilinin üretilmesi
1965	Union Carbide (ABD)	Birincil alkali pilin geliştirilmesi
1975		Pb-asit pilinin valf regülatörünün geliştirilmesi
1990		Nikel-hidrür pillerin ticarileştirilmesi
1991	Sony (Japonya)	Lityum-iyon pillerin ticarileştirilmesi (LiCoO <sub>2</sub> )
1996		LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> katot bileşiğinin sentezlenmesi
1997	John Bannister Goodenough (ABD)	LiFePO <sub>4</sub> katot bileşiğinin sentezlenmesi

Birincil pillerde reaksiyon tamamen hücre içinde gerçekleşir ve tepkime tersinir özelliğe sahip değildir. Birincil pilleri temel olarak altı türde sınıflandırmak mümkündür. Bunlar dünya piyasasındaki kullanım oranlarına göre sırası ile çinko-karbon piller, alkali piller, çinko-hava pilleri, civa oksit pilleri, gümüş oksit pilleri ve metalik lityum pilleridir [9]. İkincil piller ise güç yoğunluğu, kullanım ömrü, şarj karakteristiği, bakım gereksinimleri, kendi kendine deşarj ömrü, maliyet, toksisite ve güvenlik yaklaşımları gibi çeşitli nitelikleri bakımından ele aldığımızda günümüzde popülerliğini koruyan beş çeşit ikincil pil karşımıza çıkmaktadır [10]. Bunlar tarihsel sıra ile kurşun-asit pilleri, nikel-kadmiyum pilleri, nikel-metal hidrür pilleri, Li-polimer pilleri ve Lityum-iyon pilleridir. Tablo 2.2’de birincil ve ikincil pillerin genel karakteristikleri sunulmuştur.

Tablo 2.2. Birincil ve ikincil pillerin genel karakteristikleri [9].

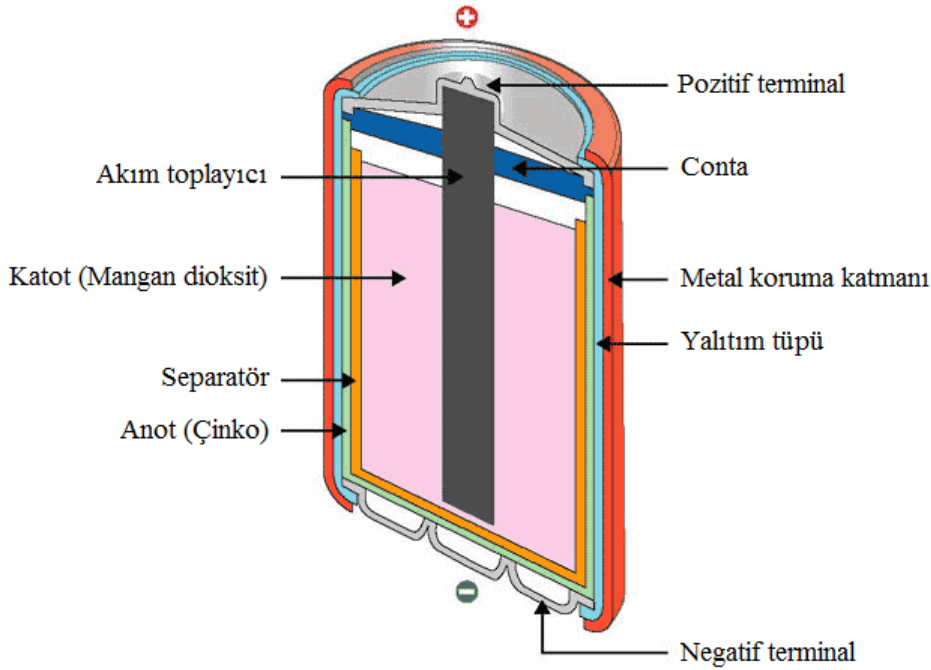
<b>Birincil Piller</b>					
<b>Pilin Bileşimi</b>	<b>Tipik Voltajı (V)</b>	<b>Anot</b>	<b>Katot</b>	<b>Elektrolit</b>	<b>Kullanım Alanları</b>
Çinko-Karbon	1,5 ve 9	Çinko	Mangan dioksit	Amonyum klorür veya çinko klorür	Oyuncaklar, saatler, el fenerleri, radyolar, vs.
Alkali	1,5 ve 9	Çinko	Mangan dioksit	Potasyum hidroksit veya sodyum hidroksit	Kameralar, kaset çalarlar, radyolar, oyuncaklar, el fenerleri, vs.
Çinko-Hava	1,4	Çinko	Oksijen	Potasyum hidroksit	İşitme aletleri, hoparlör sistemleri
Civa oksit	1,35	Çinko, kadmiyum	Civa oksit	Potasyum hidroksit veya sodyum hidroksit	Tansiyon aletleri, işitme cihazları, hesap makineleri, saatler, vs.
Gümüş oksit	1,55	Çinko	Gümüş oksit	Potasyum hidroksit veya sodyum hidroksit	Tansiyon aletleri, işitme cihazları, hesap makineleri, saatler, vs.
Metalik lityum	3	Lityum	Metal oksitler	Tuz çözeltileri veya organik çözeltiler	Fotoğrafçılık cihazları, hesap makineleri, cd çalarlar, mp3 çalarlar, vs.
<b>İkincil Piller</b>					
<b>Pilin Kimyası</b>	<b>Tipik Voltajı (V)</b>	<b>Anot</b>	<b>Katot</b>	<b>Elektrolit</b>	<b>Kullanım Alanları</b>
Kurşun-Asit	12	Kurşun	Kurşun oksit	Sülfürik asit	Her türden kara ve deniz taşıtları (akü)
Nikel-Kadmiyum	1,2	Kadmiyum	Nikel oksit	Potasyum hidroksit veya sodyum hidroksit	Dizüstü bilgisayarlar, fotoğraf makineleri, traş makineleri, vakumlu temizlik aletleri, vs.
Nikel-Metal Hidrür	1,2	Metal alaşımları	Nikel oksit	6 M Potasyum hidroksit	Mobil telefonlar, dizüstü bilgisayarlar, vs.
Lityum polimer	3,7	Grafit karbon	Lityum metal oksitler	Katı veya jel polimerler	Özel şekil, boyut ve esneklik gerektiren düşük güç gereksinimi olan cihazlar
Lityum-iyon (kobalt)	3,6	Grafit karbon	Lityum kobalt oksit	Lityum tuzları	Mobil telefonlar, dizüstü bilgisayarlar, vs.
Lityum-iyon (mangan)	3,7	Grafit karbon	Lityum mangan oksit	Lityum tuzları	Mobil telefonlar, dizüstü bilgisayarlar, vs.
Lityum-iyon (fosfat)	3,3	Grafit karbon	Lityum demir fosfat	Lityum tuzları	Mobil telefonlar, dizüstü bilgisayarlar, vs.



## 2.1. Birincil Piller

### 2.1.1. Çinko-karbon piller

Çinko-karbon piller (Şekil 2.1), 1800'lü yılların ikinci yarısında keşfedilmiş olan kuru pillerdendir. Çinko-karbon piller, "Leclanche pili" veya "Leclanche hücresi" olarak bilinirler ve piyasada en çok tüketilen pillerdendir. Bu tip piller çok amaçlı pillerdir, ayrıca diğer pillere göre maliyetlerinin düşüklüğü, ortalama bir performans değerine sahip olmaları ve kolayca bulunabilmelerinden ötürü günümüzde halen yoğun olarak kullanılmaktadır [11]. Piyasada oldukça tüketilen bir diğer birincil pil olan alkali pillerle kıyaslandığında enerji yoğunlukları düşük ve kullanım ömürleri daha kısadır. Çinko-karbon pillerde en sık rastlanan problem sızıntı problemidir [12]. Diğer bir sorun ise korozyon ve serbest hale geçme eğiliminde olan hidrojenidir. Bu sorunu bertaraf etmek amacı ile başta civa olmak üzere kadmiyum, nikel, mangan ve kalay gibi metallerde kullanılmaktadır [13].



Şekil 2.1. Standart bir çinko-karbon pilin genel yapısı [14].

Çinko, elektrokimyasal açıdan aktif bir element olması ve düşük maliyeti nedeniyle anot olarak kullanılmaktadır. Pil endüstrisinde kullanılan çinko, dünya genelinde üretilen çinkonun % 18' ini kapsamaktadır [15]. Katot olarak ise yine ekonomik olması nedeniyle mangan dioksit kullanılmaktadır. Elektrokimyasal hücrede deşarj

esnasında çinko yükseltgenmekte, mangan dioksidin yapısında bulunan mangan ise indirgenmektedir. Çinko-karbon pilinin elektrokimyasal hücre reaksiyonları genel olarak aşağıda verilmiştir [15].



Elektrolit olarak ise  $\text{NH}_4\text{Cl}$  kullanılması durumunda;

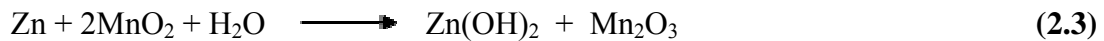


şeklinde gerçekleşir.

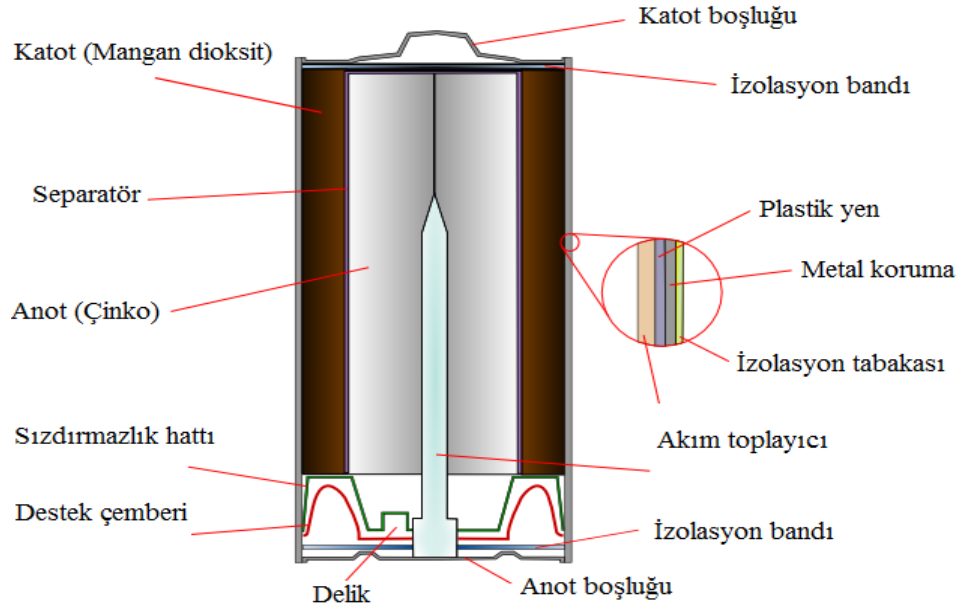
### 2.1.2. Alkali piller

Alkali piller (Şekil 2.2), çinko-karbon pillerden sonra üretilmiş olan ve 4-5 kat daha uzun deşarj performansına sahip primer pillerdir [16]. Bir yıl gibi bir sürede yalnızca % 2 civarında kendiliğinden deşarj olma oranına sahiptirler ki bu durum raf ömürlerini ciddi şekilde uzatmakta ve alkali pilleri ticari anlamda vazgeçilmez kılmaktadır [17]. Ancak alkali pillerin düşük enerji tüketimi olan saatler, radyolar veya mp3 çalarlar gibi cihazlar için verimli kullanımı söz konusudur. Yüksek ve kesintisiz enerji gerektiren dizüstü bilgisayarlar veya kameralar gibi cihazlarda ise kullanımları uygun değildir [17].

Alkali pillerde anot olarak toz çinko içeren çubuklar, katot olarak mangan dioksit ve grafit karışımları, elektrolit olarak ise yüksek iletkenlik kabiliyetinden ötürü potasyum hidroksit çözeltileri kullanılmaktadır. Bir alkali pilin elektrokimyasal hücresinde gerçekleşen yükseltgenme-indirgenme tepkimesi genel olarak;



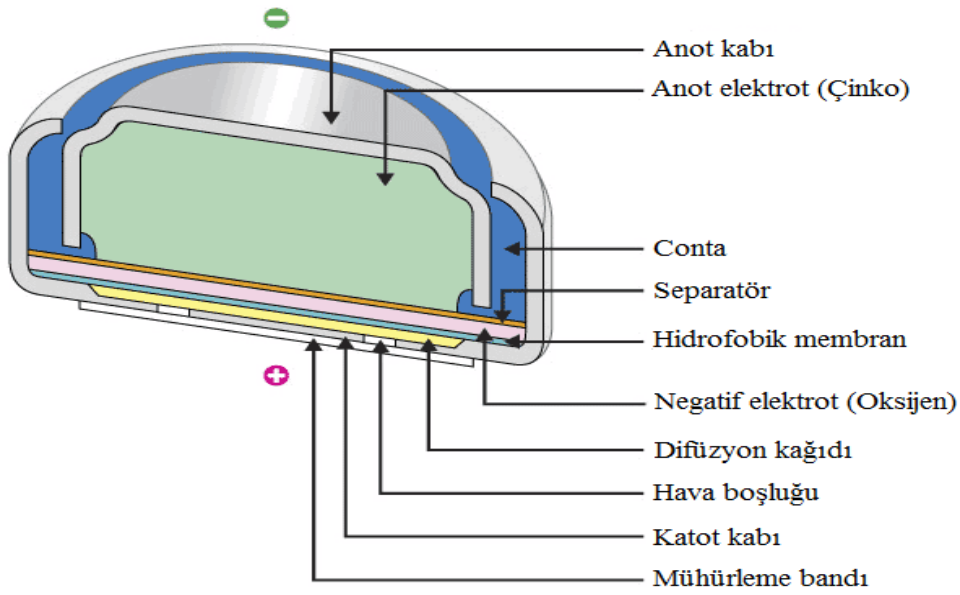
şeklinde yazılabilir [18].



Şekil 2.2. Standart bir alkali pilin genel yapısı [19].

### 2.1.3. Çinko-hava piller

Çinko-hava pilleri (Şekil 2.3), düşük maliyetleri, yüksek enerji yoğunlukları, düşük güvenlik riskleri ve düşük çevre kirliliği oranlarından ötürü özellikle medikal sektöründe kullanılmaktadır [20]. Hastane ekipmanları ve işitme cihazları bu tip pillerin kullanım alanlarına örnek olarak verilebilir. Çinko-hava pillerinde havadaki oksijen kullanıldığından ortamın nem seviyesi düşük veya yüksek olduğunda pilin ömrüne olumsuz şekilde etki etmektedir [21]. Ayrıca bu tip pillerin hassas düzeyde kesintisiz enerjiye gereksinim duyulan alanlarda kullanımı uygun değildir, kesikli kullanımlar için daha uygundur [21].



Şekil 2.3. Bir çinko-hava pilinin genel yapısı [22].

Çinko-hava pilleri redoks enerjisi üretmek üzere ortamdaki oksijeni kullanırlar. Ortamda bulunan oksijen molekülleri gözenekli ve hidrofobik özellikteki katodun içerisine difüze olarak katalitik olarak indirgenir [23]. Katotta bir madde kaybı olmadığından ötürü de çinko-hava pillerinin enerji yoğunlukları yüksektir [23]. Genel olarak bir çinko-hava pilinin enerji üretim reaksiyonları;



şeklinde yazılabilir [24].

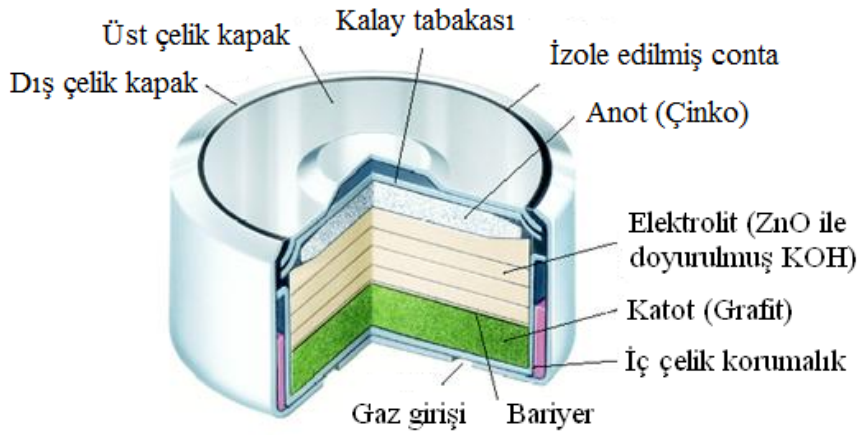
#### 2.1.4. Civa oksit piller

Civa oksit pilleri (Şekil 2.4), yüksek enerji yoğunlukları ve uzun raf ömürleri nedeniyle özellikle düğme formatında 1950'li yıllardan başlayarak yoğun olarak kullanılmıştır [25]. Ancak son 10-15 yıllık süreçte civa kökenli çevresel tehditlerin ciddi düzeylere ulaşması hükümetlerin yasal düzenlemeler yapmaları ile sonuçlanmıştır [25]. Bu sebeple civa-oksit pillerin tüketimi hızla azalmıştır ve azalmaya devam etmektedir [25].

Civa oksit pillerinde katot işlevi gören çelik bir silindir mevcuttur. Anot olarak ise alkali bir elektrolit ile sarılmış şekilde civa ve çinko amalgamı bulunur [26]. Bu tip pillerin elektrokimyasal hücre reaksiyonu;



şeklinde yazılabilir [26].



Şekil 2.4. Bir civa-oksit pilinin genel yapısı [27].

### 2.1.5. Gümüş oksit piller

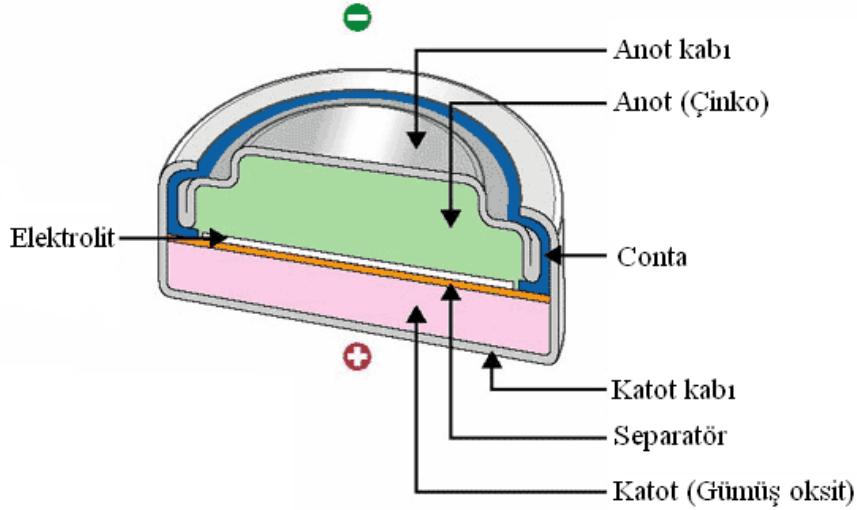
Gümüş oksit piller (Şekil 2.5) düğme şeklinde üretilen ve dizaynları civa oksit pillere çok benzeyen primer pillerdir. Enerji yoğunlukları civa oksit pillerden daha yüksektir ve düşük sıcaklık performansları diğer primer pillere göre daha üstündür [28]. Gümüş oksit pillerin en önemli avantajlarından biriside ürettikleri uzun sabit voltaj değerleridir [28]. Bu karakteristiklerinden ötürü gümüş oksit piller fotoğrafçılıkta, işitme cihazlarında ve elektronik saatlerde kullanılmaktadırlar [29]. Ancak çok yüksek maliyetlerinden ötürü kullanımları sınırlıdır [28].

Gümüş oksit pillerde katot olarak preslenmiş gümüş (I) oksit veya gümüş (II) oksit, anot olarak toz çinko, elektrolit olarak ise sodyum veya potasyum hidroksit

çözeltileri kullanılır [30]. Gümüş oksit pillere ait basitleştirilmiş elektrokimyasal hücre reaksiyonu;



şeklinde verilebilir [30].

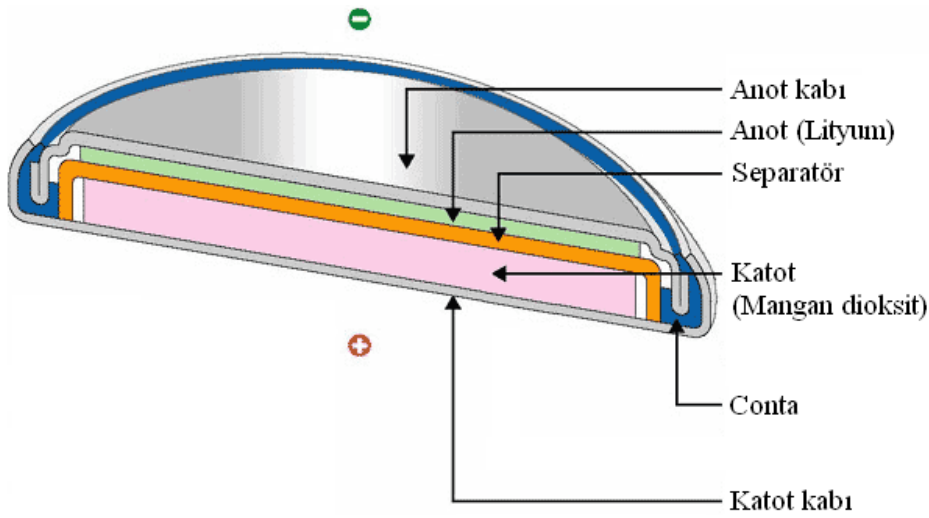


Şekil 2.5. Bir gümüş oksit pilinin genel yapısı [31].

### 2.1.6. Metalik lityum piller

Lityum elementi metaller içinde hafifliği, düşük toksisitesi, ürettiği yüksek voltaj değeri ve çok iyi iyonik iletkenliğinden dolayı oldukça işlevsel bir anot veya katot malzemesidir. Uzun ömrü ve yüksek performans değerleri nedeniyle hem primer hem de sekonder pillerde lityum kullanımı önemli oranda artmıştır [32]. İlk olarak askeri amaçlarla kullanılan primer metalik lityum piller (Şekil 2.6), diğer bir ifadeyle katı hal lityum pilleri sonradan ticarileştirilerek hesap makinelerinde, kameralarda ve saatlerde kullanılmaya başlanmıştır. Ancak metalik lityum piller, yüksek maliyetlerinden ötürü primer pil pazarında oldukça düşük bir pazar payına sahiptir [32]. Bir metalik lityum pil hücresinin elektrokimyasal reaksiyonu aşağıda verilmiştir [31].





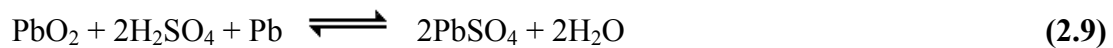
Şekil 2.6. Standart bir metalik lityum pilinin genel yapısı [31].

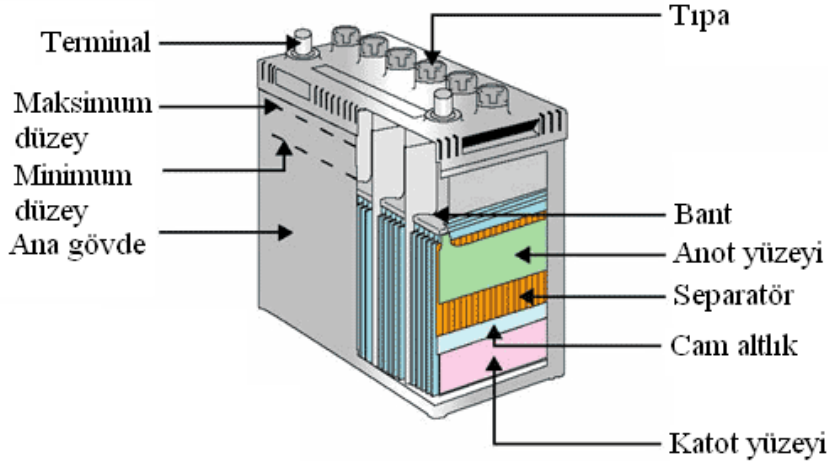
## 2.2. İkincil Piller

### 2.2.1. Kurşun-asit piller

Ağırlığın ikinci planda önem arz ettiği ve yoğun enerji gereksinimi olan uygulamalarda kullanılan en ekonomik ikincil pillerdir. Kurşun-asit pillerin (Şekil 2.7) diğer bir avantajı da kesintisiz bir elektrik enerjisini kusursuz olarak sunmasıdır [9]. Genel olarak kurşun-asit piller hastane ekipmanlarında, tekerlekli sandalyelerde, acil durum aydınlatma sistemlerinde ve kara-deniz taşıtlarında akü olarak kullanılır. Kurşun-asit pillerinin yüksek dayanımları ve düşük maliyetleri, kullanıldıkları alanlarda rakipsiz olmalarını sağlamaktadır [9].

Kurşun-asit pillerde katot olarak kurşun, anot olarak kurşun oksit ve elektrolit olarak da sülfürik asit çözeltileri kullanılmaktadır [33]. Bir otomobil aküsünde ortalama olarak 8 kg kurşun elementi bulunmaktadır ve makul kullanım ömrü 3-4 yıldır [9]. Bir aküde deşarj esnasında meydana gelen elektrokimyasal reaksiyon aşağıdaki gibi verilebilir [31].

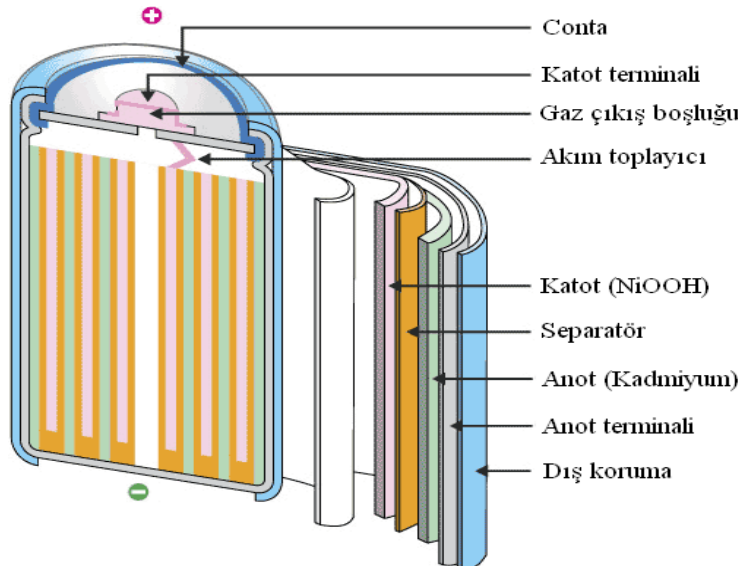




Şekil 2.7. Bir kurşun-asit pilinin genel yapısı [31].

### 2.2.2. Nikel-kadmiyum piller

Nikel-kadmiyum piller oldukça geliştirilmiş ancak enerji yoğunluğu bakımından orta düzey pillerdir. Bu nedenle yüksek enerji yoğunluğu gerektiren birtakım özel uygulamalarda kullanımları sınırlıdır. Nikel-kadmiyum pillerin daha verimli çalışabilmesi için doğru akım altında yavaş şarj edilmeleri tercih edilir. Ni-kadmiyum piller oldukça güçlü ve sessiz çalışırlar, sertlik düzeyi yüksek koşullar altında bile iyi performans sergileyen pil tiplerinden biridir [9].



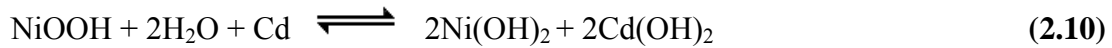
Şekil 2.8. Bir nikel-kadmiyum pilinin genel yapısı [31].

Nikel-kadmiyum pillerde 'hafıza etkisi' olarak bilinen veya farklı kaynaklarda 'taşlaşma oluşumu' şeklinde de ifade edilebilen bir dezavantaj söz konusudur. Nikel-



kadmiyum pillerin kullanımlarında bazı hayati unsurlar mevcuttur. Örneğin bu tip pillerin belirli periyotlarla tam olarak şarj-deşarj edilmeleri son derece önemli bir noktadır. Şayet bu prensip ihmal edilirse zaman içerisinde hücre içindeki özellikle yatay bölgelerde büyük ölçekli çökmelerle birlikte kristalize formlar oluşmaktadır. Bu durum kademeli bir biçimde pilin performansında azalmaya sebebiyet vermektedir. Hafıza etkisi olarak tanımlanan bu taşlaşma olayının bertaraf edilebilmesinin tek yolu pili tam olarakdeşarj olmadan tekrar şarj etmekten kaçınmak ve gereğinden fazla sürelerde (birkaç gün) şarj pozisyonunda tutmamaktır [9].

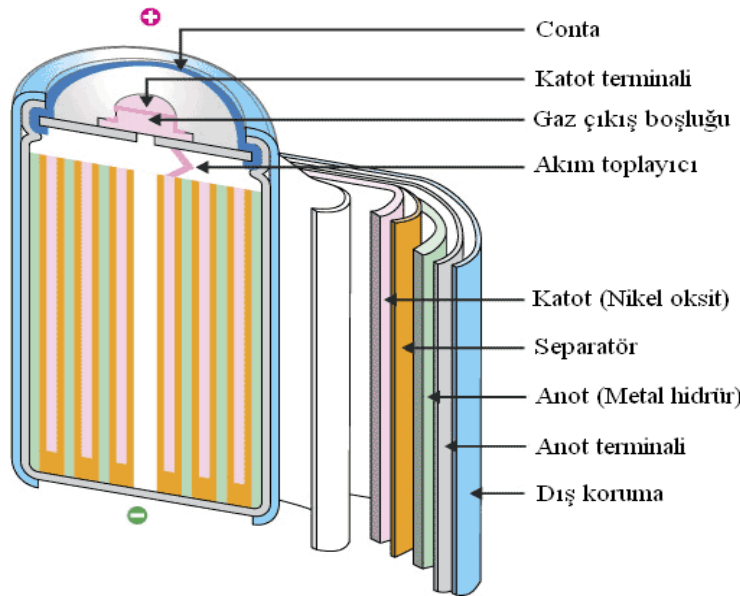
Lityum-iyon pillere göre maliyetlerinin daha düşük olması ve dayanımlarının ortalamannın üzerinde olması nikel-kadmiyum pilleri cazip kılmaktadır. Bununla birlikte kurşun-asit pillere göre maliyetlerinin yüksek olması, düşük enerji yoğunluklarına sahip olmaları ve içerdikleri kadmiyumdan kaynaklı yüksek toksisite değerleri de dezavantajları arasında sayılabilir [34]. Genel olarak nikel-kadmiyum piller askeri ve uzay ekipmanlarında, acil durum biyomedikal cihazlarında ve telekomünikasyon aletleri gibi birtakım güçlü aletlerde tercih edilirler [35]. Bu pillere ait basitleştirilmiş şarj-deşarj reaksiyonu aşağıda verilmiştir [36].



### 2.2.3. Nikel-metal hidrür piller

1970'li yılların başlarından itibaren nikel-hidrojen pillerinde hidrojen depolamaya yönelik yapılan çalışmalarla entegre biçimde nikel-metal hidrür sistemleri üzerinde de çalışılmaya başlanmıştır. Günümüzde nikel-hidrojen pilleri hücre başına binlerce dolar maliyete sahip olmaları, ilaveten oldukça iri olmalarından ötürü yoğunlukla uydu teknolojilerinde kullanılmaktadır [37]. Nikel-metal hidrür pillerle ilgili yapılan araştırmalar hücre içerisindeki metal hidrür alaşımların stabil olmamasından ötürü bir süre hız kesmiş, 1980'lerin başlarında ise yeni metal hidrür alaşımların geliştirilmesi ile bu problem aşılmış ve çalışmalar hız kazanmıştır [38].

Nikel-metal hidrür piller, standart nikel-kadmiyum pillerden %40 daha fazla enerji yoğunluğuna sahiptir, ayrıca içerdikleri metaller itibariyle çevresel bir tehdit oluşturmazlar [37]. Ancak bu tip pillerin dayanımları nikel-kadmiyum pillere göre daha düşüktür, ilaveten kendiliğinden deşarj olmayüzdesi (ayda %22-23 oranında kendiliğinden boşalırlar) de nikel-kadmiyum pillerden daha yüksektir [37]. Nikel-metal hidrür piller sahip oldukları birtakım dezavantajlara rağmen düşük toksisiteye sahip metaller içerdiklerinden hükümetlerin sınırlandırıcı politikalarına takılmamaktadırlar. Bu sebeple nikel-metal hidrür piller markette kablosuz iletişim cihazları ve taşınabilir bilgisayarlar gibi spesifik uygulamalarda nikel-kadmiyum pillerin yerini almaktadır [39]. Genel olarak değerlendirildiğinde nikel temelli piller son yıllarda oldukça geliştirilmiştir ancak birtakım noksanları mevcuttur [39]. Buradan hareketle özellikle nikel-metal hidrür piller lityum-iyon pil teknolojisine geçişte bir basamak olarak değerlendirilmektedir.



Şekil 2.9. Bir nikel-metal hidrür pilinin genel yapısı [31].

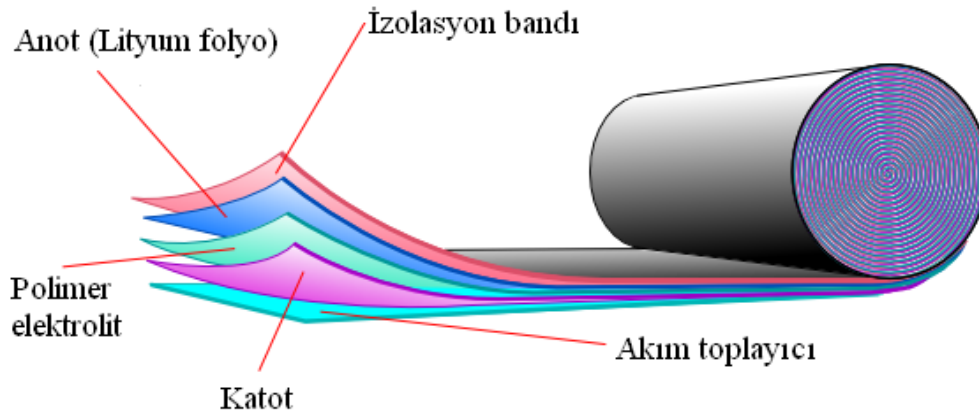
Nikel-metal hidrür pillerde anot, metal hidrür bir elektrottur. Metal-hidrür, yapısındaki indirgenmiş hidrojen atomlarının yükseltgenmesi neticesinde proton kaynağı görevini üstlenmektedir. Anotta genel olarak demir, kobalt, krom, zirkonyum, titanyum elementleri kullanılır. Nikel-metal hidrür pillerin katotlarında nikel oksit, elektrolit olarak ise 6 M'lık potasyum hidroksit çözeltisi kullanılır. Bu pillerde elektrokimyasal şarj-deşarj reaksiyonu aşağıdaki gibi yazılabilir [31].



#### 2.2.4. Lityum polimer piller

Lityum polimer piller elektrolit kullanımı bakımından geleneksel pillerden tamamen farklıdır. Dizayn edilişleri 1970'li yıllara dayanan lityum-polimer pillerde kuru ve katı polimer elektrolitler kullanılır. Bu polimer elektrolitler plastik benzeri bir filme benzerler, elektriksel iletkenlikleri yoktur ancak iyon geçişine olanak tanırırlar. Günümüzde bu tür polimer elektrolitler geleneksel olarak kullanılan poröz membranların yerini almaktadırlar [40].

Kuru polimerlerin fabrikasyonu da oldukça basitleştirilmiştir. Bu tip pillerin güvenlik bakımından hiçbir problemi yoktur ayrıca ince bir profil geometrisine sahiptir. Bir hücrenin kalınlığı 1 mm düzeyine kadar indirilebilmiştir. Lityum-polimer pillerin standart bir geometrik şekli veya ebadı yoktur, arzu edilen şekil ve boyutta üretilebilirler [41].



Şekil 2.10. Bir lityum-polimer pilin genel yapısı [42].

Lityum-polimer pillerin en ciddi dezavantajı ve günümüzde lityum-iyon piller kadar geniş bir kullanım sahasına sahip olamamasının nedeni iletkenliğinin zayıf oluşudur [41]. İç direnci aşırı şekilde yükselmektedir ve akım düzeyi günümüzün modern portatif cihazlarının ihtiyaç duyduğu düzeye ulaşamamaktadır. Ancak sıcaklığın 60 °C'ye ulaşması ile iletkenlik arzu edilen düzeye ulaşabilmektedir ki bu durum güçlü

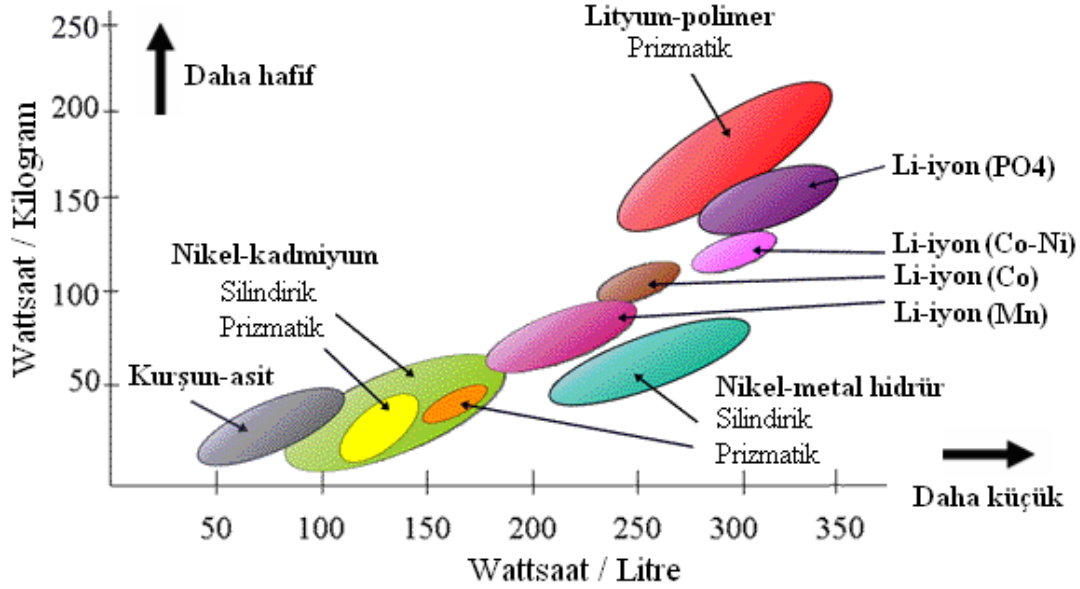
mobil iletişim cihazları ve benzer cihazlar için uygun olmamaktadır. Günümüzde lityum-polimer piller ebat ve ağırlık bakımından özel tanımlama gerektiren uygulamalarda veya özel güvenlik çipleri, kredi kartları gibi çok ince uygulamalarda kullanılmaktadır [41].

### 2.3. Lityum-İyon Piller

Şüphesiz ki son 10-15 yıllık periyotta ilgiyi üzerinde en çok toplayan ikincil piller lityum-iyon pillerdir. Lityum metali vazgeçilemez iki önemli özelliğe sahiptir. Bunlar, sahip olduğu yüksek elektrokimyasal potansiyel değeri ve metaller içerisindeki en düşük atom ağırlığından kaynaklanan yüksek gravimetrik ve volumetrik enerji yoğunluğuna sahip olmasıdır [43]. Şekil 2.11.'de görüldüğü gibi şarj edilebilen piller içerisinde gerek gravimetrik gerekse de volumetrik enerji yoğunluğu bakımından en yüksek değerler lityum-iyon pillere aittir. Bir pilin enerji yoğunluğu, birim kütle başına düşen enerji miktarı ( $\text{Whkg}^{-1}$ ) veya birim hacim başına düşen enerji miktarı ( $\text{WhL}^{-1}$ ) olarak tanımlanır. Enerji yoğunluğu pilin elektromotor kuvveti ve pil kapasitesinin çarpımına eşittir. Pil kapasitesi ise, tepkimede alınan ya da verilen elektron sayısı ile ilişkili olup birim kütle başına düşen elektrik yükü miktarı ( $\text{Ahkg}^{-1}$ ) veya birim hacim başına düşen elektrik yükü miktarı ( $\text{AhL}^{-1}$ ) şeklinde tanımlanır. Portatif cihazlarda kullanılan pillerin, volumetrik kapasitesi gravimetrik kapasitesinden daha kritik bir öneme sahiptir ve volumetrik kapasitenin büyük olması arzu edilmektedir [43].

Li-iyon pillerde, hücreler diğer pil sistemlerinde olduğu gibi enerjiyi üretmek ve depolamaktan birincil derece sorumlu üç ana bileşenden oluşmaktadır. Bunlar anot, katot ve elektrolit olarak sıralanabilir. Anot malzeme negatif elektrot, katot ise pozitif elektrot olarak görev alır. Pozitif elektrotlar genelde tünel veya tabakalı yapılara sahip metal oksitlerden oluşurlar. Negatif elektrot malzemeler de tabakalı yapılara sahiplerdir. Bu yapılar sayesinde hücrenin şarjı ve deşarjı esnasında  $\text{Li}^+$  iyonları pozitif ve negatif elektrotları arasında karşılıklı olarak yer değiştirebilmektedir [44]. Bu yer değiştirme reaksiyonu olarak tanımlanır. Bu reaksiyonda aktif malzemeler anot ve katot olup lityum için ev sahipliği görevini görürler lityum ise misafir olarak

bir elektrottan diğere yer değiştirmektedir. Şekil 2.12’de Şematik olarak Li-iyon hücresi ve  $Li^+$  iyonlarının deşarj sırasındaki hareketi verilmiştir.

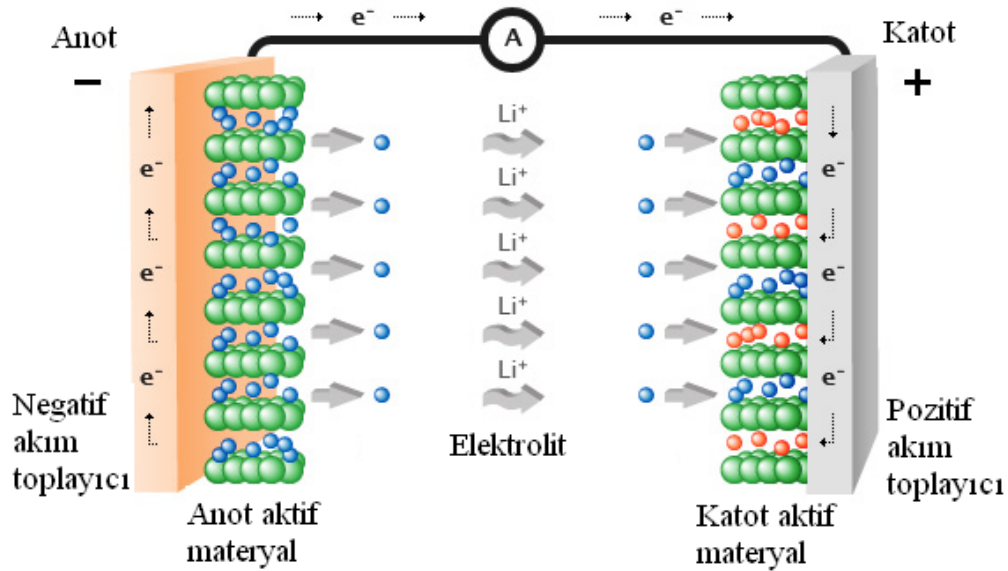


Şekil 2.11. Şarj edilebilir pillerin gravimetrik ve volumetrik enerji yoğunluklarının karşılaştırılması [45].

Başlangıçta lityum orijinli pilleri şarj edilebilir pozisyona getirmek için yapılan çalışmalar güvenlikle ilgili aşlamayan sorunlardan ötürü başarısızlıkla sonuçlanmıştır. Metalik lityum, doğası gereği özellikle de şarj esnasında stabilitesini koruyamamaktadır. Anotta kullanılan lityum metali yüksek çevrim sayılarına ulaşıldığında katoda doğru uzayan yapılar oluşturmakta ve kısa sürede pilin sıcaklığını aşırı yükseltip patlamalara sebebiyet verebilmektedir [43]. 1991 yılında metalik lityumun anot aktif madde olarak kullanıldığı şarj edilebilir piller yukarıda anlatılan güvenlik kaygıları nedeniyle piyasadan geri çekilmiştir [43]. Lityum pillerde araştırmalar anot aktif madde olarak metalik lityum yerine tabakalı grafit ve metal oksit yapılarına kaymış ve yeni materyaller geliştirilmiştir. Geliştirilen yeni materyallerin hiçbiri metalik lityumun enerji yoğunluğuna sahip olmasa da şarj ve deşarj esnasında alınabilecek basit önlemlerle son derece güvenlidir ve kararlılığını korumaktadır.

Metalik lityumdan lityum-iyon pillere geçilmesinin ardından ilk ticari lityum-iyon pili 1991 yılında Japon Sony firması tarafından geliştirilerek piyasaya sürülmüştür

[46,47]. Üretilen bu lityum-iyon pili yüksek enerji yoğunluğu ve yüksek voltaj değerine sahip olup anot aktif madde olarak grafit, katot aktif madde olarak da tabakalı yapıya sahip lityum kobalt oksit ( $\text{LiCoO}_2$ ) bileşiğinin kullanıldığı bir pildir [47]. Şekil 2.12.'de görüldüğü gibi bir Li-iyon pilde lityum iyonları ve elektronlar şarj esnasında katottan anoda doğru ve deşarj esnasında ise anottan katoda doğru göç etmektedirler. Bu göç sırasında lityum iyonları elektrolit içerisinde, elektronlar ise dış devrede anot-katot arasında zıt yönlü olarak hareket ederler. Şarj ve deşarj esnasında lityum iyonlarının elektrolit içinde anot ve katot arasındaki çift yönlü hareketinden dolayı lityum iyon pillere, salıncak sandalye pili veya salıncak pil de denilmektedir [48].



Şekil 2.12. Bir lityum-iyon pilde deşarj prosesinin şematik gösterimi [49].

Lityum-iyon pillerinin enerji yoğunluğu standart bir nikel-kadmiyum pilinin yaklaşık olarak iki katıdır [9]. Bu değer oldukça yüksek bir değerdir. Şarj karakteristiği kabul edilebilir düzeydedir ve deşarj davranışı ise nikel-kadmiyum piller ile paralellik arz etmektedir. Tek bir lityum-iyon hücrelerinde 3,6 V gibi yüksek bir voltaj üretilebilir ki günümüzde üretilen modern cep telefonu bataryaları da hacmi minimize edebilmek amacı ile tek hücreli üretilmektedir. Nikel bazlı bataryalarda ise tek hücre 1,2 V gerilim üretebildiğinden üç tanesi seri olarak bağlanmak mecburiyetindedir [9].

Lityum-iyon pillerde, bakım-onarım gereksinimi olmadığından diğer tüm pillere bu yönü ile bir üstünlük sağlamaktadırlar. Lityum-iyon pillerde hafıza etkisi kesinlikle yoktur ve çevrim ömrünü uzatmak için diğer pillerde olduğu gibi şarj-deşarj proseslerinde birtakım özel tanımlamalara ihtiyaç yoktur. Ek olarak nikel-kadmiyum pillerle kıyaslandığında kendiliğindendeşarj olması oranı yarı yarıya yavaştır [9].

Lityum-iyon pillerin tüm avantajlarına rağmen henüz optimize edilmemiş olan yanları da mevcuttur. Lityum-iyon piller oldukça kırılabilirler ve güvenlik ortamını sürekli bir hale getirebilmek için koruma çevrimine ihtiyaç duyarlar. Şarj esnasında her bir hücrenin koruma çevrim limitleri,deşarj esnasında voltajın belli bir değerin altına düşmesini engellemektedir [9]. Birçok lityum-iyon pilde şarj vedeşarj akım değerleri 1 C ile 2 C arasında sınırlandırılmıştır. Lityum-iyon pillerdeki bir diğer sorun da yıpranmadır. Pek çok lityum-iyon pili ilk bir yıl içerisinde ciddi bir kapasite kaybına maruz kalmaktadır, ikinci ve üçüncü yıllarda ise bu durum daha da belirgin bir hale gelmektedir. Buna rağmen bazı uygulamalarda lityum-iyon pillerin beş yıla kadar kullanıldıkları bilinmektedir [9].

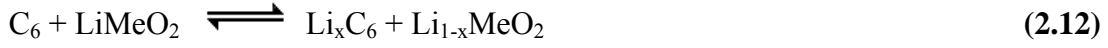
Günümüzdeki lityum-iyon pillerde anot olarak grafit karışımları kullanılmaktadır. Katot olarak ise özel olarak sentezlenen ve bir lityum bileşiği olan katot aktif materyaller kullanılmaktadır. Lityum-iyon pillerde anot çok iyi optimize edilmiştir, katot ise ciddi gelişmeler vaat etmektedir, bu nedenle dünya genelinde çalışmalar katot üzerinde yoğunlaşmaktadır. Üzerinde çalışılabilecek bir diğer önemli saha ise elektrolittir. Günümüzde kullanılan ikincil pillerin avantaj ve dezavantajları Tablo 2.3.'te karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Tablo 2.3.İkincil pillerin avantaj ve dezavantajlarının karşılaştırılması [9].

Pilin bileşimi	Avantajları	Dezavantajları
<b>Kurşun-Asit</b>	Maliyetleri çok düşüktür ve sağlamdırlar. Uzun süreli kullanımlarda bile az miktarda kapasite kaybına uğrarlar. Kesintisiz elektrik enerjisi sunma noktasında oldukça uygundur.(Genel olarak hastane ekipmanları, tekerlekli sandalyeler, acil durum aydınlatma sistemleri, araba aküleri gibi sürekli ve güvenli enerji ihtiyacı olan uygulamalarda kullanılırlar)	Kütle ve hacimsel olarak çok büyüktürler, bu nedenle ağırlığın ve yerin ikinci planda olduğu uygulamalarda kullanılabilirler.
<b>Nikel-Kadmiyum</b>	Hızlı ve basit şarj edilebilmeleri Şarj/deşarj çevrim sayısı oldukça yüksektir.(Doğru formatta kullanıldığında ve bakımları düzenli bir şekilde yapıldığında 1000 şarj/deşarj döngüsüne ulaşabilir) Ni-Cd pilleri düşük sıcaklıklarda iyi bir yükleme kapasitesi ile şarj edilebilir. Uzun bir raf ömrüne sahiptir.(Yaklaşık 5 yıl) Ni-Cd piller basitçe depolanabilir ve nakliyesi oldukça kolaydır.(Hava yolu ile taşımacılık yapan bir çok firma özel şartlar öne sürmeksizin Ni-Cd pilleri taşımaktadır) Düşük sıcaklıklarda performansı yüksektir. Oldukça zorlu şartlara dayanabilen en iyi ikincil pillerden biridir. Ekonomik olarak değerlendirildiğinde çevrim başına maliyeti düşüktür. Ni-Cd piller boyut bakımından geniş bir yelpazede üretilebilir.(Çoğunluğu silindriktir)	Enerji yoğunluğu göreceli olarak düşüktür.(45-80 mAh/g) Ni-Cd pillerde hafıza etkisi mevcuttur. Ni-Cd piller toksit metaller içerir, dolayısı ile çevre ile dost değildir. Bazı ülkeler özellikle son dönemde Ni-Cd pillerin kullanımını sınırlandırmaktadır. Kendiliğindendeşarj olma yüzdesi göreceli olarak yüksektir. Ni-Cd pillerin kristal oluşumunu engellemek için düzenli olarak en az ayda bir defa tam olarak şarj-deşarj döngüsünü tamamlamalıdır
<b>Nikel-Metal Hidrür</b>	Standart Ni-Cd pillerden %40 daha fazla enerji yoğunluğuna sahiptir. Hafıza etkisi bakımından Ni-Cd pillere göre eğilimi daha azdır. Ni-MH piller tam olarakdeşarj olmadan şarj edildiğinde taşlaşma gözlenir ancak tekrar tam olarakdeşarj edilirse hafıza etkisi oldukça azalır. Ni-MH piller basitçe depolanabilir ve nakliyesi oldukça kolaydır. Çevresel olarak daha az zararlı metallerden üretilmiştir, bu metaller geri dönüşüm noktasında daha çok tercih edilen metallerdir.	Ni-MH pillerin servis ömürleri düşüktür, hafıza etkisinden tam olarak arındırıldığı varsayılan bir Ni-MH pilinin çevrim ömrü 200-300 aralığındadır. Göreceli olarak depolama ömrü düşüktür.(3 yıl) Ni-MH pillerdedeşarj akımı sınırlıdır, şayetdeşarj akım yoğunluğu artırılsa pilin çevrim ömrü kısalmı. Ni-MH pillerinin şarj işlemi oldukça karmaşık bir algoritmaya sahiptir. Ni-MH pilleri şarj esnasında Ni-Cd pillere kıyasla daha fazla ısı üretir ve daha fazla şarj süresine ihtiyaç duyar. Kendiliğindendeşarj olma özelliği Ni-Cd pillerle kıyaslandığında %50 daha fazladır. Sıcaklık artışı Ni-MH pillerinde performansı Ni-Cd pillere göre daha fazla düşürür. Ni-MH piller yüksek düzeyde bakım gerektirir, bu sebeple kristal oluşumunu engellemek için her 3 ayda bir defa tam olarak şarj-deşarj döngüsünü tamamlamalıdır.
<b>Lityum-Polimer</b>	Li-polimer piller çok düşük bir profil boyutunda üretilebilirler.(Li-Polimerpilleri kredi kartı inceliğinde üretmek mümkündür.) Li-Polimer pillerin standart bir pil formatı yoktur. Arzu edilen herhangi bir boyutta üretilebilme esnekliğine sahiptir. Li-Polimer piller oldukça hafiftir, üretimi esnasında metal koruma kılıfı kullanılmadığından ağırlığı azdır. Aşırı şarja karşı çok dirençlidir, bu sebeple de güvenlik açısından hiçbir problemi yoktur.	Li-İyon pillerle kıyaslandığında düşük enerji yoğunluğuna ve çevrim sayısına sahiptir. Üretim maliyetleri yüksektir. Standart bir boyutunun olmaması ve genelde piyasaya sürülen Li-Polimer pillerin büyük hacimlere sahip olması tercih edilebilirliğini sınırlandırmaktadır. Maliyet/Enerji oranı Li-İyon pillerden daha yüksektir.
<b>Lityum-İyon</b>	Yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir. Çevrim sayısını artırmak için önceki şarjın bir etkisi yoktur, tek bir düzenli şarj sonrakilerin tamamı için yeterlidir. Kendiliğindendeşarj hızı göreceli olarak düşüktür. Bakım gereksinimi yoktur, periyodikdeşarj gerektirmez yani hafıza etkisi yoktur. Güçlü aletler için oldukça yüksek akım olanağı sunar.	Güvenli limitlerle akımı ve voltajı sürekli kılmak için koruma çevrimine ihtiyaç vardır. Li-iyon piller hiç kullanılmısalarda dahi soğukta olmalarına rağmen %40 oranında şarj kapasitelerini kaybederler. Li-iyon pillerin içerdikleri Li miktarı ile ilişkili olarak bir takım nakliye kısıtlamaları mevcuttur. Üretim maliyetleri Ni-Cd pillerden %40 daha yüksektir. Henüz gelişimini tamamlamamıştır. Kullanılan metaller ve kimyasallar sürekli değişmekte ve kısa periyotlarda kayda değer ilerlemeler kaydedilmektedir.



Bir lityum-iyon pilde şarj ve deşarj sırasında gerçekleşen elektrokimyasal değişim eşitlik 2.12’de görüldüğü gibi yerleşme-ayrılma tepkimesi şeklinde yürümektedir [50].



Şarj sırasında lityum iyonları  $LiMeO_2$  gibi katot aktif maddenin kristal örgü boşluklarından ayrılarak elektrolit içinden geçtikten sonra anot aktif maddenin kristal örgüsüne katılanırken, deşarj sırasında bunun tam tersi olmaktadır. Dış devreden ise lityum iyon akışını karşılayacak miktarda akım geçer. Elektro aktif bileşikler, konak adı verilen bir kristalin örgü boşluğuna konuk adı verilen uygun büyüklükteki bir atom ya da atom grubunun yerleşmesiyle oluşan bileşiklerdir. Konuk atom veya atom gurubunun konak türün kristal örgü boşluğuna yerleşmesi sonucunda konak türün elektronik özelliklerinde önemli değişiklik olurken kristal yapısında çok az değişiklik meydana gelmektedir. Kristal yapının çok az değişmesi de tepkimenin tersinir olmasına neden olmaktadır [51].

### 2.3.1. Lityum-iyon pillerde katot ve katot aktif materyaller

Lityum-iyon pillerde katot aktif materyalleri pilin performansını belirlemede en önemli unsur olarak ön plana çıkmaktadır. Katot aktif materyallerin gerek kimyasal gerekse fiziksel kararlılıkları lityum-iyon pillerin çevrim sayılarını artırmaktadır. Lityum-iyon pillerde genellikle lityum metal oksitler ( $LiMeO_x$ ,  $LiMe_xO_y$ ), lityum metal fosfatlar ( $LiMePO_4$ ,  $Li_3Me_2(PO_4)_3$ ) ve lityum metal kalkojenler ( $LiMeS_2$ ,  $LiMeSe_2$ ) kullanılmaktadır. Bu yapılarda kullanılan metallerin nitelikli redoks potansiyellerine sahip olmaları bir zorunluluktur, çünkü şarj esnasında yükseltgenbilme ve deşarj esnasında indirgenbilme yeteneğine sahip olmalıdırlar. Yani metal katyonu, lityumun yükseltgenme-indirgenme faaliyetine karşılık verebilecek bir elektrokimyasal kapasiteye sahip olmalıdır.

Katodun sahip olması gereken en hayati özelliklerinden biri de  $Li^+$  iyonlarının giriş-çıkış yapmasına olanak tanıyacak bir kristal örgü yapısında olmasıdır. Bu kristal iskelet yapısı son derece kararlı olmalı, zaman içinde çökmelere ve hacimsel

dönüşümlere uğramamalı, kararlılığını korumalıdır. Literatür tarandığında günümüzde genel olarak kullanılan üç çeşit katot aktif yapısı mevcuttur. Bunlar tabakalı yapılar, spinel yapılar ve olivin yapılarıdır. Bir katot aktif materyalinde bulunması gereken özellikler aşağıdaki gibi sıralanabilir;

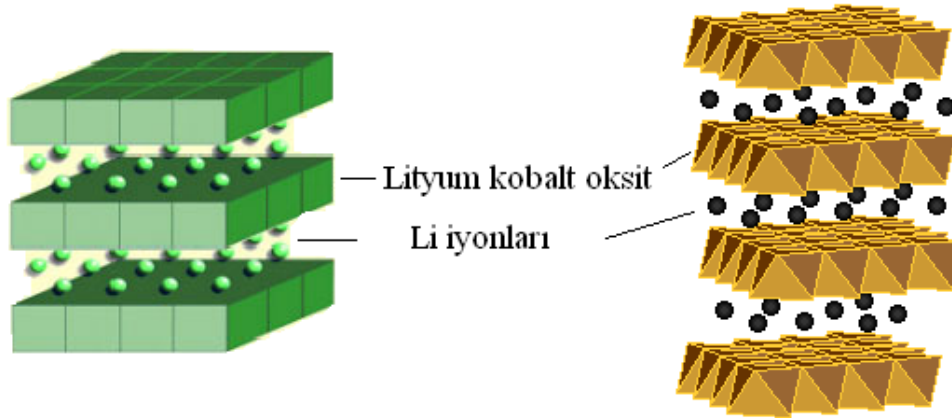
- (a) Mümkün olduğunca az kapasite kaybına uğramalıdır. Dolayısıyla sahip olduğu kristal örgü, metallerin yerleşip-ayrılması ile deformasyona uğramamalı, çökmemelidir [52].
- (b) Kristal örgü sistemindeki boşluklar lityum iyonlarının yerleşmesine olanak tanıyacak büyüklükte olmalı çözücü moleküllerinin boyutlarından ise küçük olmalıdır [52].
- (c) Yüksek voltajlar uygulandığında bile deformasyona uğramamalı ve elektrolit içinde kararlı olmalı yani çözünmemelidir [9].
- (d) Spesifik kütleli kapasitesinin yüksek olabilmesi için mol kütlesi küçük olmalıdır [9].
- (e) Yüksek enerji yoğunluğuna sahip olabilmesi için mol başına kapladığı hacim düşük olmalıdır [43].
- (f) Açık devre potansiyelinin yüksek olması için Gibbs serbest enerjisi yüksek, Fermi düzeyi enerjisi ise düşük olmalıdır [43].
- (g) Şarj-deşarj sırasında lityum iyonlarının kristal yapıya girme ve ayrılma difüzyon hızları yüksek olmalıdır [53].
- (h) Elektronik ve iyonik iletkenliği yeterli düzeyde olmalıdır.
- (i) Ham madde ve sentez metodu noktasında maliyeti düşük olmalıdır.
- (j) Düşük toksisiteye sahip olmalı ve herhangi bir güvenlik kaygısı oluşturmamalıdır.
- (k) Organik çözücülerle uyumlu bir kimyasal yapıya sahip olmalıdır [54].

### 2.3.1.1. Tabakalı katot aktif materyalleri

Tabakalı yapıya sahip olan  $\text{LiCoO}_2$  günümüzde ticari Li-iyon pillerde katot aktif materyal olarak kullanılmaktadır. Sentezlenmesi kolay olan  $\text{LiCoO}_2$  bileşiğinin kristal yapısı Şekil 2.13’de görülmektedir.  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiCrO}_2$  ve  $\text{LiVO}_2$  ‘de aynı kristal yapıya sahiptir. Bu bileşikler iyonik çapları  $\text{Mn}^{+3}$ ’den daha küçük olan Ni, Cr, V gibi

+3 yüklü birinci sıra geçiş metalleri içerirler. İlâveten, oksijenin oluşturduğu sık istiflenmiş bir örgüde (111) düzlemlerine  $\text{Li}^+$  ve  $\text{M}^{+3}$  iyonlarının değişmeli olarak yerleştığı kaya tuzu yapısına sahip olan bileşiklerdir. İyonların (111) düzlemlerine değişmeli olarak diziliş örgünün hafif bir şekilde hegzagonal simetriye kaymasına neden olmaktadır. Lityum iyonları kimyasal tepkime sırasında  $\text{CoO}_2$  tabakaları arasındaki van der Waals boşluklarına girer ve bu boşluklardan tersinir olarak ayrılır [55]. Dünyada toplam kobalt rezervinin yaklaşık 10 milyon ton olduğu bilinmektedir [56].

$\text{LiCoO}_2$ 'in kapasitesi yaklaşık  $130 \text{ mAhg}^{-1}$  olmasına karşın kobaltın belli miktarda nikel ile yer değiştirmesi sonucu oluşan  $\text{LiCo}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$  bileşiğinin kapasitesi yaklaşık  $150 \text{ mAhg}^{-1}$  değerine ulaşmakta fakat, boşalma geriliminde hafif düşme gözlenmektedir [57].



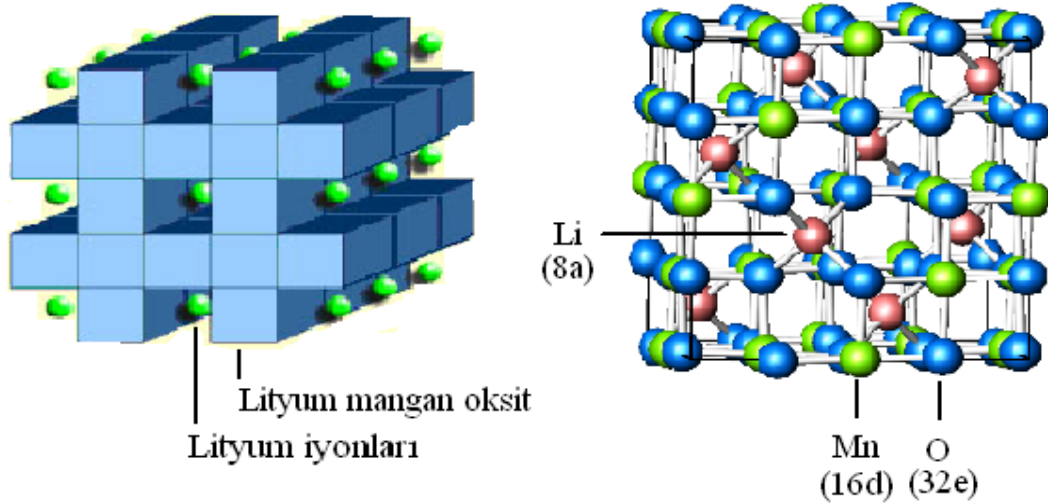
Şekil 2.13. Tabakalı  $\text{LiCoO}_2$  katot aktif materyalinin yapısı [9, 58].

$\text{LiNiO}_2$  tabakalı yapısı sahip olduğu niteliklerin yanında ciddi dezavantajlara da sahiptir. Kusursuz tabakalardan oluşan  $\text{LiNiO}_2$  bileşiğinin eldesi ve bu yapının, nikel elementinin doğası gereği +3 yükseltgenme basamağına ulaşmadaki kararsızlığından dolayı büyük ölçeklerde üretimi oldukça zordur [59]. Yapının kapasite kaybını minimize etmek ve termal açıdan kararlı kılmak için çeşitli kaplama ( $\text{AlPO}_4$ ,  $\text{SiO}_2$  vb.) ve metal katkılama (Mn, Ca, Nb vb.) işlemleri çalışılmış ve ilerlemeler kaydedilmiştir [60-63].

Son yıllarda tabakalı katot yapıları arasında düşük maliyeti ve çevreyle dost olması nedeniyle  $\text{LiMnO}_2$  tabakalı yapısı ilgi çekmektedir. Üstelik lityuma karşı yaklaşık olarak  $190 \text{ mAhg}^{-1}$  gibi tatmin edici bir spesifik kapasiteye sahiptir [59]. Ancak şarj-deşarj prosesi esnasında  $\text{LiMnO}_2$  kristal sistemi tersinmez biçimde dönüşüme uğramakta ve kapasite çok kısa sürede düşmektedir. Bu sorunun bertaraf edilebilmesi için diğer materyallerde olduğu gibi çok çeşitli kaplama ve katkılama çalışmaları yapılmıştır, fakat arzu edilen çizgiye ulaşamamıştır [64-66].

### 2.3.1.2. Spinel katot aktif materyalleri

Spinel yapıdaki  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ve türevleri; mangan, lityum ve başka metal tuzlarının stokiometrik orandaki karışımlarının havada yaklaşık  $750^\circ\text{C}$  sıcaklıkta ısıtılması ile hazırlanır [68].  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  kübik spinel yapıya sahiptir [9]. Dörtüzlü 8a konumlarında Li, sekizyüzlü 16d konumlarında Mn atomları bulunurken sekizyüzlü 16c konumu boştur. Oksijen yüzey merkezli kübik düzende istiflenmiştir [69]. İdeal kübik bir birim hücre Şekil 2.14'de görülmektedir. Difüzyon yolu (8a-16d-8a) olan  $\text{Li}^+$  iyonu, difüzyon sırasında dörtüzlü 8a konumundan komşu konum olan boş sekizyüzlü 16c konuma oradan da dörtüzlü 8a konumuna geçmektedir [69, 70].



Şekil 2.14.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  katot aktif materyalinin kristal yapısı ve  $\text{Li}^+$  difüzyon yolu [9, 67].

$\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  spinel katot yapılarında yüksek sıcaklıklarda her döngüde belli bir miktar kapasite düşüşü gözlenmektedir. Kapasitedeki düşme katodun iç direncinin artmasından kaynaklanmaktadır. Bunlara sebep olan etkiler, 4 V değerinden yüksek

voltajlarda elektrolitin bozunması,  $2\text{Mn}^{3+} \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Mn}^{4+}$  reaksiyonundaki oransızlıktan dolayı  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 'in elektrolit içinde çözünmesi ve fazla deşarj durumunda 'Jahn-Teller bozunması' adı verilen bir tür kristal deformasyonundan dolayı tersinmez yapı geçişleri şeklinde sıralanabilir [71].  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  katot aktif materyalinin elektrokimyasal kararlılığını sağlamak amacıyla  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{SnO}_2$  gibi metal oksit kaplamalar ile çalışmalar yapılmıştır [72-75].

Düşük maliyeti ve düşük toksik özelliklerinden dolayı mangan oksitlerin şarj edilebilir lityum pillerde katot materyali olarak kullanımı ilgi görmektedir. Nissan otomobil firması ile Shin-Kobe Electric firmalarının ortaklaşa uyguladıkları bir pilot projede, hibrit araçların pillerinde spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  bileşiği kullanılmıştır [76]. Düşük sıcaklık yöntemleriyle spinel mangan oksitlerin performansını arttırmak ve yeni mangan oksit yapılar üretebilmek için çalışmalar yapılmaya devam etmektedir.

### 2.3.2. Lityum-iyon pillerde anot

Li-iyon pillerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar anot, katot ve elektrolit üzerinde ayrı ayrı yoğunlaştığı gibi tüm sistemi ele alan çalışmalar da mevcuttur [77]. Bu konu ile ilgili çok sayıda patent alınmış olup sadece Amerika Birleşik Devletleri patent ofisinde lityum-iyon piller üzerine on bine yakın patent alındığı görülmüştür [78]. Anot aktif materyallerinin tarihsel gelişiminde ilk olarak 1970'li yıllarda lityum metalinin kullanıldığı görülmektedir. Lityum metali enerji yoğunluğu yüksek olmasına karşın su ile ani bir reaksiyon veren alkali bir metal olduğu ve pilin kullanımı sırasında oluşan ekzotermik reaksiyon sonucunda hızlı ısınması nedeniyle kullanıcı güvenilirliğini kaybetmiştir [79]. Daha sonra anot malzemesi olarak daha güvenli bir madde olan karbon kullanılmaya başlanmıştır [80]. Ancak karbonun düşük kapasitesi, alternatif anot malzemelerinin bulunmasını bir zorunluluk haline getirmiştir. Çalışmalar sırasında göz önünde tutulan parametreler sırasıyla kapasitesi, seçilecek olan malzemenin yeryüzünde bulunabilirliği, pilin ömrü süresince güvenilirliği, pilin çevreye olan etkisi, hücre üretim maliyeti ve değişik yöntemlerle üretilebilirliği olarak sıralanabilir [81, 82].

İlerleyen yıllarda yapılan incelemelerde lityum metalinin değişik metaller ile (Mg, Ca, Al, Si, Ge, Sn, vb.) alaşımlar yaptığı gözlemlenmiş, lityum alaşımlı anotların üretimi gerçekleştirilmiştir. Anot olarak kullanılacak malzemelerin kapasiteleri incelendiğinde karbon esaslı anotların  $372 \text{ mAhg}^{-1}$  kapasite değerine ulaştığını, Sn, Si, Pb, As, Sb, Al gibi metallerin ise daha yüksek kapasite değerlerine sahip oldukları görülmüştür [83]. Lityum iyonunun malzemelerinin yapısına girdiği çıktığı zaman kristal sistemde gerçekleşen genişlemenin veya büzülmenin en az oranda olması beklenmektedir. Aksi takdirde hacimsel değişimin kontrol edilemediği durumlarda yapıda çatlaklar oluşabilmektedir [83]. Bu çatlakların elektrotun elektriksel iletimini engellendiği gibi hücredeki korozif etki yapabilecek olan çeşitli maddelerle elektrotun etkileşmesine neden olarak kapasitenin hızla azalmasına sebep oldukları görülmüştür [83].

Beaulieu ve arkadaşları Si esaslı anotların malzemenin yapısını bozmadan maksimum lityum girişini sağladıklarını fakat lityumla reaksiyonları sırasında yapının %400'e kadar genişmesi sonucunda oluşan çatlaklar yüzünden verimin hızla düştüğünü kanıtlamışlardır [84]. Bu yüzden günümüzde anot malzemesi olarak Si ve Sn'nin üstün özelliklerinden yararlanabilmek için birçok çalışma grubu Si veya Sn içeren kompozit elektrotların üretimi üzerinde yoğunlaşmaktadırlar.

### 2.3.3. Lityum-iyon pillerde elektrolit

Li-iyon pillerde ortalama dolma veya boşalma gerilimi 3,0-3,5 V aralığında olup sulu elektrolitler bu aralıkta bozunması nedeniyle kullanılamazlar. Bunun yerine,  $\text{LiClO}_4$  gibi bir inorganik tuzun propilen karbonat gibi bir organik sıvıdaki çözeltisi geniş bir elektrokimyasal pencere aralığına sahip olması nedeniyle elektrolit olarak kullanılır. Susuz bir elektrolit iyi bir iyonik iletken olmalı, kimyasal olarak kararlı olmalı, ucuz ve güvenli olmalıdır [85].

Genelde Li-iyon pillerin çalışma sıcaklığı aralığı  $-20$  ile  $+60$  °C arasında olduğu için düşük erime noktası, yüksek kaynama noktası ve düşük buhar basıncı olan çözücüler tercih edilmektedir. Lityum iyonunun iyonik iletkenliği, hareketliliği ve hareketli iyonların sayısı ile doğru orantılıdır. Moleküller arası etkileşim, molekülün elektrik

yükü dağılımının sapmasına neden olmaktadır. Düşük vizkozite lityum iyonlarının daha kolay hareket etmeleri nedeniyle arzu edilmektedir [55]. Diğer yandan dimetil karbonat (DMC) ve dietil karbonat (DEC) gibi zincirli esterlerin dielektrik sabiti ve vizkozitelerinin oldukça düşük olmasına rağmen lityum iyonlarının moleküller arası hareketini fazla kısıtlamazlar. Dielektrik sabiti arttıkça bir moleküldeki pozitif ve negatif merkezler arasındaki kulombik kuvvet artarak komşu molekülde makul ölçüde iyonik ayrışmaya neden olmaktadır. Yüksek performanslı pillerde arzu edilen özelliklerin elde edilmesi için pratikte iki veya daha fazla çözücü karıştırılarak kullanılabilir [55].

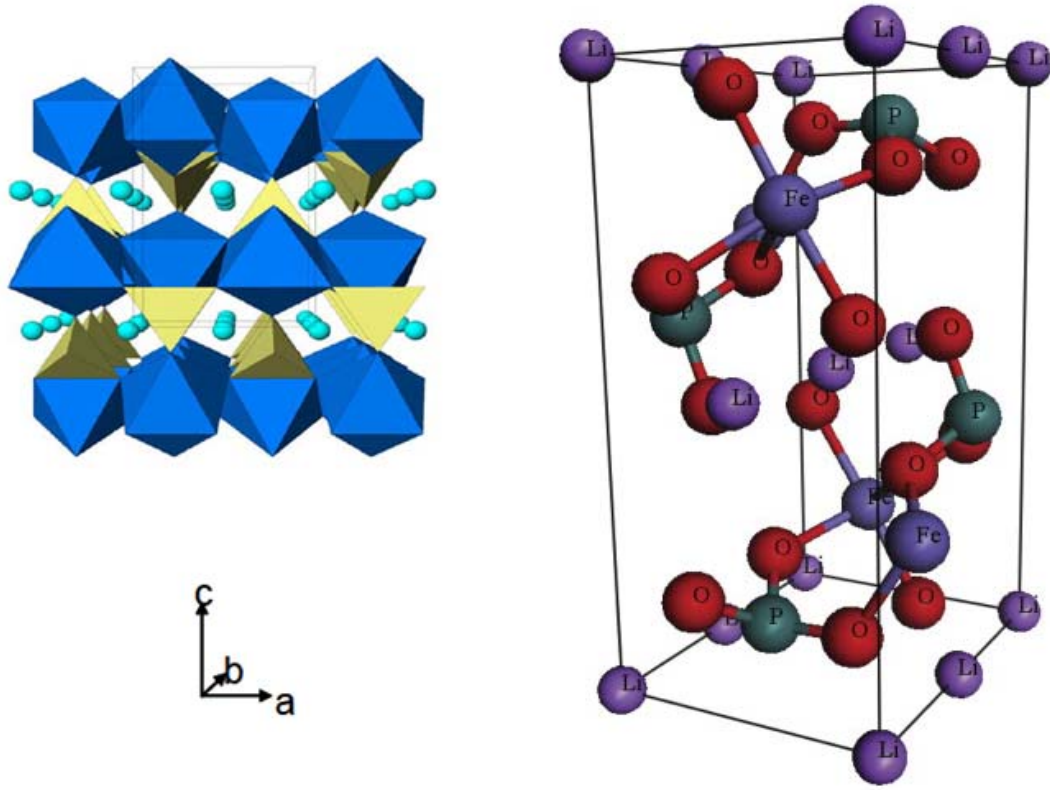
#### **2.4. Lityum Demir (II) Fosfat (LiFePO<sub>4</sub>) Katot Aktif Materyali**

Dünyadaki petrol rezervlerinin hızla tükenmesi ve küresel ısınmanın belirgin bir sorun haline gelmesiyle birlikte enerji depolama ve enerji dönüşüm sistemlerine olan gereksinim ciddi boyutlara ulaşmıştır. Bununla birlikte geride kalan 20 yıl içinde hızlı bir gelişim kaydederek adeta çağ atlayan taşınabilir elektronik cihaz ve elektrikli araç teknolojileri, yüksek enerji yoğunluğuna sahip, emniyetli ve mümkün olduğunca düşük maliyetli enerji depolama sistemlerine ihtiyaç duymaktadır. Bu kapsamda önümüzdeki süreçte şarj edilebilir lityum-iyon piller en fazla gelişim gösterecek enerji depolama sistemleri arasında değerlendirilmektedir. Son yıllarda tüketici talepleri doğrultusunda yüksek kapasite, yüksek enerji yoğunluğu, hızlı şarj kabiliyeti ve tatmin edici döngü sayısına sahip cihazlar üretilebilmesi için yoğun çaba sarf edilmektedir. Olivin geometriye sahip LiFePO<sub>4</sub> bileşiği diğer katot materyalleriyle kıyaslandığında, yüksek teorik kapasitesi (170 mAhg<sup>-1</sup>), çevresel bazda kabul edilebilirliği, düşük maliyeti ve özellikle üstün termal kararlılığından kaynaklanan güvenilirliği ile dikkatleri üzerinde toplamaktadır [86]. LiFePO<sub>4</sub> kristalinin en önemli problemi ise doğasından kaynaklanan düşük elektronik iletkenliğidir [86-90]. Bu sorunu aşmak için (i) LiFePO<sub>4</sub> moleküllerinin yüzeyini mümkün olduğu kadar homojen olacak şekilde karbon ile kaplamak [91-93], (ii) LiFePO<sub>4</sub> partiküllerini nanometre düzeyinde sentezleyip moleküller arasındaki ortalama difüzyon mesafesini kısaltmak [94, 95] ve (iii) Kristal yapısını bozmamak kaydı ile çeşitli katyonlarla katkılama yöntemleri kullanılmaktadır [96, 97].

Lityum demir (II) fosfat yapısı olivin kristal yapısında olup A123 firması tarafından Li-iyon pillerde katot aktif materyali olarak 2006 yılında ticarileştirilmiştir.  $\text{LiFePO}_4$  doğada trifilit minerali halinde bulunur ve Li elementinin doğada bol bulunan madenlerinden birisidir. Doğal trifilit  $\text{Li(Fe-Mn)PO}_4$  mavimsi-grimsi bir renkte ve camsı bir formatta bulunur.

$\text{LiFePO}_4$  kristali uzun zamandır bilinmesine rağmen elektrokimyasal davranışı 1997 yılında Texas Üniversitesinde John Goodenough ve ekibi tarafından keşfedilmiştir. Günümüzde maliyeti düşük ve çevreyle barışık olan en önemli katot materyallerinden biri haline gelmiştir.  $\text{LiFePO}_4$  olivin yapısı, düzenli bir sıra ile dizilmiş oktahedral yapıdaki  $\text{FeO}_6$  ve  $\text{LiO}_6$  ile tetrahedral  $\text{PO}_4$  yapıların uygun bir geometrik dizilim ile  $\text{Li}^+$  iyonlarının göçüne imkan tanıyacak tek boyutlu ve oldukça sağlam tünellerden oluşmuştur [98]. Yapıya bu denli kararlılık kazandıran ise tetrahedral  $\text{PO}_4^{3-}$  yapısındaki oksijenlerin çok güçlü kovalent P—O bağları tarafından çekilmesidir. Tam şarj durumunda dahi  $\text{LiFePO}_4$  kristal örgü sisteminden  $\text{O}_2$  gazı çıkışı söz konusu değildir.  $\text{Li}^+$  ve  $\text{Fe}^{2+}$  iyonlarının her ikisinde kristal yapının oktahedral kısmında konumlanmıştır.  $\text{Li}^+$  iyonları anot-katot arasında geçerken yapıdaki tüneller tek boyutlu olduğundan komşu tünellere geçemezler, bu durum bir kristal kusuru hariç olmak üzere  $\text{Li}^+$  iyonlarının difüzyon hareketinin engellenme olasılığının ortadan kalktığı anlamı taşımaktadır [98]. Şekil 2.15’de gösterilen olivin fazın en önemli avantajı budur. Tek boyutlu tünellerin, iki boyutlulara nazaran daha az difüzyon kusuruna sahip olduğu düşünülmektedir [99].



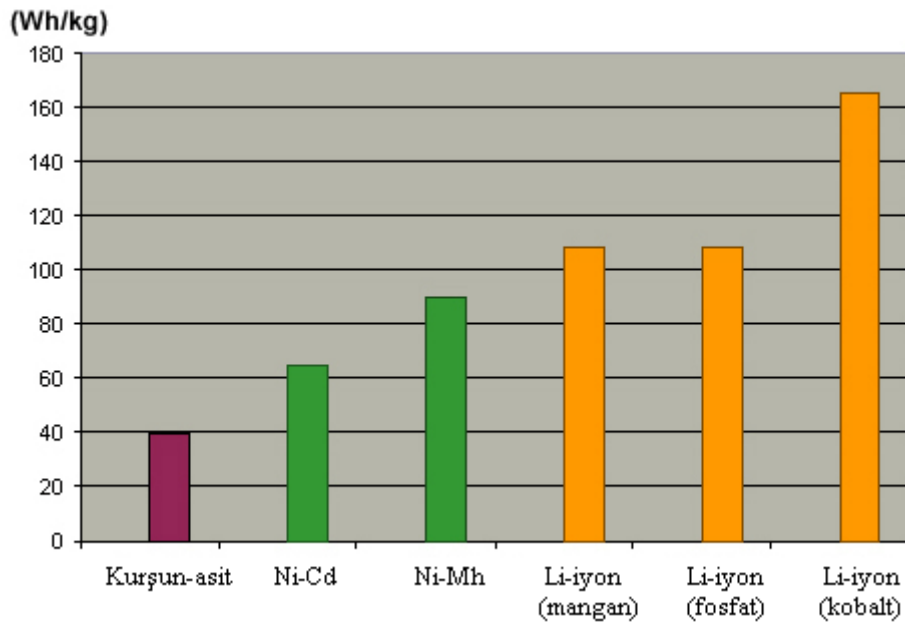


Şekil 2.15. LiFePO<sub>4</sub> bileşiğinin kristal yapısı.

LiFePO<sub>4</sub>'ün doğal mineral yapısı yeryüzünde bol miktarda bulunmasına rağmen elektrokimyasal performansı oldukça düşüktür. Tetrahedral PO<sub>4</sub> yapıları kristale mükemmel bir kararlılık kazandırdıkları halde, oktahedral FeO<sub>6</sub> yapıları ile köşe noktalardan çakışık pozisyondaki oksijen atomları PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> tarafından çok daha güçlü çekildiği için FeO<sub>6</sub> yapılarının bir ağ oluşturmasına olanak tanımamaktadır. Bunun sonucu olarak da LiFePO<sub>4</sub> bileşiğinin iletkenliği oda şartlarında 10<sup>-9</sup> ile 10<sup>-10</sup> S cm<sup>-1</sup> arasında yani oldukça düşük seviyelerde kalmaktadır. Lityum-iyon pillerde kullanılan katot materyallerinin karşılaştırılması Tablo 2.4.'te, ikincil pillerin spesifik kütleli kapasitelerinin ve karakteristik özelliklerinin karşılaştırılması ise sırasıyla Şekil 2.16. ve Tablo 2.5.'te verilmiştir.

Tablo 2.4. Li-iyon pillerde kullanılan katot materyallerinin karşılaştırılması [9].

Li-İyon Pillerde Kullanılan Katot Materyallerinin Karşılaştırılması					
Katot Aktif Materyal	Nominal Voltaj	Şarj Voltaj Limiti(V)	Şarj/Deşarj Hızı (C)	Enerji Yoğunluğu (mAh/g)	Uygulamalar
Kobalt LiCoO <sub>2</sub>	3,6 V	4,2 V	1 C limit	110-190	Cep telefonları, kameralar, dizüstü bilgisayarlar
Mangan LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	3,7-3,8 V	4,2 V	10 C sürekli 40 C aralıklı	110-120	Güçlü aletler, medikal ekipmanlar
Nikel-Kobalt-Mangan LiNi <sub>1/3</sub> Co <sub>1/3</sub> Mn <sub>1/3</sub> O <sub>2</sub>	3,7 V	4,1 V	5 C sürekli 30 C aralıklı	95-130	Güçlü aletler, medikal ekipmanlar
Fosfat LiFePO <sub>4</sub> /C	3,2-3,3 V	3,6 V	35 C sürekli	95-140	Güçlü aletler, medikal ekipmanlar

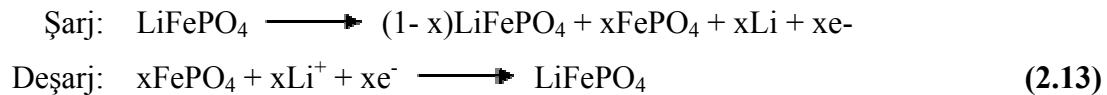


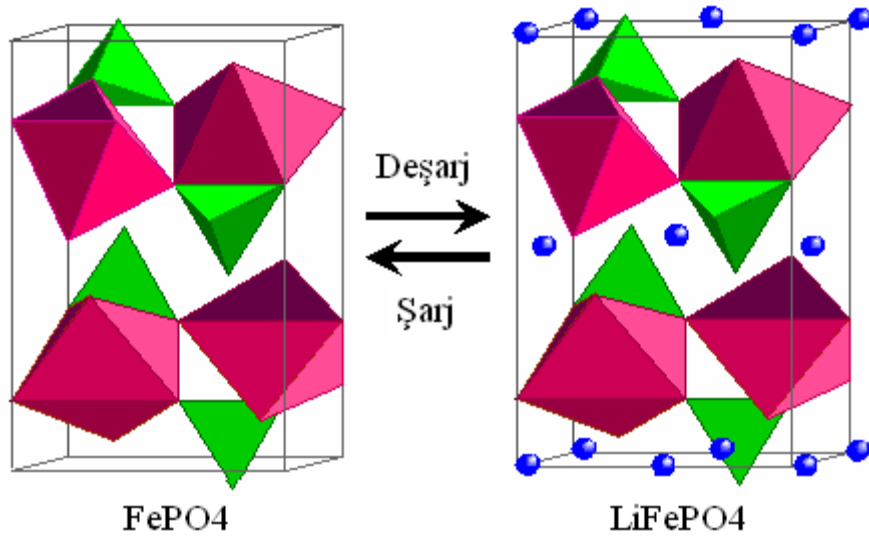
Şekil 2.16. Günümüzde kullanılan ikincil pillerin spesifik kütleli kapasiteleri [9].

Tablo 2.5. İkincil pillerin karakteristik özelliklerinin karşılaştırılması [9].

Yaygın Olarak Kullanılan İkincil Pillerin Karakteristikleri						
	Ni-Cd	Ni-Mh	Pb-Asit	Li-İyon (Kobalt)	Li-İyon (Mangan)	Li-İyon (Fosfat)
Kütleli Enerji Yoğunluğu (mAhg <sup>-1</sup> )	45-80	60-120	30-50	150-190	100-135	120-150
İç Direnç(mΩ)	100-200, (6V)	200-300, (6V)	≤ 100, (12V)	100-130 Hücre başına	25-75 Hücre başına	25-50 Hücre başına
Çevrim Ömrü (Başlangıç kapasitesinin%80'i)	1500	300-400	200-300	300-500	400-500	≤ 1000
Hızlı Şarj Süresi	1 saat	2-4 saat	8-16 saat	1,5-3 saat	≤ 1 saat	≤ 1 saat
Aşırı Şarj Toleransı	Orta	Düşük	Yüksek	Oldukça düşüktür. Düşük şarja toleransı yoktur.		
Kendiliğinden Deşarj/Ay (25 °C)	20%	30%	5%	≤ 10%		
Hücre Voltajı (ortalama)	1,25 V	1,25 V	2 V	3,7 V	3,8 V	3,3 V
Yükleme Akımı (en iyi sonuç)	1 C	≤ 0,5 C	0,2 C	≤ 1 C	≤ 10 C	
Operasyon Sıcaklığı (yalnızca deşarj)	-40-60 °C	-20°C ile 60 °C				
Bakım Gereksinimi	30-60 gün	60-90 gün	3-6 ay	Bakım gereksinimi yoktur.		
Ticarileşme Yılı	1950	1990	1970	1991	1996	2006
Toksisite	Yüksek	Orta	Yüksek	Yüksek	Düşük toksisite	

Fang ve ekibi, LiFePO<sub>4</sub> kristalindeki tek boyutlu tünelleri tıkayacak şekilde herhangi bir kusur içermeyen olivin fazlı maddelerin elektrokimyasal performansının oldukça iyi olduğunu teorik olarak hesaplamışlardır [100]. Pilin şarj olurken Li<sup>+</sup> iyonları yapıdan uzaklaşırken LiFePO<sub>4</sub> bileşiği kendisi gibi olivin geometriye sahip olan FePO<sub>4</sub> bileşiğine dönüşmektedir. Bu esnada yaklaşık % 6,8'lik bir hacim değişikliği olurken kristal yapı değişmemektedir. Pildeki şarj-deşarj reaksiyonu eşitlik 2.13'de ve kristal yapı geçişleri Şekil 2.17'de verilmiştir.





Şekil 2.17.  $\text{LiFePO}_4$  -  $\text{FePO}_4$  bileşiklerinin kristal yapıları ve  $\text{Li}^+$  iyonlarının şarj-deşarj pozisyonu.

Goodenough ve ekibi  $\text{Li}^+$  iyonlarının difüzyon mesafesini azaltmanın en etkili ve pratik yöntemlerinden birinin partikülleri nanometrik boyutlarda sentezlemek olduğunu deneysel olarak ortaya koymuşlardır [101]. Moleküller nanometre boyutlarında üretildiğinde yüzey alanı arttığından dolayı materyal içinde iyon geçişlerine olanak tanıyan boşluklar artmakta ve lityum iyonlarının bir noktadan diğerine difüze olma süresi kısalmaktadır. Ayrıca pilin iç direnci azalmakta, spesifik kapasite ve çevrim sayıları da olumlu yönde etkilenmektedir [88].

Ravet ve arkadaşları  $\text{LiFePO}_4$  partiküllerinin karbon ile kaplamanın elektriksel iletkenliğini ciddi düzeyde iyileştirdiğini tespit etmişlerdir [102]. Zaghıb ve arkadaşları  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  partiküllerinin kalsinasyon sonrası içerdikleri karbon miktarlarının katot materyalinin elektrokimyasal nitelikleri üzerindeki etkilerini araştırmışlardır [103]. Cho ve arkadaşları  $\text{LiFePO}_4$  partiküllerini kaplayan karbon tabakasının dağılımı ve kalınlığının malzemenin elektrokimyasal performansı üzerindeki etkilerini incelemişlerdir [104]. Lu ve arkadaşları ise sentezlenen nanometre boyutlarındaki  $\text{LiFePO}_4$  partiküllerinin yüzey alanları ile elektrokimyasal nitelikleri arasındaki korelasyonu çalışmışlardır [105]. Karbon kaplama işlemiyle ilgili yapılan sayısız çalışmalara rağmen karbon kaplamanın temel dinamikleri ve  $\text{LiFePO}_4$  üzerindeki etkileri hala tam olarak açıklığa kavuşturulamamıştır. Özellikle de karbon kaynağının kimyasal yapısı çerçevesinde kalsinasyon esnasında gerçekleşen olaylar ve bu olayların mekanizması hakkında literatürde doyurucu

bilgilere nadiren rastlanmaktadır. Ayrıca literatür tarandığında yapılan çalışmalarda kullanılan karbon kaynaklarının çoğunlukla benzer olduğu görülecektir. Bu tez çalışmasında özellikle literatürde örneğine çok az rastlanan tannik asit, gallik asit, stearik asit ve vb. organik yapılar seçilmiştir. Ayrıca değerlendirmeler yapılırken karbonun partikül yüzeyindeki fiziksel ve kimyasal davranışı ele alınmış ve spektroskopik bulgular ışığında yorumlar yapılmıştır.

$\text{LiFePO}_4$  molekülünün kristal sistemi üzerinde pek çok metal katkılama çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Meethong ve arkadaşları +3 ve üzeri değerlikli katyonların  $\text{LiFePO}_4$  olivin örgü sistemine girmesiyle birlikte iletkenliğin sekiz kata kadar arttığını kanıtlamışlardır [106]. Fisher ve arkadaşları ise  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  ve  $\text{Nb}^{5+}$  gibi süpervalens katyonların kristal örgü dinamikleri açısından yapıya girmelerinin elektrokimyasal nitelikleri iyileştirmediğini, aksine düşürdüğünü tespit etmişlerdir [107]. Literatürde katyon ve anyon katkılama ile ilgili fazlaca çalışmaya rastlamak mümkündür. Ancak çoğu çalışmada kullanılan katyonlar aynıdır, veya benzer özellik taşımaktadır. Ayrıca pek çok çalışmada yalnızca bir katyon bireysel anlamda değerlendirilmektedir. Bu tez çalışmasında ise beş tane katyon iyonik çapları, kimyasal özellikleri, elektrokimyasal nitelikleri ve elektronegativiteleri referans alınarak titizlikle seçilmiştir. Buradan hareketle farklı katyonların arasında katkılama dinamikleri açısından ilişkiler kurulmuş ve birtakım çıkarımlar yapılmak suretiyle sonuca gidilmiştir.

## BÖLÜM 3. MATERYAL VE METOT

### 3.1. LiFePO<sub>4</sub> Katot Aktif Materyalinin Sentezi ve Isıl İşlemler

Lityum-iyon pillerde kullanılan elektrokimyasal açıdan aktif maddelerin tek fazlı, tanecik boyutunun küçük, tanecik boyutu dağılımının homojen ve yüzey alanının büyük olması, kısa sürede ve düşük sıcaklıkta sentezlenmesi istenir. Olivin LiFePO<sub>4</sub> bileşiği genel olarak lityum tuzları, demir tuzları ve fosfat içeren bileşikler ile katı hal tepkimesi ile sentezlenmektedir. Katı hal tepkimesi ile yapılan sentezlerde genel olarak düzensiz yüzey morfolojisi, büyük tanecik boyutu, heterojen partikül boyut dağılımı, kontrol edilemeyen stokiometri, uzun süreli öğütme ve yüksek ısı işleme ihtiyaç duyulması gibi olumsuzluklar bulunmaktadır. Bu olumsuzlukları gidermek için Pechini, mikrodalga, birlikte çöktürme, sol-jel, hidrotermal-solvotermal, ultrasonik sprey piroliz, emülsiyon metodu ve karbotermal indirgenme gibi çeşitli sentez teknikleri kullanılmaktadır.

Geliştirilen bu metotlar arasında sol-jel yöntemi sentez süresinin kısa, partikül boyutunun küçük ve partikül boyut dağılımının homojen olması nedeniyle ön plana çıkmaktadır. Karbotermal indirgeme yöntemi ise ucuz olan Fe<sup>3+</sup> bileşiklerinin kullanımına olanak sağlamakta ve uygulama kolaylığı sunmaktadır. Bu çalışmada ısı işlemler kapsamında olivin LiFePO<sub>4</sub> bileşiğini saf olarak sentezlemek amacı ile basit çöktürme metodu kullanılmıştır. Karbon kaplama ve metal katkılama işlemlerinde ise sol-jel yöntemi ile karbotermal indirgeme yönteminin birleşimi olan ve her iki yöntemin de avantajlarını ön plana çıkaran sol-jel destekli karbotermal indirgeme yöntemi kullanılmıştır.

Isıl işlemler kapsamında LiFePO<sub>4</sub> bileşiğinin sentez süreçlerinin optimizasyonu amaçlandığından saf olarak sentezlenmeye çalışılmış, karbon kaplama veya metal katkılama işlemleri uygulanmamıştır. Böylelikle ısı parametreleri açısından olivin

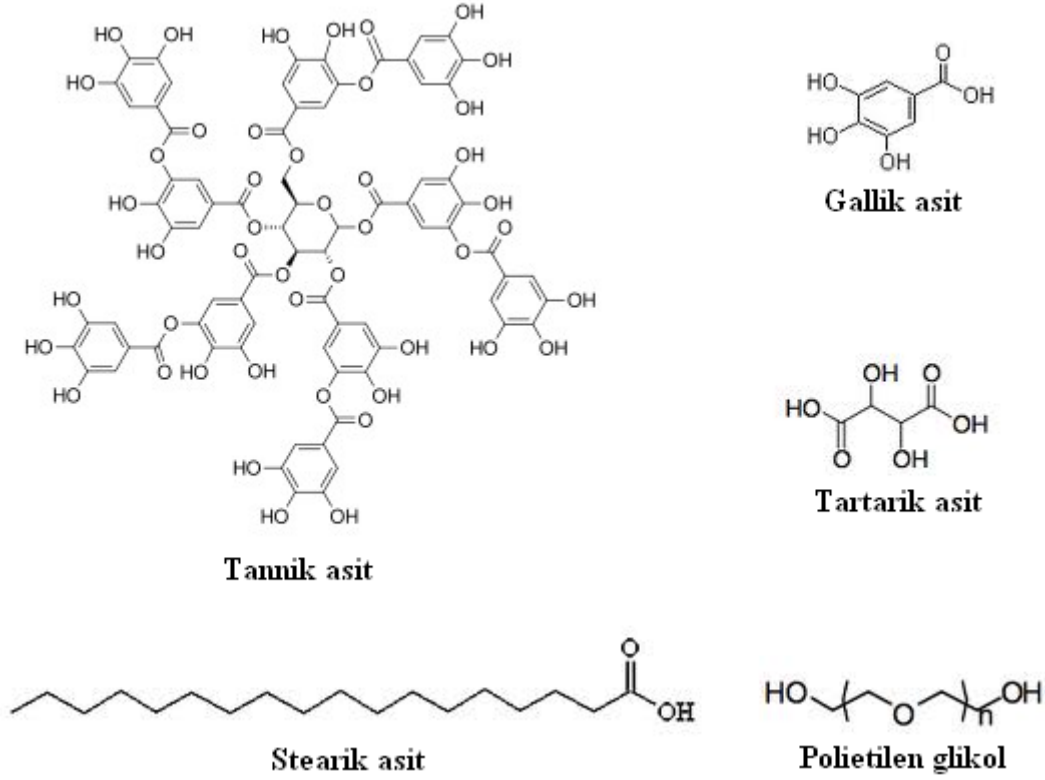
LiFePO<sub>4</sub> bileşiğinin yapısal, morfolojik ve elektrokimyasal karakterizasyonları yapılmıştır. Analitik saflıkta ve stokiyometrik oranlarda Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, LiNO<sub>3</sub> ve (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> başlangıç maddeleri ile gerçekleştirilen sentezde, maddeler deiyonize suda çözülmüş ve kuruluğa kadar 80 °C’de karıştırılmıştır. Ele geçen çökelti, su ve azot türevli bileşiklerden arındırmak için 300 °C’de hava ortamında 3 saat ön kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Kontrollü soğutma ile oda sıcaklığına gelen kompozit toz materyal agat havanda iyice öğütüldükten sonra %85-15 Ar-H<sub>2</sub> gaz akışı altında farklı sıcaklıklarda, farklı kalsinasyon sürelerinde ve farklı ısıtma-soğutma hızlarında sentezlenerek LiFePO<sub>4</sub> molekülleri elde edilmiştir.

### 3.2. Karbon Kaplama İşlemleri

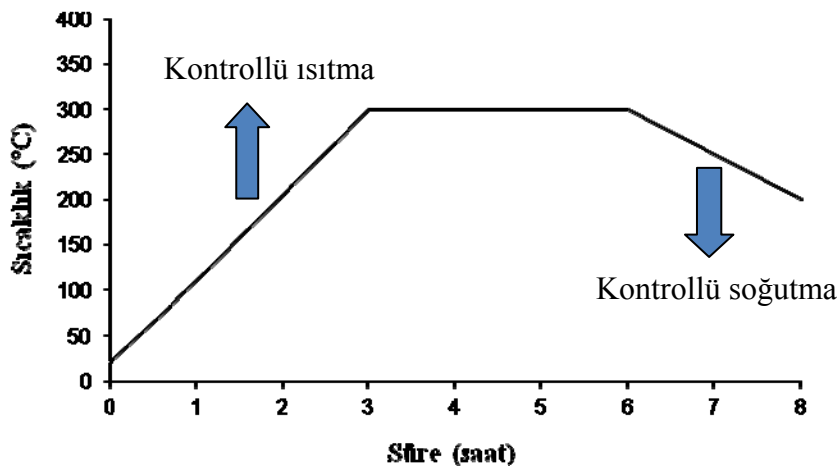
LiFePO<sub>4</sub> katot aktif materyalinin doğal yapısından ötürü elektronik ve iyonik iletkenliği düşüktür. Bileşiğin elektronik ve iyonik iletkenliğini artırabilmek için moleküllerin yüzeyleri yüksek iletkenlik imkanı sunan karbon elementi ile kaplanmıştır. Karbon kaplama işlemi organik maddelerin yüksek sıcaklıkta ve oksijensiz ortamda pirolizi ile sağlanmıştır. Karbon kaynağı olarak tannik asit, stearik asit, gallik asit, tartarik asit ve polietilen glikol organik bileşikleri kullanılmıştır (Şekil 3.1).

Sol-jel destekli karbotermal indirgeme yöntemiyle sentezlenen LiFePO<sub>4</sub>-C katot aktif materyallerinin sentezinde ilk olarak 80 °C’de 200 mL saf suda LiNO<sub>3</sub> bileşiği tamamen çözülmüştür. Ardından stokiyometrik olarak sırası ile Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ve (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> bileşikleri ilave edilerek çözünmeleri sağlanmıştır. Sıcaklık 80 °C’de sabit tutularak, manyetik karıştırıcılar eşliğinde yaklaşık 3 saat süre karıştırılarak kıvamlı jelleşme oluşumu sağlanmıştır. Jelleştirici olarak uygun miktarda sitrik asit kullanılmıştır. Elde edilen kıvamlı jel 100 °C’de vakumlu etüvde 24 saat kurutulmuş ardından su ve azot türevli bileşiklerden arındırmak için 300 °C’de hava ortamında 3 saat ön kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Kontrollü soğutma ile oda sıcaklığına soğutulan karışım agat havanda iyice öğütüldükten sonra tartılmış ve tasarlanan miktarda karbon kaynağı ilave edilip agat havanda tekrar öğütülmüş ve %85-15 Ar-H<sub>2</sub> gaz karışımı atmosferinde 600 °C’de 5 saat kalsine edilerek kontrollü

olarak oda sıcaklığına kadar soğuması sağlanmıştır. Kalsinasyon işlemleri sırasındaki sıcaklık-zaman ilişkisi Şekil 3.2 ve Şekil 3.3’de gösterilmiştir.

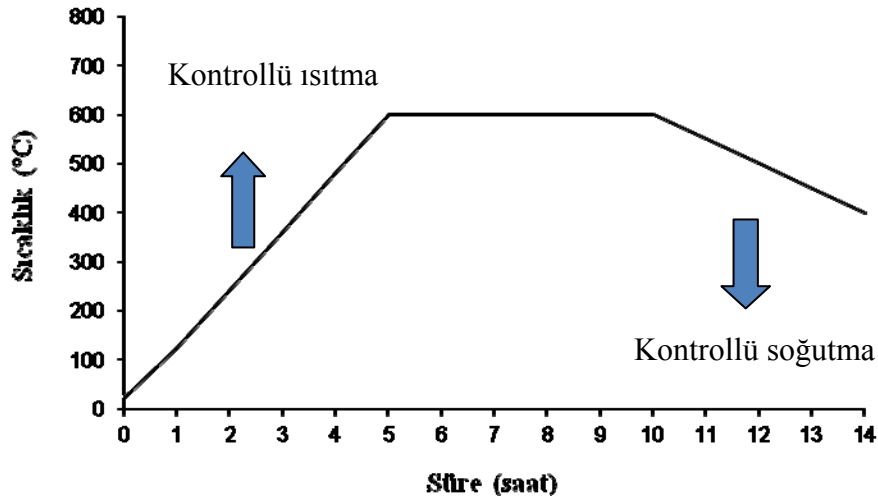


Şekil 3.1.  $\text{LiFePO}_4$  moleküllerinin karbon kaplama işlemlerinde kullanılan karbon kaynaklarının molekül yapıları.



Şekil 3.2.  $\text{LiFePO}_4$  sentezinde ön kalsinasyon grafiği.





Şekil 3.3. LiFePO<sub>4</sub> sentezinde kalsinasyon grafiği.

### 3.3. Metal Katkılama İşlemleri

İlk önce LiFePO<sub>4</sub> katot materyalinin sentezi için ısıl işlemler kapsamında kalsinasyon sıcaklığı, kalsinasyon süresi ve ısıtma-soğutma hızı optimize edilmiştir. Daha sonra farklı karbon kaynakları kullanılarak elektrokimyasal özelliklerin geliştirilmesi için çalışmalar yapılmıştır. Son olarak LiFePO<sub>4</sub> molekülünün kristal sistemine Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> ve Ca<sup>2+</sup> katyonları katılarak kompozitin üst düzey elektrokimyasal performansa sahip olması çalışmaları yapılmıştır.

Katyon katkılama işlemlerindeki sentez yöntemi ve işlem basamakları karbon kaplama işlemleri ile aynıdır. Katkılama metalleri için Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, Ni(NO<sub>3</sub>)·6H<sub>2</sub>O, Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> ve CaCl<sub>2</sub> tuzları kullanılmıştır. Sentezlenen katkılı LiM<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub>-C katot aktif materyalleri x = 0,00, 0,05, 0,10 ve 0,15 olmak üzere dört farklı stokiyometri çalışılmıştır.

### 3.4. Sentezlenen Materyallerin Karakterizasyonu

#### 3.4.1. Yapısal karakterizasyon

Sentezlenen bileşikler yapısal olarak analiz etmek ve birim hücre parametrelerini bulmak için RIGAKU marka D max 2200, Cu/Kα (λ = 0.154 nm) X-ışınları toz

difraktometresi cihazı (XRD) kullanılmıştır. XRD toz deseni ölçümleri  $0,02^\circ$  adım açısı kullanılarak  $2\theta = 10-70^\circ$  açı aralığında, 40 kV potansiyel ve 40 mA akım değerlerinde yapılmıştır. Kafes parametreleri ise XRD verileri kullanılarak Unit-Cell programının Kasım 2012'de güncellenen versiyonu kullanılarak hesaplanmıştır.

Karbon kaplama işlemlerinde sentezlenen katot materyallerinin yapısında bulunan reel karbon miktarlarının tespiti için PERKIN marka OPTIMA 2000DV model induktif eşlemeli plazma-atomik emisyon spektrometre (ICP) cihazı kullanılmıştır. Numune hazırlamak için katot aktif materyalinden 40 mg alınarak üzerine 10 mL kral suyu ilave edilerek CEM marka XP MARS-5 1500 model mikrodalga cihazında  $180^\circ\text{C}$ 'de 20 dakika mikrodalga enerjisine maruz bırakılarak çözünmesi sağlanmıştır. Çözünmenin tamamlanmasının ardından son hacim %2'lik  $\text{HNO}_3$  çözeltisi ile 50 mL'ye tamamlanarak her bir element için hazırlanan standart çözeltiler kullanılarak örneklerdeki elementlerin derişimleri belirlenmiştir.

Karbon kaynaklarının  $\text{LiFePO}_4$  moleküllerinin yüzeylerinde tutunma davranışlarını yorumlayabilmek ve oluşturdukları porozite miktarının tespit edebilmek için Micromeritics marka TriStar-II 3020 model yüzey alanı ve porozite (BET) cihazı kullanılmıştır.

Karbon kaplama için kullanılan organik yapıların numunenin kimyasal dönüşüm sıcaklıklarını bulmak için Ar ortamında,  $30-800^\circ\text{C}$  sıcaklık aralığında ve  $5^\circ\text{C}\text{dak}^{-1}$  sıcaklık artış hızında termal analiz (TGA-DTA) ölçümleri yapılmıştır. Ölçüm için Universal marka V4.2E TA model cihazı kullanılmıştır.

Metal katkılama işlemlerinde ise katkılanan metallerin varlığını tespit edebilmek için enerji dağılım spektroskopisi (EDS) cihazından yararlanılmıştır.

### **3.4.2. Morfolojik karakterizasyon**

Sentezlenen katot aktif materyallerinin partikül boyutları, partikül boyut dağılımları ve yüzey morfolojisini incelemek için 20 kV gerilim değerinde çalışan JEOL marka JSM-6060 LV taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır.

Karbon kaplı materyallerin karbon kaplama kalınlığının ve homojenliğinin belirlenebilmesi amacıyla JEOL marka JEM 2100-F yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (HR-TEM) kullanılmıştır.

### **3.5. Elektrokimyasal Çalışmalar**

#### **3.5.1. Anot ve katodun hazırlanması**

Anot olarak 10 mm çapındaki lityum çubuktan (Merck) kesilerek hazırlanmış olan 13 mm çapındaki lityum folyo kullanılmıştır. Anot hazırlama işlemi azot gaz kabininde gerçekleştirilmiştir.

Ağırlıkça %80 elektro aktif madde ( $\text{LiFePO}_4$  veya türev bileşikleri), %12 asetilen siyahı ve %8 polivinilidenflorür (PVDF) den oluşan 3-4 mg karışım agat havanda öğütüldükten sonra üzerine N-metil-2-pirrolidon (NMP) eklenerek süspansiyon haline getirilmiştir. Burada asetilen siyahı elektronik iletken, PVDF bağlayıcı ve NMP ise çözücü olarak kullanılmıştır. Elde edilen süspansiyon 13 mm çapında alüminyum sarılı paslanmaz çelik ızgara üzerine sıvanarak çözücüyü (NMP) uzaklaştırmak için vakumlu etüvde 24 saat 120 °C'de bekletilmiş ve 2 ton basınç altında preslenmiştir.

#### **3.5.2. Elektrokimyasal karakterizasyon**

Pil parçalarının birleştirilmesi azot gaz kabininde gerçekleştirilmiştir. Galvonastatik ölçümler ise içinde akım taşıyıcı olarak 13 mm çapında paslanmaz çelikten yapılmış vidalı çubuk bulunan teflon gövdeli iki elektrotlu pil düzeneği kullanılmıştır.

Anot ve katot arasına doğrudan teması engellemek için elektrolit emdirilmiş 13 mm çapında separatör yerleştirilmiştir. Anot, katot ve elektrolitin yerleştirilmesinden sonra testlere başlamadan evvel üretilen pilin dengeye ulaşması için 24 saat süre ile bekletilmiştir. Dengeye gelmiş olan pil, CH instrument marka 600C-5.01 model çok kanallı galvanostat-potansiyostat cihazı ile  $\text{Li}^+/\text{Li}$  elektroda karşı 2,4 – 4,4 V

potansiyel aralığında, 0,5, 1, 2 ve 5 C döngü hızlarında ( $1 C = 170 \text{ mAhg}^{-1}$ ) akım yoğunluklarında 30 döngü boyunca doldurulup boşaltılmıştır. Pilin kapasitesinin dolma-boşalma çevrim sayısı ile değişimini bulmak için bu işlem 30 kez tekrarlanmıştır. Elde edilen verilerden kapasite-voltaj grafikleri ve şarj-deşarj döngü sayısına karşı kapasite grafikleri çizilmiştir.

## **BÖLÜM 4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA**

Olivin  $\text{LiFePO}_4$  katot aktif materyali ile ilgili olarak yapılan bu çalışmada deneysel veriler 3 başlık altında toplanmıştır. Bunlar (i) ısıl işlemler, (ii) karbon kaplama çalışmaları ve (iii) metal katkılama çalışmalarıdır. Söz konusu başlıklar altında, elde edilen partiküllerin sırasıyla yapısal, morfolojik ve elektrokimyasal özellikleri aydınlatılmış ve tespit edilen farklılıkların muhtemel nedenleri tartışılmıştır.

### **4.1. Isıl İşlemler**

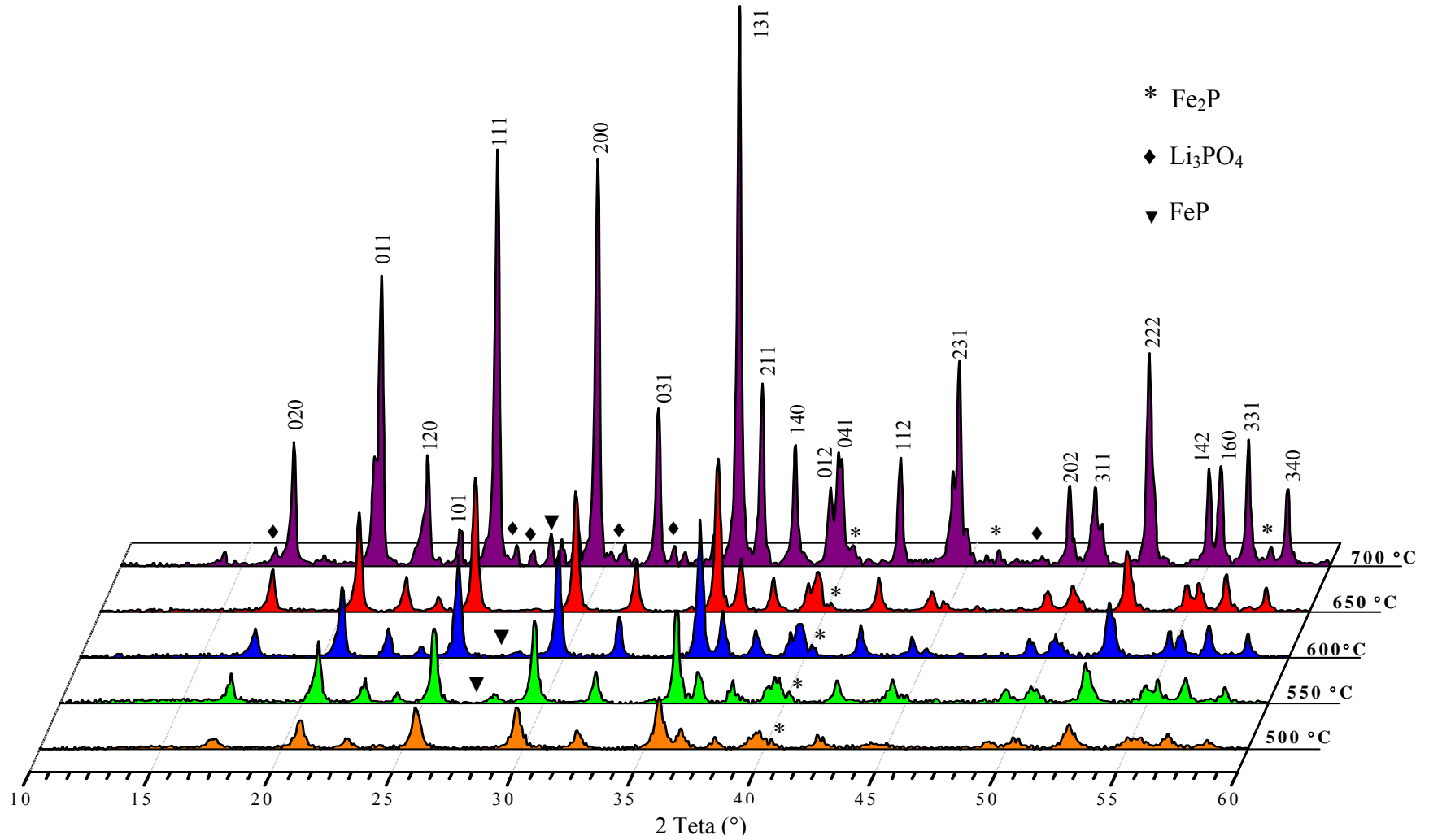
Çalışmanın bu bölümünde farklı ısıl işlem parametrelerinin, sentezlenen  $\text{LiFePO}_4$  katot aktif materyalinin yapısal, morfolojik ve elektrokimyasal özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Isıl işlemler kapsamında  $\text{LiFePO}_4$  molekülleri saf olarak sentezlenmeye çalışılmış ve (i) kalsinasyon sıcaklığı, (ii) kalsinasyon süresi ve (iii) ısıtma-soğutma hızı olmak üzere üç parametre referans alınmıştır. Sentez yöntemi olarak basit çöktürme yöntemi kullanılmış ve kalsinasyon işlemleri sırasında Ar- $\text{H}_2$  %85-15 gaz atmosferi oluşturularak demir iyonlarının  $\text{Fe}^{3+}$  den  $\text{Fe}^{2+}$  ye indirgenmesi sağlanmıştır. Sentezlenen  $\text{LiFePO}_4$  moleküllerinin yapısal karakterizasyonları XRD analizleri ve hesaplanan kafes parametreleri ile değerlendirilmiştir. Partikül morfolojileri ile ilgili değerlendirmeler SEM görüntüleri üzerinden yapılmış, elektrokimyasal nitelikler ise üretilen pillerin galvanostatik şarj-deşarj testlerinden elde edilen veriler ışığında belirlenmiş ve tartışılmıştır.

#### **4.1.1. $\text{LiFePO}_4$ sentezine kalsinasyon sıcaklığının etkisi**

Olivin kristal ailesinin bir üyesi olan  $\text{LiFePO}_4$ -trifilit minerali, ortorombik kafes yapısına sahip ve uzay grubu  $Pnma$  olan bir lityum orto-fosfat bileşiğidir [108, 109].  $\text{LiFePO}_4$  olivin yapısı, köşe noktalarından çakışık oktahedral  $\text{FeO}_6$  ve kenarlarından çakışık oktahedral  $\text{LiO}_6$  yapılarının kristalin  $b$  eksenine boyunca paralel uzanması ve

tetrahedral PO<sub>4</sub> yapılarının her iki oktahedral yapıyı birbirine bağlaması ile oluşan bir kristal örgü sistemidir [5]. Olivin yapıyı kararlı kılan ve üzerinde yoğun olarak çalışılan bir katot malzemesi olmasını sağlayan niteliği ise tetrahedral PO<sub>4</sub> yapısındaki oksijenlerin çok güçlü kovalent P—O bağları tarafından çekilmesidir. Şarj sırasında Li<sup>+</sup> iyonları LiFePO<sub>4</sub> kristal sisteminden ayrılmakta ve yapı heterosit-FePO<sub>4</sub> yapısına dönüşmektedir. Bu esnada kafes hacmi yaklaşık olarak %6,77 büzölmeye uğramakta ancak kristal sistem olivin özelliğini yitirmeyerek kararlılığını korumaktadır [110]. Çünkü oksijen atomları gerek fosfor atomları gerekse de demir atomları tarafından çok güçlü bir şekilde çekilmektedir. Böylelikle kristal yapı içerisindeki atomlar yüksek sıcaklıklarda bile dağılma eğilimi göstermemekte ve tabakalı oksit yapılarından daha iyi bir kararlılık sergilemektedir. LiCoO<sub>2</sub> tabakalı yapısı 250 °C sıcaklıkta bozunmaya başlarken, LiFePO<sub>4</sub> yapısı ise 400 °C sıcaklıkta henüz kristallenmeye başlamaktadır [111, 112]. LiFePO<sub>4</sub> molekülünün bu yüksek kafes stabilitesi yapının döngü performansına olumlu yönde katkı sağlamakta ve Li-iyon pillerdeki güvenlik probleminin azaltılmasına katkı sağlamaktadır [116].

Yukarıda birtakım özellikleri verilen olivin LiFePO<sub>4</sub> yapısının farklı sıcaklıklarda kalsine edilmesiyle gerçekleşen yapısal değişimler XRD analizleri ve hesaplanan kafes parametreleri ile açıklığa kavuşturulmuştur. Kalsinasyon işlemleri 500, 550, 600, 650 ve 700 °C sıcaklıklarında ve 5'er saat olmak üzere gerçekleştirilmiştir. 500 °C'nin altında veya 700 °C'nin üzerindeki kalsinasyon sıcaklıkları incelenmemiştir. Çünkü LiFePO<sub>4</sub> molekülünün kristalizasyonu 400-470 °C bandında başlamakta ve 500 °C'nin üzerinde tamamlanmaktadır [113]. 700 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise yapı termodinamik olarak kararlılığını koruyamamakta ve yoğun olarak safsızlık fazları gözlenmektedir [117]. Şekil 4.1'de farklı sıcaklıklarda sentezlenen LiFePO<sub>4</sub> katot materyaline ait XRD analizleri sunulmuştur. Tüm kalsinasyon sıcaklıklarında elde edilen XRD verileri, yapının olivin geometriye sahip, uzay grubu *Pnma*, ortorombik LiFePO<sub>4</sub> kristaline ait olduğunu göstermektedir (JCPDS kart no: 81-1173). Kalsinasyon sıcaklıkları arttıkça pik şiddetlerinin artması ve piklerin daralması yapının kristalizasyon düzeyinin arttığı anlamı taşımaktadır. Kristalinitenin artması ise muhtemelen, sıcaklık artışı ile birlikte kafesin daha fazla gerilmesi ve bunun neticesinde de kristal boyutunun artması şeklinde açıklanabilir [114].



Şekil 4.1. 500-700 °C sıcaklık aralığında sentezlenen LiFePO<sub>4</sub> katot materyallerinin XRD kırınım desenleri (Sentez yöntemi; basit çöktürme, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; %85-15 Ar-H<sub>2</sub> gaz karışımı, sıcaklık artma-azalma hızı; 2 °Cdak<sup>-1</sup>)

500 °C’de piklerin şiddetlerinin oldukça düşük düzeylerde kalması bu sıcaklıkta henüz LiFePO<sub>4</sub> olivin kristal sisteminin oluşumunu tamamlamadığını göstermektedir. 550, 600 ve 650 °C sıcaklıklarında ise elde edilen pik şiddetleri sıcaklık artışına paralel biçimde az da olsa artış göstermektedir. 700 °C’de ise pik şiddetlerinin neredeyse üç katına çıktığı gözlenmektedir. Bu durum 700 °C sıcaklıkta sentezlenen LiFePO<sub>4</sub> moleküllerinin yüksek kristalize yapıda olduğu sonucunu doğurmaktadır. Ancak 700 °C gibi yüksek bir kalsinasyon sıcaklığı, her ne kadar kristal kalitesi açısından pozitif bir etki ortaya koysa da oluşan safsızlık pikleri katot aktif materyalinin kütsel ve hacimsel enerji yoğunluklarına negatif tesir edebilmektedir.

Şekil 4.1 detaylı incelendiğinde tüm sıcaklıklarda sentezlenen LiFePO<sub>4</sub> moleküllerine ait XRD paternlerinde  $2\theta = 40,3^\circ$  ve  $2\theta = 46,5^\circ$ ’lerde Fe<sub>2</sub>P bileşiğine ait safsızlık pikleri gözlenmektedir. Sıcaklık artışına paralel biçimde Fe<sub>2</sub>P pikleri daha belirginleşmektedir. Bununla birlikte  $2\theta = 28,2^\circ$ ’de 550 °C sıcaklığında ortaya çıkan, 600 ve 650 °C sıcaklıklarında şiddeti azalan ancak 700 °C’de şiddetini artıran FeP bileşiğine ait bir pik gözlenmektedir. 700 °C sıcaklığında elde edilen XRD paterninde ise diğer sıcaklıklarla karşılaştırıldığında şiddeti daha yüksek Fe<sub>2</sub>P, FeP ve yalnızca bu sıcaklıkta gözlenen Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> yapısına ait çok sayıda safsızlık piki gözlenmektedir.

Açıklanan yapısal değişimlerden hareketle LiFePO<sub>4</sub> sentezinde kalsinasyon sıcaklığı oldukça önemli bir parametredir. LiFePO<sub>4</sub> kristal yapısı yüksek sıcaklıklarda yapısal kararlılığını koruyamamakta ve stokiyometrik sapmalar vererek safsızlık pikleri oluşturmaktadır [118]. Termodinamik açıdan Fe ve P atomları yüksek sıcaklıklarda farklı kimyasal eğilimler neticesinde kristal örgü sisteminin dışına çıkarak stabilitelerini koruyamamaktadırlar. Böylelikle yüksek sıcaklıklarda oluşan bu safsızlıklar kristal kusurlarına ve sapmalarına sebebiyet vermektedirler [119]. 500 ve 550 °C sıcaklıklarında kalsine edilerek sentezlenen LiFePO<sub>4</sub> moleküllerine ait XRD verileri kristal kalitesindeki yetersizlikten ötürü LiFePO<sub>4</sub> sentezi için uygun görünmemektedir. 700 °C’de ise oluşan fazla miktardaki safsızlık fazları tek fazlı LiFePO<sub>4</sub> sentezinin önünde bir engel teşkil etmektedir. Bu noktada yapısal bazda, 600 veya 650 °C sıcaklıklarında sentezlenen LiFePO<sub>4</sub> partikülleri içerdikleri az



miktarda ve düşük şiddetli safsızlık piklerine rağmen tek fazlı yapıya daha yakın olarak değerlendirilebilir.

LiFePO<sub>4</sub> molekülünün kalsinasyon sıcaklıklarına ilişkin Chang ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada benzer sonuçlara ulaşmışlardır. Yapılan bu karakterizasyon çalışmasında sıcaklık dakikada 0,6 °C artırılarak sık aralıklarla XRD patternleri alınmıştır. 420 °C’de LiFePO<sub>4</sub> kristal sisteminin oluşmaya başladığı, 505 °C’de LiFePO<sub>4</sub> kristalinin birtakım ara ürünlerle birlikte belirginleştiği, 605 °C’de tek fazlı LiFePO<sub>4</sub> kristali görünümünü aldığını ve 700 °C sınırına kadar tek fazlı LiFePO<sub>4</sub> kristal yapısını koruduğu sonuçlarına varmışlardır [113]. Wang ve arkadaşları ise LiFePO<sub>4</sub> moleküllerini 550 °C ile 750 °C sıcaklıkları arasında 50 °C aralıklarla kalsine ederek elde edilen XRD verilerini analiz ederek 550-650 °C bandında pik şiddetlerinin arttığını ancak 650 °C’nin üzerinde özellikle de 750 °C’de ise pik şiddetlerinde kayda değer bir artış olmadığını tespit etmişlerdir. Ulaştıkları bu verilerden hareketle Wang ve arkadaşları 650 °C civarında LiFePO<sub>4</sub> moleküllerinin kristalizasyonunun tamamlandığı sonucuna ulaşmışlardır [115].

Farklı sıcaklıklarda kalsine edilerek sentezlenen LiFePO<sub>4</sub> katot materyaline ait hesaplanan kafes parametreleri ve kristal boyutları Tablo 4.1 ve Şekil 4.2’de sunulmuştur. Sıcaklığın yükselmesiyle birlikte kafes parametreleri *a*, *b* ve *c* değerlerinin tamamı az da olsa artmıştır. Kristal kafes sisteminin sıcaklık artışı ile her üç doğrultuda da büyüdüğü görülmektedir. Kafes hacmi *V* ise kalsinasyon

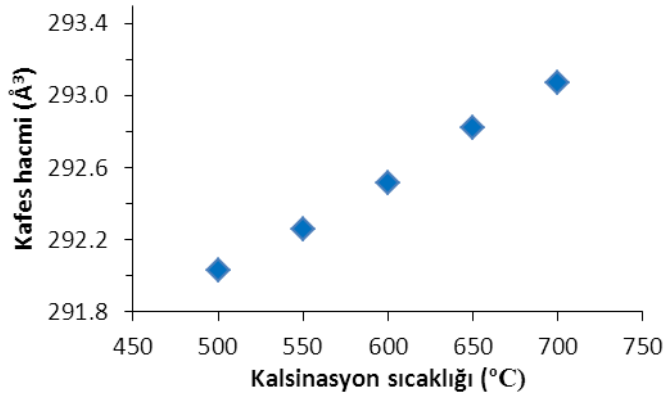
Tablo 4.1. 500-700 °C sıcaklık aralığında sentezlenen LiFePO<sub>4</sub> katot aktif materyaline ait hesaplanan kafes parametreleri ve kristal boyutları (Sentez yöntemi; basit çöktürme, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; %85-15 Ar-H<sub>2</sub> gaz karışımı, sıcaklık artma-azalma hızı; 2 °Cdak<sup>-1</sup>).

Kalsinasyon sıcaklığı (°C)	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	<i>D</i> (nm)
500	10,350	6,015	4,691	292,03	51,90
550	10,352	6,016	4,693	292,26	56,01
600	10,355	6,018	4,694	292,51	58,83
650	10,357	6,022	4,695	292,82	60,09
700	10,360	6,024	4,696	293,07	61,03

sıcaklığının 500 °C'den 700 °C'ye yükseltilmesi ile % 0,35 oranında artış göstermiştir. Bu durum sıcaklık artışının kafes gerilmelerini artırması ile açıklanabilir [120]. LiFePO<sub>4</sub> materyaline ait kristal boyutları da sıcaklığa bağlı olarak düzenli bir artış göstermektedir. Bu hesaplamalar Scherrer formülü yardımıyla

$$D = \frac{0,91}{W \cos \theta} \quad (4.1)$$

yapılmıştır. Scherrer denkleminde D; Ortalama kristal (tanecik) boyutunu,  $\lambda$ ; X ışınlarının dalga boyunu, W; Ölçümü yapılan pikin yarı yüksekliğindeki genişliğinin radyan cinsinden değeri ve  $\theta$ ; Bragg kırınım açısını ifade etmektedir.

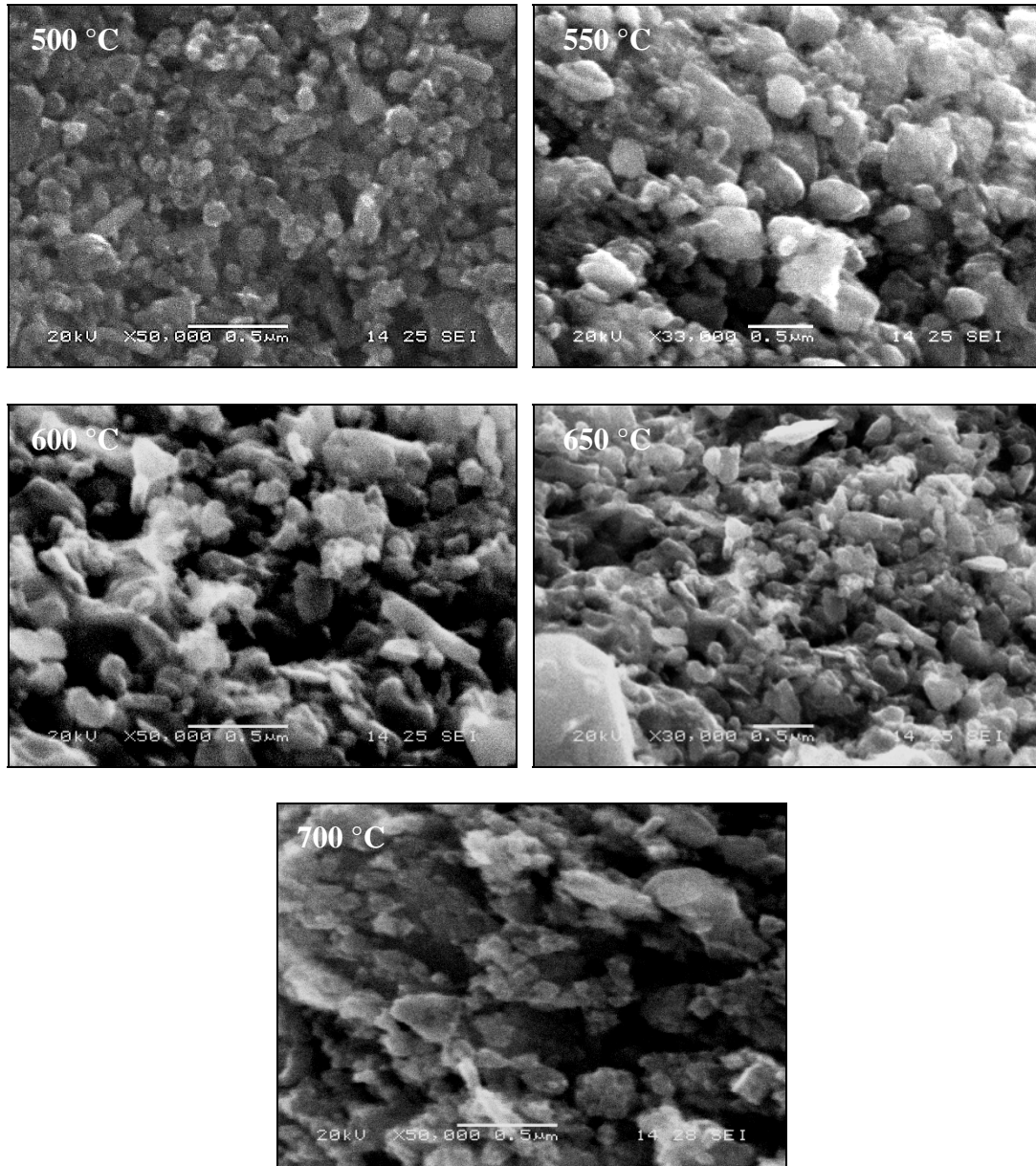


Şekil 4.2. 500-700 °C sıcaklık aralığında sentezlenen LiFePO<sub>4</sub> katot aktif materyaline ait hesaplanan kafes hacimleri (Sentez yöntemi; basit çöktürme, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; %85-15 Ar-H<sub>2</sub> gaz karışımı, sıcaklık artma-azalma hızı; 2 °Cdak<sup>-1</sup>).

500-700 °C sıcaklık aralığında kalsine edilerek sentezlenen LiFePO<sub>4</sub> katot aktif materyallerine ait SEM görüntüleri Şekil 4.3'de verilmiştir. Kalsinasyon sıcaklığındaki artışa paralel olarak partikül morfolojisindeki değişimler açıkça görülmektedir. 500 °C'de elde edilen LiFePO<sub>4</sub> moleküllerinin partikül boyutları 100-150 nm aralığında iken, 700 °C'de elde edilen LiFePO<sub>4</sub> moleküllerinin ise 400-700 nm aralığında oldukları görülmektedir. Yüksek sıcaklıklarda atomların titreşim hareketleri artmakta ve atomlar birbirlerine doğru yönelerek çekirdeklenme eğilimine girmektedir. Bunun sonucunda da yüksek sıcaklık sentezlerinde daha büyük partikül boyutuna sahip LiFePO<sub>4</sub> molekülleri elde edilmektedir. 500 °C'de moleküllerin hemen hemen küresel bir morfolojiye sahip olduklarını söylemek

mümkündür. Ancak sıcaklık yükseldikçe partiküllerin küresellik düzeyleri azalmakta ve belli bir geometrisi olmayan partiküller gözlenmektedir. İlâveten 650 ve 700 °C sıcaklıklarında partiküllerin yüzeylerinde sinterlenmeden kaynaklanan aglomerasyon eğilimi görülmektedir.

LiFePO<sub>4</sub> partiküllerini nanometre ölçeğinde sentezlemek katot materyalinin elektrokimyasal özelliklerini pozitif olarak son derece etkili ve basit bir şekilde



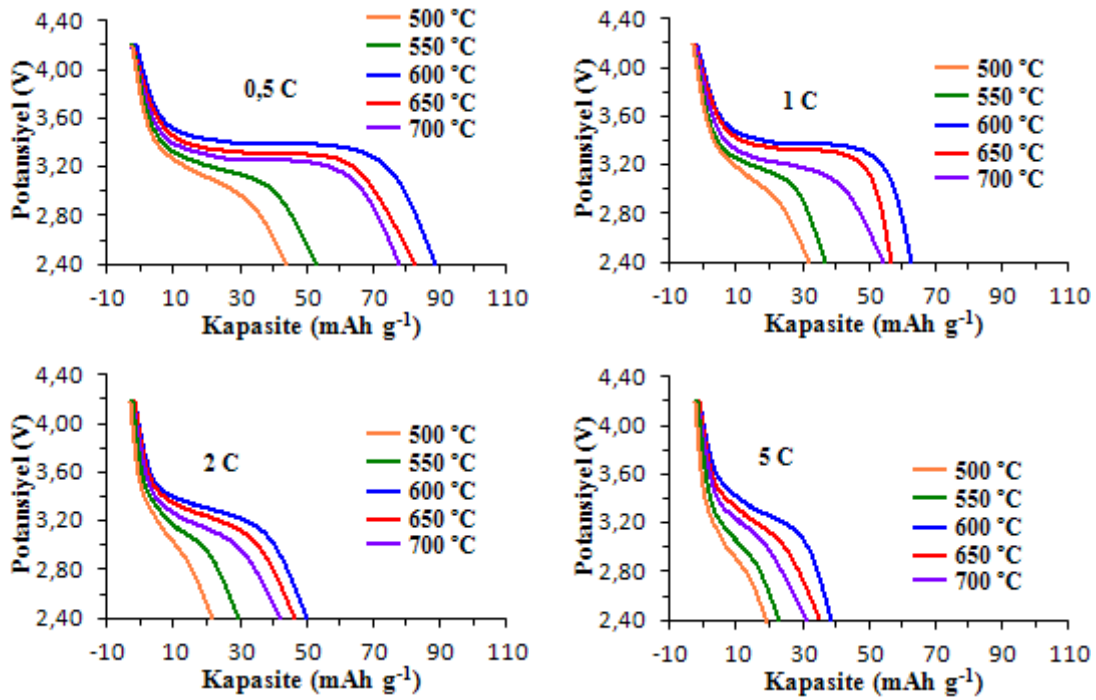
Şekil 4.3. 500-700 °C sıcaklık aralığında sentezlenen LiFePO<sub>4</sub> katot materyallerinin SEM görüntüleri (Sentez yöntemi; basit çöktürme, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; %85-15 Ar-H<sub>2</sub> gaz karışımı, sıcaklık artma-azalma hızı; 2 °Cdak<sup>-1</sup>).

etkilemektedir.  $\text{Li}^+$  iyonları elektrokimyasal reaksiyon esnasında kristal yapıya yerleşip-ayrılmak durumundadırlar.  $\text{Li}^+$  iyonları şarj sırasında  $\text{LiFePO}_4$  bileşiğinin kristal örgüsünden ayrılıp anoda doğru göç etmekte deşarj sırasında ise tekrar katodun kristal örgü sistemine yerleşmektedirler. Bu noktada partiküllerin nanometre boyutlarında olması  $\text{Li}^+$  iyonlarının difüzyon yollarını kısaltarak bir noktadan diğerine ulaşma sürecini azaltmaktadır. Muhtemelen nanometre boyutlarındaki  $\text{LiFePO}_4$  katot aktif materyalinde  $\text{Li}^+$  iyonlarının difüzyon mesafeleri kısılacığı gibi partiküller arası alternatif patika yolların sayısı da artacaktır. Partikül boyutu ile ilgili yorumlar karbon kaplama çalışmaları başlığı altında daha detaylı olarak yer almaktadır.

500-700 °C sıcaklık aralığında sentezlenen  $\text{LiFePO}_4$  katot materyali ile üretilen  $\text{Li} \mid 1 \text{ M LiPF}_6 \mid \text{LiFePO}_4$  pilinin 0,5, 1, 2 ve 5 C akım yoğunluklarında (1 C = 170  $\text{mAhg}^{-1}$ ) ve 2,4-4,4 V potansiyel aralığındaki başlangıç deşarj eğrileri Şekil 4.4'de verilmiştir. Tüm akım yoğunluklarında en yüksek elektrokimyasal performansı 600 °C'de kalsine edilmiş  $\text{LiFePO}_4$  ile üretilen piller göstermektedir. Bu piller 0,5, 1, 2 ve 5 C akım yoğunluklarında sırası ile 89,8, 63,7, 50,2 ve 39,5  $\text{mAhg}^{-1}$  başlangıç kapasitesi üretmektedirler.  $\text{LiFePO}_4$ -C materyalinin teorik kapasitesinin 170  $\text{mAhg}^{-1}$  olduğu göz önüne alındığında elde edilen kapasite değerlerinin çok düşük olduğu anlaşılmaktadır. Bunun sebebi ise  $\text{LiFePO}_4$  bileşiğinin doğasından kaynaklanan düşük elektronik iletkenliğidir [121]. Karakterizasyon çalışmalarının bu aşamasında  $\text{LiFePO}_4$  molekülleri saf olarak sentezlenmeye çalışılmıştır. Böylelikle ilerleyen kısımlarda  $\text{LiFePO}_4$  moleküllerinin iletkenliğinin artırılması ile ilgili yapılan işlemlerin ne derece etkili olduğunun değerlendirilmesi amaçlanmaktadır.

Şekil 4.4 detaylı analiz edildiğinde tüm pillerin tek bir voltaj platosu oluşturduğu görülmektedir. Bu da  $\text{LiFePO}_4$  bileşiğinin yalnızca bir adet redoks reaksiyonu verdiğini kanıtlamaktadır. Deşarj esnasında üretilen potansiyel anottaki metalik lityumun  $\text{Li}^+$  iyonlarına yükseltgenerek  $\text{LiFePO}_4$  bileşiğinin kristal örgüsüne girmesiyle açıklanmaktadır [108, 109]. Farklı sıcaklıklarda üretilen voltaj platoları büyük farklılıklar göstermektedir. 0,5 C akım yoğunluğunda 600 °C'de kalsine edilerek üretilen pilin voltaj platosu (3,41 V) en nitelikli elektrokimyasal veriyi sunmaktadır. Ancak bu sabit potansiyel değerini yalnızca 70  $\text{mAhg}^{-1}$  düzeyine kadar

koruyabilmekte ve ardından pil kısa sürede çevrimini tamamlamaktadır. Katot materyalinin 500 °C’de kalsine edilmesiyle üretilen pilin ise elektrokimyasal nitelikleri en düşüktür. 0,5 C gibi düşük bir akım yoğunluğunda bile pil performansı kısa sürede azalmakta ve çevrimini sonlandırmaktadır. Bu pilin çok kısa ve sürekli azalan bir voltaj platosuna sahip olduğu görülmektedir. Bu durum LiFePO<sub>4</sub> kristallerinin 500 °C’de tam olarak oluşmadığını göstermektedir. Muhtemelen kristal sistemde kusurlar mevcuttur veya moleküller düşük sıcaklıkta yeterince kristallenemediği için kafes sistemi elektrokimyasal aktivite sırasında bozulmakta, geometrik anlamda sapmalar göstermektedir. Yani Li<sup>+</sup> iyonlarının difüzyon yolları kısa bir sürecin sonunda tıkanmakta ve pil yeterli gerilim düzeyini koruyamamaktadır.

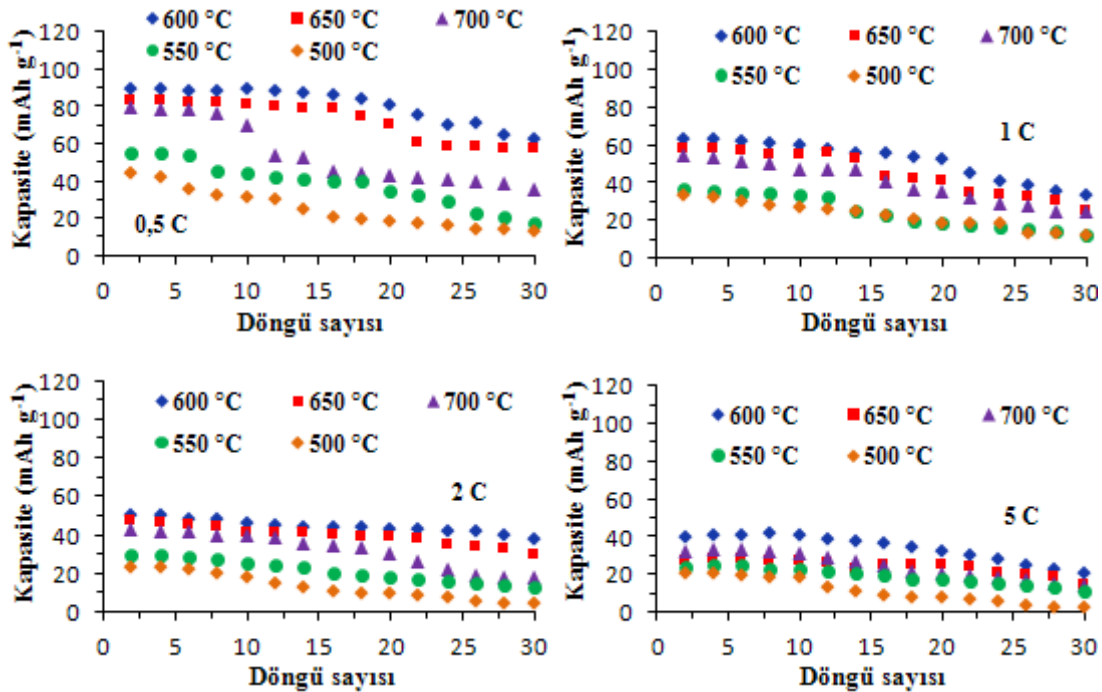


Şekil 4.4. 500-700 °C sıcaklık aralığında sentezlenen LiFePO<sub>4</sub> katot materyalleri ile üretilen pillerin 0,5, 1, 2 ve 5 C akım yoğunluklarında 2,4-4,4 V potansiyel aralığında deşarj eğrileri (Sentez yöntemi; basit çöktürme, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; %85-15 Ar-H<sub>2</sub> gaz karışımı, sıcaklık artma-azalma hızı; 2 °Cdk<sup>-1</sup>, 1 C = 170 mAhg<sup>-1</sup>).

Genel olarak kalsinasyon sıcaklıklarının LiFePO<sub>4</sub> katot materyalinin elektrokimyasal performansı üzerinde etkili olduğu anlaşılmaktadır. Tüm akım yoğunluklarında en düşük elektrokimyasal aktiviteyi 500 °C’de kalsine edilen LiFePO<sub>4</sub> katodu göstermektedir. En nitelikli performans ise 600 °C’deki LiFePO<sub>4</sub> katoduna aittir.

700 °C’de sentezlenen LiFePO<sub>4</sub> katodu ise muhtemelen ihtiva ettiği safsızlık fazlarının hacimsel ve kütsel kapasiteyi düşürmesinden dolayı 600 °C’deki LiFePO<sub>4</sub> katoduna göre daha düşük düzeylerde voltaj üretmekte ve ulaştığı kapasite bakımından da daha geride kalmaktadır. Özetle üretilen LiFePO<sub>4</sub> katot materyallerinin elektrokimyasal performanslarına kalsinasyon sıcaklıklarının etkisi verilen tüm akım yoğunlukları için 600 °C > 650 °C > 700 °C > 550 °C > 500 °C sıralaması ile verilebilir.

Şekil 4.5’te ise 500-700 °C sıcaklık aralığında kalsine edilerek sentezlenen LiFePO<sub>4</sub> katot materyallerinin deşarj kapasitelerinin döngü sayıları ile değişimleri verilmiştir. 600 °C’de sentezlenen LiFePO<sub>4</sub> katodu 0,5 C akım yoğunluğunda başlangıçta 89,8 mAhg<sup>-1</sup> kapasite üretirken, 30 döngü sonunda ise 63,1 mAhg<sup>-1</sup> düzeyine düşmüştür. 30 döngü sonundaki %29,7’lik bu kapasite kaybı LiFePO<sub>4</sub> bileşiğinin kristal yapısının yoğun redoks aktivitesi süresince deformasyona uğradığını göstermektedir. Diğer akım yoğunluklarında da 30 döngü sonunda ciddi kapasite kayıpları gözlenmektedir.



Şekil 4.5. 500-700 °C sıcaklık aralığında sentezlenen LiFePO<sub>4</sub> katot materyalleri ile üretilen pillerin 0,5, 1, 2 ve 5 C akım yoğunluklarında deşarj kapasitelerinin döngü sayıları ile değişimleri (Sentez yöntemi; basit çöktürme, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; %85-15 Ar-H<sub>2</sub> gaz karışımı, sıcaklık artma-azalma hızı; 2 °C dak<sup>-1</sup>, 1 C = 170 mAhg<sup>-1</sup>).

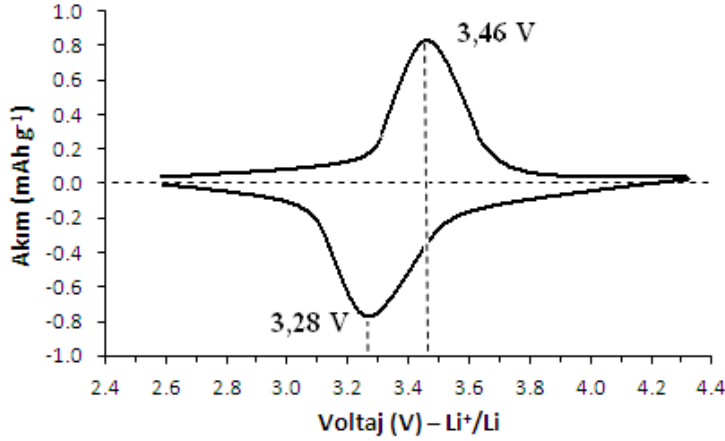
Tüm sıcaklık ve akım yoğunluklarındaki kapasite kayıpları Tablo 4.2’de verilmiştir. Veriler incelendiğinde kapasite kayıplarının kabul edilemez boyutlarda olduğu görülmektedir. LiFePO<sub>4</sub> moleküllerinin yüzey kaplama veya katyon katkılama gibi herhangi bir modifiye işlemi olmaksızın Li-iyon pillerde katot aktif materyali olarak kullanılması mümkün görünmemektedir.

Tablo 4.2. 500-700 °C sıcaklık aralığında sentezlenen LiFePO<sub>4</sub> katot materyalleri ile üretilen pillerin 0,5, 1, 2 ve 5 C akım yoğunluklarında başlangıç deşarj kapasiteleri, 30. döngü sonundaki kapasiteleri ve kapasite kayıpları (Sentez yöntemi; basit çöktürme, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; %85-15 Ar-H<sub>2</sub> gaz karışımı, sıcaklık artma-azalma hızı; 2 °Cdak<sup>-1</sup>, 1 C = 170 mAhg<sup>-1</sup>).

	Kalsinasyon Sıcaklığı (°C)	Akım Yoğunluğu (C) (1 C=170 mAhg <sup>-1</sup> )	Başlangıç deşarj kap. (mAhg <sup>-1</sup> )	30. döngü sonunda deşarj kap. (mAhg <sup>-1</sup> )	Kapasite kaybı (%)
<b>LiFePO<sub>4</sub></b>	500	0,5	44,2	13,7	69,0
	500	1	33,0	12,8	63,6
	500	2	23,2	4,3	81,4
	500	5	20,1	2,7	86,5
	550	0,5	55,1	17,5	68,2
	550	1	36,2	13,1	63,8
	550	2	29,0	12,6	56,5
	550	5	23,7	11,5	51,4
	600	0,5	89,8	63,1	29,7
	600	1	63,2	33,2	47,4
	600	2	50,1	37,2	25,7
	600	5	39,4	21,0	46,7
	650	0,5	83,3	57,0	31,5
	650	1	58,3	24,6	57,8
	650	2	47,6	29,9	37,1
	650	5	27,8	14,4	48,2
	700	0,5	79,0	35,1	55,5
	700	1	54,6	23,5	56,9
700	2	43,5	18,8	56,7	
700	5	32,2	14,4	55,2	

Şekil 4.6’da 600 °C’de sentezlenen LiFePO<sub>4</sub> katodu ile üretilen pilin 0,1 mVs<sup>-1</sup> tarama hızı ile 2,4-4,4 V potansiyel aralığındaki dönüşümlü voltogramı (CV) verilmiştir. LiFePO<sub>4</sub> materyalinin iki fazlı Fe<sup>2+</sup>-Fe<sup>3+</sup> redoks çifti ile karakteristik pikleri olan şarj (3,28 V)-deşarj (3,46 V) pikleri görülmektedir. Anotta metalik lityumun Li<sup>+</sup> iyonlarına yükseltgenmesi 3,28 V değerinde, katotta ise Li<sup>+</sup> iyonlarının kristal sistemden ayrılarak indirgenmesi 3,46 V değerinde gerçekleşmektedir. Bir CV’de redoks piklerinin maksimum voltaj değerleri arasındaki fark Li<sup>+</sup> iyonlarının LiFePO<sub>4</sub> materyalinin içerisindeki difüzyon kabiliyeti ile ilgili bilgiler içermektedir. Pik voltajları arasındaki farkın az olması katot içi difüzyon hızının yüksek olduğunu ve elektrokimyasal aktivitenin verimli olduğunu ifade etmektedir [122]. Ancak Şekil

4.6'da verilen CV incelendiğinde redoks pikleri arasındaki fark değerinin yüksek olduğu, bu da üretilen bu pildeki  $\text{Li}^+$  hareketliliğinin istenilen düzeyde olmadığını göstermektedir.



Şekil 4.6. 600 °C sıcaklığında sentezlenen  $\text{LiFePO}_4$  katot materyali ile üretilen pilin  $0,1 \text{ mVs}^{-1}$  tarama hızıyla 2,4-4,4 V potansiyel aralığındaki siklik voltogramı (Sentez yöntemi; basit çöktürme, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; %85-15  $\text{Ar-H}_2$  gaz karışımı, sıcaklık artma-azalma hızı;  $2^\circ\text{Cdak}^{-1}$ ,  $1 \text{ C} = 170 \text{ mAhg}^{-1}$ ).

#### 4.1.2. $\text{LiFePO}_4$ sentezine kalsinasyon süresinin etkisi

Şekil 4.7'de 600 °C'de 3, 5, 7 ve 9 saat süre ile kalsine edilerek sentezlenen  $\text{LiFePO}_4$  katot materyallerine ait XRD analizleri sunulmuştur. Tüm kalsinasyon süreleri ile elde edilen XRD verileri yapının olivin geometriye sahip, uzay grubu  $Pnma$ , ortorombik  $\text{LiFePO}_4$  kristaline ait olduğunu göstermektedir (JCPDS kart no: 81-1173). Kalsinasyon süreleri uzadıkça pik şiddetlerinin az da olsa artması yapının kristalizasyon düzeyinin arttığı anlamı taşımaktadır. Şekil 4.7 detaylı incelendiğinde tüm kalsinasyon sürelerinde sentezlenen  $\text{LiFePO}_4$  moleküllerine ait XRD paternlerinde  $2\theta = 40,3^\circ$ ,  $2\theta = 46,5^\circ$  ve  $2\theta = 56,8^\circ$ lerde  $\text{Fe}_2\text{P}$  bileşiğine ait safsızlık pikleri gözlenmektedir. Kalsinasyon süreleri ile  $\text{Fe}_2\text{P}$  fazına ait pik şiddetleri arasında bir korelasyona ulaşılamamıştır.

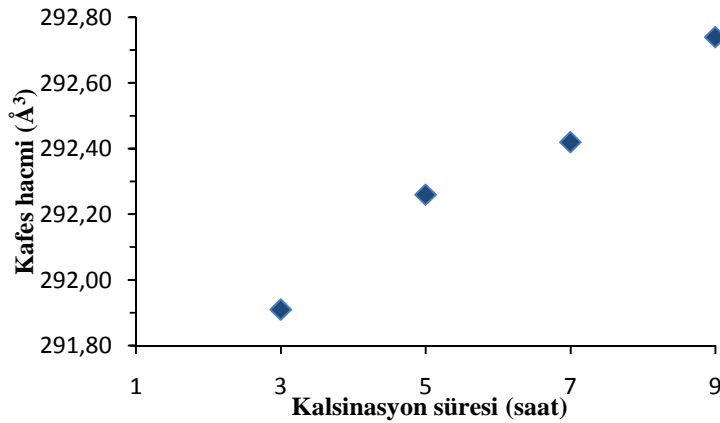
600 °C'de farklı kalsinasyon süreleri uygulanarak sentezlenen  $\text{LiFePO}_4$  katot materyaline ait hesaplanan kafes parametreleri ve kristal boyutları Tablo 4.3 ve Şekil 4.8'de sunulmuştur. Kalsinasyon süresinin uzamasıyla birlikte kafes parametrelerinde sınırlı düzeyde de olsa bir artış gerçekleşmiştir. Kristal kafes



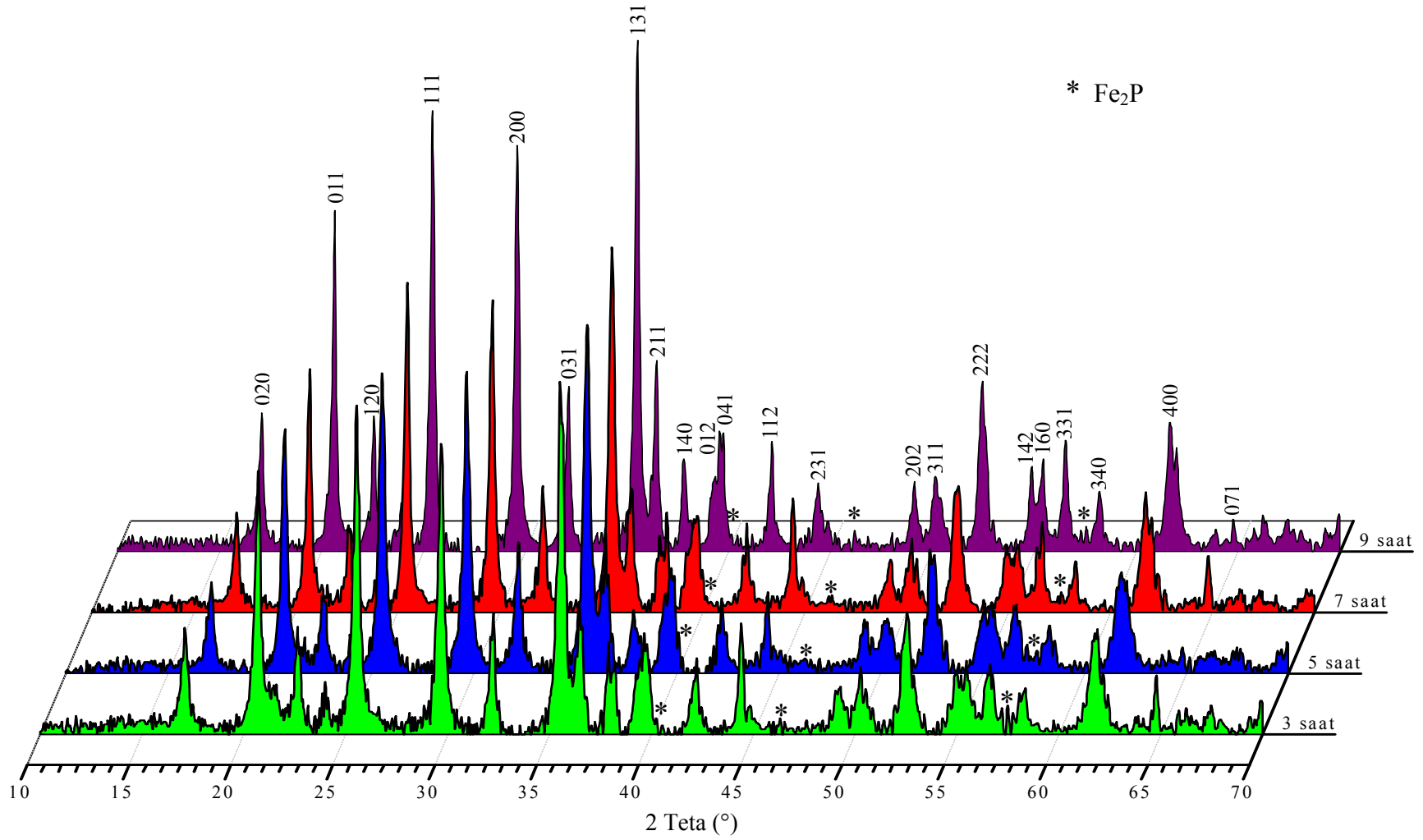
hacminde kalsinasyon süresinin 3 saatten 9 saate çıkartılması ile sadece %0,28'lik bir genişleme hesaplanmıştır. Kristal boyutlarında ise kafes parametrelerine benzer biçimde sınırlı bir değişim söz konusudur.

Tablo 4.3. 600 °C'de farklı kalsinasyon süreleri uygulanarak sentezlenen LiFePO<sub>4</sub> katot aktif materyaline ait hesaplanan kafes parametreleri ve kristal boyutları (Sentez yöntemi; basit çöktürme, kalsinasyon atmosferi; %85-15 Ar-H<sub>2</sub> gaz karışımı, sıcaklık artma-azalma hızı; 2 °Cdak<sup>-1</sup>).

Kalsinasyon süresi (saat)	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	<i>D</i> (nm)
3	10,349	6,013	4,691	291,91	54,92
5	10,352	6,016	4,693	292,26	56,01
7	10,354	6,018	4,693	292,42	58,30
9	10,358	6,021	4,694	292,74	58,39

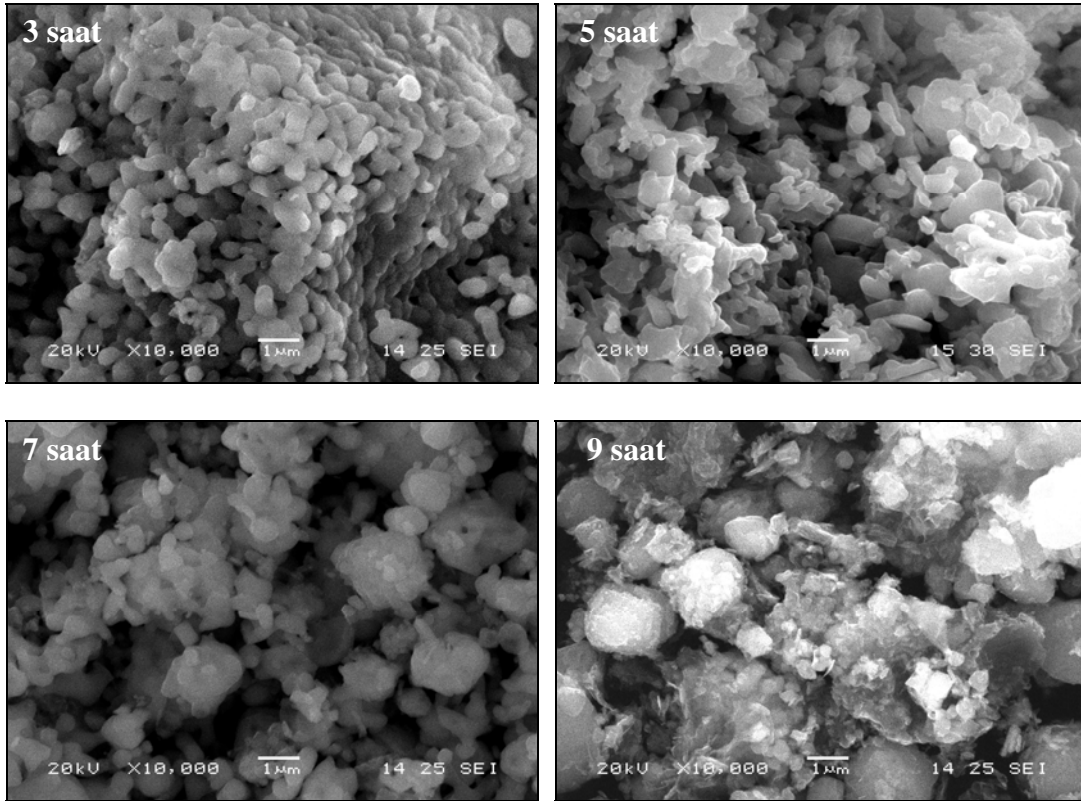


Şekil 4.8. 600 °C'de farklı kalsinasyon süreleri uygulanarak sentezlenen LiFePO<sub>4</sub> katot aktif materyaline ait hesaplanan kafes hacimleri (Sentez yöntemi; basit çöktürme, kalsinasyon atmosferi; %85-15 Ar-H<sub>2</sub> gaz karışımı, sıcaklık artma-azalma hızı; 2 °Cdak<sup>-1</sup>).



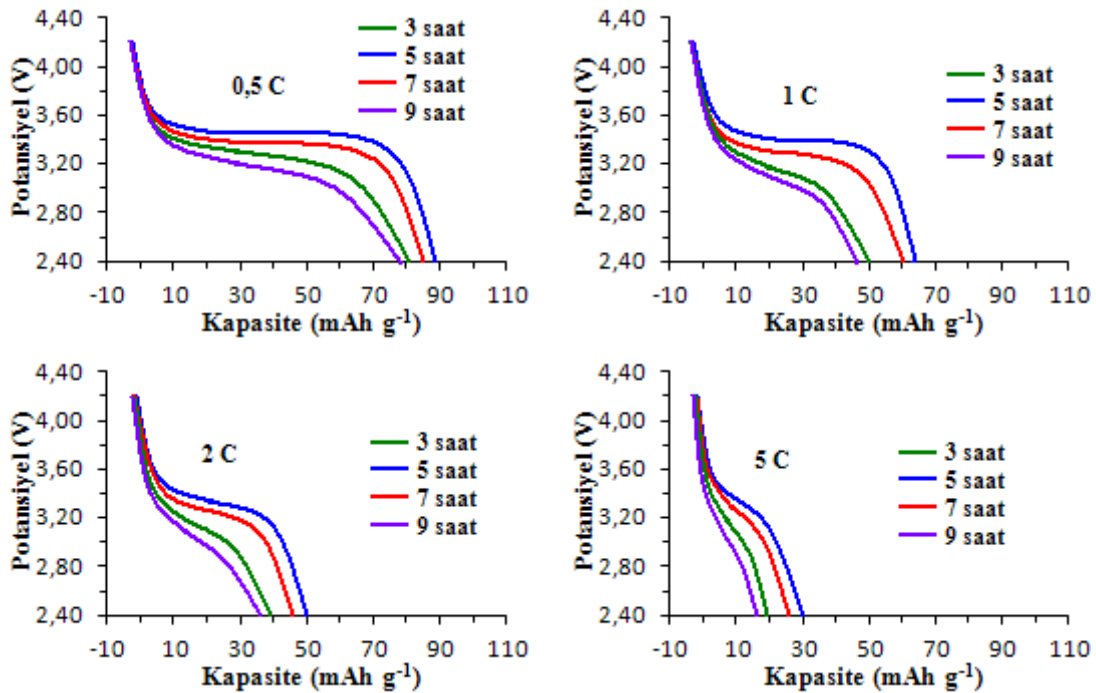
Şekil 4.7. 600 °C'de 3, 5, 7 ve 9 saat süre ile kalsine edilerek sentezlenen LiFePO<sub>4</sub> partiküllerine ait XRD kırınım desenleri (Sentez yöntemi; basit çöktürme, kalsinasyon atmosferi; %85-15 Ar-H<sub>2</sub> gaz karışımı, sıcaklık artma-azalma hızı; 2 °Cdak<sup>-1</sup>).

600 °C'de 3, 5, 7 ve 9 saat süre ile kalsine edilerek sentezlenen  $\text{LiFePO}_4$  katot materyallerine ait SEM görüntüleri Şekil 4.9'da verilmiştir. Kalsinasyon sürelerindeki artışla doğru orantılı olarak partikül boyutlarında ve morfolojilerindeki değişimler görülmektedir. 3 saat kalsine edilerek sentezlenen  $\text{LiFePO}_4$  moleküllerinin partikül boyutları 200-250 nm aralığında iken, 9 saat süre ile kalsine edilerek üretilen  $\text{LiFePO}_4$  moleküllerinin ise aglomerasyon ile birlikte 1  $\mu\text{m}$  boyutlarına ulaşabildikleri görülmektedir. Süre uzadıkça atomların birbirlerine doğru yönelmeleri ve çekirdeklenme eğilimine girme davranışları artmaktadır [123]. Bunun sonucunda da yüksek kalsinasyon sıcaklığındaki sentezlerde daha büyük partikül boyutuna sahip  $\text{LiFePO}_4$  molekülleri elde edilmektedir [115]. 3 saat kalsinasyon işlemine tabi tutulan moleküllerin küresel bir morfolojiye sahip olduklarını söylemek mümkündür. Ancak diğer kalsinasyon sürelerinde üretilen partiküllerin yer yer aglomera oldukları ve belli bir geometrisi bulunmayan morfolojiye sahip oldukları gözlenmektedir.



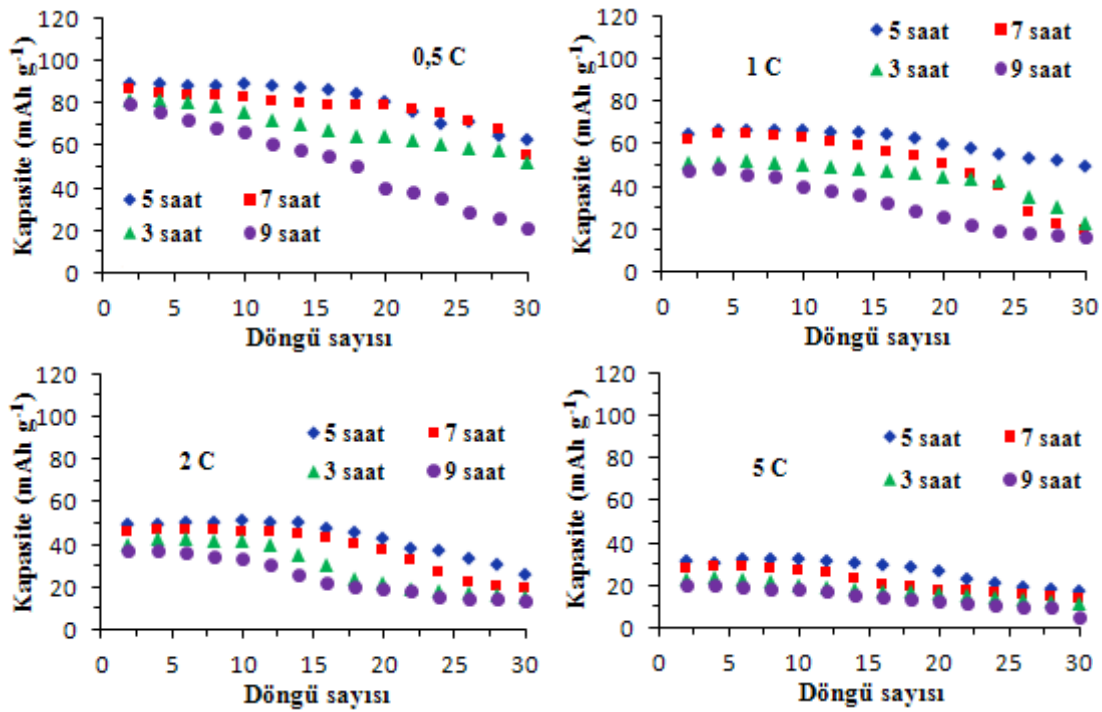
Şekil 4.9. 600 °C'de 3,5,7 ve 9 saat süre ile kalsine edilerek sentezlenen  $\text{LiFePO}_4$  partiküllerine ait SEM görüntüleri (Sentez yöntemi; basit çöktürme, kalsinasyon atmosferi; %85-15 Ar- $\text{H}_2$  gaz karışımı, sıcaklık artma-azalma hızı; 2 °Cdak<sup>-1</sup>).

600 °C'de 3, 5, 7 ve 9 saat süre ile kalsine edilerek sentezlenen  $\text{LiFePO}_4$  katot materyalleri ile üretilen  $\text{Li} | 1 \text{ M LiPF}_6 | \text{LiFePO}_4$  pilinin 0,5, 1, 2 ve 5 C akım yoğunluklarında ( $1 \text{ C} = 170 \text{ mAhg}^{-1}$ ) ve 2,4-4,4 V potansiyel aralığındaki başlangıç deşarj eğrileri Şekil 4.10'da verilmiştir. Tüm akım yoğunluklarında en yüksek elektrokimyasal performansı 5 saat süre ile kalsine edilmiş  $\text{LiFePO}_4$  ile üretilen piller göstermektedir. Bu piller 0,5, 1, 2 ve 5 C akım yoğunluklarında sırası ile 89,8, 63,2, 49,9 ve 29,6  $\text{mAhg}^{-1}$  başlangıç kapasitesi üretmektedirler.  $\text{LiFePO}_4\text{-C}$  materyalinin teorik kapasitesinin  $170 \text{ mAh g}^{-1}$  olduğu göz önüne alındığında elde edilen kapasite değerlerinin çok düşük olduğu anlaşılmaktadır. Bunun sebebi ise  $\text{LiFePO}_4$  bileşiğinin doğasından kaynaklanan düşük elektronik iletkenliğidir [121]. Karakterizasyon çalışmalarının bu aşamasında  $\text{LiFePO}_4$  molekülleri saf olarak sentezlenmeye çalışılmıştır. Böylelikle ilerleyen kısımlarda  $\text{LiFePO}_4$  moleküllerinin iletkenliğinin artırılması ile ilgili yapılan işlemlerin ne derece etkili olduğunun değerlendirilmesi amaçlanmaktadır.



Şekil 4.10. 600 °C'de 3, 5, 7 ve 9 saat süre ile kalsine edilerek sentezlenen  $\text{LiFePO}_4$  katot materyalleri ile üretilen pillerin 0,5, 1, 2 ve 5 C akım yoğunluklarında 2,4-4,4 V potansiyel aralığında deşarj eğrileri (Sentez yöntemi; basit çöktürme, kalsinasyon atmosferi; %85-15 Ar- $\text{H}_2$  gaz karışımı, sıcaklık artma-azalma hızı;  $2^\circ\text{Cdak}^{-1}$ ,  $1 \text{ C}=170 \text{ mAhg}^{-1}$ ).

Şekil 4.11’de ise 3, 5, 7 ve 9 saat süre ile kalsine edilerek sentezlenen  $\text{LiFePO}_4$  katot materyallerinin deşarj kapasitelerinin döngü sayıları ile değişimleri verilmiştir. En iyi başlangıç kapasitesine sahip 5 saat süre ile kalsine edilerek sentezlenen  $\text{LiFePO}_4$  katodu 0,5 C akım yoğunluğunda başlangıçta  $89,8 \text{ mAhg}^{-1}$  kapasite üretirken, 30 döngü sonunda ise  $63,1 \text{ mAhg}^{-1}$  düzeyine düşmüştür. 30 döngü sonundaki %29,7’lik bu kapasite kaybı  $\text{LiFePO}_4$  bileşiminin kristal yapısının yoğun redoks aktivitesi süresince deformasyona uğradığını göstermektedir. Diğer akım yoğunluklarında da 30 döngü sonunda ciddi kapasite kayıpları gözlenmektedir. Tablo 4.4’de görüldüğü gibi diğer kalsinasyon sürelerinde de kapasite kayıpları ciddi boyutlara ulaşmaktadır.



Şekil 4.11. 600 °C’de 3, 5, 7 ve 9 saat süre ile kalsine edilerek sentezlenen  $\text{LiFePO}_4$  katot materyalleri ile üretilen pillerin 0,5, 1, 2 ve 5 C akım yoğunluklarında deşarj kapasitelerinin döngü sayısı ile değişimleri (Sentez yöntemi; basit çöktürme, kalsinasyon atmosferi; %85-15 Ar-H<sub>2</sub> gaz karışımı, sıcaklık artma-azalma hızı; 2 °Cdak<sup>-1</sup>, 1 C=170 mAhg<sup>-1</sup>).

$\text{LiFePO}_4$  moleküllerinin yüzey kaplama veya katyon katkılama gibi herhangi bir modifiye işlemi olmaksızın Li-iyon pillerde katot aktif materyali olarak kullanılması mümkün görünmemektedir.

Tablo 4.4. 600 °C’de farklı kalsinasyon sürelerinde sentezlenen LiFePO<sub>4</sub> katot materyalleri ile üretilen pillerin 0,5, 1, 2 ve 5 C akım yoğunluklarında başlangıç deşarj kapasiteleri, 30. döngü sonundaki kapasiteleri ve kapasite kayıpları (Sentez yöntemi; basit çöktürme, kalsinasyon atmosferi; %85-15 Ar-H<sub>2</sub> gaz karışımı, sıcaklık artma-azalma hızı; 2 °Cdak<sup>-1</sup>, 1 C = 170 mAhg<sup>-1</sup>).

Katot materyali	Kalsinasyon süresi (saat)	Akım yoğunluğu (C) (1 C=170 mAh g <sup>-1</sup> )	Başlangıç deşarj kap. (mAh g <sup>-1</sup> )	30. döngü sonunda deşarj kap. (mAh g <sup>-1</sup> )	Kapasite kaybı (%)
LiFePO <sub>4</sub>	3	0,5	81,4	50,4	38,1
	3	1	50,0	23,1	53,8
	3	2	39,8	16,1	59,6
	3	5	19,6	10,2	48,0
	5	0,5	89,8	63,1	28,7
	5	1	64,5	51,2	20,6
	5	2	50,3	26,0	48,3
	5	5	30,1	19,8	34,2
	7	0,5	86,8	56,1	35,4
	7	1	61,0	20,2	66,9
	7	2	47,1	19,9	57,7
	7	5	26,3	16,3	38,0
	9	0,5	78,7	20,0	74,6
	9	1	47,1	18,3	61,1
	9	2	36,8	10,7	71,0
9	5	17,0	5,2	69,4	

#### 4.1.3. LiFePO<sub>4</sub> sentezine ısıtma-soğutma hızının etkisi

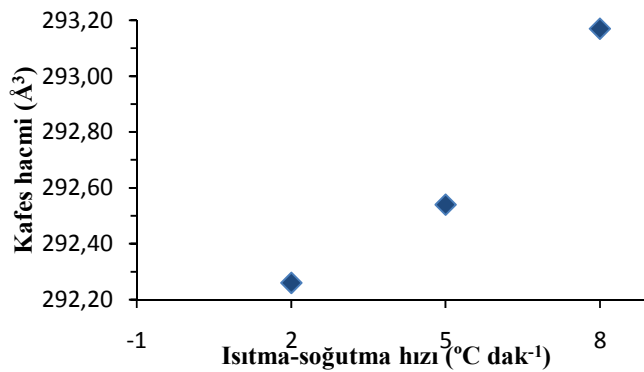
Şekil 4.12’de 600 °C’de 5 saat süre ile kalsine edilen ve kalsinasyon sıcaklığına ulaşma-soğutma hızları 2, 5 ve 8 °Cdak<sup>-1</sup> ile sentezlenen LiFePO<sub>4</sub> katot materyallerine ait XRD analizleri sunulmuştur. Tüm sıcaklık artış-azalış hızları ile elde edilen XRD verileri yapının olivin geometriye sahip, uzay grubu *Pnma*, ortorombik LiFePO<sub>4</sub> kristaline ait olduğunu kanıtlamaktadır (JCPDS kart no: 81-1173). Sıcaklık artış-azalış hızları 2 ve 5 °Cdak<sup>-1</sup> olan materyallerin pik şiddetlerinin birbirine yakın düzeyde olduğu, 8 °Cdak<sup>-1</sup> hızı ile sentezlenen LiFePO<sub>4</sub> materyalinin ise daha düşük pik şiddetine sahip olduğu görülmektedir. Bu da dakikada 8 °C’lik bir sıcaklık artışının kristalizasyon düzeyine negatif yönde tesir ettiğini göstermektedir. Şekil 4.12 detaylı incelendiğinde tüm sıcaklık artış-azalış hızlarında sentezlenen LiFePO<sub>4</sub> moleküllerine ait XRD paternlerinde Fe<sub>2</sub>P safsızlık pikleri gözlenmektedir. Isıtma-soğutma hızları ile Fe<sub>2</sub>P fazına ait pik şiddetleri arasında bir korelasyona ulaşamamıştır.

600 °C’de farklı farklı ısıtma-soğutma hızları ile sentezlenen LiFePO<sub>4</sub> katot materyaline ait hesaplanan kafes parametreleri ve kristal boyutları Tablo 4.5 ve Şekil

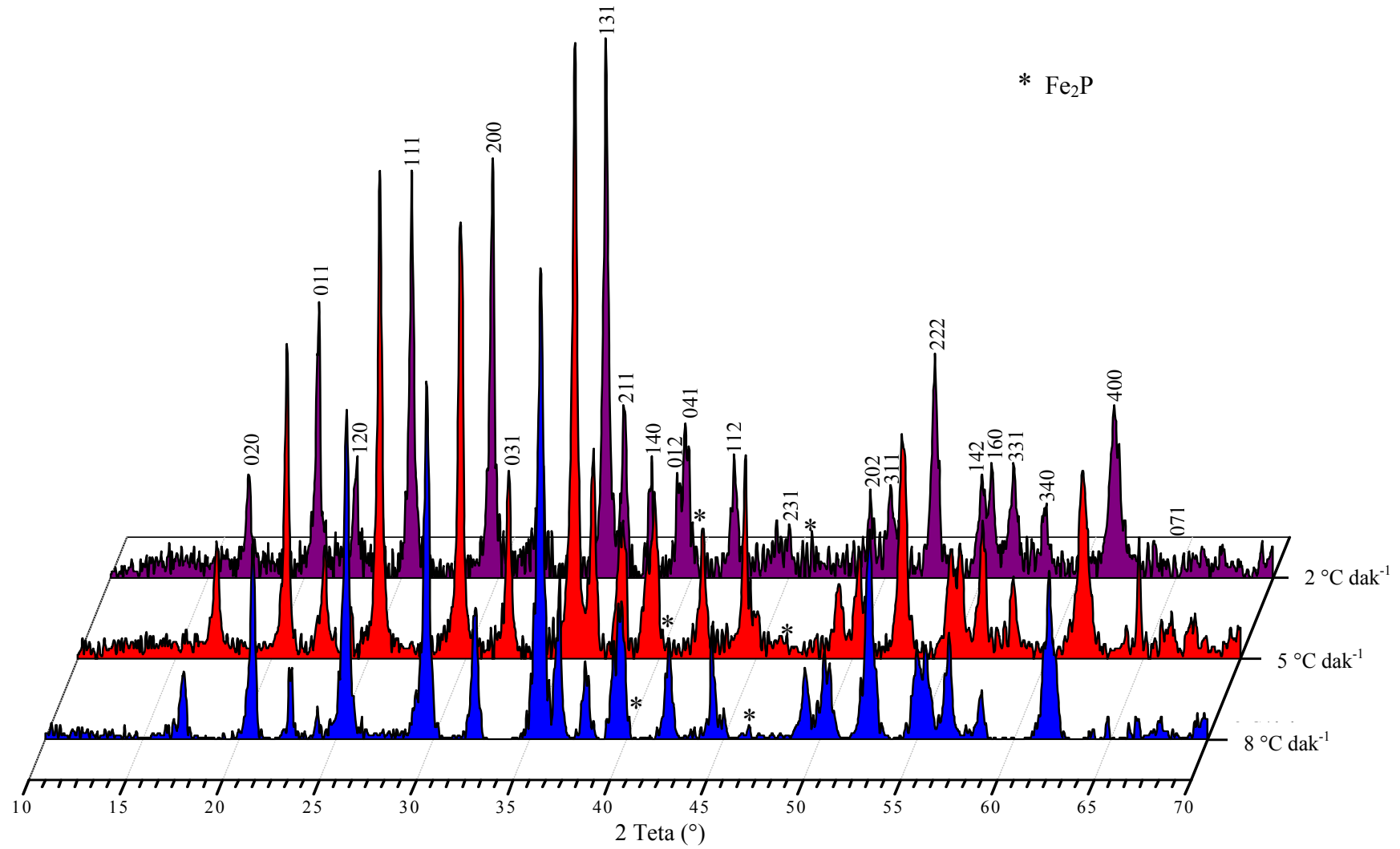
4.13’de sunulmuştur. Isıtma-soğutma hızlarındaki artışın kafes parametreleri üzerinde etkili bir artışa neden olduğu görülmektedir. Özellikle 8 °Cdak<sup>-1</sup> ısıtma-soğutma hızının parametreler üzerindeki etkisinin daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Kristal boyutlarında ise çok az bir değişim gerçekleşmiştir.

Tablo 4.5. 600 °C’de farklı ısıtma-soğutma hızları ile sentezlenen LiFePO<sub>4</sub> katot aktif materyaline ait hesaplanan kafes parametreleri ve kristal boyutları (Sentez yöntemi; basit çöktürme, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; %85-15 Ar-H<sub>2</sub> gaz karışımı).

Isıtma-soğutma hızları (°Cdak <sup>-1</sup> )	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	<i>D</i> (nm)
2	10,352	6,016	4,693	292,26	56,01
5	10,356	6,018	4,694	292,54	56,91
8	10,365	6,022	4,697	293,17	57,70



Şekil 4.13. 600 °C’de farklı ısıtma-soğutma hızları ile sentezlenen LiFePO<sub>4</sub> katot aktif materyaline ait hesaplanan kafes hacimleri (Sentez yöntemi; basit çöktürme, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; %85-15 Ar-H<sub>2</sub> gaz karışımı).

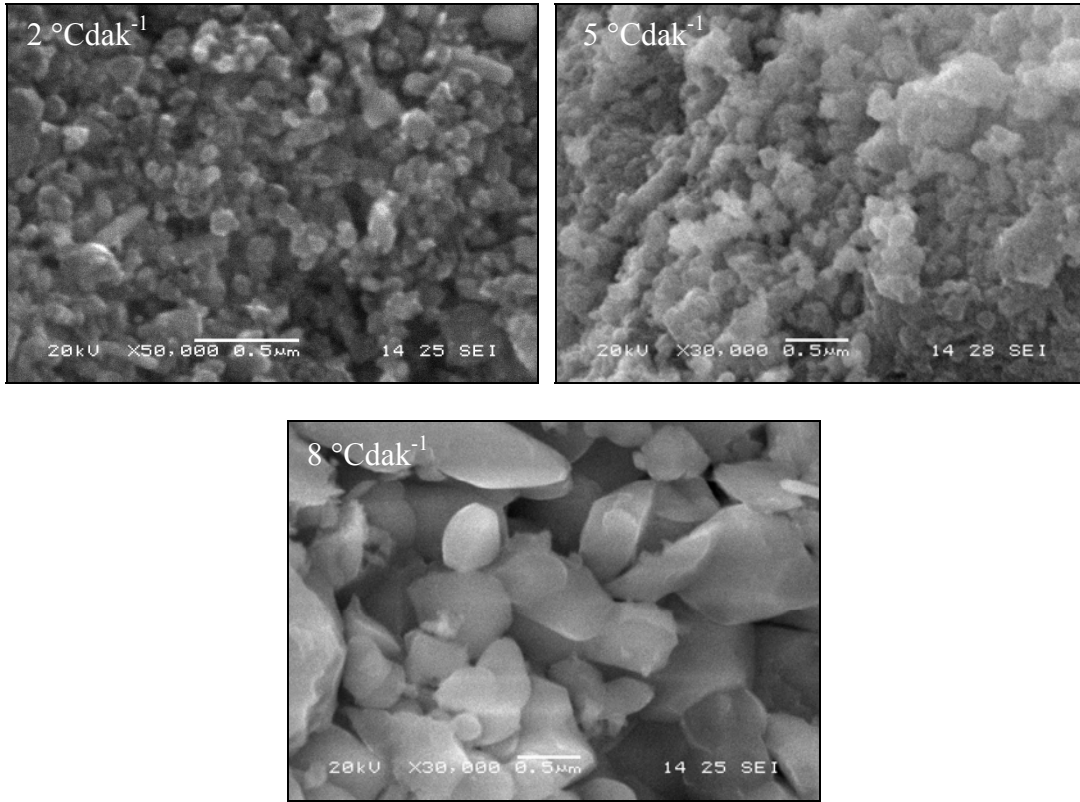


Şekil 4.12. 600 °C’de 2, 5 ve 8 °C/dak<sup>-1</sup> ısıtma-soğutma hızları ile sentezlenen LiFePO<sub>4</sub> materyallerinin XRD kırınım desenleri (Sentez yöntemi; basit çöktürme, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; %85-15 Ar-H<sub>2</sub> gaz karışımı).



600 °C’de 5 saat süre ile kalsine edilen ve kalsinasyon sıcaklığına ulaşma-soğutma hızları 2, 5 ve 8 °Cdak<sup>-1</sup> ile sentezlenen LiFePO<sub>4</sub> katot materyallerine ait SEM görüntüleri Şekil 4.14’de verilmiştir. Isıtma-soğutma hızlarının partikül boyutlarına ve morfolojiye büyük ölçüde etki ettiği görülmektedir. Isıtma-soğutma hızlarının artmasıyla birlikte partikül boyutları belirgin biçimde büyümektedir. Dakikada 2 °C sıcaklık artış-azalış hızı ile sentezlenen LiFePO<sub>4</sub> moleküllerinin partikül boyutları 100-150 nm aralığında iken, dakikada 8 °C sıcaklık artış-azalış hızı ile sentezlenen LiFePO<sub>4</sub> moleküllerinin partikül boyutları ise neredeyse 3-4 kat artarak 600-700 nm düzeylerine ulaşmıştır. Buradan hareketle yüksek sıcaklık LiFePO<sub>4</sub> katot materyali sentezlerinde ısıtma-soğutma hızının son derece önemli ve etkili bir parametre olduğu sonucuna varılabilir.

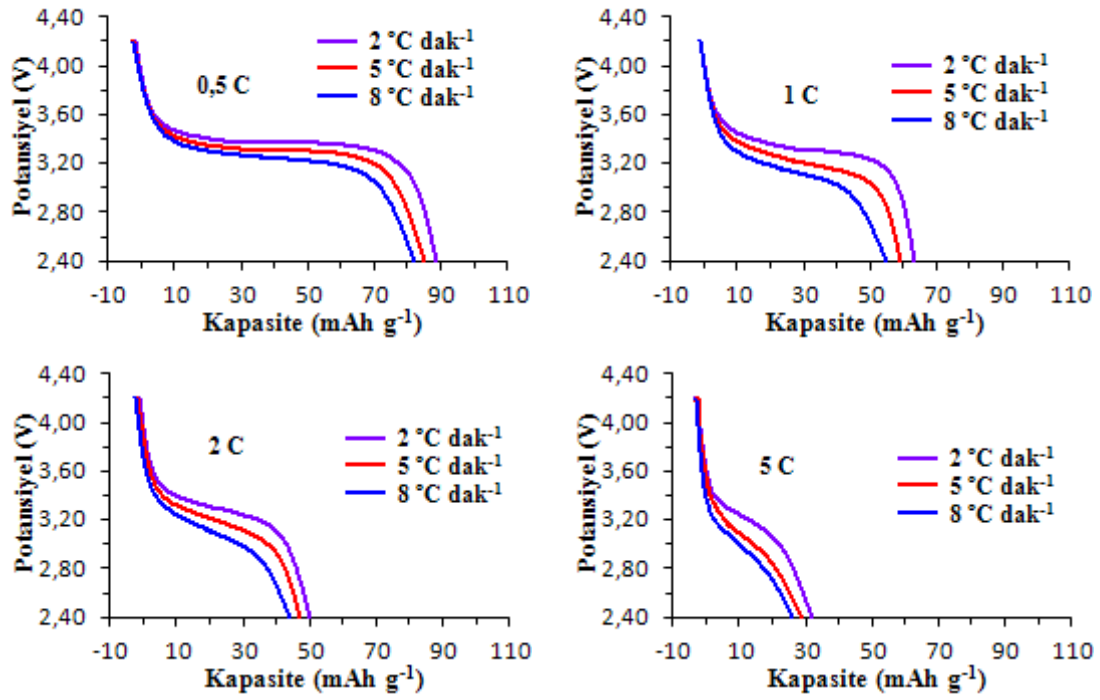
600 °C’de 5 saat süre ile kalsine edilen ve kalsinasyon sıcaklığına ulaşma-soğutma hızları 2, 5 ve 8 °Cdak<sup>-1</sup> ile sentezlenen LiFePO<sub>4</sub> katot materyalleri ile üretilen Li | 1 M LiPF<sub>6</sub> | LiFePO<sub>4</sub> pilinin 0,5, 1, 2 ve 5 C akım yoğunluklarında (1 C = 170 mA<sub>h</sub>g<sup>-1</sup>) ve 2,4-4,4 V potansiyel aralığındaki başlangıç deşarj eğrileri Şekil 4.15’te verilmiştir. Tüm akım yoğunluklarında en yüksek elektrokimyasal performansı 2 °Cdak<sup>-1</sup> ısıtma-soğutma hızı ile sentezlenen LiFePO<sub>4</sub> ile üretilen piller göstermektedir. Küçük tane boyutlarına sahip olan bu materyal Li<sup>+</sup> iyonlarının transferine olanak tanımakta ve daha üstün bir elektrokimyasal performans sergilemektedir. Şekil 4.16’da ise farklı ısıtma-soğutma hızları ile sentezlenen bu materyallerin deşarj kapasitelerinin döngü sayıları ile değişimleri verilmiştir. En iyi başlangıç kapasitesine sahip olan materyal 2 °Cdak<sup>-1</sup> ısıtma-soğutma hızı ile sentezlenen LiFePO<sub>4</sub> katodudur. Bu materyal tüm akım yoğunluklarında 30 döngü sonunda diğerlerinden daha üstün bir döngü kararlılığı sergilemektedir. Ancak yine de saf LiFePO<sub>4</sub> bileşiğinin katot aktif malzeme olarak kullanılması mümkün görünmemektedir. 600 °C’de farklı ısıtma-soğutma hızlarında sentezlenen LiFePO<sub>4</sub> katot materyalleri ile üretilen pillerin farklı akım yoğunluklarında başlangıç deşarj kapasiteleri, 30. döngü sonundaki kapasiteleri ve kapasite kayıpları Tablo 4.6 da verilmiştir.



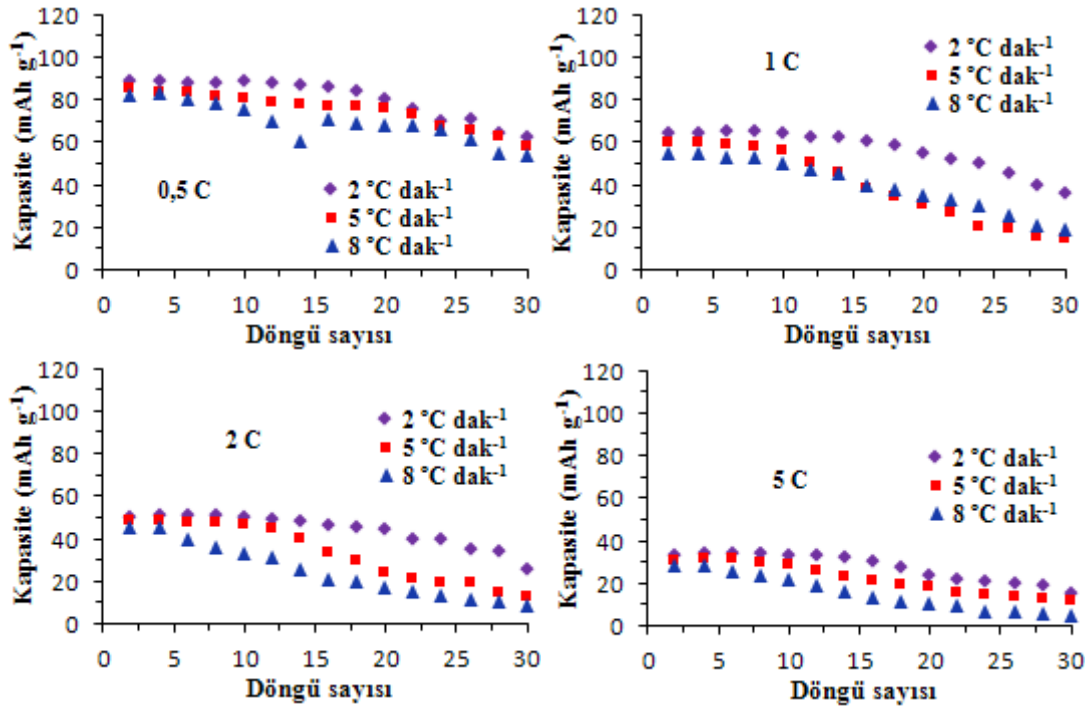
Şekil 4.14. 600 °C’de 2, 5 ve 8 °C/dak<sup>-1</sup> ısıtma-soğutma hızları ile sentezlenen LiFePO<sub>4</sub> materyallerinin SEM görüntüleri (Sentez yöntemi; basit çöktürme, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; %85-15 Ar-H<sub>2</sub> gaz karışımı).

Tablo 4.6. 600 °C’de farklı ısıtma-soğutma hızlarında sentezlenen LiFePO<sub>4</sub> katot materyalleri ile üretilen pillerin 0,5, 1, 2 ve 5 C akım yoğunluklarında başlangıç deşarj kapasiteleri, 30. döngü sonundaki kapasiteleri ve kapasite kayıpları (Sentez yöntemi; basit çöktürme, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; %85-15 Ar-H<sub>2</sub> gaz karışımı).

Katot materyali	Isıtma-soğ. hızları (°C/dak <sup>-1</sup> )	Akım yoğunluğu (C) (1 C=170 mAhg <sup>-1</sup> )	Başlangıç deşarj kap. (mAhg <sup>-1</sup> )	30. döngü sonunda deşarj kap. (mAhg <sup>-1</sup> )	Kapasite kaybı (%)
LiFePO <sub>4</sub>	2	0,5	89,8	63,1	28,7
	2	1	64,5	51,2	20,6
	2	2	50,3	26,0	48,3
	2	5	30,1	19,8	34,2
	5	0,5	76,6	58,2	24,0
	5	1	59,7	16,7	72,0
	5	2	47,9	14,2	70,4
	5	5	28,9	12,8	55,7
	8	0,5	83,1	52,1	37,3
	8	1	54,6	18,2	66,7
	8	2	44,3	12,6	71,6
	8	5	26,4	5,9	77,7



Şekil 4.15. 600 °C'da 2, 5 ve 8 °Cdak<sup>-1</sup> ısıtma-soğutma hızları ile sentezlenen LiFePO<sub>4</sub> katot materyalleri ile üretilen pillerin 0,5, 1, 2 ve 5 C akım yoğunluklarında 2,4-4,4 V potansiyel aralığında deşarj eğrileri (Sentez yöntemi; basit çöktürme, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; %85-15 Ar-H<sub>2</sub> gaz karışımı).



Şekil 4.16. 600 °C’de 2, 5 ve 8 °C dak<sup>-1</sup> ısıtma-soğutma hızları ile sentezlenen LiFePO<sub>4</sub> katot materyalleri ile üretilen pillerin 0,5, 1, 2 ve 5 C akım yoğunluklarında deşarj kapasitelerinin döngü sayıları ile değişimi (Sentez yöntemi; basit çöktürme, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; %85-15 Ar-H<sub>2</sub> gaz karışımı).

## 4.2. Karbon Kaplama Çalışmaları

Katot aktif materyali olivin LiFePO<sub>4</sub>-trifilit mineralinin doğal elektriksel iletkenliği ( $< 10^{-9}$  Scm<sup>-1</sup>) oldukça düşük seviyededir [125, 126]. Bu yetersiz iletkenlik değeri LiFePO<sub>4</sub> bileşiğinin bir modifikasyon işlemine tabi tutulmadan Li-iyon pillerde katot aktif materyali olarak işlev görmesinin önündeki en büyük engel kabul edilmektedir. Olivin LiFePO<sub>4</sub> kristal kafes sistemi üst düzey termal stabiliteye, yüksek teorik kapasiteye (170 mAhg<sup>-1</sup>) ve çevresel uyuma sahiptir [127-129]. Ancak ideal bir katot aktif materyalinde olması gereken tüm bu niteliklerin yanı sıra, reel Li-iyon pil endüstrisinin ihtiyacı olan, Li<sup>+</sup> iyonlarının ve elektronların kristal içindeki difüzyon kabiliyetlerinin de belirli bir seviyenin üzerinde olması gerekmektedir. Bunun için öncelikle partikül boyutlarının mikrometre ölçeğinden nanometre ölçeğine indirgenmesi gerekmektedir. Bu noktada partikül boyutlarına düşük sentez sıcaklıklarının olumlu etkileri önceki kısımlarda geniş olarak değerlendirilmiştir. Özellikle nanometre boyutlarında sentezlenmiş LiFePO<sub>4</sub> partiküllerinde Li<sup>+</sup> iyonlarının ortalama difüzyon mesafesi kısaltmakta ve elektriksel iletkenlik artırılarak

pilin elektrokimyasal performansı pozitif yönde geliştirilebilmektedir [130-132]. Ancak elektronik iletkenlikte sağlanan bu artış  $\text{LiFePO}_4$  bileşiğinin doğası gereği yeterli olmamaktadır.

$\text{LiFePO}_4$  bileşiğinin elektriksel iletkenliğinin artırılması noktasında düşük partikül boyutunun yanında yüzey kaplama işlemleri ile büyük ölçekte ilerlemeler kaydedilmiştir [133]. Moleküllerin yüzeyleri yüksek iletkenliğe sahip Cu, Ag, C veya iletken polimerlerle kaplanarak modifiye edilmekte ve bu işlem sonucunda elektriksel iletkenlik  $10^{-2} - 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  düzeylerine kadar yükseltilebilmektedir [134]. Bunun anlamı elektriksel iletkenliğin yaklaşık olarak on milyon katına çıkarılabilesidir ki bu değer bile saf  $\text{LiCoO}_2$  katodunun ( $10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ ) az da olsa gerisinde kalmaktadır [135].

$\text{LiFePO}_4$  moleküllerinin yüzeylerinin metallerle kaplanması iletkenliğini etkili biçimde artırmaktadır, ancak kaplama metallerinin partikül yüzeylerine homojen bir şekilde dağılımını sağlamak çok zor bir işlemdir [133]. İlâveten metaller yükseltgenerek katot materyali ile elektrolit arasında izolasyon işlevi gören bir film tabakası oluşturabilmekte ve bu oluşan ara yüzey zamanla döngü performansına negatif yönde tesir etmektedir [133]. Genel olarak iletken polimerler ise mekanik anlamda uzun süre işlevselliğini koruyamamaktadırlar [136]. Ayrıca metal oksitler gibi iletken polimerlerde yüksek maliyetlerinden dolayı büyük ölçekli üretimler için uygun değildir.  $\text{LiFePO}_4$  moleküllerinin yüzeylerinin kaplanması noktasında karbon, diğer adaylarla karşılaştırıldığında ön plana çıkmaktadır. Öncelikle karbon elementi düşük maliyete sahiptir ve sadece %0,5-2 konsantrasyon aralığında bile yüksek elektronik iletkenlik değerleri sunmaktadır [137-139]. Ayrıca uygulama kolaylığı bakımından da avantajlıdır. Gerek sentez esnasında gerekse sentez sonrası ayrıca bir işlemle  $\text{LiFePO}_4$  yüzeylerini karbon ile kaplamak mümkündür. Tüm bunlara ek olarak karbon, pil içerisinde kimyasal açıdan son derece kararlı bir profil çizmektedir [139].

Karbon kaplamaya ilave olarak moleküllerin yüzeylerinin karbon içermeyen ikinci bir faz ile kaplanması işlemi de elektrokimyasal performansı artırabilmektedir. Yapılan bir çalışmada yüksek elektronik iletkenliğe sahip  $\text{V}_2\text{O}_3$  bileşiği ikincil bir faz

olarak  $\text{LiFePO}_4\text{-C}$  materyalinin yüzeyine entegre edilmiştir [140]. Bu işlem sonucunda elektronik iletkenliğin arttığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  gibi metal oksit ikincil kaplama fazlarının da  $\text{LiFePO}_4\text{-C}$  materyalinin iletkenliğini artırmakla birlikte yapının kararlılığına da olumlu yönde etkiledikleri görülmüştür [141, 142]. Ancak tıpkı metal kaplama ve iletken polimer kaplama girişimlerinde olduğu gibi kaplamanın partikül yüzeyindeki homojenliğinin sağlanamaması ve yüksek maliyet problemleri hala aşılamayan sorunlar olarak karşımızda durmaktadır.

Karbon kaplama ve düşük partikül boyutu işlemlerini aynı uygulamada birleştirerek  $\text{LiFePO}_4$  katot materyalinin kullanılabilirliğini ve hız performansını iyileştirmek mümkündür ve bu şekliyle ticarileştirilmiştir [143].  $\text{LiFePO}_4$  pilleri uygun boyutlarda yüksek kapasiteli ve düşük maliyetle üretmek, karbon miktarının optimize edilmesi ve karbon kaplamanın kalitesinin yükseltilmesi ile mümkündür. Karbon yüzdesi, karbon kaplamanın kalınlığı, karbon kaplamanın morfolojisi gibi bir takım nitelikler sentez yöntemleri ve sentez koşulları hesaba katılarak birlikte değerlendirilmelidir. Ancak günümüzde, farklı karbon kaynaklarından gelen karbonun  $\text{LiFePO}_4$  yüzeyindeki kimyasal ve fiziksel davranımı ile ilgili ayrıntılar tam olarak aydınlatılamamıştır.

#### **4.2.1. $\text{LiFePO}_4$ karbon kaplama işlemine karbon kaynaklarının etkisi**

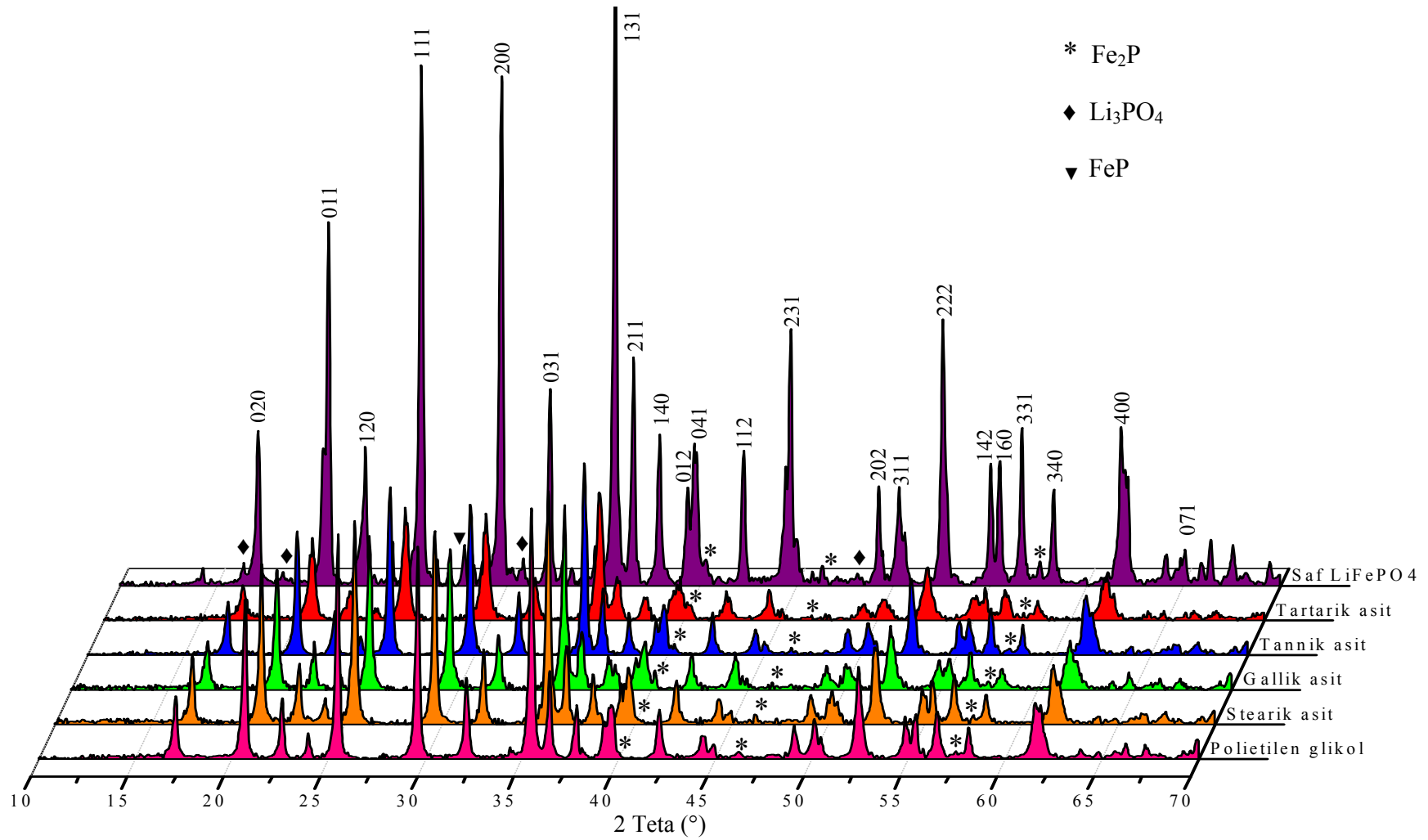
$\text{LiFePO}_4$  katot aktif materyalinin elektriksel iletkenliğini artırmak amacıyla yüzeyi karbon elementi ile kaplanmıştır. Karbon kaplama işleminin dinamiklerinin değerlendirilebilmesi için 5 karbon kaynağı ile kaplama yapılmıştır. Tannik ve gallik asitler polifenolik maddeler olmalarından, tartarik asit içerdiği sekonder alkol gruplarından, stearik asit yapısındaki uzun karbon zincirinden ve polietilen glikol ise bir polimer olmasından ötürü karbon kaynağı olarak seçilmiştir. Karbon kaynaklarının seçiminde farklı orijinlerden gelen maddeler özellikle tercih edilmiştir.

Şekil 4.17'de farklı karbon kaynaklarından gelen karbon ile kaplanarak sentezlenen  $\text{LiFePO}_4\text{-C}$  kompozit katot materyaline ait XRD analizleri sunulmuştur. Karbon kaplı kompozit tozlardan elde edilen tüm XRD verileri yapının olivin geometriye sahip,

uzay grubu  $Pnma$ , ortorombik  $LiFePO_4$  kristaline ait olduğunu kanıtlamaktadır. Karbon kaplı  $LiFePO_4$ -C kompozit materyallerin pik şiddetleri birbirlerine çok yakın düzeydedir. Ancak saf  $LiFePO_4$  ile kıyaslandığında pik şiddetleri düşük kalmaktadır. Bunun sebebi ise partiküllerin yüzeylerindeki karbon tabakasının kalsinasyon öncesi ve sırasında siterik engeller oluşturarak partiküllerin büyümesini engellemesidir [144]. Böylelikle karbon kaplı kompozit materyallerin hem partikül boyutları hem de kristal boyutları düşük seviyelerde kalmış ve daha küçük difraksiyon açıları sebebiyle düşük şiddetli pikler oluşturmuştur. Saf  $LiFePO_4$  materyalinde  $Fe_2P$ ,  $FeP$  ve  $Li_3PO_4$  yapılarına ait olmak üzere 3 safsızlık fazı mevcut iken karbon kaplı  $LiFePO_4$ -C kompozit materyallerinde yalnızca düşük şiddetli  $Fe_2P$  fazı tespit edilebilmiştir. Muhtemelen diğer 2 safsızlık fazının miktarları çok düşüktür veya bu fazların da yüzeyleri karbon tarafından kuşatıldığından yukarıdaki duruma benzer biçimde pik şiddetleri tespit edilemeyecek kadar azalmıştır. Karbon kaplı  $LiFePO_4$ -C toz materyallerindeki  $Fe_2P$  safsızlık pikleri yaklaşık olarak aynı seviyededir.

Katot aktif materyallerin sentezleri sırasında birtakım ilave fazların oluşumu çoğu kez arzu edilmeyen bir durumdur. Ancak  $LiFePO_4$ -C kompozit sentezinde Nazar ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada  $FeP$  ve  $Fe_2P$  gibi demir fosfit fazlarının iletkenlik artırıcı bir rol üstlendiklerini ortaya koymaktadır.  $Fe_2P$  yapısının elektronik iletkenliği oda şartlarında  $1,5 \text{ Scm}^{-1}$ , amorf karbonun ise  $10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  değerindedir [145, 146]. Özellikle  $Fe_2P$ 'nin aktif materyal  $LiFePO_4$  molekülleri ile karbon tabakası arasında konumlandığı ve yüksek iletkenliğinden ötürü bir çekim alanı oluşturduğu iddia edilmektedir [145]. Xu ve arkadaşlarının yapmış oldukları bir diğer çalışmada ise karbon yüzdesi, yüzey morfolojisi ve partikül boyutları direk olarak  $Fe_2P$  fazı ile ilişkilendirilmekte ve  $LiFePO_4$ - $Fe_2P$  kompozit materyalinin elektrokimyasal performansının oldukça iyi olduğu savunulmaktadır [147].

Farklı karbon kaynakları kullanılarak yüzeyleri karbon ile kaplanan  $LiFePO_4$ -C kompozit materyaline ait hesaplanan kafes parametreleri ve hücre hacimleri Şekil 4.18 ve Tablo 4.7'de sunulmuştur. Karbon kaplama işlemiyle birlikte moleküllerin yüzeylerinde oluşan karbon tabakası, kalsinasyon sırasında partikülleri adeta kuşatarak büyümelerini engelleyici bir fonksiyon üstlenmiştir. Karbon ile kaplı tüm



Şekil 4.17. Farklı karbon kaynakları kullanılarak yüzeyleri karbon ile kaplanan  $\text{LiFePO}_4\text{-C}$  kompozit materyaline ait XRD kırınım desenleri (Kalsinasyon sıcaklığı;  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , Sentez yöntemi; sol-jel destekli karbotermal indirgeme, jelleştirici; sitrik asit, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; %85-15 Ar- $\text{H}_2$  gaz karışımı).

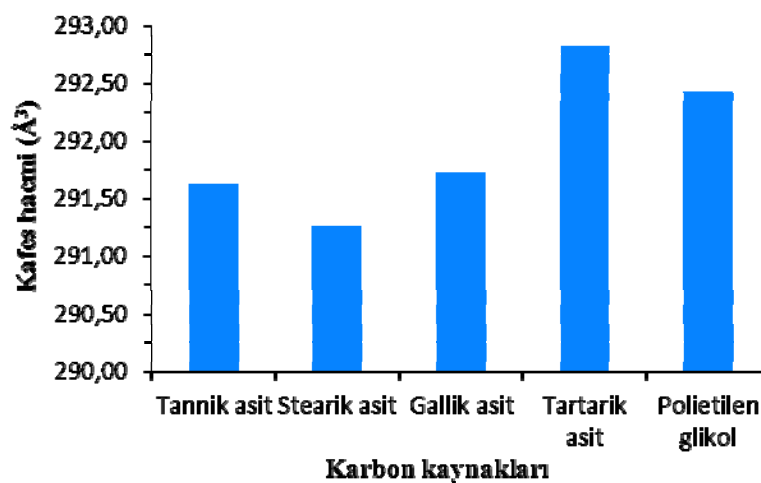


materyallerin kafes parametreleri ve hücre hacimleri azalmıştır. En fazla azalma ise içeriğindeki karbon miktarı en çok olan stearik asitle karbon kaplanan materyalde gözlenmektedir.

Tablo 4.7. Farklı karbon kaynakları kullanılarak yüzeyleri karbon ile kaplanan LiFePO<sub>4</sub>-C kompozit materyaline ait hesaplanan kafes parametreleri (Kalsinasyon sıcaklığı; 600 °C, Sentez yöntemi; sol-jel destekli karbotermal indirgeme, jelleştirici; sitrik asit, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; %85-15 Ar-H<sub>2</sub> gaz karışımı).

Karbon kaynağı	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )
LiFePO <sub>4</sub>	10,355	6,018	4,694	292,51
Tannik asit	10,328	6,004	4,702	291,62
Stearik asit	10,325	6,001	4,701	291,27
Gallik asit	10,330	6,006	4,702	291,72
Tartarik asit	10,339	6,017	4,707	292,82
Polietilen glikol	10,336	6,013	4,705	292,42

Not: Kafes parametreleri Kasım 2012’de Unit-Cell programının güncel versiyonu üzerinden hesaplanmıştır.



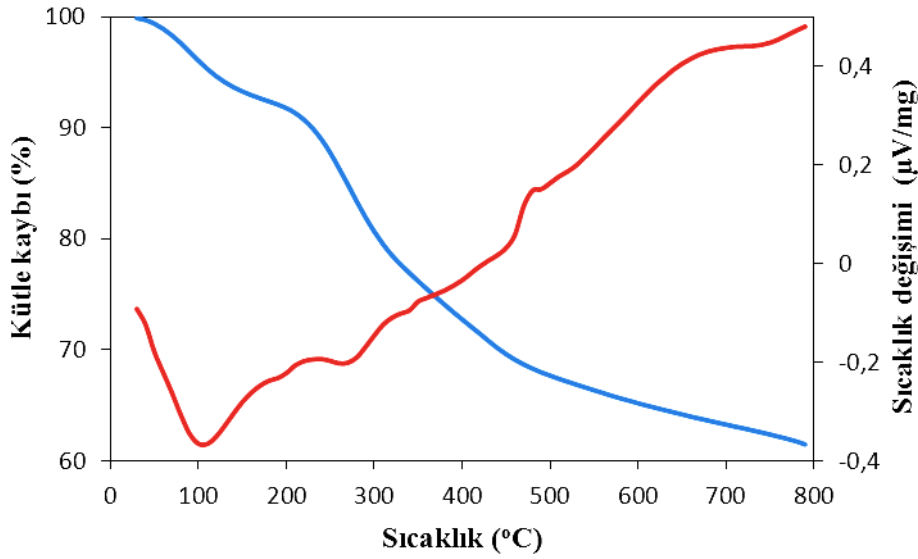
Şekil 4.18. Farklı karbon kaynakları kullanılarak yüzeyleri karbon ile kaplanan LiFePO<sub>4</sub>-C kompozit materyaline ait hesaplanan kafes hacimleri (Kalsinasyon sıcaklığı; 600 °C, Sentez yöntemi; sol-jel destekli karbotermal indirgeme, jelleştirici; sitrik asit, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; %85-15 Ar-H<sub>2</sub> gaz karışımı).

Li-iyon pillerde şarj-deşarj prosesini mümkün olduğunca hızlı kılmak için elektronların ve Li<sup>+</sup> iyonlarının transfer yeteneklerinin artırılması gerekmektedir. Bu amaçla pil üreticileri, anot-katot aktif materyallerinin yüzeylerini kaplamak için karbon kaynağı olarak yüksek iletkenlik sağlayan karbon siyahı, grafit veya karbon fiberler gibi karbon kaynaklarını kullanmaktadır. Bu noktada özellikle nanometrik

boyutlarda sentezlenen  $\text{LiFePO}_4$  moleküllerinin toplam yüzey alanı geniş olduğundan oransal anlamda büyük miktarda karbon kullanılmak mecburiyetindedir.

Kaplamada kullanılan karbon miktarının artması da katot materyalinin kütle ve hacimsel kapasitesini düşüreceğinden karbonun molekül yüzeylerine homojen bir biçimde dağılması ve böylelikle işlevsel olmayan karbon miktarının azaltılması önem arz etmektedir. Karbonun  $\text{LiFePO}_4$  moleküllerinin yüzeylerine etkili bir şekilde dağılmasını sağlamanın yollarından biri de piroliz yöntemidir [148]. Organik maddeler yüksek sıcaklıklarda ve oksijenin olmadığı ortamlarda kimyasal olarak bozunarak daha küçük maddelere dönüşerek piroliz olurlar. Katı, sıvı veya gaz fazındaki organik maddelerin yüksek sıcaklıkta pirolizi ile  $\text{LiFePO}_4$  moleküllerinin yüzeyleri homojen ve ince bir karbon tabakası ile kaplanabilmektedir. Ravet ve arkadaşları pirolitik karbon artıkları ile sentez sırasında ve sentez sonrası ikinci bir işlem ile  $\text{LiFePO}_4$  moleküllerinin yüzeyini homojen biçimde karbon ile kaplamayı başarmışlardır [148].

Şekil 4.19'da karbon kaynağı olarak tannik asit kullanılarak karbon ile kaplanan  $\text{LiFePO}_4\text{-C}$  kompozit materyalinin inert ortamda (Ar) 20-800 °C sıcaklık aralığındaki termogravimetrik analizi (TG-DTA) verilmiştir. Numunenin düzenli olarak kütle kaybına uğradığı gözlenmektedir. 80-140 °C sıcaklık aralığında gözlenen endotermik pik organik yapıların bünyelerindeki suyu kaybetmeleri ile açıklanabilir. 260-280 °C sıcaklık aralığında gözlenen ikinci endotermik pik ise nitratların parçalanması sonucu oluşmuştur [149]. 480 °C'de gözlenen egzotermik pik ise  $\text{LiFePO}_4$  bileşiğinin karakteristik kristalizasyon pikini sembolize etmektedir [150, 151]. 600 °C'den sonra ise kütle kaybının önemli ölçüde azaldığı ve materyalin denge konumuna yaklaştığı sonucuna ulaşılabilir.

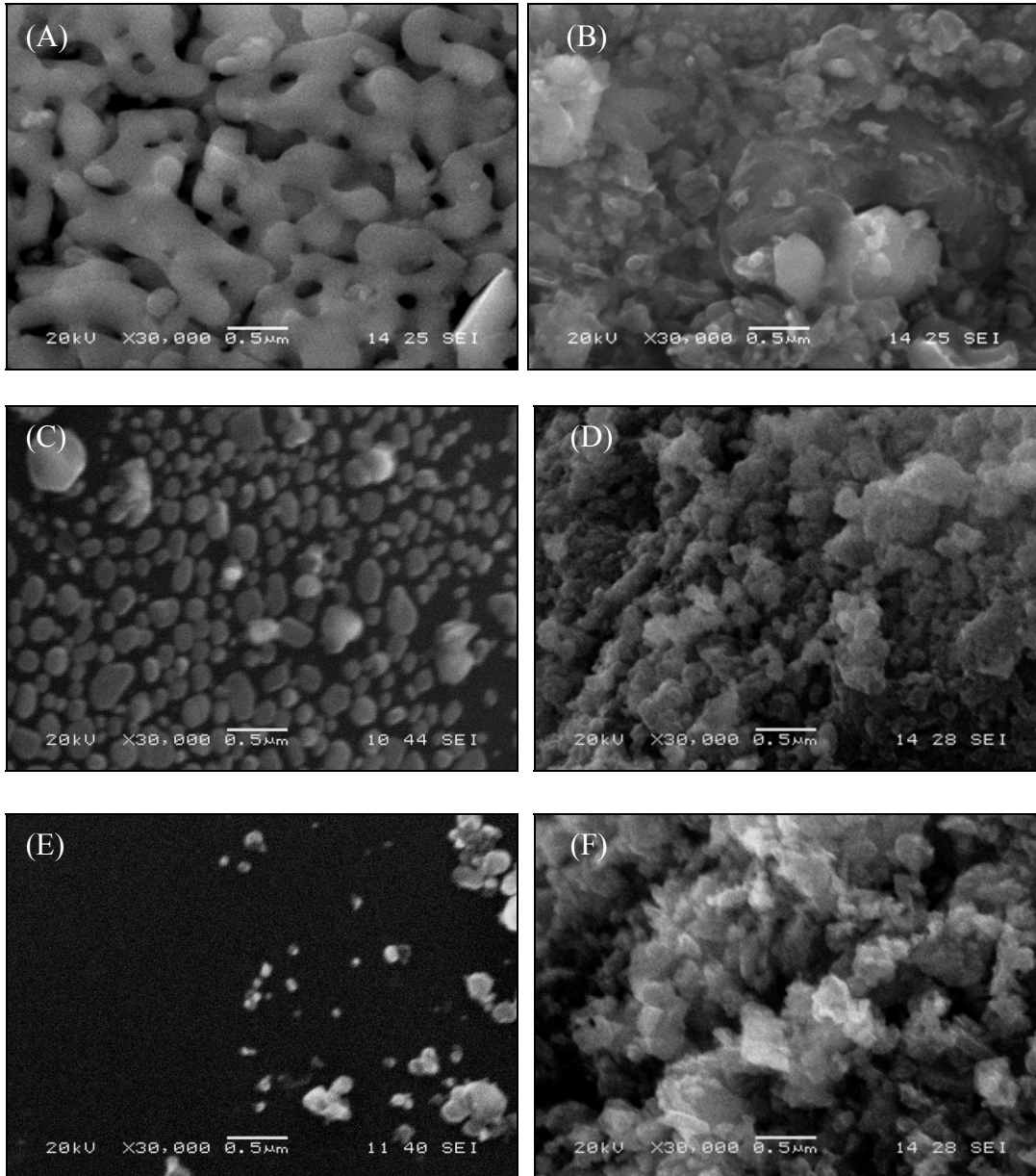


Şekil 4. 19. Karbon kaynağı olarak tannik ait kullanılarak yüzeyi karbon ile kaplanan  $\text{LiFePO}_4\text{-C}$  kompozit materyalinin termogravimetrik analizi (Atmosfer; Ar, sıcaklık artış hızı;  $10\text{ }^\circ\text{Cdak}^{-1}$ , başlangıç maddeleri  $\text{LiCH}_3\text{COO}$ ,  $\text{FeC}_2\text{O}_4$  ve  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , jelleştirici; sitrik asit)

600  $^\circ\text{C}$ 'de kalsine edilerek farklı karbon kaynaklarının pirolizi ile sentezlenen  $\text{LiFePO}_4\text{-C}$  kompozit katot aktif materyallerine ait SEM görüntüleri Şekil 4.20'de verilmiştir. Karbon kaplama işlemi ile birlikte partikül boyutlarının çok büyük ölçüde azaldığı görülmektedir. Moleküllerin yüzeylerini kaplayan karbon tabakası, sıcaklık artışı ile genişleme eğiliminde olan partikülleri baskı altında tutarak partikül boyutlarının büyüme hızlarını azaltmaktadır. Böylelikle hem karbon ile kaplanarak yüksek iletkenliğe sahip katot materyalleri üretilmiş hem de nanometre ölçeğinde sentezlenen partiküllerle,  $\text{Li}^+$  iyonlarına partikül içi ve partiküller arası hızlı ve kısa difüzyon imkanı tanınarak pil performansına pozitif katkı yapılmıştır.

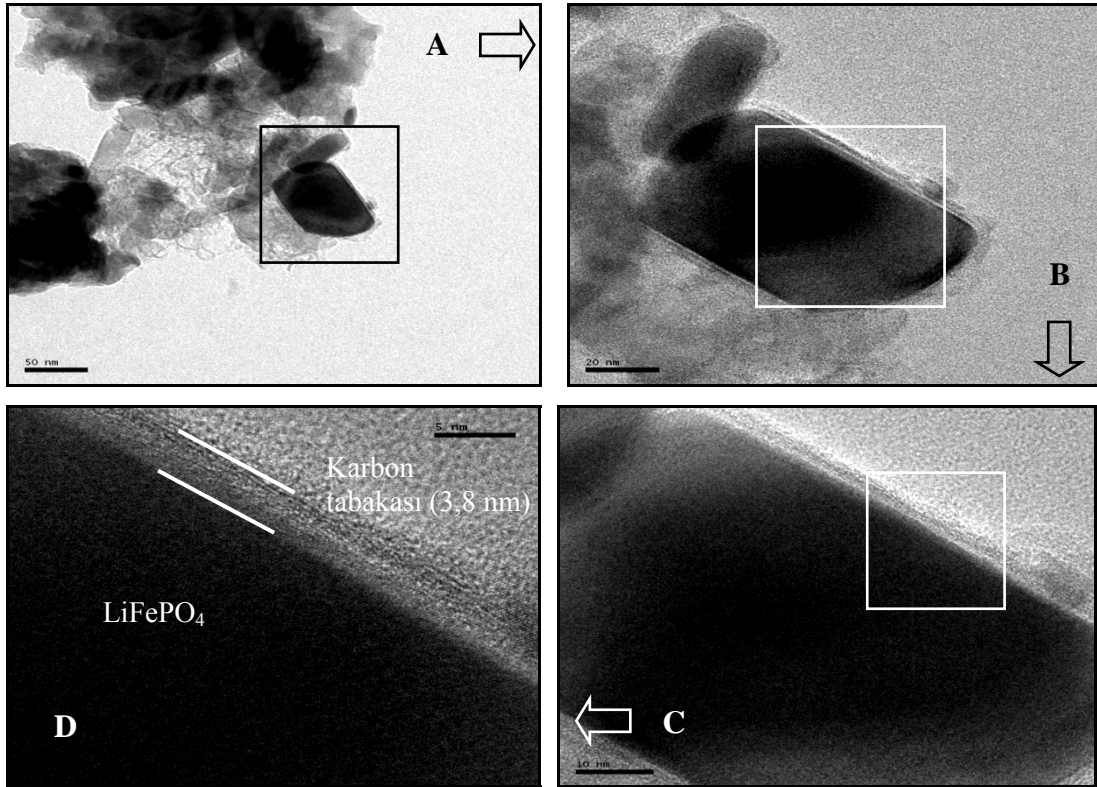
Şekil 4.20 incelendiğinde saf  $\text{LiFePO}_4$  materyalinin partikül boyutları 400-500 nm (Şekil 4.20-A) aralığında olduğu görülmektedir. Karbon kaplı  $\text{LiFePO}_4\text{-C}$  kompozitlerine ait partikül boyutları ise stearik asit ile 70-100 nm (Şekil 4.20-E), tannik asit ile 100-150 nm (Şekil 4.20-C), gallik asit ile 200-300 nm (Şekil 4.20-D), polietilen glikol ile 250-350 nm (Şekil 4.20-F) ve tartarik asit ile 300-400 nm (Şekil 4.20-B) aralıklarında olduğu görülmektedir. Sentez sonrası yapılan elementel analiz sonuçlarına göre piroliz karbon artık oranları stearik asitte %4,6, tannik asitte %4,4, gallik asitte %3,9, polietilen glikolde %3,5 ve tartarik asitte %3,4 olarak bulunmuştur. Buradan hareket ile karbon kaynaklarının kimyasal formüllerinde

ihativa ettikleri karbon miktarları (stearik asit; %76, tannik asit; %53, gallik asit; %49, polietilen glikol; %43 ve tartarik asit; %32) ile sentez sonrası elde edilen aktif materyalin yapısındaki karbon miktarları arasında doğrusal bir ilişki görülmektedir. Özellikle tannik asit ve stearik asit ile karbon kaplanmış  $\text{LiFePO}_4\text{-C}$  kompozit materyalleri küresel morfolojiye sahip iken diğer karbon kaplı yapılar aglomerasyon başlangıcı göstermektedirler.



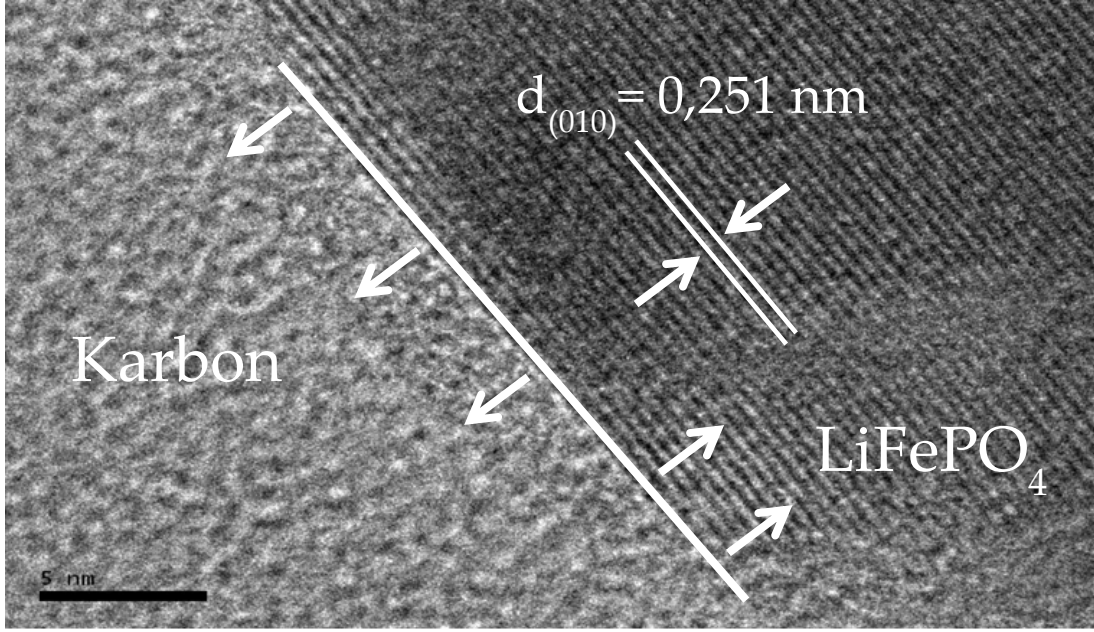
Şekil 4.20. Farklı karbon kaynakları kullanılarak yüzeyleri karbon ile kaplanan  $\text{LiFePO}_4\text{-C}$  kompozit materyaline ait SEM görüntüleri (Kalsinasyon sıcaklığı; 600 °C, Sentez yöntemi; sol-jel destekli karbotermal indirgeme, jelleştirici; sitrik asit, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; %85-15 Ar-H<sub>2</sub> gaz karışımı, A-Saf  $\text{LiFePO}_4$ , B-  $\text{LiFePO}_4$ /Tartarik asit, C-  $\text{LiFePO}_4$ /Tannik asit, D-  $\text{LiFePO}_4$ /Gallik asit, E-  $\text{LiFePO}_4$ /Stearik asit, F-  $\text{LiFePO}_4$ /Polietilen glikol).

Şekil 4.21'de ise 600 °C'de kalsine edilerek yüzeyi karbon ile kaplanmış olan  $\text{LiFePO}_4\text{-C}$  partikülleri görülmektedir. Çerçeve içinde gösterilen bölgede bulunan partikülün yüzeyinin ~3,8 nm kalınlığında ve homojen biçimde karbon ile kaplandığı görülmektedir. Şekil 4.22'de ise  $\text{Li}^+$  iyonlarının difüzyon yolu olarak kabul edilen kristal sistemi b eksenindeki (0 1 0) düzlemleri ve ardışık düzlemler arasındaki mesafe gösterilmiştir.



Şekil 4.21. Yüzeyi tannik asit kullanılarak karbon ile kaplanan  $\text{LiFePO}_4\text{-C}$  kompozit materyaline ait HR-TEM görüntüleri (Kalsinasyon sıcaklığı; 600 °C, Sentez yöntemi; sol-jel destekli karbotermal indirgeme, jelleştirici; sitrik asit, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; %85-15 Ar-H<sub>2</sub> gaz karışımı).

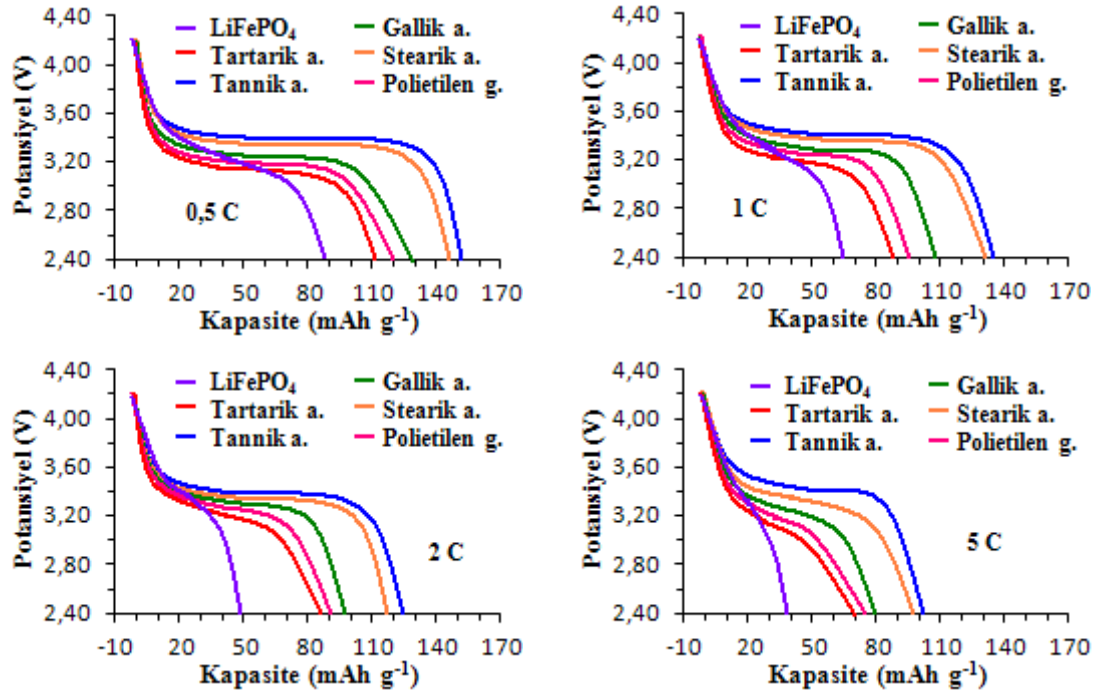
600 °C'de kalsine edilerek farklı karbon kaynaklarının pirolizi ile sentezlenen  $\text{LiFePO}_4\text{-C}$  kompozit materyalleri ile üretilen  $\text{Li} \mid 1 \text{ M LiPF}_6 \mid \text{LiFePO}_4\text{-C}$  pilinin 0,5, 1, 2 ve 5 C akım yoğunluklarında (1 C = 170 mAhg<sup>-1</sup>) ve 2,4-4,4 V potansiyel aralığındaki başlangıç deşarj eğrileri Şekil 4.23'de verilmiştir. Tüm akım yoğunluklarında en yüksek elektrokimyasal performansı  $\text{LiFePO}_4\text{-C}$  (tannik asit) kompozit materyali ile üretilen piller göstermektedir.



Şekil 4.22. LiFePO<sub>4</sub>-C kompozit materyaline ait HR-TEM görüntüsü ve LiFePO<sub>4</sub> kristalinin (0 1 0) düzlemleri (Karbon kaynağı; tannik asit, Kalsinasyon sıcaklığı; 600 °C, Sentez yöntemi; sol-jel destekli karbotermal indirgeme, jelleştirici; sitrik asit, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; %85-15 Ar-H<sub>2</sub> gaz karışımı).

LiFePO<sub>4</sub>-C (tannik asit) kompozitinin karbon içeriği LiFePO<sub>4</sub>-C (stearik asit) kompozitinden daha az olmasına rağmen 0,5 C akım yoğunluğunda 151,6 mAhg<sup>-1</sup> kapasite üretmektedir. Aynı akım yoğunluğunda ise LiFePO<sub>4</sub>-C (stearik asit) materyali 148,4 mAhg<sup>-1</sup> kapasiteye sahiptir. Stearik asitten gelen proliz karbon artışı tannik asitten %0,2 fazla olmasına rağmen LiFePO<sub>4</sub>-C (tannik asit) kompozit materyali daha yüksek kapasiteye sahiptir. Bu durum muhtemelen, tannik asidin molekül yapısındaki polar grupların sayısının stearik asitten daha fazla olması ile açıklanabilir. Organik moleküller LiFePO<sub>4</sub> moleküllerinin yüzeylerine doğru konumlanırken, stearik asidin uzun bir karbon zinciri ve yalnızca bu zincirin ucundaki negatif yüklü bir karboksil grubu söz konusudur. Yani bir tane stearik asit molekülü için yalnızca bir temas noktası mevcuttur. Tannik asit molekülünde ise çok sayıda hidroksil grupları mevcuttur, bu da molekülün eşzamanlı olarak yüzeye birçok noktadan temas edebileceği anlamı taşımaktadır. LiFePO<sub>4</sub> moleküllerinin yüzeyine daha sağlam tutunan tannik asit molekülleri piroliz sırasında oransal olarak stearik aside göre daha az karbon kaybetmekte bir başka ifade ile nihai ürüne karbon miktarı bakımından daha fazla katkı sağlamaktadır. Bu teoriyi destekleyen bir başka kanıtta kompozit materyallerin yüzeylerindeki porozite miktarı referans alınarak yapılan

BET ölçümleridir.  $\text{LiFePO}_4\text{-C}$  (tannik asit) materyalinin yüzey alanı  $96,1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  iken  $\text{LiFePO}_4\text{-C}$  (stearik asit) materyalinin ise yalnızca  $50,2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  olarak ölçülmüştür.



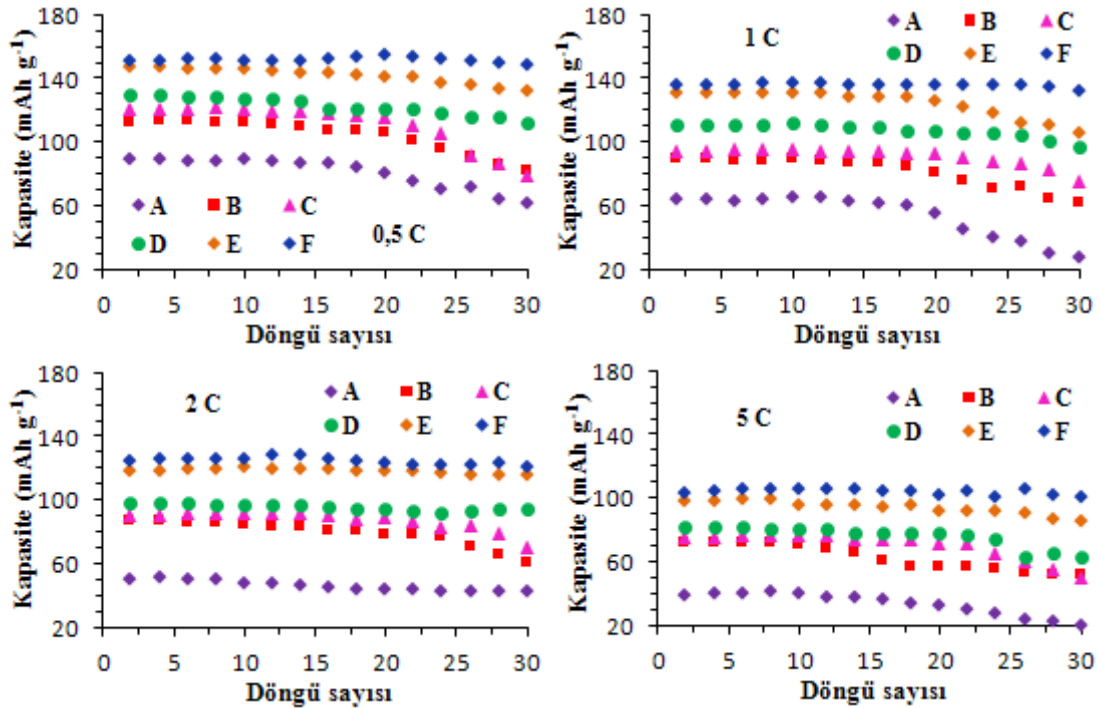
Şekil 4.23.  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de farklı karbon kaynaklarıyla yüzeyi karbon ile kaplanarak sentezlenen  $\text{LiFePO}_4$  katot materyalleri ile üretilen pillerin 0,5, 1, 2 ve 5 C akım yoğunluklarında 2,4-4,4 V potansiyel aralığında deşarj eğrileri (Sentez yöntemi; sol-gel destekli karbotermal indirgeme, jelleştirici; sitrik asit, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; %85-15 Ar- $\text{H}_2$  gaz karışımı).

Tannik asitten kalan karbon kalıntılarının  $\text{LiFePO}_4$  moleküllerinin yüzeylerinde bol miktarda girintili çıkıntılı poröz yapılar oluşturduğu kabul edilirse  $\text{Li}^+$  iyonlarının kristal sistem içerisine doğru daha rahat ve hızlı difüze olduğu sonucuna gidilebilir. Bu da tannik asidin neden daha üstün bir elektronik iletkenlik performansı gösterdiğini açıklayabilir.

Şekil 4.24'de ise farklı karbon kaynakları kullanılarak yüzeyleri karbon ile kaplanmış olan  $\text{LiFePO}_4\text{-C}$  kompozit katot materyallerinin deşarj kapasitelerinin döngü sayıları ile değişimleri verilmiştir.  $\text{LiFePO}_4$  (tannik asit) kompozit katodu 0,5 C akım yoğunluğunda başlangıçta  $151,6 \text{ mAhg}^{-1}$  kapasite üretirken, 30 döngü sonunda ise yalnızca %2,3 kayıpla  $148,1 \text{ mAhg}^{-1}$  düzeyine düşmüştür.  $\text{LiFePO}_4$  (stearik asit) kompozit katodu ise aynı akım yoğunluğunda  $148,4 \text{ mAhg}^{-1}$  kapasite üretirken, 30 döngü sonunda ise %9,8 kayıpla  $133,8 \text{ mAhg}^{-1}$  düzeyine düşmüştür. Bir başka ifade

ile tannik asit ile üretilen materyal 30 döngünün sonunda başlangıç kapasitesinin %97,7'sini korurken stearik asit ile üretilen materyal %90,2'sini korumaktadır. Özellikle  $\text{LiFePO}_4$  (tannik asit) kompozit katot materyali için 30 döngü boyunca  $\text{Li}^+$  iyonlarının kristal yapıya sürekli girip-çıkması, kristal sistem üzerinde belirgin bir bozulmaya neden olmamıştır. Kafes sisteminin bu denli kararlı olması şüphesiz ki molekül yüzeyini kuşatan karbon tabakasının bir sonucudur.

Şekil 4.24'de görüldüğü gibi 30'ar döngü sonunda diğer akım yoğunluklarında da karbon kaynakları ile elde edilen materyaller büyük kapasite kayıplarına uğramamaktadırlar (A-Saf  $\text{LiFePO}_4$ , B-  $\text{LiFePO}_4$ /Tartarik asit, C-  $\text{LiFePO}_4$ /Tannik asit, D-  $\text{LiFePO}_4$ /Gallik asit, E-  $\text{LiFePO}_4$ /Stearik asit, F-  $\text{LiFePO}_4$ /Polietilen glikol). Ancak saf  $\text{LiFePO}_4$  materyali 0,5 C gibi düşük bir akım yoğunluğunda bile 30 döngü sonunda %30,3'lük bir kapasite kaybına uğramaktadır ki bu kayıp değeri reel Li-iyon pil endüstrisi için kabul edilemez boyutlardadır.



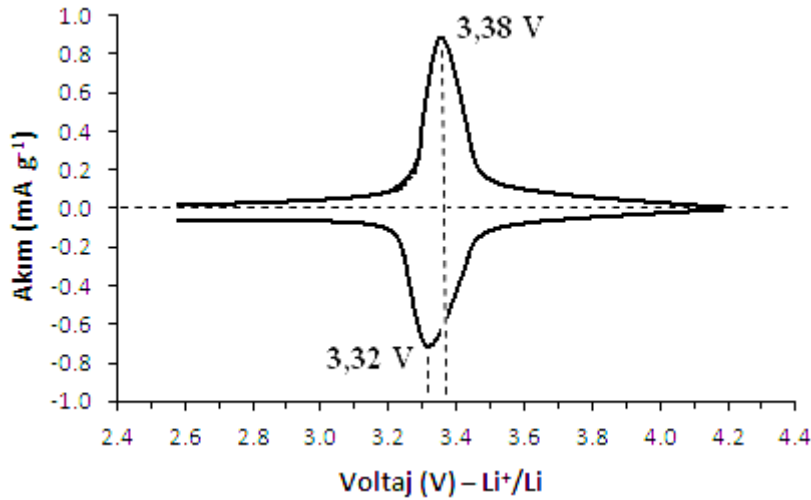
Şekil 4.24. 600 °C'de farklı karbon kaynaklarıyla yüzeyi karbon ile kaplanarak sentezlenen  $\text{LiFePO}_4$  katot materyalleri ile üretilen pillerin 0,5, 1, 2 ve 5 C akım yoğunluklarında deşarj kapasitelerinin döngü sayıları ile değişimi (Sentez yöntemi; sol-gel destekli karbotermal indirgeme, jelleştirici; sitrik asit, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; %85-15 Ar-H<sub>2</sub> gaz karışımı).



Tablo 4.8. 600 °C’de farklı karbon kaynakları ile yüzeyleri karbon ile kaplanan LiFePO<sub>4</sub>-C katot materyalleri ile üretilen pillerin 0,5, 1, 2 ve 5 C akım yoğunluklarında başlangıç deşarj kapasiteleri, 30. döngü sonundaki kapasiteleri ve kapasite kayıpları (Sentez yöntemi; sol-jel destekli karbotermal indirgeme, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; %85-15 Ar-H<sub>2</sub> gaz karışımı).

Karbon kaynakları	Akım yoğunluğu (C) (1 C=170mAh g <sup>-1</sup> )	Başlangıç deşarj kap. (mAh g <sup>-1</sup> )	30. döngü sonunda deşarj kap. (mAh g <sup>-1</sup> )	Kapasite kaybı (%)
Tannik asit	0,5	151,6	148,1	2,3
Tannik asit	1	133,7	130,0	2,8
Tannik asit	2	124,6	120,2	3,5
Tannik asit	5	101,8	96,7	5,0
Stearik asit	0,5	148,4	133,8	9,8
Stearik asit	1	131,2	105,4	19,7
Stearik asit	2	118,0	113,0	4,2
Stearik asit	5	98,2	86,4	12,0
Gallik asit	0,5	128,8	110,4	14,3
Gallik asit	1	109,0	98,2	10,0
Gallik asit	2	98,1	90,4	7,9
Gallik asit	5	80,1	60,3	24,7
Tartarik asit	0,5	110,3	82,1	25,6
Tartarik asit	1	88,6	63,3	28,6
Tartarik asit	2	86,6	61,0	29,6
Tartarik asit	5	79,7	55,1	30,9
Polietilen gl.	0,5	120,1	81,6	32,0
Polietilen gl.	1	95,0	76,4	19,6
Polietilen gl.	2	90,2	69,9	22,5
Polietilen gl.	5	75,3	54,7	27,4

Şekil 4.25’de ise 600 °C’de sentezlenen LiFePO<sub>4</sub>-C (tannik asit) kompozit katot materyaline ait 0,1 mVs<sup>-1</sup> tarama hızı ile 2,4-4,4 V potansiyel aralığındaki dönüşümlü voltogramı verilmiştir. LiFePO<sub>4</sub> materyaline ait 2 fazlı Fe<sup>2+</sup>-Fe<sup>3+</sup> redoks çifti ile karakteristik pikleri olan şarj (3,32 V)-deşarj (3,38 V) pikleri görülmektedir. Anotta metalik lityumun Li<sup>+</sup> iyonlarına yükseltgenmesi 3,32 V değerinde, katotta ise Li<sup>+</sup> iyonlarının kristal sistemden ayrılarak indirgenmesi 3,38 V değerinde gerçekleşmektedir. Bir CV’de redoks piklerinin maksimum voltaj değerleri arasındaki fark Li<sup>+</sup> iyonlarının LiFePO<sub>4</sub> materyalinin içerisindeki difüzyon kabiliyeti ile ilgili bilgiler içermektedir [122]. Pik voltajları arasındaki farkın az olması katot içi difüzyon hızının yüksek olduğunu ve elektrokimyasal aktivitenin verimli olduğunu ifade etmektedir. Şekil 4.25’de verilen CV incelendiğinde redoks pikleri arasındaki fark değerinin oldukça küçük olduğu, bu da LiFePO<sub>4</sub>-C (tannik asit) kompozit materyali ile üretilen bu pildeki Li<sup>+</sup> hareketliliğinin yüksek bir seviyede olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.25. 600 °C sıcaklığında sentezlenen LiFePO<sub>4</sub>-C (tannik asit) katot aktif materyali ile üretilen pilin 0,1 mVs<sup>-1</sup> tarama hızıyla 2,4-4,4 V potansiyel aralığındaki siklik voltogramı (Sentez yöntemi; sol-jel destekli karbotermal indirgeme, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; %85-15 Ar-H<sub>2</sub> gaz karışımı, sıcaklık artma-azalma hızı; 2 °Cdak<sup>-1</sup>, 1 C = 170 mAhg<sup>-1</sup>).

#### 4.2.2. Karbon kaplama miktarının LiFePO<sub>4</sub> materyaline etkisi

Karbon kaplama işlemi hem karbonun elektronik iletkenlik değerinin yüksek olması hem de LiFePO<sub>4</sub> moleküllerinin partikül boyutunu küçülterek elektronik iletkenliği artırmaktadır. Ancak karbon ilavesi kompozit yoğunluğu sorunlarına bağlı olarak ters bir etki de yapabilmektedir [152]. Fazla miktarda karbon ilavesi durumunda LiFePO<sub>4</sub>-C materyalinin özellikle hacimsel enerji yoğunluğu kütleli enerji yoğunluğuna nazaran daha çok etkilenmekte ve sonuçta pilin kapasitesine olumsuz yansımaktadır [152]. Bu noktada katodun karbon miktarı bakımından optimize edilmesi büyük önem arz etmektedir.

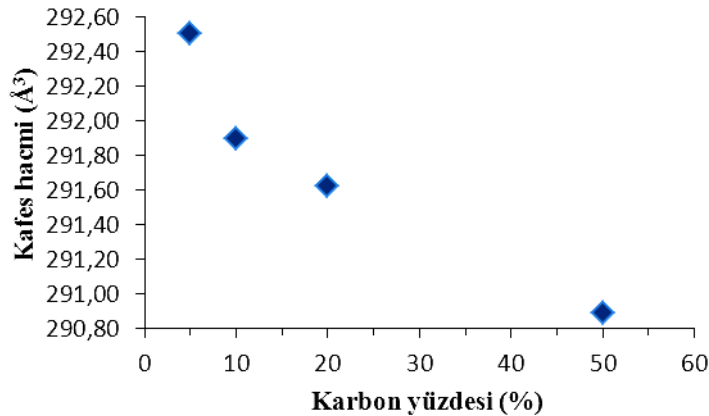
Şekil 4.27’de 600 °C’de karbon kaynağı olarak seçilen tannik asidin %5, 10, 20 ve 50 gibi farklı miktarları kullanılarak sentezlenen LiFePO<sub>4</sub>-C kompozit katot materyaline ait XRD analizleri sunulmuştur. Elde edilen tüm XRD verileri yapının olivin geometriye sahip, uzay grubu *Pnma*, ortorombik LiFePO<sub>4</sub> kristal yapısına ait olduğunu kanıtlamaktadır (JCPDS kart no: 81-1173). Karbon kaplı partiküllerde karbon yüzdelerindeki değişim pik şiddetlerinde belirgin bir değişime sebebiyet vermemiştir. Çünkü piroliz esnasında tannik asidin yapısındaki karbonun büyük kısmı parçalanarak gaz fazında ortamı terk etmektedir. Böylelikle elde edilen karbon kaplı LiFePO<sub>4</sub>-C materyallerindeki reel karbon miktarları belli düzeylerde

kalmaktadır. Sentez sonrası yapılan elementel analiz sonuçlarına göre piroliz karbon artık oranları %5 tannik asit için %2,1, %10 tannik asit için %2,8, %20 tannik asit için %4,4 ve %50 tannik asit için %8,8 olarak tespit edilmiştir.

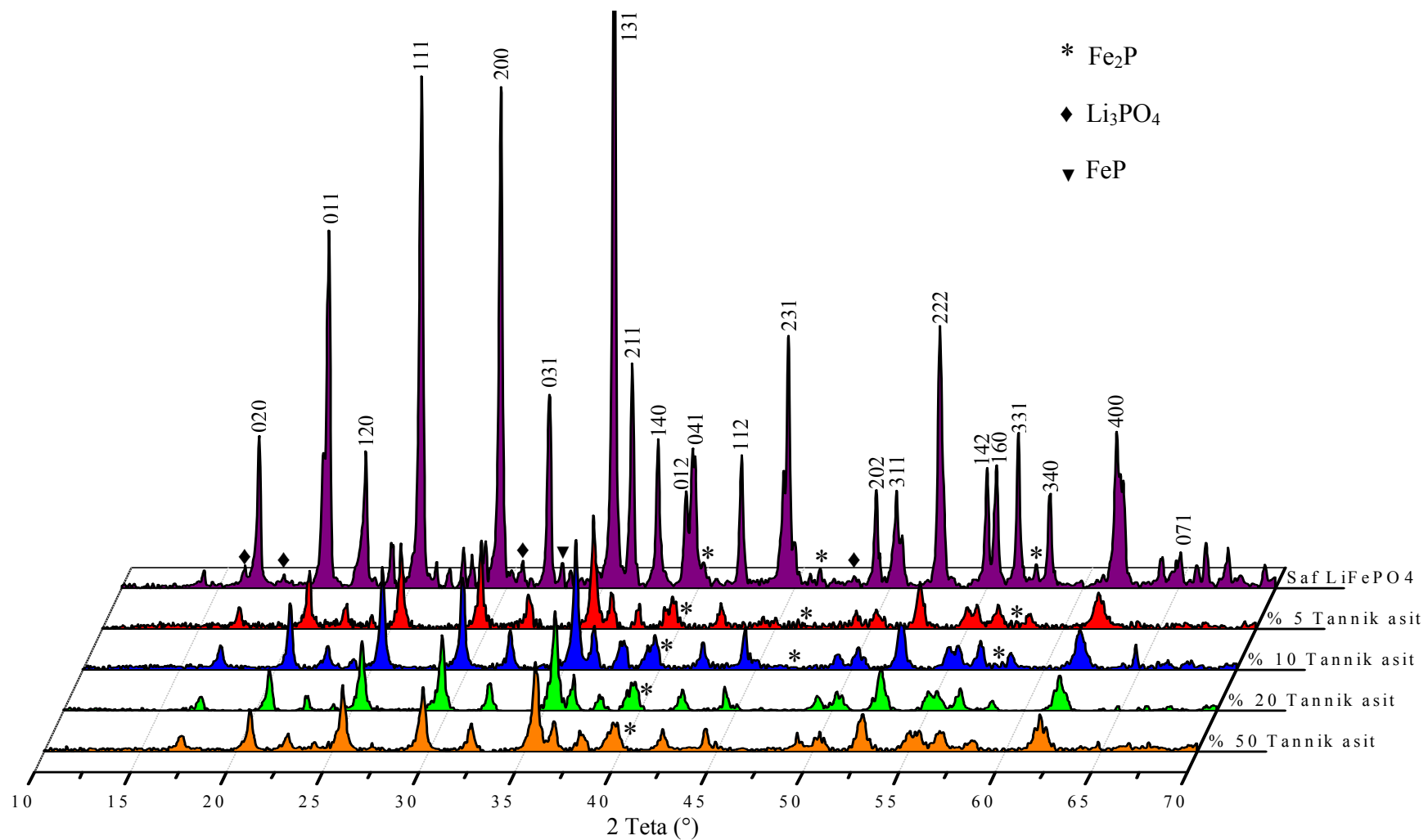
600 °C’de karbon kaynağı olarak seçilen tannik asitin %5, 10, 20 ve 50 gibi farklı miktarları kullanılarak sentezlenen  $\text{LiFePO}_4\text{-C}$  kompozit katot materyallerine ait SEM görüntüleri Şekil 4.28’de sunulmuştur. Karbon kaplama yüzdesindeki artışa paralel biçimde partikül boyutlarının azaldığı görülmektedir. Moleküllerin yüzeylerini kaplayan karbon tabakasının miktarı arttıkça, sıcaklık artışı ile genişleme eğiliminde olan partiküller daha fazla baskı altında tutularak partikül boyutlarının büyüme hızlarını azaltılmıştır. Böylelikle hem karbon ile kaplanarak yüksek iletkenliğe sahip katot materyalleri üretilmiş hem de daha küçük boyutlarda sentezlenen partiküllerle,  $\text{Li}^+$  iyonlarına partikül içi ve partiküller arası hızlı ve kısa difüzyon imkanı tanınarak pil performansına pozitif katkı yapılması amaçlanmıştır.

Tablo 4.9. Karbon kaynağı olarak tannik asit kullanılarak dört farklı karbon yüzdesi ile karbon ile kaplanan  $\text{LiFePO}_4\text{-C}$  materyallerine ait hesaplanan kafes parametreleri (Sentez yöntemi; sol-gel destekli karbotermal indirgeme, jelleştirici; sitrik asit, kalsinasyon sıcaklığı; 600 °C, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; %85-15 Ar- $\text{H}_2$  gaz karışımı).

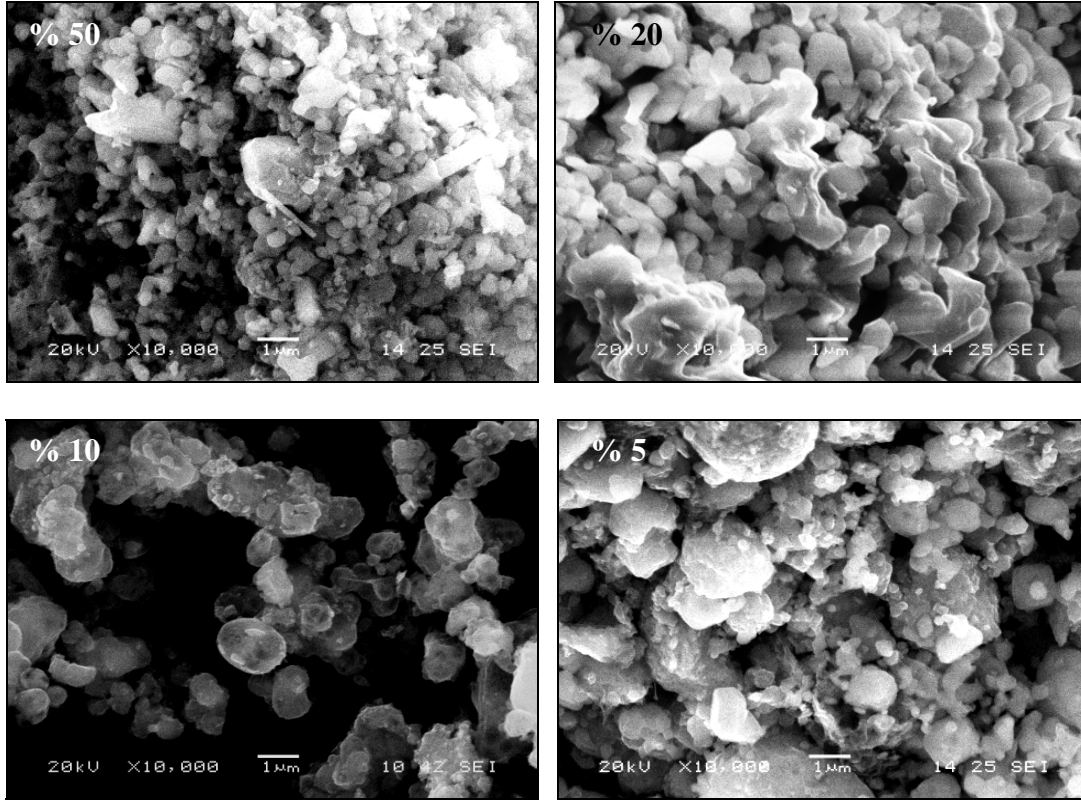
Karbon yüzdesi (%)	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )
5	10,338	6,011	4,707	292,50
10	10,331	6,008	4,703	291,90
20	10,328	6,004	4,702	291,62
50	10,322	6,000	4,697	290,89



Şekil 4.26. Karbon kaynağı olarak tannik asit kullanılarak dört farklı karbon yüzdesi ile karbon ile kaplanan  $\text{LiFePO}_4\text{-C}$  materyallerine ait hesaplanan kafes hacimleri (Sentez yöntemi; sol-gel destekli karbotermal indirgeme, jelleştirici; sitrik asit, kalsinasyon sıcaklığı; 600 °C, kalsinasyon süresi; 5 saat).



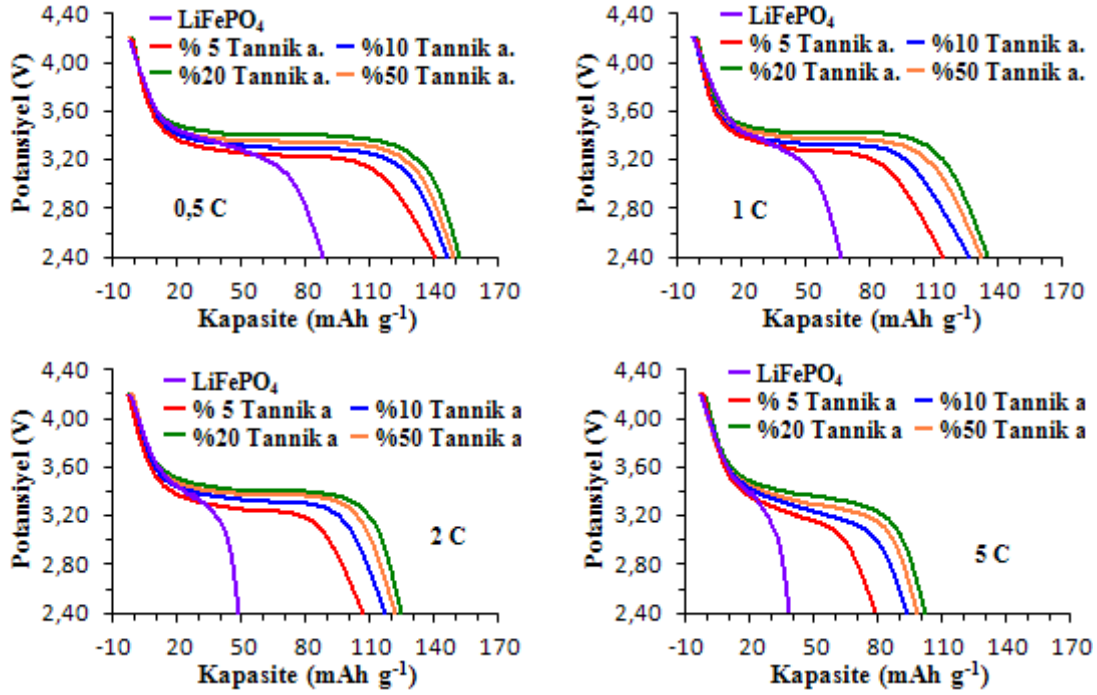
Şekil 4.27. Karbon kaynağı olarak tannik asit kullanılarak dört farklı karbon yüzdesi ile karbon ile kaplanan LiFePO<sub>4</sub>-C materyallerine ait XRD kırınım desenleri (Sentez yöntemi; sol-gel destekli karbotermal indirgeme, jelleştirici; sitrik asit, kalsinasyon sıcaklığı; 600 °C, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; %85-15 Ar-H<sub>2</sub> gaz karışımı).



Şekil 4.28. Karbon kaynağı olarak tannik asit kullanılarak dört farklı karbon yüzdesi ile karbon ile kaplanan  $\text{LiFePO}_4\text{-C}$  materyallerine ait SEM görüntüleri (Sentez yöntemi; sol-gel destekli karbotermal indirgeme, jelleştirici; sitrik asit, kalsinasyon sıcaklığı;  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; %85-15 Ar- $\text{H}_2$  gaz karışımı).

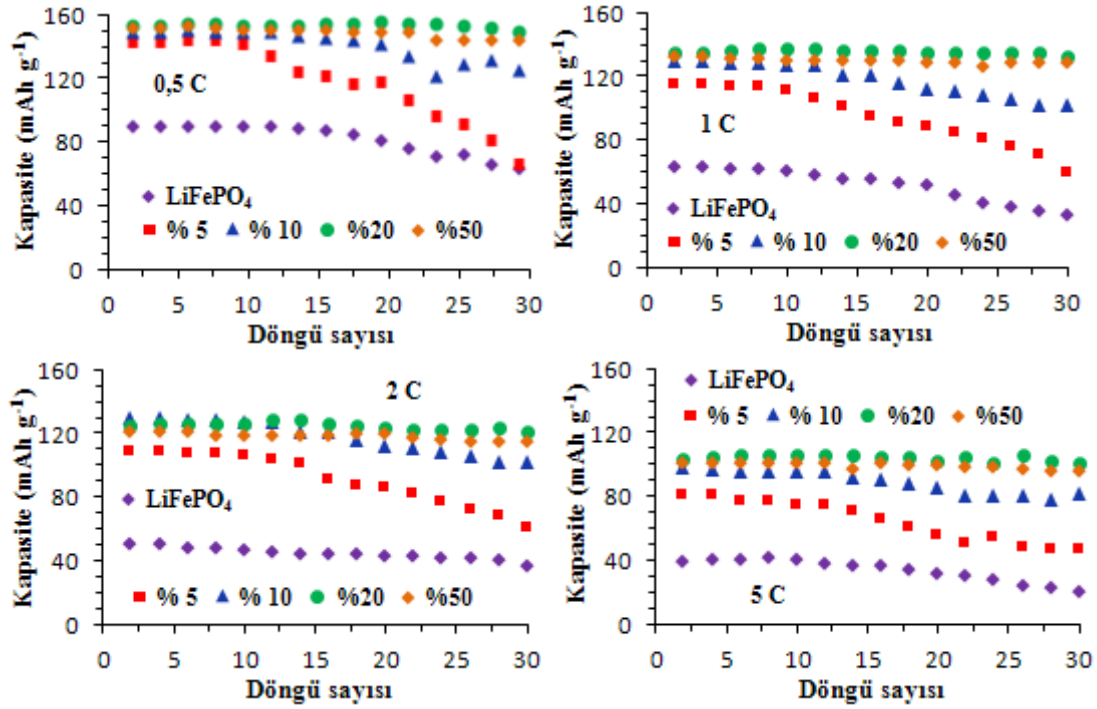
$600\text{ }^\circ\text{C}$ 'de karbon kaynağı olarak seçilen tannik asitin %5, 10, 20 ve 50 gibi farklı miktarları kullanılarak sentezlenen  $\text{LiFePO}_4\text{-C}$  kompozit katot materyalleri ile üretilen  $\text{Li} | 1\text{ M LiPF}_6 | \text{LiFePO}_4\text{-C}$  pilinin 0,5, 1, 2 ve 5 C akım yoğunluklarında ( $1\text{ C} = 170\text{ mAhg}^{-1}$ ) ve 2,4-4,4 V potansiyel aralığındaki başlangıç deşarj eğrileri Şekil 4.29'da verilmiştir. Tüm akım yoğunluklarında en yüksek elektrokimyasal performansı %20 tannik asit ilave edilerek sentezlenen  $\text{LiFePO}_4\text{-C}$  kompozit materyali ile üretilen piller göstermektedir. 0,5 C akım yoğunluğunda %5, %10, %20 ve %50 tannik asit ilavesi ile sentezlenen  $\text{LiFePO}_4\text{-C}$  kompozit katot materyalleri sırası ile 141,0, 148,2, 151,6 ve 150,2  $\text{mAhg}^{-1}$  başlangıç kapasitesi üretmektedir. %50 tannik asit ilavesi ile sentezlenen katot materyali sentez sonunda en fazla piroliz sonrası karbona (%8,8) sahip iken ürettiği kapasite değeri %20 tannik asit ilavesi ile elde edilen materyalin gerisinde kalmaktadır. Daha önceki kısımlarda da analiz edildiği gibi karbon miktarı belirli bir seviyenin üzerine çıktığında özellikle hacimsel

kapasiteyi düşürmekte ve pilin elektrokimyasal performansını negatif yönde etkilemektedir.



Şekil 4.29. Karbon kaynağı olarak tannik asit kullanılarak dört farklı karbon yüzdesiyle karbon ile kaplanan  $\text{LiFePO}_4\text{-C}$  kompozit materyalleri ile üretilen pillerin 0,5, 1, 2 ve 5 C akım yoğunluklarında 2,4-4,4 V potansiyel aralığında deşarj eğrileri (Sentez yöntemi; sol-gel destekli karbotermal indirgeme, jelleştirici; sitrik asit, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; % 85-15 Ar-H<sub>2</sub> gaz karışımı).

Şekil 4.30'da ise 600 °C'de karbon kaynağı olarak seçilen tannik asitin %5, 10, 20 ve 50 gibi farklı miktarları kullanılarak sentezlenen  $\text{LiFePO}_4\text{-C}$  kompozit katot materyallerinin deşarj kapasitelerinin döngü sayıları ile değişimleri verilmiştir. %20 tannik asit ilavesi ile sentezlenen ve reel olarak %4,4 karbon içeriğine sahip olan  $\text{LiFePO}_4\text{-C}$  kompozit katodu 0,5 C akım yoğunluğunda başlangıçta  $151,6 \text{ mAhg}^{-1}$  kapasite üretirken, 30 döngü sonunda ise yalnızca %2,3 kayıpla  $148,1 \text{ mAhg}^{-1}$  düzeyine düşmüştür. %50 tannik asit ilavesi ile sentezlenen ve reel olarak %8,8 karbon içeriğine sahip olan  $\text{LiFePO}_4\text{-C}$  kompozit katodu ise 0,5 C akım yoğunluğunda 30 döngü sonunda başlangıç kapasitesinde %6,1 azalma gözlenmektedir. Diğerlerinde ise kapasite kayıpları daha fazla olmaktadır.



Şekil 4.30. Karbon kaynağı olarak tannik asit kullanılarak dört farklı karbon yüzdesiyle karbon ile kaplanan LiFePO<sub>4</sub>-C kompozit materyalleri ile üretilen pillerin 0,5, 1, 2 ve 5 C akım yoğunluklarında deşarj kapasitelerinin döngü sayıları ile değişimi (Sentez yöntemi; sol-gel destekli karbotermal indirgeme, jelleştirici; sitrik asit, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; %85-15 Ar-H<sub>2</sub> gaz karışımı).

Tablo 4.10. 600 °C’de farklı karbon yüzdeleri ile yüzeyleri karbon ile kaplanan LiFePO<sub>4</sub>-C katot materyalleri ile üretilen pillerin 0,5, 1, 2 ve 5 C akım yoğunluklarında başlangıç deşarj kapasiteleri, 30. döngü sonundaki kapasiteleri ve kapasite kayıpları (Sentez yöntemi; sol-jel destekli karbotermal indirgeme, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; %85-15 Ar-H<sub>2</sub> gaz karışımı).

Karbon yüzdesi (%)	Akım yoğunluğu (C) (1 C=170mAh g <sup>-1</sup> )	Başlangıç deşarj kap. (mAh g <sup>-1</sup> )	30. döngü sonunda deşarj kap. (mAh g <sup>-1</sup> )	Kapasite kaybı (%)
5	0,5	140,2	68,8	50,9
5	1	113,6	70,1	38,3
5	2	108,1	62,2	42,5
5	5	79,8	49,9	37,5
10	0,5	147,5	122,2	17,2
10	1	126,3	100,1	20,7
10	2	117,4	100,6	14,3
10	5	93,1	79,3	14,8
20	0,5	151,6	148,1	2,3
20	1	133,7	130,0	2,8
20	2	124,6	120,2	3,5
20	5	101,8	96,7	5,0
50	0,5	150,0	145,2	3,2
50	1	130,8	128,8	1,5
50	2	121,3	117,8	2,9
50	5	99,3	95,7	3,6

### 4.3. Metal Katkılama Çalışmaları

LiFePO<sub>4</sub> katot aktif materyalinin elektrokimyasal performansını artırmaya yönelik olarak ısıtma işlemleri ve moleküllerin yüzeylerini karbon kaplama işlemleri önceki kısımlarda geniş bir şekilde ele alınmıştır. LiFePO<sub>4</sub> katodunun düşük doğal elektronik iletkenlik değerinin kabul edilebilir bir seviyeye çıkarılabilmesi için moleküllerin nanometre boyutlarında sentezlenmesi ve yüzeylerinin uygun bir karbon kaynağı ile homojen biçimde kaplanması gerektiğini ve bu işlemler sonucunda LiFePO<sub>4</sub> katot aktif materyalinin yüksek bir elektrokimyasal niteliğe ulaştığı deneysel olarak kanıtlanmıştır. Bu noktada elektrokimyasal nitelikleri daha da iyileştirebilmek amacıyla olivin LiFePO<sub>4</sub> kristal sistemine katyon katkılama çalışılmıştır.

LiFePO<sub>4</sub> molekülünün kristal yapısına katyon katkılama yapılmasındaki genel amaç yapısal anlamda yapıyı daha kararlı ve sağlam kılmak elektrokimyasal anlamda ise elektronik iletkenliği artırmaktır. Katkılama işlemlerinin morfolojik açıdan kayda değer bir değişim meydana getirmesi beklenmemektedir. Ancak gene de elde edilen metal katkılı materyaller morfolojik olarak da SEM ile değerlendirilmiştir. Katyon katkılama işlemleri için Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> ve Ca<sup>2+</sup> katyonları seçilmiştir. Herbir katyon için LiM<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub>-C katot aktif materyali x = 0,00, 0,05, 0,10 ve 0,15 olmak üzere dört farklı stokiyo-metride sentezlenmiştir. Özellikle Co, Ni ve Mn metalleri olivin geometriyi bozmadıkları için tercih edilmiştir [153]. LiCoPO<sub>4</sub>, LiNiPO<sub>4</sub> ve LiMnPO<sub>4</sub> bileşikleri de olivin geometriye sahiptirler. Co, Ni ve Mn elementleri LiFePO<sub>4</sub> kristal örgüsüne katıldıkları takdirde olivin yapıyı bozmayacakları ve dolayısıyla da Li<sup>+</sup> iyonlarının difüze olmalarına imkan tanıyan tek boyutlu kanalların varlıklarını koruyacakları varsayımı üzerine hareket edilmiştir. Bunun dışında katyonların seçiminde iyonik çapları ve elektronegativiteleri de göz önünde bulundurulmuştur (Tablo 4.11). Katkılanan metallerin LiFePO<sub>4</sub> kristal yapısında lityum ile mi yoksa demir ile mi yer değiştireceği tam olarak bilinemediğinden yapılan tüm stokiyo-metrik ayarlamalarda demir referans alınmıştır.



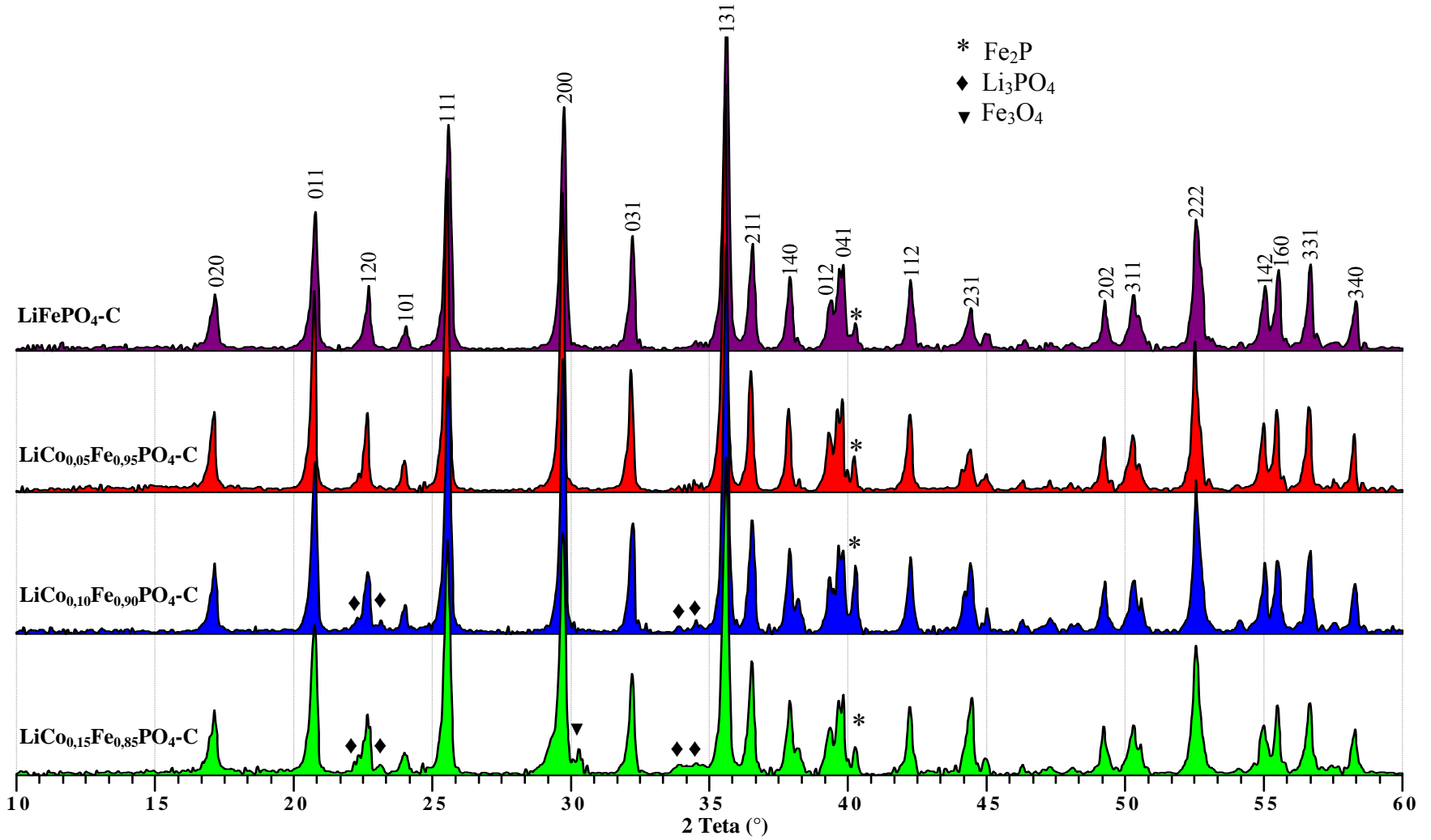
Tablo 4.11. Li<sup>+</sup> ve Fe<sup>2+</sup> iyonları ile birlikte katkı metallerinin iyonik yarıçapları ve elektronegativite değerleri.

	Li <sup>+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Kaynak
İyonik yarıçap (pm)	76	78	74,5	69	83	100	[154]
Elektronegativite (Pauling ölçeği-eV)	0,98	1,83	1,88	1,91	1,55	1,00	[155]

Sentezlenen LiM<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub>-C katot aktif materyallerinin yapısal karakterizasyonları XRD, EDS ve hesaplanan kafes parametreleri ile değerlendirilmiştir. Partiküllerin morfolojileri SEM ile ve elektrokimyasal karakterizasyonları ise galvanostatik şarj-deşarj testleri ile aydınlatılmıştır.

#### 4.3.1. LiFePO<sub>4</sub> kristal sistemine Co<sup>2+</sup> katkılama

Şekil 4.31'de LiCo<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub>-C (x = 0,00, 0,05, 0,10 ve 0,15) katot aktif materyallerine ait XRD kırınım desenleri verilmiştir. Tüm XRD bulguları yapının uzay grubu *Pnma* ortorombik olivin kristal yapısına ait olduğunu göstermektedir. XRD verileri detaylı analiz edildiğinde 2θ = 24,3°, 26,6°, 33,8° ve 34,5°'lerde LiFePO<sub>4</sub>-C yapısında gözlenmeyen ancak Co<sup>2+</sup> katkı miktarı ile doğru orantılı olarak belirginleşen Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> yapısına ait pikler tanımlanmıştır. Bununla birlikte 2θ=40,3°'de Fe<sub>2</sub>P'ye ait safsızlık pikleri tüm örneklerde mevcuttur. Fe<sub>2</sub>P pik şiddetleri Co<sup>2+</sup> katkısı 0,10 mol düzeyine kadar sürekli artmakta ancak Co<sup>2+</sup> mol sayısı 0,15 mole ulaştığında Fe<sub>2</sub>P fazının pik şiddeti düşmekte ve 2θ=30,3°'de ise Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> yapısına ait yeni bir pik oluşmaktadır.



Şekil 4.31.  $\text{Co}^{2+}$  iyonları ile katkılanmış  $\text{LiCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4\text{-C}$  ( $x=0,00, 0,05, 0,10$  ve  $0,15$ ) katot aktif materyallerinin XRD kırınım desenleri (Sentez yöntemi; sol-gel destekli karbotermal indirgeme, jelleştirici; sitrik asit, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; %85-15  $\text{Ar-H}_2$  gaz karışımı, ısıtma-soğutma hızı;  $2^\circ\text{C dak}^{-1}$ ).

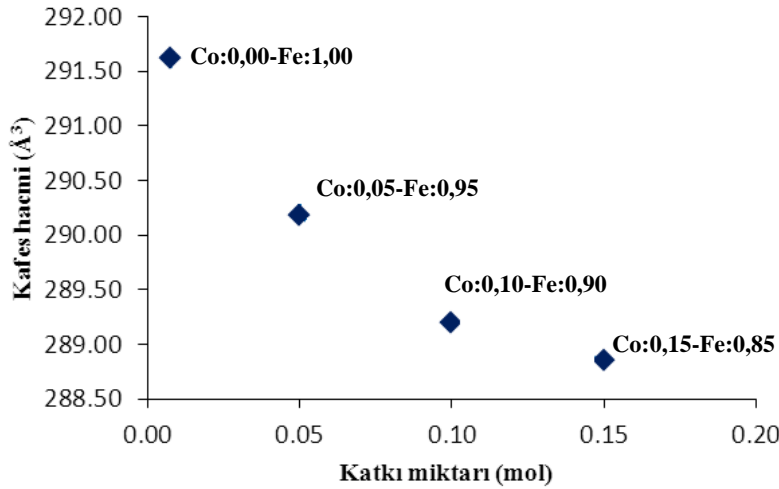
Katkılama çalışmaları kapsamında katot materyalleri hazırlanırken katkı elementlerinin  $\text{LiFePO}_4$  kristal sistemi içerisinde  $\text{Fe}^{2+}$  ile yer değiştireceği varsayılmıştır. Tüm stokiyometrik hesaplamalar da bu varsayım üzerine yapılmıştır. Bu noktada  $\text{Co}^{2+}$  katkısı arttıkça  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  piklerinin belirginleşmesi kristal yapıdan Li ayrıldığını kanıtlamaktadır. Bu durum, muhtemelen katkılanan  $\text{Co}^{2+}$  iyonlarının bir kısmının  $\text{Li}^+$  ile yer değiştirdiğini sonucunu doğurmaktadır. Şayet katkılanan tüm  $\text{Co}^{2+}$  iyonları kristal sistemin  $\text{Fe}^{2+}$  tarafına konumlansaydı hiçbir safsızlık piki gözlenmemesi gerekirdi. Muhtemelen katkılama miktarı arttıkça  $\text{Co}^{2+}$  iyonlarının bir kısmı da kristal yapının  $\text{Li}^+$  tarafına yerleşmektedir. Böylelikle  $\text{Li}^+$  iyonları yapıdan ayrılmakta ve  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  fazına dönüşmektedir.  $\text{LiFePO}_4$  bileşiğinden 3 birim  $\text{Li}^+$  ve 1 birim  $\text{PO}_4^{3-}$  ayrılması stokiyometrik anlamda 2 birim  $\text{Fe}^{2+}$  ve 2 birim  $\text{PO}_4^{3-}$  iyonunun fazlalık vermesi anlamı taşımakta ve  $\text{Co}^{2+}$  katkısı arttıkça  $\text{Fe}_2\text{P}$  fazının da artmasını açıklamaktadır. Ancak  $\text{Co}^{2+}$  katkı miktarı 0,15 mole ulaştığında  $\text{Fe}_2\text{P}$  miktarı ciddi oranda azalmakta ve  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  fazı ortaya çıkmaktadır.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  yapısı bünyesinde hem ferrik hem de ferröz demiri barındıran bir yapıdır ve demir fazlalığı sonucu ortaya çıkan bu fazla ilgili yorum yapabilmek için daha ileri spektroskopik cihazlara ihtiyaç duyulmaktadır. Ayrıca katkılanan  $\text{Co}^{2+}$  iyonlarının ne kadarının  $\text{Fe}^{2+}$  ve  $\text{Li}^+$  ile yer değiştirdiği de XPS gibi ileri tekniklerle aydınlatılabilir.

Sentezlenen  $\text{LiCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4\text{-C}$  katot aktif materyallerine ait hesaplanan kafes parametreleri ve seçilmiş literatür örneklerine ait kafes parametre değerleri Tablo 4.12’de verilmiştir.  $\text{LiFePO}_4\text{-C}$  katodunun kafes parametreleri  $a = 10,328 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,004 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,702 \text{ \AA}$  ve kafes hacmi de  $V = 291,62 \text{ \AA}^3$  olarak hesaplanmıştır. Nanometrik boyutlarda elde edilen partiküllerin kafes hacimleri, yüzeydeki atom veya iyonların kristaldeki toplam atom ve iyonlara oranla artış göstermesinden dolayı azalmaktadır [156].  $\text{LiFePO}_4\text{-C}$  materyaline ait hesaplanan kafes parametreleri ve hacminin literatürdeki değerler ile uyumlu olduğu görülmektedir.  $\text{LiCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4\text{-C}$  materyalinde kobaltın mol fraksiyonu arttıkça tüm kafes parametreleri ve kafes hacimleri düzenli biçimde azalmaktadır. Kafes hacimleri  $x = 0,05$  için %0,49,  $x = 0,10$  için %0,83 ve  $x = 0,15$  için %0,94 oranlarında düşüş kaydetmektedir (Şekil 4.32). Kafes parametreleri ve kafes hacimlerindeki bu azalma  $\text{Co}^{2+}$  iyonunun kristal yapı içerisine yerleştiğini göstermektedir.  $\text{Co}^{2+}$  iyonunun yarıçapı  $\text{Fe}^{2+}$  ve  $\text{Li}^+$  iyonlarının her ikisinden de küçüktür [154]. Dolayısıyla  $\text{Co}^{2+}$  iyonları yapı içerisinde

$\text{Fe}^{2+}$  iyonları veya  $\text{Li}^+$  iyonları ile yer değiştirmesi durumunda kafes gerilmeleri artacak ve kafes hacminde azalma meydana gelecektir.

Tablo 4.12.  $\text{LiCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4\text{-C}$  ( $x = 0,00, 0,05, 0,10$  ve  $0,15$ ) katot materyallerine ait hesaplanan kafes parametreleri ve bu değerlerin literatürle karşılaştırılması.

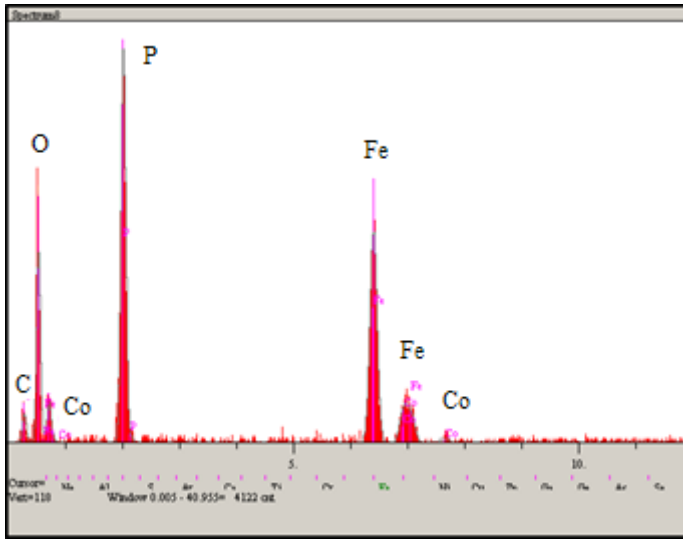
	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	Kaynaklar
<b><math>\text{LiFePO}_4\text{-C}</math></b>	10,328	6,004	4,702	291,62	Bu alışma
<b><math>\text{LiCo}_{0,05}\text{Fe}_{0,95}\text{PO}_4\text{-C}</math></b>	10,324	6,002	4,683	290,18	Bu alışma
<b><math>\text{LiCo}_{0,10}\text{Fe}_{0,90}\text{PO}_4\text{-C}</math></b>	10,295	5,991	4,689	289,20	Bu alışma
<b><math>\text{LiCo}_{0,15}\text{Fe}_{0,85}\text{PO}_4\text{-C}</math></b>	10,289	5,986	4,690	288,85	Bu alışma
<b><math>\text{LiFePO}_4\text{-C}</math></b>	10,352	6,016	4,681	291,52	[157]
<b><math>\text{LiCo}_{0,10}\text{Fe}_{0,90}\text{PO}_4\text{-C}</math></b>	10,296	5,985	4,684	288,63	[158]
<b><math>\text{LiCo}_{0,20}\text{Fe}_{0,80}\text{PO}_4\text{-C}</math></b>	10,275	5,980	4,691	288,30	[159]



Şekil 4.32.  $\text{LiCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4\text{-C}$  ( $x = 0,00, 0,05, 0,10$  ve  $0,15$ ) katot materyallerinin  $\text{Co}^{2+}$  katkı miktarları ile kafes hacimleri arasındaki ilişki grafiği (Sentez yöntemi; sol-gel destekli karbotermal indirgeme, jelleştirici; sitrik asit, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; %85-15 Ar- $\text{H}_2$  gaz karışımı, ısıtma-soğutma hızı;  $2\text{ }^\circ\text{Cdak}^{-1}$ ).

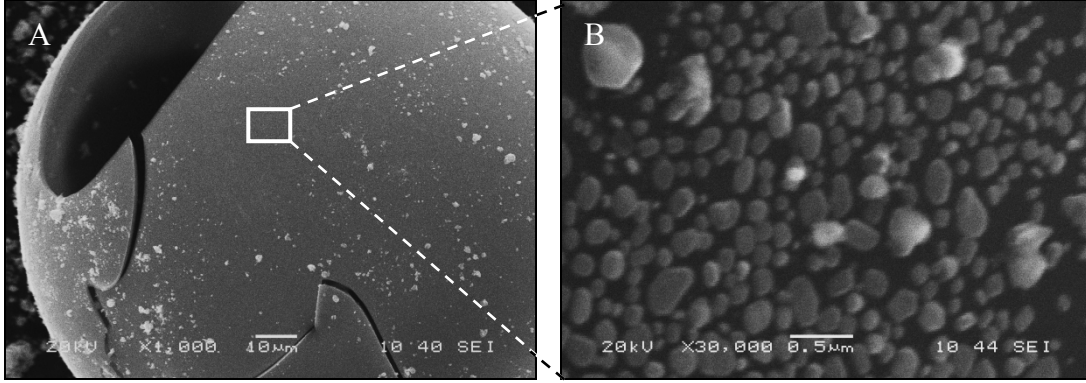
Co—O bağının uzunluğu Fe—O bağına göre daha kısadır, bu da birim hücredeki oktahedral yapıların ve oktahedral yapılar köşe noktalarından ortaklanmış oksijenlerle bağlanmış haldeki tetrahedral  $\text{PO}_4^{3-}$  yapıların birbirlerine daha da yakınlaşması sonucunu doğurmaktadır. Böylece kristal yapı, karakteristiğini korumakta ve büzölmektedir.

Şekil 4.33’de numunenin seçilmiş bölgesi üzerinden alınan EDS paterni verilmiştir. Belirlenen bölge içerisinde Co elementinin varlığını gösteren pikler görülmektedir. Şekil 4.34’de ise  $\text{LiCo}_{0,15}\text{Fe}_{0,85}\text{PO}_4\text{-C}$  materyaline ait SEM görüntüleri verilmiştir. Büyük partiküllerin (Şekil 4.34-A) kalsinasyon sırasında çıkan gazlar sebebiyle içleri oyulmuş küre şeklinde, seçilmiş bölgeden alınan görüntüde (Şekil 4.34-B) ise partiküllerin küresel morfolojiye sahip oldukları ve partikül boyutlarının 100-150 nm aralığında olduğu görülmektedir. Diğer katkılı materyallerin de SEM görüntüleri benzer olduğundan gösterilmemiştir.

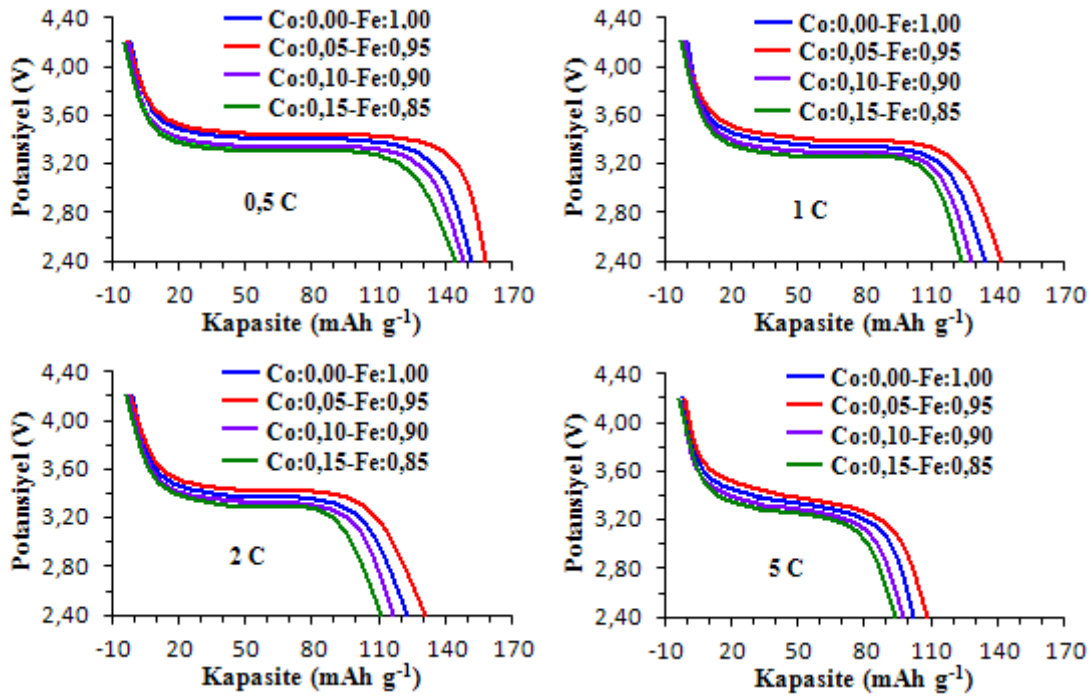


Şekil 4.33.  $\text{LiCo}_{0,05}\text{Fe}_{0,95}\text{PO}_4\text{-C}$  katot materyali numunesinin seçilmiş bir bölgesinden alınan EDS analizi (Sentez yöntemi; sol-gel destekli karbotermal indirgeme, jelleştirici; sitrik asit, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; %85-15 Ar-H<sub>2</sub> gaz karışımı, ısıtma-soğutma hızı; 2 °Cdak<sup>-1</sup>).

600 °C’de sentezlenen  $\text{LiCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4\text{-C}$  ( $x = 0,00, 0,05, 0,10$  ve  $0,15$ ) katot materyali ile üretilen  $\text{Li} | 1 \text{ M LiPF}_6 | \text{LiCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4\text{-C}$  pillerinin 0,5, 1, 2 ve 5 C akım yoğunluklarında ( $1 \text{ C} = 170 \text{ mAhg}^{-1}$ ) ve 2,4-4,4 V potansiyel aralığındaki başlangıç deşarj eğrileri Şekil 4.35’de verilmiştir. Tüm akım yoğunluklarında en yüksek elektrokimyasal performansı  $\text{LiCo}_{0,05}\text{Fe}_{0,95}\text{PO}_4\text{-C}$  katot materyali ile üretilen piller göstermektedir.



Şekil 4.34.  $\text{LiCo}_{0,15}\text{Fe}_{0,85}\text{PO}_4\text{-C}$  katot materyaline ait SEM görüntüleri (Sentez yöntemi; sol-gel destekli karbotermal indirgeme, jelleştirici; sitrik asit, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; %85-15Ar-H<sub>2</sub> gaz karışımı, ısıtma-soğutma hızı; 2 °Cdak<sup>-1</sup>).

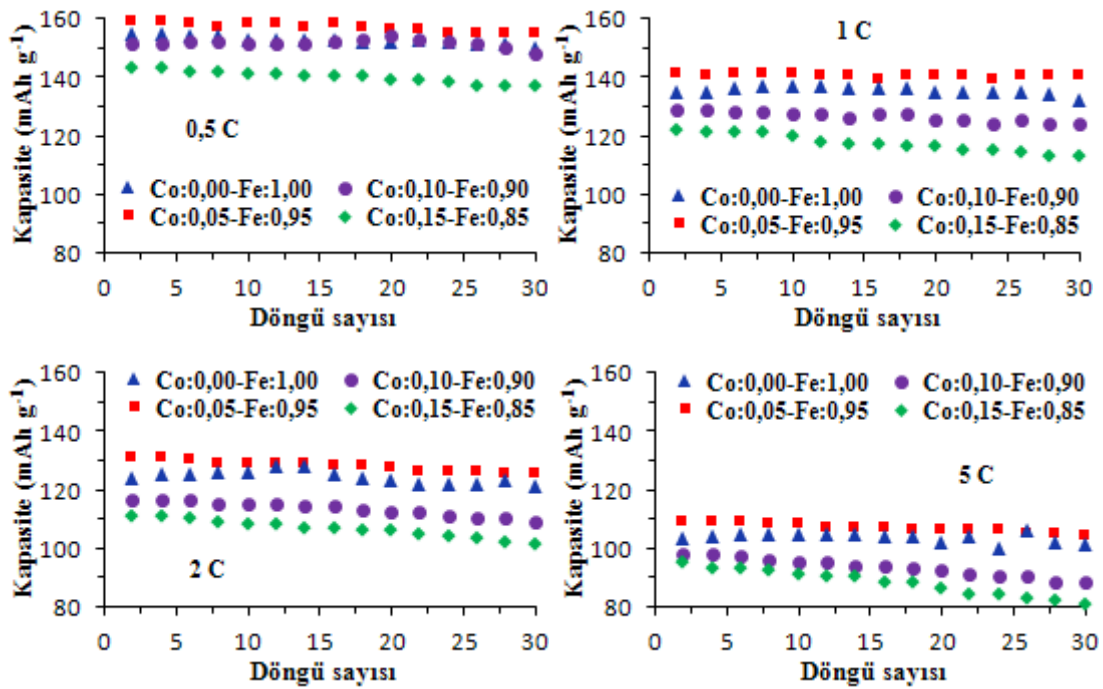


Şekil 4.35.  $\text{LiCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4\text{-C}$  ( $x=0,00, 0,05, 0,10$  ve  $0,15$ ) katot materyalleri ile üretilen pillerin 0,5, 1, 2 ve 5 C akım yoğunluklarında 2,4-4,4 V potansiyel aralığında deşarj eğrileri (Sentez yöntemi; sol-gel destekli karbotermal indirgeme, jelleştirici; sitrik asit, kalsinasyon sıcaklığı; 600 °C, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; %85-15 Ar-H<sub>2</sub> gaz karışımı).

Bu piller 0,5, 1, 2 ve 5 C akım yoğunluklarında sırası ile 158,8, 141,4, 130,9 ve 109,1  $\text{mAhg}^{-1}$  başlangıç kapasitesi üretmektedirler. 0,5 C akım yoğunluğunda elde edilen 158,8  $\text{mAhg}^{-1}$  kapasite değeri  $\text{LiFePO}_4$  materyalinin teorik kapasitesinin %93,4'üne karşılık gelmektedir.  $\text{Co}^{2+}$  katkı miktarı 0,10 ve 0,15 mol seviyesine çıkarıldığında ise başlangıç kapasiteleri tüm akım yoğunluklarında  $\text{LiFePO}_4\text{-C}$  materyalinin gerisinde kalmaktadır. Bu durum, yapısal karakterizasyon kısmındaki

XRD bulguları ile uyuşmaktadır. Yani  $\text{Co}^{2+}$  katkı miktarı attıkça  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  fazı artmakta, kristal yapıdan  $\text{Li}^+$  iyonları ayrılmakta ve bunun sonucunda anot-katot arasında geç eden  $\text{Li}^+$  iyonlarının sayısı azalmaktadır. Daha az  $\text{Li}^+$  iyonunun da elektrokimyasal performansı negatif yönde etkileyeceği açıktır. Sentezlenen dört katot aktif materyalinin başlangıç kapasiteleri bakımından ilişkileri  $\text{LiCo}_{0,05}\text{Fe}_{0,95}\text{PO}_4\text{-C} > \text{LiFePO}_4\text{-C} > \text{LiCo}_{0,10}\text{Fe}_{0,90}\text{PO}_4\text{-C} > \text{LiCo}_{0,15}\text{Fe}_{0,85}\text{PO}_4\text{-C}$  sıralaması ile verilebilir.

Şekil 4.36'da ise  $\text{LiCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4\text{-C}$  ( $x = 0,00, 0,05, 0,10$  ve  $0,15$ ) katot materyali ile üretilen  $\text{Li} | 1 \text{ M LiPF}_6 | \text{LiCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4\text{-C}$  pillerinin deşarj kapasitelerinin döngü sayıları ile değişimleri verilmiştir.  $\text{LiCo}_{0,05}\text{Fe}_{0,95}\text{PO}_4\text{-C}$  katodu  $0,5 \text{ C}$  akım yoğunluğunda başlangıçta  $158,8 \text{ mAhg}^{-1}$  kapasite üretirken, 30 döngü sonunda ise  $156,2 \text{ mAhg}^{-1}$  düzeyine düşmüştür. 30 döngü sonunda yalnızca %1,7'lik bir kapasite kaybı gözlenmektedir.



Şekil 4.36.  $\text{LiCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4\text{-C}$  ( $x = 0,00, 0,05, 0,10$  ve  $0,15$ ) katot materyalleri ile üretilen pillerin  $0,5, 1, 2$  ve  $5 \text{ C}$  akım yoğunluklarında deşarj kapasitelerinin döngü sayıları ile değişimi (Sentez yöntemi; sol-gel destekli karbotermal indirgeme, jelleştirici; sitrik asit, kalsinasyon sıcaklığı;  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; % 85-15 Ar- $\text{H}_2$  gaz karışımı).

Böyle nitelikli bir döngü performansı  $\text{Co}^{2+}$  katkısının kristal yapıyı daha sağlam hale getirmesiyle açıklanabilir. Aynı materyal diğer akım yoğunluklarında da 30 döngü sonunda başlangıç kapasitesini büyük ölçüde korumaktadır. Sentezlenen  $\text{Co}^{2+}$  katkılı materyallerin başlangıç kapasiteleri, 30. döngü sonundaki kapasiteleri ve kapasite kayıpları Tablo 4.13'te verilmiştir. Kobalt katkılama işleminin hem başlangıç kapasitesini arttırdığı hem de kapasite kayıplarını azalttığı görülmektedir.

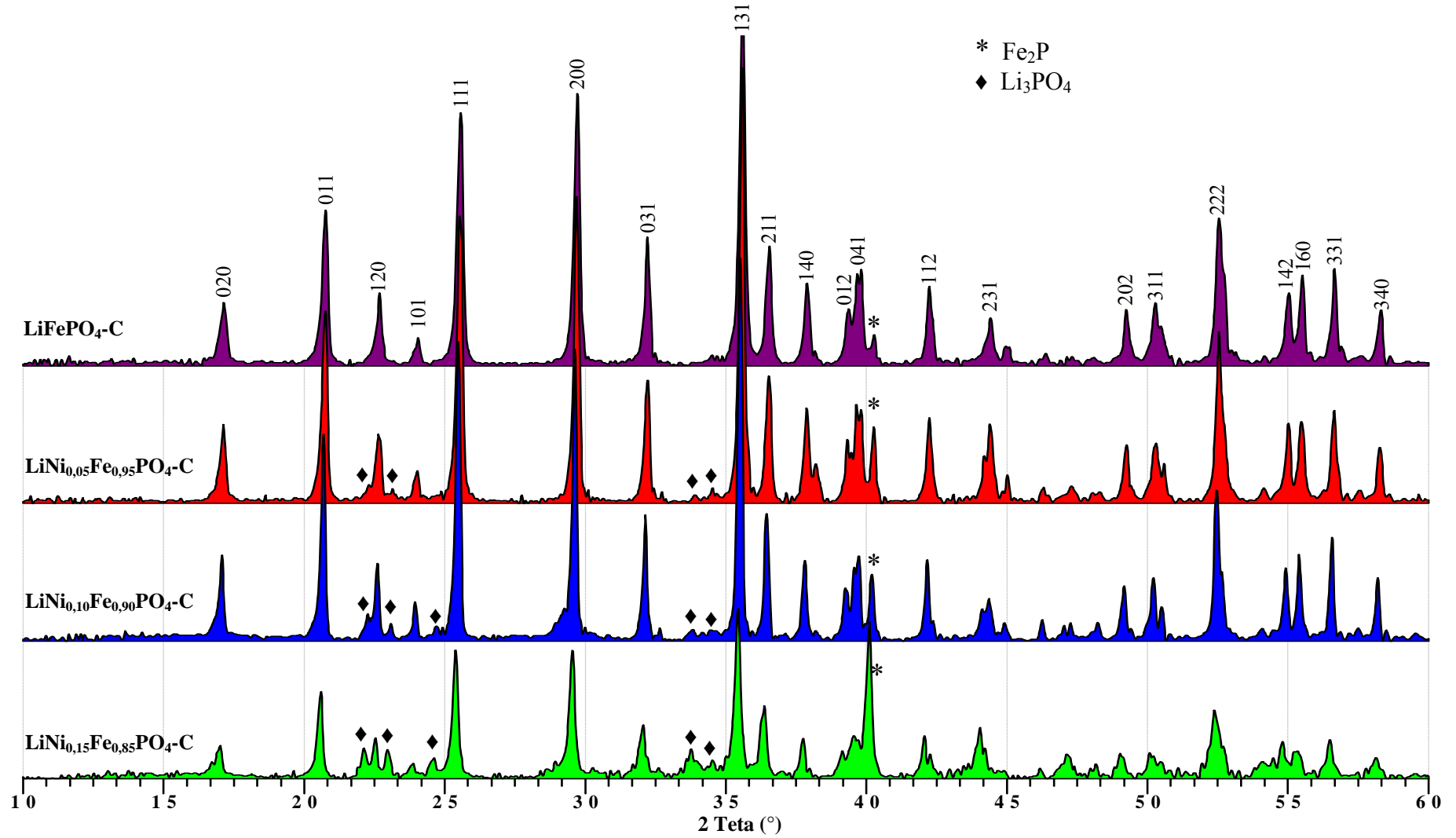
Tablo 4.13.  $\text{LiCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4\text{-C}$  ( $x = 0,00, 0,05, 0,10$  ve  $0,15$ ) katot materyalleri ile üretilen pillerin  $0,5, 1, 2$  ve  $5 \text{ C}$  akım yoğunluklarında başlangıç deşarj kapasiteleri, 30. döngü sonundaki kapasiteleri ve kapasite kayıpları (Sentez yöntemi; sol-jel destekli karbotermal indirgeme, kalsinasyon sıcaklığı;  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; %85-15  $\text{Ar-H}_2$  gaz karışımı, sıcaklık artma-azalma hızı;  $2 \text{ }^\circ\text{Cdak}^{-1}$ ,  $1 \text{ C} = 170 \text{ mAhg}^{-1}$ ).

Katot aktif materyali	Akım Yoğunluğu (C) (1 C=170 mAhg <sup>-1</sup> )	Başlangıç deşarj kap. (mAhg <sup>-1</sup> )	30. döngü sonunda deşarj kap. (mAhg <sup>-1</sup> )	Kapasite kaybı (%)
LiFePO <sub>4</sub> -C	0,5	151,6	148,2	2,3
LiFePO <sub>4</sub> -C	1	135,3	132,3	2,2
LiFePO <sub>4</sub> -C	2	124,4	120,9	2,8
LiFePO <sub>4</sub> -C	5	103,0	100,5	2,5
LiCo <sub>0,05</sub> Fe <sub>0,95</sub> PO <sub>4</sub> -C	0,5	158,8	156,2	1,7
LiCo <sub>0,05</sub> Fe <sub>0,95</sub> PO <sub>4</sub> -C	1	142,2	140,3	1,4
LiCo <sub>0,05</sub> Fe <sub>0,95</sub> PO <sub>4</sub> -C	2	131,8	127,9	3,0
LiCo <sub>0,05</sub> Fe <sub>0,95</sub> PO <sub>4</sub> -C	5	109,7	105,4	3,9
LiCo <sub>0,10</sub> Fe <sub>0,90</sub> PO <sub>4</sub> -C	0,5	149,7	146,2	2,3
LiCo <sub>0,10</sub> Fe <sub>0,90</sub> PO <sub>4</sub> -C	1	138,8	134,5	3,1
LiCo <sub>0,10</sub> Fe <sub>0,90</sub> PO <sub>4</sub> -C	2	126,6	121,1	4,3
LiCo <sub>0,10</sub> Fe <sub>0,90</sub> PO <sub>4</sub> -C	5	98,7	92,5	6,3
LiCo <sub>0,15</sub> Fe <sub>0,85</sub> PO <sub>4</sub> -C	0,5	145,2	137,8	5,1
LiCo <sub>0,15</sub> Fe <sub>0,85</sub> PO <sub>4</sub> -C	1	122,0	113,4	7,0
LiCo <sub>0,15</sub> Fe <sub>0,85</sub> PO <sub>4</sub> -C	2	110,8	102,5	7,5
LiCo <sub>0,15</sub> Fe <sub>0,85</sub> PO <sub>4</sub> -C	5	95,7	80,6	15,8

#### 4.3.1. LiFePO<sub>4</sub> kristal sistemine Ni<sup>2+</sup> katkılama

Şekil 4.37'de  $\text{LiNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4\text{-C}$  ( $x = 0,00, 0,05, 0,10$  ve  $0,15$ ) katot aktif materyallerine ait XRD kırınım desenleri verilmiştir. Tüm XRD bulguları yapının uzay grubu *Pnma* ortorombik olivin kristal yapısına ait olduğunu göstermektedir.  $2\theta = 24,3^\circ, 26,6^\circ, 33,8^\circ$  ve  $34,5^\circ$ lerde Ni<sup>2+</sup> katkı miktarı ile şiddetleri artan  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  bileşiğine ait pikler görülmektedir.





Şekil 4.37.  $\text{Ni}^{2+}$  iyonları ile katılanmış  $\text{LiNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4\text{-C}$  ( $x=0,00, 0,05, 0,10$  ve  $0,15$ ) katot aktif materyallerinin XRD kırınım desenleri (Sentez yöntemi; sol-gel destekli karbotermal indirgeme, jelleştirici; sitrik asit, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; %85-15 Ar- $\text{H}_2$  gaz karışımı, ısıtma-soğutma hızı;  $2\text{ }^\circ\text{Cdak}^{-1}$ ).

$\text{Li}_3\text{PO}_4$ 'e ait bu pikler  $\text{LiFePO}_4\text{-C}$  yapısında gözlenmemektedir.  $\text{Co}^{2+}$  katkısı ile düşük şiddetle oluşan bu pikler  $\text{Ni}^{2+}$  katkısının 0,05 mol olduğu durumda bile belirgin biçimde gözlenmekte ve katkı miktarı arttıkça pik şiddetleri de artmaktadır. İlaveten  $2\theta = 40,3^\circ$ 'de  $\text{Fe}_2\text{P}$ 'ye ait pikler tüm materyallerde mevcuttur.  $\text{Fe}_2\text{P}$  pik şiddetleri  $\text{Ni}^{2+}$  katkısı ile artmakta ve özellikle en yüksek katkı miktarı olan 0,15 mol seviyesinde zirve noktasına ulaşmaktadır. Ayrıca  $\text{Ni}^{2+}$  katkısının 0,15 mol olduğu materyalde  $\text{LiFePO}_4$ 'e ait karakteristik piklerin şiddetleri hissedilir düzeyde düşmektedir.

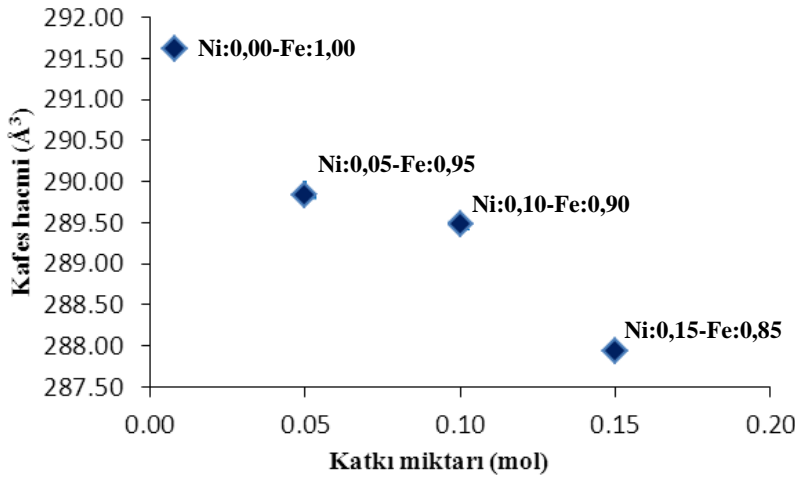
$\text{Ni}^{2+}$  katkısı arttıkça  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  piklerinin  $\text{Co}^{2+}$  katkısına nazaran daha şiddetli olması kristal yapıdan daha fazla Li ayrıldığını kanıtlamaktadır.  $\text{Ni}^{2+}$  iyonlarının yarıçapı 69 pm'dir ( $\text{Li}^+$ : 76 pm,  $\text{Fe}^{2+}$ : 78 pm) ve kristal yapının Li tarafına katılanma ihtimali Fe tarafına katılanma ihtimalinden daha fazla görünmektedir.  $\text{Ni}^{2+}$  katkıyla birlikte belirgin düzeyde  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  oluşması ve ek olarak meydana gelen stokiometrik sapmadan ötürü  $\text{Fe}_2\text{P}$  fazının da yüksek pik şiddetleri üretmesi bu ihtimali güçlendirmektedir. Özellikle  $\text{LiNi}_{0,15}\text{Fe}_{0,85}\text{PO}_4\text{-C}$  materyalinde hem  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  hem de  $\text{Fe}_2\text{P}$  piklerinin şiddetleri maksimum düzeydedir.  $\text{LiNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4\text{-C}$  katot aktif materyallerine ait hesaplanan kafes parametreleri ve seçilmiş literatür örneklerine ait kafes parametre değerleri Tablo 4.14'de verilmiştir.

Tablo 4.14.  $\text{LiNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4\text{-C}$  ( $x = 0,00, 0,05, 0,10$  ve  $0,15$ ) katot materyallerine ait hesaplanan kafes parametreleri ve bu değerlerin literatürle karşılaştırılması.

	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	Kaynaklar
<b><math>\text{LiFePO}_4\text{-C}</math></b>	10,328	6,004	4,702	291,62	Bu çalışma
<b><math>\text{LiNi}_{0,05}\text{Fe}_{0,95}\text{PO}_4\text{-C}</math></b>	10,320	6,000	4,681	289,84	Bu çalışma
<b><math>\text{LiNi}_{0,10}\text{Fe}_{0,90}\text{PO}_4\text{-C}</math></b>	10,314	5,996	4,681	289,48	Bu çalışma
<b><math>\text{LiNi}_{0,15}\text{Fe}_{0,85}\text{PO}_4\text{-C}</math></b>	10,287	5,982	4,679	287,93	Bu çalışma
<b><math>\text{LiFePO}_4\text{-C}</math></b>	10,352	6,016	4,681	291,52	[157]
<b><math>\text{LiNi}_{0,02}\text{Fe}_{0,98}\text{PO}_4\text{-C}</math></b>	10,300	6,010	4,69	290,09	[160]
<b><math>\text{LiFePO}_4\text{-C}</math> (Ni katkılı*)</b>	10,347	6,015	4,678	291,15**	[161]

\* Verilen referans çalışmada  $\text{Ni}^{2+}$  katkı miktarı belirtilmemiştir. \*\* Değerler ayrıca hesaplanmıştır.

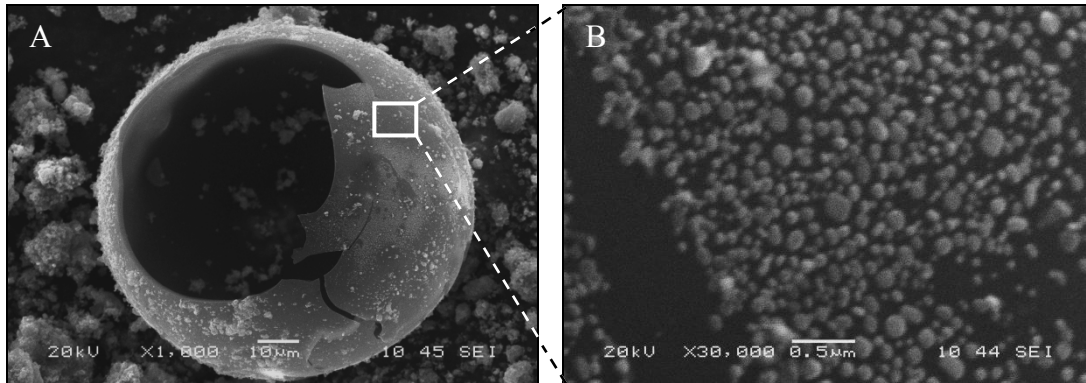
LiFePO<sub>4</sub>-C materyaline ait hesaplanan kafes parametreleri ve hacminin literatürdeki değerler ile uyumlu olduğu görülmektedir. LiNi<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub>-C materyalinde Ni<sup>2+</sup> iyonlarının mol fraksiyonu arttıkça tüm kafes parametreleri ve kafes hacimleri düzenli biçimde azalmaktadır. Kafes hacimleri x = 0,05 için %0,61, x = 0,10 için %0,73 ve x = 0,15 için %1,26 oranlarında büzülmektedir (Şekil 4.38). Co<sup>2+</sup> ve Ni<sup>2+</sup> iyonları ile katılanmış katot aktif materyaline ait kafes parametreleri ve kafes hacmi değerleri benzerlik arz etmektedir. Ni<sup>2+</sup> iyonlarının hacmi Co<sup>2+</sup> iyonlarından küçüktür. Bu nedenle kafes parametreleri ve kafes hacimleri kobalta nazaran daha fazla azalmaktadır. Ni<sup>2+</sup> katkısının birim hücre hacmini küçültme etkisinin Co<sup>2+</sup> den daha etkili olması iyonik çaplara doğrudan bağlanabileceği gibi nikelin bağ elektronlarını çekme kabiliyetinin kobalttan biraz daha büyük olmasının da destekleyici bir faktör olduğu ihtimal dahilindedir.



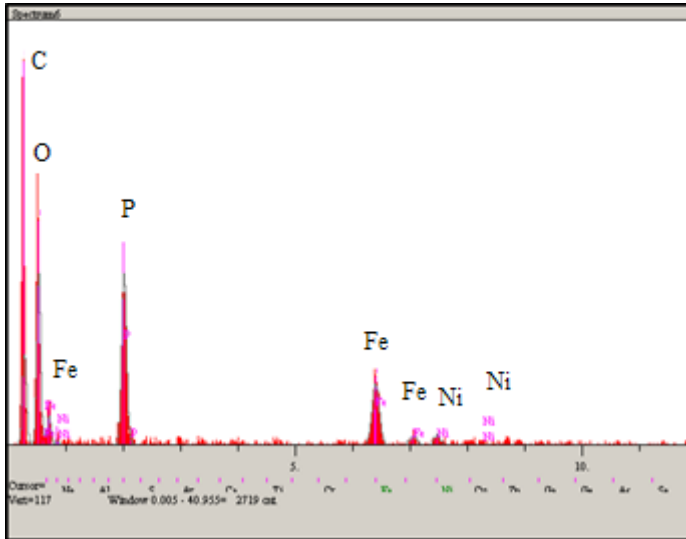
Şekil 4.38. LiNi<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub>-C (x = 0,00, 0,05, 0,10 ve 0,15) katot materyallerinin Ni<sup>2+</sup> katkı miktarları ile kafes hacimleri arasındaki ilişki grafiği (Sentez yöntemi; sol-gel destekli karbotermal indirgeme, jelleştirici; sitrik asit, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; %85-15 Ar-H<sub>2</sub> gaz karışımı, ısıtma-soğutma hızı; 2 °Cdak<sup>-1</sup>).

Şekil 4.39’da LiNi<sub>0,15</sub>Fe<sub>0,85</sub>PO<sub>4</sub>-C materyaline ait SEM görüntüleri verilmiştir. Büyük partiküllerin (Şekil 4.39-A) kalsinasyon sırasında çıkan gazlar sebebiyle içleri oyulmuş küre şeklinde, seçilmiş bölgeden alınan görüntüde (Şekil 4.39-B) ise partiküllerin küresel morfolojiye sahip oldukları ve partikül boyutlarının 50-100 nm aralığında olduğu görülmektedir. Diğer katkılı materyallerin de SEM görüntüleri benzer olduğundan ayrıca şekilde gösterilmemiştir. Şekil 4.40’da numunenin

seçilmiş bölgesi üzerinden alınan EDS analizi verilmiştir. Belirlenen bölge içerisinde Ni elementinin varlığını gösteren pikler görülmektedir.



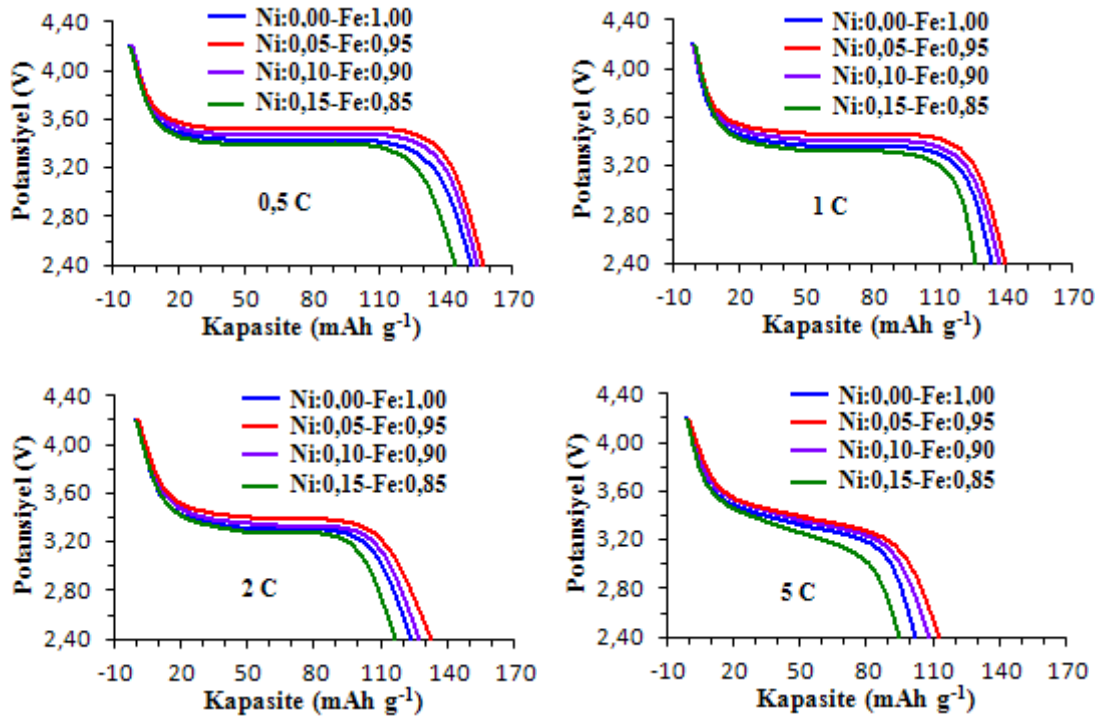
Şekil 4.39.  $\text{LiNi}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{PO}_4\text{-C}$  katot materyaline ait SEM görüntüleri (Sentez yöntemi; sol-gel destekli karbotermal indirgeme, jelleştirici; sitrik asit, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; %85-15 Ar- $\text{H}_2$  gaz karışımı, ısıtma-soğutma hızı;  $2^\circ\text{Cdak}^{-1}$ ).



Şekil 4.40.  $\text{LiNi}_{0.05}\text{Fe}_{0.95}\text{PO}_4\text{-C}$  katot materyali numunesinin seçilmiş bir bölgesinden alınan EDS analizi (Sentez yöntemi; sol-gel destekli karbotermal indirgeme, jelleştirici; sitrik asit, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; %85-15 Ar- $\text{H}_2$  gaz karışımı, ısıtma-soğutma hızı;  $2^\circ\text{Cdak}^{-1}$ ).

$\text{LiNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4\text{-C}$  ( $x = 0,00, 0,05, 0,10$  ve  $0,15$ ) katot materyali ile üretilen  $\text{Li} \mid 1 \text{ M LiPF}_6 \mid \text{LiNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4\text{-C}$  pillerinin 0,5, 1, 2 ve 5 C akım yoğunluklarında ( $1 \text{ C} = 170 \text{ mAhg}^{-1}$ ) ve 2,4-4,4 V potansiyel aralığındaki başlangıç deşarj eğrileri Şekil 4.41’de verilmiştir. Tüm akım yoğunluklarında en yüksek elektrokimyasal performansı  $\text{LiNi}_{0.05}\text{Fe}_{0.95}\text{PO}_4\text{-C}$  katot materyali ile üretilen piller göstermektedir. Bu piller 0,5, 1, 2 ve 5 C akım yoğunluklarında sırası ile 158,9, 140,2, 132,1 ve  $112,1 \text{ mAhg}^{-1}$  başlangıç kapasitesi üretmektedirler. 0,5 C akım yoğunluğunda elde

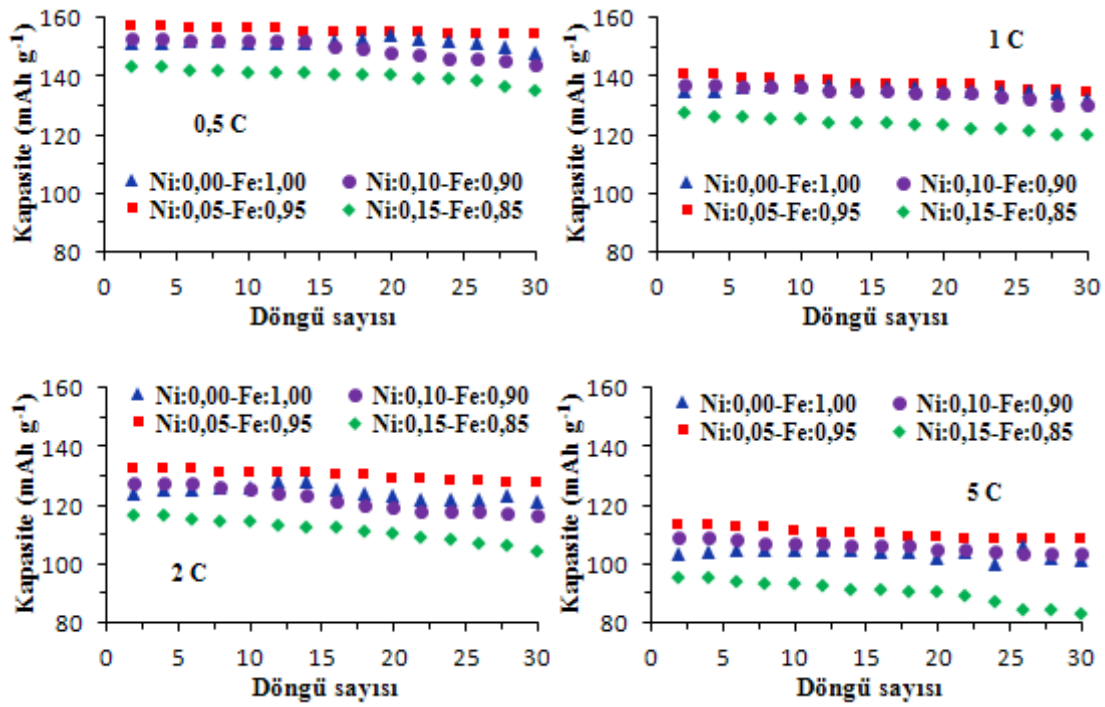
edilen  $158,9 \text{ mAhg}^{-1}$  kapasite değeri  $\text{LiFePO}_4$  materyalinin teorik kapasitesinin %93,5'ine karşılık gelmektedir. Bu değer  $\text{LiCo}_{0,05}\text{Fe}_{0,95}\text{PO}_4\text{-C}$  materyali ile hemen hemen eşittir.  $\text{Ni}^{2+}$  katkı miktarı 0,10 mol olması durumunda dahi kristal yapıdan bol miktarda Li ayrılmış olmasına rağmen muhtemelen  $\text{Fe}_2\text{P}$  fazının yüksek elektronik iletkenliğinden dolayı tüm akım yoğunlukları için ulaşılan kapasite  $\text{LiFePO}_4\text{-C}$  materyalinin üzerindedir. Ancak  $\text{Ni}^{2+}$  katkısı 0,15 mol seviyesine çıkarıldığında ise üretilen kapasite düşmekte ve  $\text{LiFePO}_4\text{-C}$  materyalinin ürettiği kapasite değerinin altında kalmaktadır.  $\text{Ni}^{2+}$  katkılı sentezlenen dört katot aktif materyalinin başlangıç kapasiteleri bakımından ilişkileri  $\text{LiNi}_{0,05}\text{Fe}_{0,95}\text{PO}_4\text{-C} > \text{LiNi}_{0,10}\text{Fe}_{0,90}\text{PO}_4\text{-C} > \text{LiFePO}_4\text{-C} > \text{LiNi}_{0,15}\text{Fe}_{0,85}\text{PO}_4\text{-C}$  sıralaması ile verilebilir.



Şekil 4.41.  $\text{LiNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4\text{-C}$  ( $x = 0,00, 0,05, 0,10$  ve  $0,15$ ) katot materyalleri ile üretilen pillerin 0,5, 1, 2 ve 5 C akım yoğunluklarında 2,4-4,4 V potansiyel aralığında deşarj eğrileri (Sentez yöntemi; sol-gel destekli karbotermal indirgeme, jelleştirici; sitrik asit, kalsinasyon sıcaklığı;  $600^\circ\text{C}$ , kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; %85-15 Ar- $\text{H}_2$  gaz karışımı).

Şekil 4.42'de ise  $\text{LiNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4\text{-C}$  ( $x = 0,00, 0,05, 0,10$  ve  $0,15$ ) katot materyali ile üretilen  $\text{Li} | 1 \text{ M LiPF}_6 | \text{LiNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4\text{-C}$  pillerinin deşarj kapasitelerinin döngü sayıları ile değişimleri verilmiştir.  $\text{LiNi}_{0,05}\text{Fe}_{0,95}\text{PO}_4\text{-C}$  katodu 0,5 C akım yoğunluğunda başlangıçta  $158,9 \text{ mAhg}^{-1}$  kapasite üretirken, 30 döngü sonunda ise  $156,4 \text{ mAhg}^{-1}$  düzeyine düşmüştür. 30 döngü sonunda yalnızca %1,6'lık bir kapasite

kaybı gözlenmektedir. Bu değerler  $\text{LiCo}_{0,05}\text{Fe}_{0,95}\text{PO}_4\text{-C}$  katot materyali ile oldukça yakındır.  $\text{Ni}^{2+}$  katkısının kristal yapıyı tıpkı  $\text{Co}^{2+}$  katkısında olduğu gibi daha sağlam hale getirdiği ve adeta bir taşıyıcı görevi üstlenerek kristal sistemi, yoğun redoks aktivitesi sırasında çökmelere karşı daha dirençli yaptığını söylemek mümkündür. Diğer  $\text{Ni}^{2+}$  katkılı materyaller de tüm akım yoğunluklarında 30 döngü sonunda başlangıç kapasitesini önemli oranda korumaktadırlar. Tablo 4.15’de nikel katkılı materyallerin döngü performansları sunulmuştur.



Şekil 4.42.  $\text{LiNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4\text{-C}$  ( $x=0,00, 0,05, 0,10$  ve  $0,15$ ) katot materyalleri ile üretilen pillerin  $0,5, 1, 2$  ve  $5\text{ C}$  akım yoğunluklarında deşarj kapasitelerinin döngü sayıları ile değişimi (Sentez yöntemi; sol-gel destekli karbotermal indirgeme, jelleştirici; sitrik asit, kalsinasyon sıcaklığı;  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; %85-15 Ar- $\text{H}_2$  gaz karışımı).

Tablo 4.15.  $\text{LiNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4\text{-C}$  ( $x = 0,00, 0,05, 0,10$  ve  $0,15$ ) katot materyalleri ile üretilen pillerin  $0,5, 1, 2$  ve  $5$  C akım yoğunluklarında başlangıç deşarj kapasiteleri, 30. döngü sonundaki kapasiteleri ve kapasite kayıpları (Sentez yöntemi; sol-jel destekli karbotermal indirgeme, kalsinasyon sıcaklığı;  $600^\circ\text{C}$ , kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; %85-15 Ar- $\text{H}_2$  gaz karışımı, sıcaklık artma-azalma hızı;  $2^\circ\text{Cdak}^{-1}$ ,  $1\text{ C}=170\text{ mAhg}^{-1}$ ).

Katod aktif materyali	Akım Yoğunluğu (C) ( $1\text{ C}=170\text{ mAhg}^{-1}$ )	Başlangıç deşarj kap. ( $\text{mAhg}^{-1}$ )	30. döngü sonunda deşarj kap. ( $\text{mAhg}^{-1}$ )	Kapasite kaybı (%)
$\text{LiFePO}_4\text{-C}$	0,5	151,6	148,2	2,3
$\text{LiFePO}_4\text{-C}$	1	135,3	132,3	2,2
$\text{LiFePO}_4\text{-C}$	2	124,4	120,9	2,8
$\text{LiFePO}_4\text{-C}$	5	103,0	100,5	2,5
$\text{LiNi}_{0,05}\text{Fe}_{0,95}\text{PO}_4\text{-C}$	0,5	158,9	156,4	1,6
$\text{LiNi}_{0,05}\text{Fe}_{0,95}\text{PO}_4\text{-C}$	1	140,2	137,5	1,9
$\text{LiNi}_{0,05}\text{Fe}_{0,95}\text{PO}_4\text{-C}$	2	132,1	128,7	2,6
$\text{LiNi}_{0,05}\text{Fe}_{0,95}\text{PO}_4\text{-C}$	5	112,1	106,5	5
$\text{LiNi}_{0,10}\text{Fe}_{0,90}\text{PO}_4\text{-C}$	0,5	155,1	148,0	4,6
$\text{LiNi}_{0,10}\text{Fe}_{0,90}\text{PO}_4\text{-C}$	1	137,7	131,8	4,3
$\text{LiNi}_{0,10}\text{Fe}_{0,90}\text{PO}_4\text{-C}$	2	126,8	118,8	6,3
$\text{LiNi}_{0,10}\text{Fe}_{0,90}\text{PO}_4\text{-C}$	5	108,8	101,2	7,0
$\text{LiNi}_{0,15}\text{Fe}_{0,85}\text{PO}_4\text{-C}$	0,5	143,3	135,5	5,5
$\text{LiNi}_{0,15}\text{Fe}_{0,85}\text{PO}_4\text{-C}$	1	127,4	116,4	8,6
$\text{LiNi}_{0,15}\text{Fe}_{0,85}\text{PO}_4\text{-C}$	2	116,5	104,7	10,1
$\text{LiNi}_{0,15}\text{Fe}_{0,85}\text{PO}_4\text{-C}$	5	96,0	82,1	14,5

#### 4.3.1. $\text{LiFePO}_4$ kristal sistemine $\text{Mn}^{2+}$ katkılama

Şekil 4.43'de  $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4\text{-C}$  ( $x = 0,00, 0,05, 0,10$  ve  $0,15$ ) katod aktif materyallerine ait XRD kırınım desenleri verilmiştir. XRD bulguları yapının uzay grubu  $Pnma$  ortorombik olivin kristal yapısına ait olduğunu göstermektedir. Veriler detaylı analiz edildiğinde tüm materyallerde  $2\theta = 40,3^\circ$ 'de  $\text{Fe}_2\text{P}$  yapısına ait safsızlık piki gözlenmektedir. Ayrıca  $2\theta = 28,4^\circ$ 'de  $\text{Mn}^{2+}$  katkı miktarı ile artış gösteren ancak tanımlanamayan düşük şiddetli bir pik oluşumu söz konusudur. Bu iki yapıya ait safsızlık piklerinin haricinde farklı bir safsızlık piki gözlenmemektedir.

$\text{Mn}^{2+}$  iyonunun yarıçapı  $83\text{ pm}$ 'dir ( $\text{Li}^+$ :  $76\text{ pm}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ :  $78\text{ pm}$ ). Muhtemelen kristal yapıya giren  $\text{Mn}^{2+}$  iyonlarının büyük bir bölümünün yapının Fe tarafına yerleştiği kabul edilebilir. Safsızlık piki olarak yalnızca sabit ve düşük düzeyli  $\text{Fe}_2\text{P}$  piklerinin bulunması ve  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  safsızlık piklerinin bulunmaması katkılanan  $\text{Mn}^{2+}$  iyonlarının kristal yapıda  $\text{Fe}^{2+}$  iyonlarının yerine konumlandığı ihtimalini güçlendirmektedir.

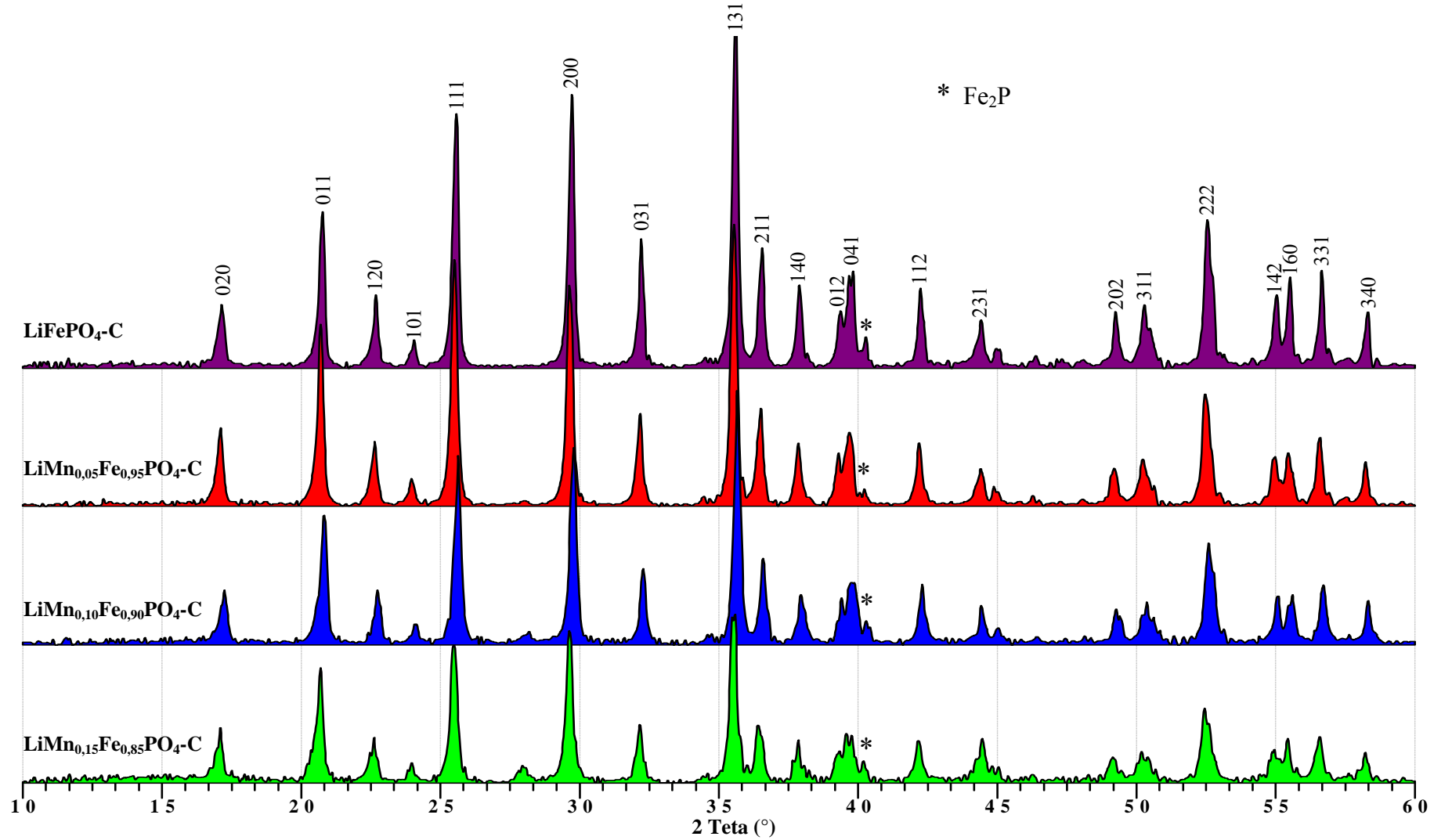
$Mn^{2+}$  iyonlarının yüzdesel olarak hangi konuma yerleştiğini belirlemek için daha ileri spektroskopik tekniklere ihtiyaç duyulmaktadır.

Sentezlenen  $LiMn_xFe_{1-x}PO_4-C$  katot aktif materyallerine ait hesaplanan kafes parametreleri ve seçilmiş literatür örneklerine ait kafes parametre değerleri Tablo 4.16 ve Şekil 4.44'de verilmiştir.  $LiMn_xFe_{1-x}PO_4-C$  materyalinde manganın mol fraksiyonu arttıkça tüm kafes parametreleri ve kafes hacimleri düzenli biçimde artmaktadır. Kafes hacimleri  $x = 0,05$  için %0,07,  $x = 0,10$  için %0,26 ve  $x = 0,15$  için %0,55 oranlarında büyüme kaydetmektedir (Şekil 4.42). Kafes parametreleri ve kafes hacimlerindeki bu artma yarıçapı  $Fe^{2+}$  ve  $Li^+$  iyonlarından büyük olan  $Mn^{2+}$  iyonunun kristal yapı içerisine yerleştiğini göstermektedir.  $Mn^{2+}$  iyonları yapı içerisinde muhtemelen  $Fe^{2+}$  iyonları ile yer değiştirmesi sonucunda kafes gerilmeleri azalacak ve kafes hacminde genişleme meydana gelecektir. İlâveten  $Mn^{2+}$  iyonunun elektronegativitesi  $Fe^{2+}$  iyonundan daha düşüktür. Oksijen çekim kuvvetlerinin düşmesinden ötürü  $Mn-O$  bağının uzunluğunun  $Fe-O$  bağına göre daha kısa olması muhtemeldir, bu da birim hücredeki oktahedral yapıların ve oktahedral yapılara köşe noktalarından ortaklanmış oksijenlerle bağlanmış haldeki tetrahedral  $PO_4$  yapıların birbirlerinden daha da uzaklaşması sonucunu doğurmaktadır.

Tablo 4.16.  $LiMn_xFe_{1-x}PO_4-C$  ( $x=0,00, 0,05, 0,10$  ve  $0,15$ ) katot materyallerine ait hesaplanan kafes parametreleri ve bu değerlerin literatürle karşılaştırılması.

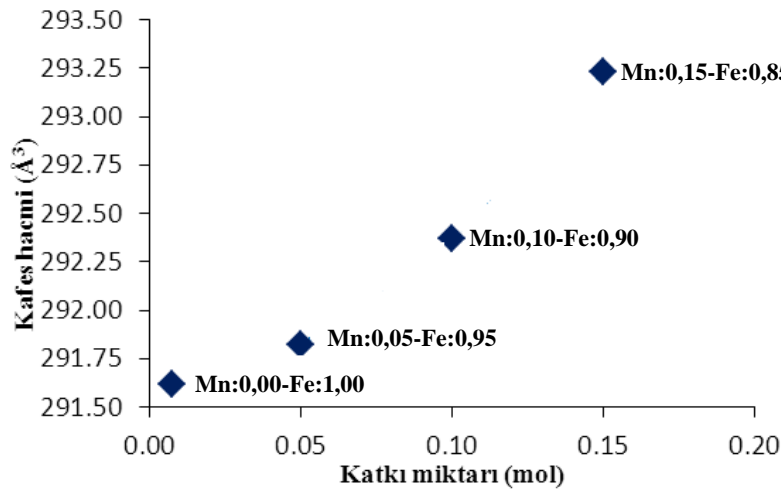
	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	Kaynaklar
<b>LiFePO<sub>4</sub>-C</b>	10,328	6,004	4,702	291,62	Bu çalışma
<b>LiMn<sub>0,05</sub>Fe<sub>0,95</sub>PO<sub>4</sub>-C</b>	10,336	6,002	4,704	291,82	Bu çalışma
<b>LiMn<sub>0,10</sub>Fe<sub>0,90</sub>PO<sub>4</sub>-C</b>	10,341	6,008	4,706	292,37	Bu çalışma
<b>LiMn<sub>0,15</sub>Fe<sub>0,85</sub>PO<sub>4</sub>-C</b>	10,351	6,016	4,709	293,23	Bu çalışma
<b>LiFePO<sub>4</sub>-C</b>	10,352	6,016	4,681	291,52	[157]
<b>LiMn<sub>0,10</sub>Fe<sub>0,90</sub>PO<sub>4</sub>-C</b>	10,362	6,034	4,697	293,75	[162]
<b>LiMn<sub>0,15</sub>Fe<sub>0,85</sub>PO<sub>4</sub>-C</b>	10,350	6,011	4,704	292,75	[163]



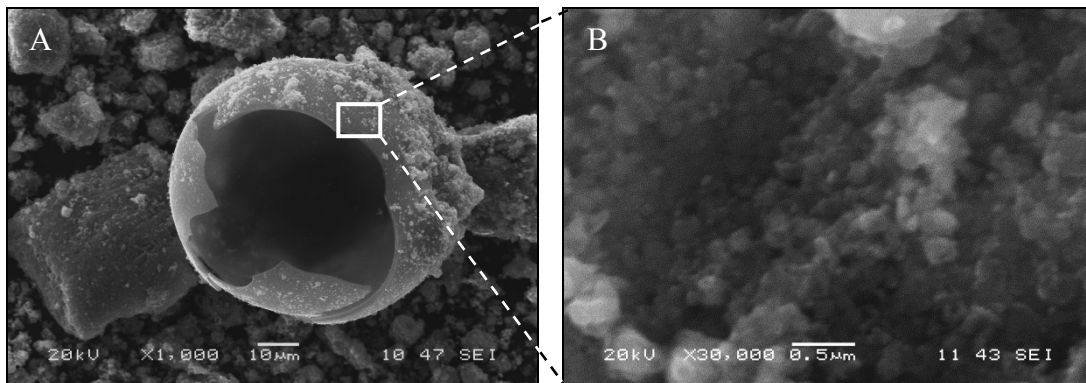


Şekil 4.43. Mn<sup>2+</sup> iyonları ile katılanmış LiMn<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub>-C (x=0,00, 0,05, 0,10 ve 0,15) katot aktif materyallerinin XRD kırınım desenleri (Sentez yöntemi; sol-gel destekli karbotermal indirgeme, jelleştirici; sitrik asit, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; %85-15 Ar-H<sub>2</sub> gaz karışımı, ısıtma-soğutma hızı; 2 °Cdak<sup>-1</sup>).

Şekil 4.45’de  $\text{LiMn}_{0,15}\text{Fe}_{0,85}\text{PO}_4\text{-C}$  materyaline ait SEM görüntüleri verilmiştir. Büyük partiküllerin (Şekil 4.45-A) kalsinasyon sırasında çıkan gazlar sebebiyle içleri oyulmuş küre şeklinde, işaretli bölgeden alınan görüntüde (Şekil 4.45-B) ise partiküllerin aglomera oldukları ve partikül boyutlarının 100-150 nm aralığında olduğu görülmektedir. Diğer katkılı materyallerin de SEM görüntüleri benzer olduğundan şekilde gösterilmemiştir. Şekil 4.45’de ise numunenin seçilmiş bölgesi üzerinden alınan EDS analizi verilmiştir. Belirlenen bölge içerisinde Mn elementinin varlığını gösteren pikler görülmektedir.

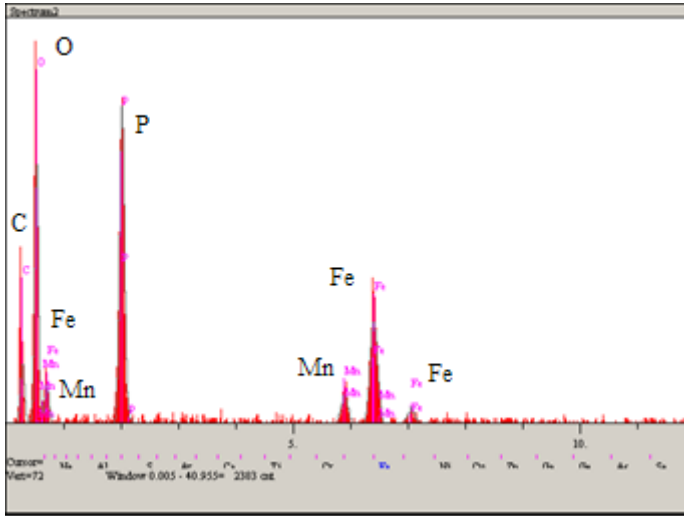


Şekil 4.44.  $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4\text{-C}$  ( $x = 0,00, 0,05, 0,10$  ve  $0,15$ ) katot materyallerinin  $\text{Mn}^{2+}$  katkı miktarları ile kafes hacimleri arasındaki ilişki grafiği (Sentez yöntemi; sol-gel destekli karbotermal indirgeme, jelleştirici; sitrik asit, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; %85-15 Ar-H<sub>2</sub> gaz karışımı, ısıtma-soğutma hızı; 2 °Cdak<sup>-1</sup>).

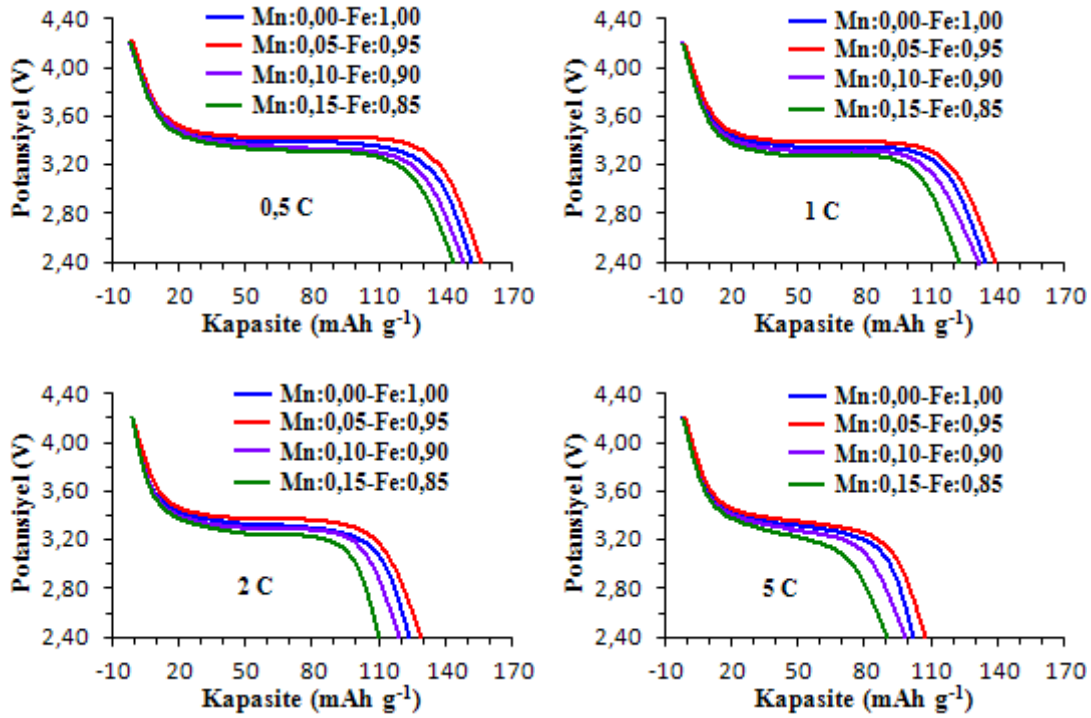


Şekil 4.45.  $\text{LiMn}_{0,15}\text{Fe}_{0,85}\text{PO}_4\text{-C}$  katot materyaline ait SEM görüntüleri (Sentez yöntemi; sol-gel destekli karbotermal indirgeme, jelleştirici; sitrik asit, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; %85- 15 Ar-H<sub>2</sub> gaz karışımı, ısıtma-soğutma hızı; 2 °Cdak<sup>-1</sup>).

$\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4\text{-C}$  ( $x = 0,00, 0,05, 0,10$  ve  $0,15$ ) katot materyali ile üretilen  $\text{Li} \mid 1 \text{ M LiPF}_6 \mid \text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4\text{-C}$  pillerinin  $0,5, 1, 2$  ve  $5 \text{ C}$  akım yoğunluklarında ( $1 \text{ C} = 170 \text{ mAhg}^{-1}$ ) ve  $2,4\text{-}4,4 \text{ V}$  potansiyel aralığındaki başlangıç deşarj eğrileri Şekil 4.47’de verilmiştir. Tüm akım yoğunluklarında en yüksek elektrokimyasal performansı  $\text{LiMn}_{0,05}\text{Fe}_{0,95}\text{PO}_4\text{-C}$  katot materyali ile üretilen piller göstermektedir. Bu piller  $0,5, 1, 2$  ve  $5 \text{ C}$  akım yoğunluklarında sırası ile  $157,7, 139,8, 129,8$  ve  $108,6 \text{ mAhg}^{-1}$  başlangıç kapasitesi üretmektedirler.  $0,5 \text{ C}$  akım yoğunluğunda elde edilen  $157,7 \text{ mAhg}^{-1}$  kapasite değeri  $\text{LiFePO}_4$  materyalinin teorik kapasitesinin %92,8’ine karşılık gelmektedir.  $\text{Mn}^{2+}$  katkı miktarı  $0,10$  ve  $0,15$  mol seviyesine çıkarıldığında ise başlangıç kapasiteleri tüm akım yoğunluklarında  $\text{LiFePO}_4\text{-C}$  materyalinin gerisinde kalmaktadır. Sentezlenen dört katot aktif materyalinin başlangıç kapasiteleri bakımından ilişkileri  $\text{LiMn}_{0,05}\text{Fe}_{0,95}\text{PO}_4\text{-C} > \text{LiFePO}_4\text{-C} > \text{LiMn}_{0,10}\text{Fe}_{0,90}\text{PO}_4\text{-C} > \text{LiMn}_{0,15}\text{Fe}_{0,85}\text{PO}_4\text{-C}$  sıralaması ile verilebilir.

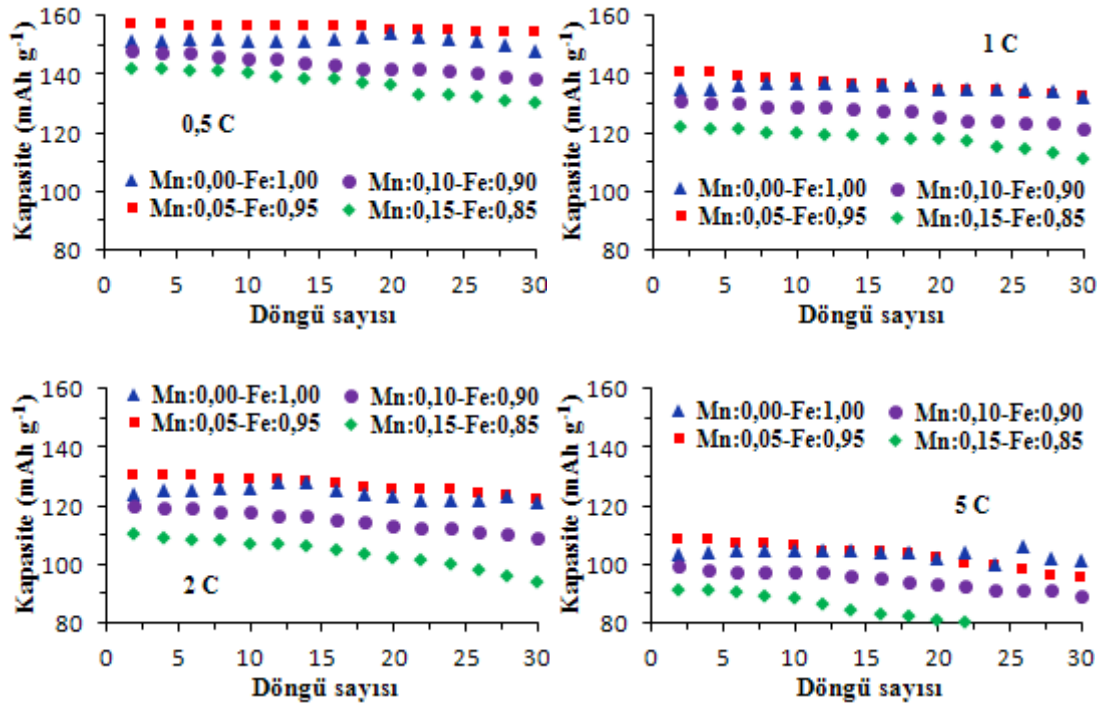


Şekil 4.46.  $\text{LiMn}_{0,05}\text{Fe}_{0,95}\text{PO}_4\text{-C}$  katot materyali numunesinin seçilmiş bir bölgesinden alınan EDS analizi (Sentez yöntemi; sol-gel destekli karbotermal indirgeme, jelleştirici; sitrik asit, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; %85-15  $\text{Ar-H}_2$  gaz karışımı, ısıtma-soğutma hızı;  $2 \text{ }^\circ\text{Cdak}^{-1}$ ).



Şekil 4.47.  $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4\text{-C}$  ( $x = 0,00, 0,05, 0,10$  ve  $0,15$ ) katot materyalleri ile üretilen pillerin 0,5, 1, 2 ve 5 C akım yoğunluklarında 2,4-4,4 V potansiyel aralığında deşarj eğrileri (Sentez yöntemi; sol-gel destekli karbotermal indirgeme, jelleştirici; sitrik asit, kalsinasyon sıcaklığı; 600 °C, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; %85-15 Ar-H<sub>2</sub> gaz karışımı).

Şekil 4.48’de ise  $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4\text{-C}$  ( $x = 0,00, 0,05, 0,10$  ve  $0,15$ ) katot materyali ile üretilen  $\text{Li} | 1 \text{ M LiPF}_6 | \text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4\text{-C}$  pillerinin deşarj kapasitelerinin döngü sayıları ile değişimleri verilmiştir.  $\text{LiMn}_{0,05}\text{Fe}_{0,95}\text{PO}_4\text{-C}$  katodu 0,5 C akım yoğunluğunda başlangıçta  $157,7 \text{ mAhg}^{-1}$  kapasite üretirken, 30 döngü sonunda ise  $153,3 \text{ mAhg}^{-1}$  düzeyine düşmüştür. 30 döngü sonunda yalnızca %2,8’lik bir kapasite kaybı gözlenmektedir. Aynı materyal diğer akım yoğunluklarında da 30 döngü sonunda başlangıç kapasitesini büyük oranda korumaktadır. Tablo 4.17’de sentezlenen materyallerin döngü performansları sunulmuştur.



Şekil 4.48.  $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4\text{-C}$  ( $x = 0,00, 0,05, 0,10$  ve  $0,15$ ) katot materyalleri ile üretilen pillerin 0,5, 1, 2 ve 5 C akım yoğunluklarında deşarj kapasitelerinin döngü sayıları ile değişimi (Sentez yöntemi; sol-gel destekli karbotermal indirgeme, jelleştirici; sitrik asit, kalsinasyon sıcaklığı; 600 °C, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; %85-15 Ar-H<sub>2</sub> gaz karışımı).

Tablo 4.17.  $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4\text{-C}$  ( $x = 0,00, 0,05, 0,10$  ve  $0,15$ ) katot materyalleri ile üretilen pillerin 0,5, 1, 2 ve 5 C akım yoğunluklarında başlangıç deşarj kapasiteleri, 30. döngü sonundaki kapasiteleri ve kapasite kayıpları (Sentez yöntemi; sol-jel destekli karbotermal indirgeme, kalsinasyon sıcaklığı; 600 °C, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; %85-15 Ar-H<sub>2</sub> gaz karışımı, sıcaklık artma-azalma hızı; 2 °Cdk<sup>-1</sup>, 1 C=170 mAhg<sup>-1</sup>).

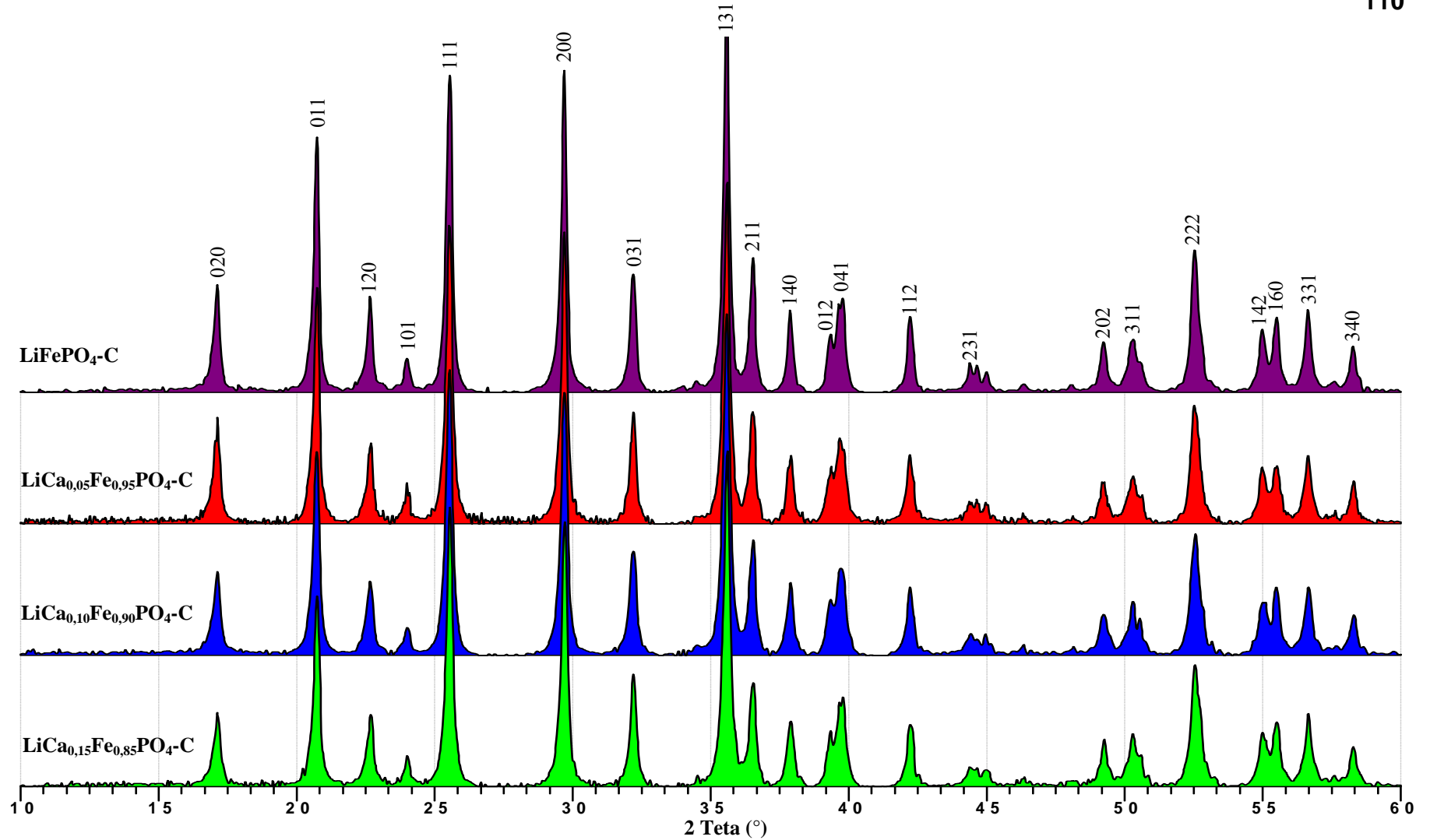
Katot aktif materyali	Akım Yoğunluğu (C) (1 C=170 mAhg <sup>-1</sup> )	Başlangıç deşarj kap. (mAhg <sup>-1</sup> )	30. döngü sonunda deşarj kap. (mAhg <sup>-1</sup> )	Kapasite kaybı (%)
LiFePO <sub>4</sub> -C	0,5	151,6	148,2	2,3
LiFePO <sub>4</sub> -C	1	135,3	132,3	2,2
LiFePO <sub>4</sub> -C	2	124,4	120,9	2,8
LiFePO <sub>4</sub> -C	5	103,0	100,5	2,5
LiMn <sub>0,05</sub> Fe <sub>0,95</sub> PO <sub>4</sub> -C	0,5	157,7	153,3	2,8
LiMn <sub>0,05</sub> Fe <sub>0,95</sub> PO <sub>4</sub> -C	1	139,8	132,1	5,5
LiMn <sub>0,05</sub> Fe <sub>0,95</sub> PO <sub>4</sub> -C	2	129,8	122,6	5,6
LiMn <sub>0,05</sub> Fe <sub>0,95</sub> PO <sub>4</sub> -C	5	108,6	96,2	13,4
LiMn <sub>0,10</sub> Fe <sub>0,90</sub> PO <sub>4</sub> -C	0,5	147,6	139,5	5,5
LiMn <sub>0,10</sub> Fe <sub>0,90</sub> PO <sub>4</sub> -C	1	131,0	122,0	6,9
LiMn <sub>0,10</sub> Fe <sub>0,90</sub> PO <sub>4</sub> -C	2	119,8	108,1	9,8
LiMn <sub>0,10</sub> Fe <sub>0,90</sub> PO <sub>4</sub> -C	5	99,7	86,4	13,3
LiMn <sub>0,15</sub> Fe <sub>0,85</sub> PO <sub>4</sub> -C	0,5	142,9	129,5	9,4
LiMn <sub>0,15</sub> Fe <sub>0,85</sub> PO <sub>4</sub> -C	1	122,0	109,8	10,0
LiMn <sub>0,15</sub> Fe <sub>0,85</sub> PO <sub>4</sub> -C	2	109,8	90,6	17,5
LiMn <sub>0,15</sub> Fe <sub>0,85</sub> PO <sub>4</sub> -C	5	90,8	76,9	15,3

### 4.3.1. LiFePO<sub>4</sub> kristal sistemine Ca<sup>2+</sup> katkılama

Şekil 4.49’da LiCa<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub>-C (x = 0,00, 0,05, 0,10 ve 0,15) katot aktif materyallerine ait XRD kırınım desenleri verilmiştir. XRD bulguları yapının uzay grubu *Pnma* ortorombik olivin kristal yapısına ait olduğunu göstermektedir. XRD verileri analiz edildiğinde katkılama işlemiyle ilgili bir kanıt bulunamamıştır. Materyallerin hiçbirinde safsızlık fazlarına ait bir pik gözlenmemektedir.

Ca<sup>2+</sup> iyonunun yarıçapı 100 pm’dir (Li<sup>+</sup>: 76 pm, Fe<sup>2+</sup>: 78 pm). Bu yarıçap değeri Li<sup>+</sup>, Fe<sup>2+</sup> iyonlarının yarıçap değerlerinden oldukça büyüktür. XRD verilerinin de hiçbir değişiklik içermemesi muhtemelen Ca<sup>2+</sup> iyonlarının kristal yapıya giremediğini veya yüzey kısımlara yakın olacak şekilde çok az miktarda yerleştiğini ifade etmektedir.

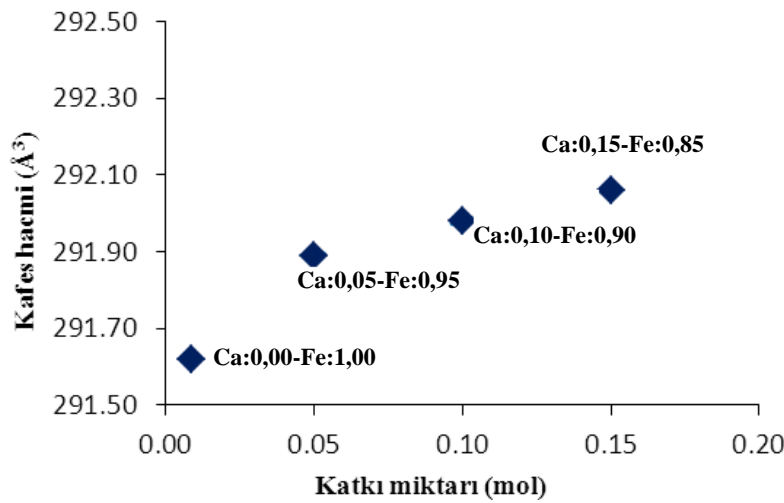
Sentezlenen LiCa<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub>-C katot aktif materyallerine ait hesaplanan kafes parametreleri Tablo 4.18 ve Şekil 4.50’de verilmiştir. LiCa<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub>-C materyalinde manganın mol fraksiyonu artmasına rağmen kafes parametreleri ve kafes hacimlerinde çok az bir değişim gerçekleşmektedir. Kafes hacimleri x = 0,05 için %0,09, x = 0,10 için %0,12 ve x = 0,15 için %0,15 oranlarında artış kaydetmektedir (Şekil 4.50). Oysaki Ca<sup>2+</sup> iyonlarının kristal sisteme yerleşmiş olmaları durumunda kafes hacminin belirgin biçimde artması beklenirdi. Çünkü Ca<sup>2+</sup> iyonlarının yarıçapı Fe<sup>2+</sup> ve Li<sup>+</sup> iyonlarından çok büyüktür. Bu durumda LiFePO<sub>4</sub> katot aktif materyalinin kristal yapısına katkılama yapmak için Ca<sup>2+</sup> katyonunun uygun olmadığını söylemek mümkündür.



Şekil 4.49.  $\text{Ca}^{2+}$  iyonları ile katkılanmış  $\text{LiCa}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4\text{-C}$  ( $x=0,00, 0,05, 0,10$  ve  $0,15$ ) katot aktif materyallerinin XRD kırınım desenleri (Sentez yöntemi; mikrodalga-hidrotermal, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; %85-15 Ar- $\text{H}_2$  gaz karışımı, ısıtma-soğutma hızı;  $2\text{ }^\circ\text{Cdak}^{-1}$ ).

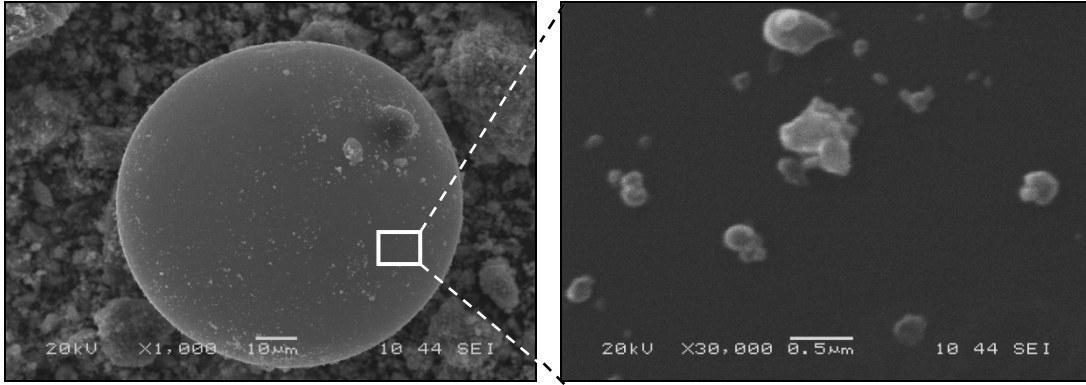
Tablo 4.18.  $\text{LiCa}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4\text{-C}$  ( $x=0,00, 0,05, 0,10$  ve  $0,15$ ) katot materyallerine ait hesaplanan kafes parametreleri.

	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )
<b>LiFePO<sub>4</sub>-C</b>	10,328	6,004	4,702	291,62
<b>LiCa<sub>0,05</sub>Fe<sub>0,95</sub>PO<sub>4</sub>-C</b>	10,330	6,007	4,704	291,89
<b>LiCa<sub>0,10</sub>Fe<sub>0,90</sub>PO<sub>4</sub>-C</b>	10,331	6,007	4,705	291,98
<b>LiCa<sub>0,15</sub>Fe<sub>0,85</sub>PO<sub>4</sub>-C</b>	10,334	6,007	4,705	292,06

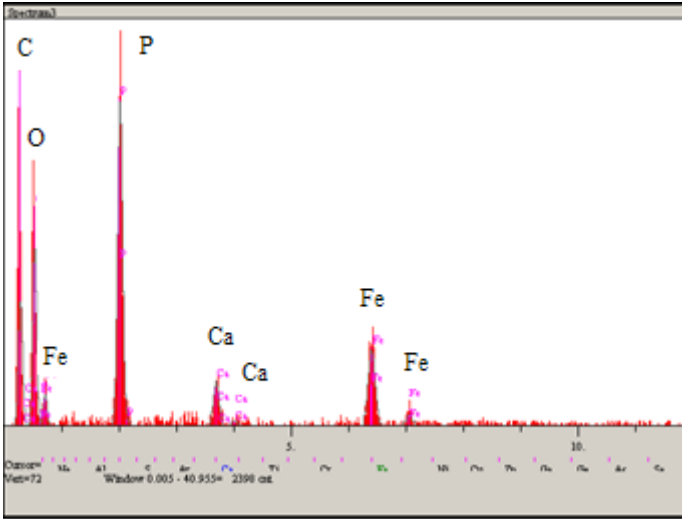
Şekil 4.50.  $\text{LiCa}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4\text{-C}$  ( $x = 0,00, 0,05, 0,10$  ve  $0,15$ ) katot materyallerinin  $\text{Ca}^{2+}$  katkı miktarları ile kafes hacimleri arasındaki ilişki grafiği (Sentez yöntemi; mikrodalga-hidrotermal, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; %85-15 Ar-H<sub>2</sub> gaz karışımı, ısıtma-soğutma hızı; 2 °Cdak<sup>-1</sup>).

Şekil 4.51’de  $\text{LiCa}_{0,15}\text{Fe}_{0,85}\text{PO}_4\text{-C}$  materyaline ait SEM görüntüleri verilmiştir. Büyük partiküllerin (Şekil 4.51-A) küresel morfolojiye sahip oldukları, gösterilen bölgeden alınan görüntüde (Şekil 4.51-B) ise partiküllerin düzensiz bir morfolojiye sahip oldukları ve partikül boyutlarının 150-250 nm aralığında olduğu görülmektedir. Diğer  $\text{Ca}^{2+}$  katkıli materyallerin de SEM görüntüleri benzer olduğundan şekilde gösterilmemiştir. Şekil 4.52’de ise numunenin seçilmiş bölgesi üzerinden alınan EDS paterni verilmiştir. Belirlenen bölge içerisinde Ca elementinin varlığını gösteren pikler görülmektedir.





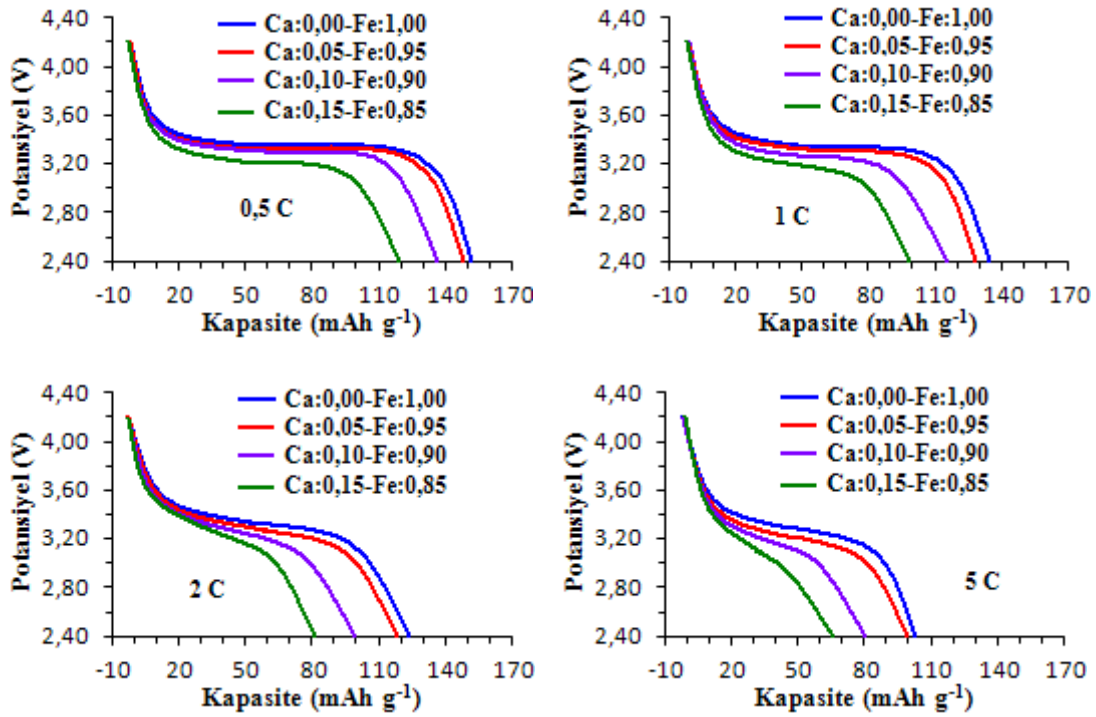
Şekil 4.51.  $\text{LiCa}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{PO}_4\text{-C}$  katot materyaline ait SEM görüntüleri (Sentez yöntemi; mikrodalga-hidrotermal, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; %85-15  $\text{Ar-H}_2$  gaz karışımı, ısıtma-soğutma hızı;  $2^\circ\text{Cdak}^{-1}$ ).



Şekil 4.52.  $\text{LiCa}_{0.05}\text{Fe}_{0.95}\text{PO}_4\text{-C}$  katot materyali numunesinin seçilmiş bir bölgesinden alınan EDS analizi (Sentez yöntemi; mikrodalga-hidrotermal, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; %85-15  $\text{Ar-H}_2$  gaz karışımı, ısıtma-soğutma hızı;  $2^\circ\text{Cdak}^{-1}$ ).

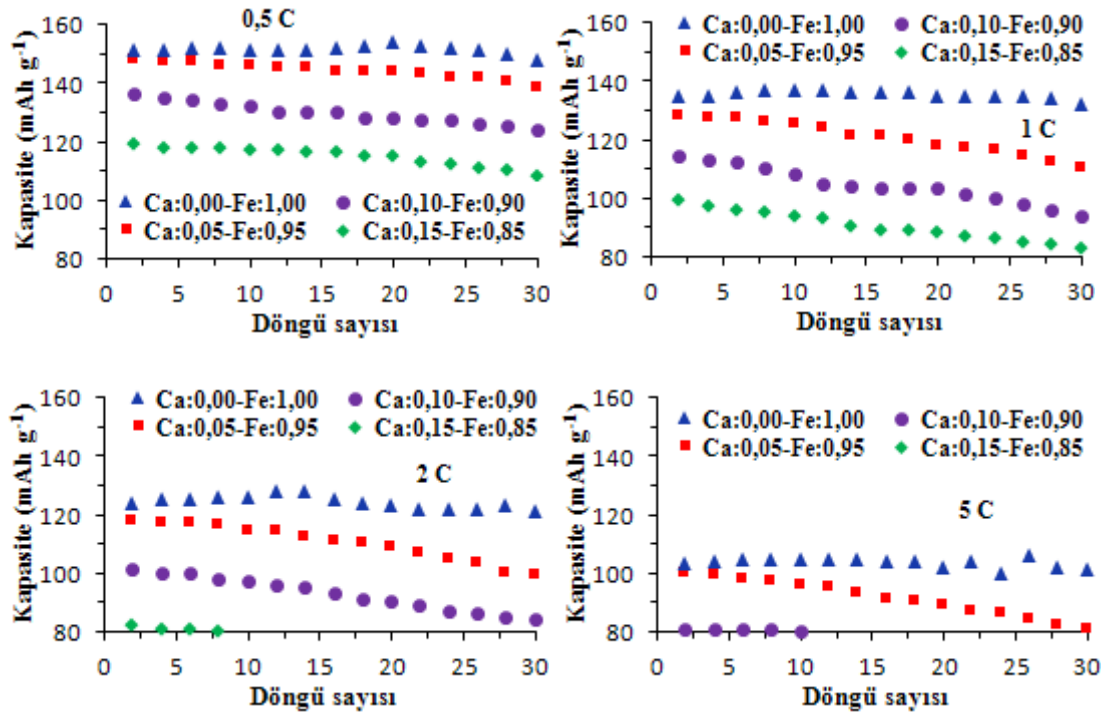
$\text{LiCa}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4\text{-C}$  ( $x = 0,00, 0,05, 0,10$  ve  $0,15$ ) katot materyali ile üretilen  $\text{Li} \mid 1 \text{ M LiPF}_6 \mid \text{LiCa}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4\text{-C}$  pillerinin 0,5, 1, 2 ve 5 C akım yoğunluklarında ( $1 \text{ C} = 170 \text{ mAhg}^{-1}$ ) ve 2,4-4,4 V potansiyel aralığındaki başlangıç deşarj eğrileri Şekil 4.53’de verilmiştir. Hiçbir akım yoğunluğunda  $\text{Ca}^{2+}$  katkılı katot materyalleri  $\text{LiFePO}_4\text{-C}$  materyalinin ürettiği başlangıç kapasitesine ulaşamamıştır.  $\text{LiFePO}_4\text{-C}$  materyalinin ürettiği kapasite 0,5 C akım yoğunluğunda  $151,6 \text{ mAhg}^{-1}$  iken  $\text{LiCa}_{0.05}\text{Fe}_{0.95}\text{PO}_4\text{-C}$  katot materyalinin ise 0,5, 1, 2 ve 5 C akım yoğunluklarında sırası ile 148,2, 128,3, 117,9 ve  $100,2 \text{ mAhg}^{-1}$  seviyesindedir.  $\text{Ca}^{2+}$  katkı miktarı 0,10 ve 0,15 mol seviyesine çıkarıldığında ise başlangıç kapasiteleri tüm akım

yoğunluklarında düzenli olarak azalmaktadır.  $\text{Ca}^{2+}$  katkısının  $\text{LiFePO}_4$  materyali için uygun olmadığını söylemek mümkündür. Sentezlenen dört katot aktif materyalinin başlangıç kapasiteleri bakımından ilişkileri  $\text{LiFePO}_4\text{-C} > \text{LiCa}_{0,05}\text{Fe}_{0,95}\text{PO}_4\text{-C} > \text{LiCa}_{0,10}\text{Fe}_{0,90}\text{PO}_4\text{-C} > \text{LiCa}_{0,15}\text{Fe}_{0,85}\text{PO}_4\text{-C}$  sıralaması ile verilebilir.



Şekil 4.53.  $\text{LiCa}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4\text{-C}$  ( $x = 0,00, 0,05, 0,10$  ve  $0,15$ ) katot materyalleri ile üretilen pillerin  $0,5, 1, 2$  ve  $5\text{ C}$  akım yoğunluklarında  $2,4\text{-}4,4\text{ V}$  potansiyel aralığında deşarj eğrileri (Sentez yöntemi; mikrodalgahidrotermal, kalsinasyon sıcaklığı;  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , kalsinasyon süresi;  $5$  saat, kalsinasyon atmosferi;  $\%85\text{-}15$   $\text{Ar-H}_2$  gaz karışımı).

Şekil 4.54’de ise  $\text{LiCa}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4\text{-C}$  ( $x = 0,00, 0,05, 0,10$  ve  $0,15$ ) katot materyali ile üretilen  $\text{Li} | 1\text{ M LiPF}_6 | \text{LiCa}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4\text{-C}$  pillerinin deşarj kapasitelerinin döngü sayıları ile değişimleri verilmiştir.  $\text{LiCa}_{0,05}\text{Fe}_{0,95}\text{PO}_4\text{-C}$  katodu  $0,5\text{ C}$  akım yoğunluğunda başlangıçta  $148,2\text{ mAhg}^{-1}$  kapasite üretirken,  $30$  döngü sonunda ise  $139,1\text{ mAhg}^{-1}$  düzeyine düşmüştür.  $30$  döngü sonunda  $0,5\text{ C}$  gibi düşük bir akım yoğunluğunda bile  $\%7,2$ ’lik bir kapasite kaybı gözlenmektedir. Bu durum  $\text{Ca}^{2+}$  katkılı materyallerin döngü kararlılığı noktasında da nitelikli bir performansa sahip olmadığını ortaya koymaktadır. Diğer  $\text{Ca}^{2+}$  katkılı materyaller de tüm akım yoğunluklarında  $30$  döngü sonunda başlangıç kapasitesini önemli oranda yitirmektedirler (Tablo 4.19).



Şekil 4.54.  $\text{LiCa}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4\text{-C}$  ( $x = 0,00, 0,05, 0,10$  ve  $0,15$ ) katot materyalleri ile üretilen pillerin 0,5, 1, 2 ve 5 C akım yoğunluklarında deşarj kapasitelerinin döngü sayıları ile değişimi (Sentez yöntemi; mikrodalga-hidrotermal, kalsinasyon sıcaklığı; 600 °C, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; %85-15  $\text{Ar-H}_2$  gaz karışımı).

Tablo 4.19.  $\text{LiCa}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4\text{-C}$  ( $x = 0,00, 0,05, 0,10$  ve  $0,15$ ) katot materyalleri ile üretilen pillerin 0,5, 1, 2 ve 5 C akım yoğunluklarında başlangıç deşarj kapasiteleri, 30. döngü sonundaki kapasiteleri ve kapasite kayıpları (Sentez yöntemi; mikrodalga-hidrotermal, kalsinasyon sıcaklığı; 600 °C, kalsinasyon süresi; 5 saat, kalsinasyon atmosferi; %85-15  $\text{Ar-H}_2$  gaz karışımı, sıcaklık artma-azalma hızı; 2 °Cdk<sup>-1</sup>, 1 C=170 mAhg<sup>-1</sup>).

Katot aktif materyali	Akım Yoğunluğu (C) (1 C=170 mAhg <sup>-1</sup> )	Başlangıç deşarj kap. (mAhg <sup>-1</sup> )	30. döngü sonunda deşarj kap. (mAhg <sup>-1</sup> )	Kapasite kaybı (%)
$\text{LiFePO}_4\text{-C}$	0,5	151,6	148,2	2,3
$\text{LiFePO}_4\text{-C}$	1	135,3	132,3	2,2
$\text{LiFePO}_4\text{-C}$	2	124,4	120,9	2,8
$\text{LiFePO}_4\text{-C}$	5	103,0	100,5	2,5
$\text{LiCa}_{0,05}\text{Fe}_{0,95}\text{PO}_4\text{-C}$	0,5	148,2	139,1	7,2
$\text{LiCa}_{0,05}\text{Fe}_{0,95}\text{PO}_4\text{-C}$	1	128,3	110,1	14,2
$\text{LiCa}_{0,05}\text{Fe}_{0,95}\text{PO}_4\text{-C}$	2	117,9	100,3	15,0
$\text{LiCa}_{0,05}\text{Fe}_{0,95}\text{PO}_4\text{-C}$	5	100,2	80,3	19,9
$\text{LiCa}_{0,10}\text{Fe}_{0,90}\text{PO}_4\text{-C}$	0,5	136,9	122,0	10,9
$\text{LiCa}_{0,10}\text{Fe}_{0,90}\text{PO}_4\text{-C}$	1	114,4	92,2	19,4
$\text{LiCa}_{0,10}\text{Fe}_{0,90}\text{PO}_4\text{-C}$	2	100,0	83,3	16,7
$\text{LiCa}_{0,10}\text{Fe}_{0,90}\text{PO}_4\text{-C}$	5	80,4	61,7	23,3
$\text{LiCa}_{0,15}\text{Fe}_{0,85}\text{PO}_4\text{-C}$	0,5	119,7	108,2	9,6
$\text{LiCa}_{0,15}\text{Fe}_{0,85}\text{PO}_4\text{-C}$	1	99,8	82,6	17,2
$\text{LiCa}_{0,15}\text{Fe}_{0,85}\text{PO}_4\text{-C}$	2	82,1	59,8	27,2
$\text{LiCa}_{0,15}\text{Fe}_{0,85}\text{PO}_4\text{-C}$	5	67,0	41,7	37,8

## BÖLÜM 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

LiFePO<sub>4</sub> katot aktif materyali öncelikle üç ısı işlem parametresi referans alınarak basit çöktürme yöntemiyle saf olarak sentezlenmiş ve parametreler optimize edilmiştir. İkinci aşamada LiFePO<sub>4</sub> moleküllerinin yüzeyleri farklı kimyasal karakterlere sahip beş karbon kaynağı kullanılmak suretiyle nanometre ölçeğinde karbon elementiyle kaplanarak elektronik iletkenlik yetenekleri artırılmıştır. Üçüncü aşamada ise yüzeyi karbon ile kaplanmış LiFePO<sub>4</sub>-C molekülünün kristal örgüsüne dört metal katyonu çeşitli mol fraksiyonlarında katılarak katot materyalinin elektrokimyasal performansı daha da artırılmıştır.

Elde edilen LiFePO<sub>4</sub>, LiFePO<sub>4</sub>-C ve LiM<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub>-C katot materyalleri yapısal olarak XRD, EDS, ICP, TGA ve hesaplanan kafes parametreleri ile karakterize edilmiştir. Morfolojik karakterizasyon ise SEM, HR-TEM ve BET yardımı ile gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal nitelikler ise kronopotansiyometrik ve voltametrik şarj-deşarj testleri ile ölçülmüştür.

Saf LiFePO<sub>4</sub> katot materyallerinin sentezi sürecinde yapılan optimizasyon çalışmaları neticesinde optimum kalsinasyon sıcaklığının 600 °C, optimum kalsinasyon süresinin 5 saat ve optimum sıcaklık artma-azalma hızının 2 °Cdak<sup>-1</sup> olduğu bulunmuştur. 600 °C'nin altındaki sıcaklıklarda kristal kalitesinin yetersizliği, yüksek sıcaklıklarda ise oluşan safsızlık fazları nedenleriyle LiFePO<sub>4</sub> katot materyalinin elektrokimyasal performansı düşmektedir. Kalsinasyon süresinin 3 saat olması durumunda kristalizasyon düzeyinin yetersizliği, 7 veya 9 saat olması durumunda ise yüksek partikül boyutlarından ötürü LiFePO<sub>4</sub> materyalinin elektrokimyasal performansı olumsuz etkilenmektedir. 2 °Cdak<sup>-1</sup> sıcaklık artma-azalma hızlarında ise elde edilen materyallerin partikül boyutları artmakta ve nanometre ölçeğinden uzaklaşmaktadır.

Yüzeyleri farklı karbon kaynaklarından sağlanan karbon elementi ile kaplanan  $\text{LiFePO}_4\text{-C}$  kompozit materyalleri ise en yüksek elektrokimyasal performansı tannik asit molekülleri ile göstermektedir. Piroliz sonucu arta kalan karbon miktarı bakımından stearik asitten daha az karbon içeriğine sahip olmasına rağmen, tannik asit kullanılarak karbon kaplanmış materyal, yüzeyinin daha poröz olmasından ötürü daha üstün bir elektrokimyasal performansa sahiptir. Başlangıç karbon yüzdeleri bakımından ise %20 karbon miktarı optimum miktar olarak bulunmuştur.

Kasyon katkılama işlemleri sonucunda ise  $\text{Ni}^{2+}$  katkısının elektrokimyasal açıdan yapıyı daha verimli kıldığı bulunmuştur.  $\text{Ni}^{2+}$  katkı miktarı artışıyla paralel olarak oluşan  $\text{Fe}_2\text{P}$  yapısının yüksek elektronik iletkenliğinin  $\text{LiNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4\text{-C}$  materyalinin elektrokimyasal performansını pozitif yönde etkilediği sonucuna varılmıştır.  $\text{Ca}^{2+}$  iyonunun ise iyonik çapının gerek  $\text{Li}^+$  gerekse de  $\text{Fe}^{2+}$  iyonundan oldukça büyük olmasından ötürü uygun bir katkı iyonu olmadığı sonucuna ulaşılmıştır.

Optimize edilen tüm ısıl işlem parametreler sonucunda saf  $\text{LiFePO}_4$  materyalinin kapasitesi  $\sim 90 \text{ mAhg}^{-1}$  olarak bulunmuştur.  $\text{LiFePO}_4$  katot materyalinin teorik kapasitesinin  $170 \text{ mAhg}^{-1}$  olduğu düşünüldüğünde saf  $\text{LiFePO}_4$  materyalinin Li-iyon pillerde katot olarak kullanılması mümkün gözükmemektedir. Tannik asit kullanılarak karbon kaplama yapılan  $\text{LiFePO}_4\text{-C}$  materyalinin ürettiği kapasite  $\sim 152 \text{ mAhg}^{-1}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  katkılı  $\text{LiNi}_{0,05}\text{Fe}_{0,95}\text{PO}_4\text{-C}$  materyalinin kapasitesi ise  $\sim 159 \text{ mAhg}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Bu değerler  $\text{LiFePO}_4$  materyalinin teorik kapasitesinin sırasıyla %89 ve %93'üne karşılık gelmektedir. Elde edilen veriler literatür ile karşılaştırıldığında benzer oldukları ve ticari Li-iyon pillerde katot olarak kullanılma potansiyeline sahip olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Ulaşılan deneysel bulgular ve yapılan tartışmalar neticesinde, bu konuda yapılacak çalışmalar için  $\text{LiFePO}_4$  katot materyali ile ilgili aşağıdaki öneriler sıralanabilir.

(a) Sentez sıcaklıkları çeşitlendirilerek  $\text{LiFePO}_4$  materyalinin kristalizasyon davranışı daha detaylı bir şekilde incelenebilir.

(b) Kalsinasyon süreleri daha detaylı olarak çalışılabilir ve kalsinasyon esnasındaki gaz atmosferi noktasında farklı kimyasal özelliklere sahip gazların materyal üzerindeki etkileri değerlendirilebilir.

(c) Kalsinasyon sıcaklığına ulaşma ve özellikle soğuma hızları noktasında sıcaklık kontrolünü daha verimli sağlayan cihazlar ile çalışmalar yapılabilir.

(d) Karbon kaynaklarının seçiminde daha ucuz ve tercihen bitkisel kökenli organik maddelerle kaplama çalışmaları denenebilir.

(e) Karbon kaplama yerine uygun bir metal oksit ile kaplama çalışması yapılabilir. Ayrıca karbon kaplamaya ilave olarak ikincil bir faz olarak da metal oksitler değerlendirilebilir.

(f) Karbon kaplama işleminde özellikle hidrotermal ve eritme metodu (molten state) düşük sentez sıcaklıkları ve morfoloji kontrolü gibi üstünlükler sağladıklarından gelecek vaat etmektedirler. Bu sentez yöntemleri kullanılarak daha ince ve homojen karbon kaplama çalışmaları yapılabilir.

(g) Metal katkılama çalışmalarında farklı stokiyometrilere üzerinde yoğunlaşılabilir.

(h) Sentez sırasında ve sentez sonrasında katkılama yapılarak aralarındaki ilişki incelenebilir.

(j) Süpervalent katyonlar ile düşük seviyeli katkılama çalışmaları yapılabilir.

(k) Aynı anda iki metal katkılama işlemi gerçekleştirilerek elektrokimyasal özellikler üzerindeki etkileri incelenebilir.

## KAYNAKLAR

- [1] CHIANG CY., SU HC., WU PJ., Vanadium substitution of LiFePO<sub>4</sub> cathode active materials to enhance the capacity of LiFePO<sub>4</sub>-based lithium-ion batteries. *J. Physical Chem.* 2012; 116:24424–24429.
- [2] AKTAŞ S., Bitmiş lityum-ion ikincil pillerinden metalik değerlerin geri kazanımı ve fray-farthing-chen (FFC) cambridge prosesi ile metalik kobalt üretimi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 2007:12-13.
- [3] GABRISCH H., YAZIMI R., FULTZ B., Hexagonal to cubic spinel transformation in lithiated cobalt oxide - TEM Investigation. *J. Electrochem. Soc.* 2004; 151: A891-897.
- [4] QUINLAN FT., SANO K., WILLEY T., VIDU R., Surface characterization of the spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cathode before and after storage at elevate temperatures. *Chem. Mater.* 2001; 13: 4207-4212.
- [5] PAHDI AK., NANJUNDASWAMY KS., GOODENOUGH JB., Phospho olivines as positive electrode materials for rechargeable lithium batteries. *J. Electrochem. Soc.* 1997; 144:1188-1194.
- [6] CHEN Z., DAHN JR., Reducing carbon in LiFePO<sub>4</sub>/C composite electrodes to maximize specific energy, volumetric energy density and tap density. *J. Electrochem. Soc.* 2002; 149:A1184.
- [7] WANG J., XUELIANG S., Understanding and recent development of carbon coating on LiFePO<sub>4</sub> cathode materials for lithium-ion batteries. <http://pubs.rsc.org>, Doi:10.1039/C1EE01263K, Erişim Tarihi:13 Ekim 2012.
- [8] TUĞRU MS., Atık çinko-karbon ve alkali pillerden çinko ve manganın geri kazanımı. Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2009: 2-7.
- [9] <http://www.batteryuniversity.com>, Erişim Tarihi:03 Mart 2010.
- [10] ÖZTÜRK M., Pil/akü kullanımı ve atık piller ile akülerin zararları. Yıldız Teknik Üniversitesi, İnşaat Fakültesi, 2011.

- [11] <http://www.baj.or.jp/e/statistics/02.php>, Monthly battery sales statistics, Erişim Tarihi:12 Kasım 2013.
- [12] BELARDI G., BALLIRANO P., FERRINI M., LAVECCHIA R., A characterization of spent zinc-carbon and alkaline batteries by SEM-EDS, TGA/DTA and XRPD analysis. *Thermochimica Acta*. 2011;526:169-177.
- [13] <http://www.nema.org/Policy/Environmental-Stewardship/Documents/NEMABatteryBrochure2.pdf>, Erişim Tarihi: 12 Kasım 2013.
- [14] <http://www.large-battery.com/news/357.htm>, Erişim Tarihi: 04 Şubat 2013.
- [15] [http://data.energizer.com/PDFs/carbonzinc\\_appman.pdf](http://data.energizer.com/PDFs/carbonzinc_appman.pdf), Erişim Tarihi: 04 Şubat 2013.
- [16] <http://www.south-battery.com/category/alkaline-battery-16286-8b95/1>, Erişim Tarihi:04 Şubat 2013.
- [17] MINAKSHI M., KANDHASAMY S., Influence of sol-gel derived lithium cobalt phosphate in alkaline rechargeable battery. *J. Sol-gel Science and Tech*. 2012;64:47-53.
- [18] <http://hyperphysics.phyastr.gsu.edu/%E2%80%8Chbase/electric/battery.html>,Erişim Tarihi:04 Şubat 2013.
- [19] [http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/batteries/batteries\\_alkaline\\_mno.php](http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/batteries/batteries_alkaline_mno.php), Erişim Tarihi:11 Ocak 2013.
- [20] [http://en.wikipedia.org/wiki/Zinc%E2%80%93air\\_battery#History](http://en.wikipedia.org/wiki/Zinc%E2%80%93air_battery#History), Erişim Tarihi:04 Şubat 2013.
- [21] CHEN Z., YU AP., AHMED R., WANG HJ., LI H., CHEN ZW., Manganese dioxide nanotube and nitrogen-doped carbon nanotube based composite bifunctional catalyst for rechargeable zinc-air battery. *Electrochimica Acta*. 2012;69:295-300.
- [22] <http://www.ecotechninja.com/eco-technology-industry-news/zinc-air-batteries-ftw/>, Erişim Tarihi:11 Şubat 2013.
- [23] [http://en.wikipedia.org/wiki/Zinc%E2%80%93air\\_battery#Discharge\\_properties](http://en.wikipedia.org/wiki/Zinc%E2%80%93air_battery#Discharge_properties), Erişim Tarihi:11 Şubat 2013.
- [24] [http://www.zinc.org/case\\_studies\\_documents/Advanced\\_\\_zn\\_air\\_Primary\\_Batteries.pdf](http://www.zinc.org/case_studies_documents/Advanced__zn_air_Primary_Batteries.pdf), Erişim Tarihi:11 Şubat 2013.



- [25] <http://ludens.cl/Electron/mercreg/mercreg.html>, Erişim Tarihi:11 Şubat 2013.
- [26] SPARKES C., LACEY NK., A study of mercuric oxide and zinc-air battery life in hearing aids. *J. Laryngology and otology*. 1997;111:814-819.
- [27] <http://www.ustudy.in/node/3013>, Erişim Tarihi:11 Şubat 2013.
- [28] <http://www.innovateus.net/green-home/what-silver-oxide-battery>, Erişim Tarihi:13 Şubat 2013.
- [29] [http://www.maxell.co.jp/e/products/industrial/battery/sr/pdf/batteries\\_SR.pdf](http://www.maxell.co.jp/e/products/industrial/battery/sr/pdf/batteries_SR.pdf), Erişim Tarihi:13 Şubat 2013.
- [30] [http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/batteries/batteries\\_zn\\_ag.php](http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/batteries/batteries_zn_ag.php), Erişim Tarihi:13 Şubat 2013.
- [31] <http://www.baj.or.jp/e/knowledge/structure.html>, Erişim Tarihi:11 Şubat 2013.
- [32] [http://en.wikipedia.org/wiki/Lithium\\_battery#](http://en.wikipedia.org/wiki/Lithium_battery#), Erişim Tarihi:13 Şubat 2013.
- [33] SHOICHI I., MAKOTO Y., SATOSHI I., SATOMI S., SHOSUKE K., RYOICHI Y., YU L., HIDEO O., SHINJI O., AKIYA K., Effects of various additives on anodes and cathodes of lead-acid batteries. *J. Asian Elec. Vehic.* 2005; 3:767-770.
- [34] RUDNIK E., NIKIEL M., Hydrometallurgical recovery of cadmium and nickel from spent Ni–Cd batteries. *Hydrometallurgy*. 2007;89: 61-71.
- [35] [http://en.wikipedia.org/wiki/Nickel%E2%80%93cadmium\\_battery](http://en.wikipedia.org/wiki/Nickel%E2%80%93cadmium_battery), Erişim Tarihi:11 Şubat 2013.
- [36] <http://www.advanced-battery.com/batteryknowledge.html>, Erişim Tarihi:14 Şubat 2013.
- [37] HARIPRAKASH B., SHUKLA AK., VENUGOPLAN S., Secondary batteries-Nickel systems | Nickel–Metal Hydride: Overview. *Encyclopedia of Electrochem. Power Sources* 2009; 494–501.
- [38] DHAR SK., OVSHINSKY SR., GIFFORD PR., CORRIGAN DA., FETCENKO MA., VENKATESAN S., Nickel/metal hydride technology for consumer and electric vehicle batteries. *The 20th International Power Sources Symposium, J. Power Sources*. 1997;65:1-7.

- [39] CUSCUETA DJ., GHILARDUCCI AA., SALVA HR., Design, elaboration and characterization of a Ni–MH battery prototype. *J. Hydrogen Energy*, 2010;35:11315-11323.
- [40] KIM HT., KIM KB., KIM SW., PARK JK., Li-ion polymer battery based on phase-separated gel polymer electrolyte. *Electrochimica Acta*, 2000;45:4001-4007.
- [41] KRITZER P. Nonwoven support material for improved separators in Li–polymer batteries. *J. of Power Sources*, 2006;161:1335-1340.
- [42] [http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/batteries/batteries\\_lithium.php](http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/batteries/batteries_lithium.php), Erişim tarihi:11 Şubat2013.
- [43] TARASKON JM., ARMAND M., Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries. *Nature*, 2001;414:359-367.
- [44] HACKNEY SA., KUMAR RV., High energy density lithium batteries. *Wiley-Verlag GmbH, Weinheim*. 2010;70-73.
- [45] <http://www.mpoweruk.com/chemistries.htm>, Erişim tarihi:09 Şubat 2013.
- [46] [http://en.wikipedia.org/wiki/Lithium\\_ion\\_battery](http://en.wikipedia.org/wiki/Lithium_ion_battery), Erişim Tarihi:14 Şubat 2013.
- [47] OZAWA K., Lithium-ion rechargeable batteries with LiCoO<sub>2</sub> and carbon electrodes: the LiCoO<sub>2</sub>/C system. *Solid State Ionics*, 1994;69:212-221.
- [48] WAKIHARA M., Recent Developments in Lithium Battery. *Mat. Sci. Eng. A.*, 2001;R33:109-134.
- [49] <http://www.nexeon.co.uk/technology/about-li-ion-batteries/>, Erişim tarihi:11 Şubat 2013.
- [50] KILIÇ F., Bazı lityum metal vanadat bileşiklerinin sentezi, karakterizasyonu ve elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi, Y. Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Kahraman Maraş, 2008.
- [51] WHITTINGHAM MS., JACOBSON AJ., Intercalation Chemistry, Academic Press. New York, 1982;540.
- [52] ERIKSSON T., LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as a Li-Ion Battery Cathode, Ph.D. Thesis, Uppsala Univesity, Uppsala, 2001.

- [53] PEIXIN Z., DONGYUN Z., QIUHUA Y., XIANGZHONG R., TERESA D., Golden Modeling study of Li-ion diffusion and microstructure of LiFePO<sub>4</sub>. *Solid State Sciences*, 2011;13:1510-1515.
- [54] DANILOV D., NOTTEN PHL., Li-ion electrolyte modeling: The impact of adding supportive salts. *J. Power Sources*, 2009;189:303-308.
- [55] WAKIHARA M, Recent Developments in Lithium Ion Battery. *Materials Science and Engineering*, 2001;R33:109-134.
- [56] HONG SJ., CHANG SH, YO CH., Structural and electrochemical characterization of the spinel LiCr<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> system. *Bull. Korean Chem. Soc.* 1999;20:53-56.
- [57] HANSAN L., ZHONGRU Z., ZHENGLIANG G., YONG Y., A comparative study of LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> cathode materials modified by lattice-doping and surface-coating. *Solid State Ionics*, 2004;166:317-325.
- [58] <http://pl.legoff.free.fr/docs/chimie/us/uslifram.htm>, Erişim Tarihi:09 Şubat 2013.
- [59] GUANGXIN F., YUEWU Z., RONGSHENG C., GUANGLIE L., Microstructure and electrochemical characterization of spherical-like orthorhombic LiMnO<sub>2</sub> via co-precipitation. *J. Alloys and Compounds*, 2008;461:267-272.
- [60] JIEFENG C., CHAO G., HUAMIN Z., Charge density measurement and bonding character in LiNiO<sub>2</sub>. *J. Solid State Chemistry*, 2009;82:555-559.
- [61] CHO J., KIM H., PARK B., Comparison of overcharge behavior of AlPO<sub>4</sub>-coated LiCoO<sub>2</sub> and LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> cathode materials in Li-ion cells. *J. Electrochem. Soc.*, 2004;151:A1707-A1711.
- [62] OMANDA H., Improvement of the thermal stability of LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> cathode by a SiO<sub>x</sub> protective coating. *J. Electrochem. Soc.* 2004;151:A922-929.
- [63] ZHANG ZR., Electrochemical performance and spectroscopic characterization of TiO<sub>2</sub>-coated LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> cathode materials. *J. Power Sources*. 2004;129:101-106.
- [64] PATIL A., Issue and Challenges Facing Rechargeable Thin Film Lithium Batteries. *Mat. Res. Bull.* 2008;43:1913-1942.

- [65] CHO J., Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-coated LiMnO<sub>2</sub> cathodes prepared at various temperatures on the 55 °C cycling behavior. *J. Electrochem. Soc.* 2002;149:A127-132.
- [66] CHO J., The effect of a metal-oxide coating on the cycling behavior at 55 °C in orthorhombic LiMnO<sub>2</sub> cathode materials. *J. Electrochem. Soc.* 2002;149:A288-292.
- [67] <http://wikis.lib.ncsu.edu/index.php/Spinel>, Erişim Tarihi:14 şubat 2013.
- [68] YINGJIN W., KWANG B., KIM G., CHEN C.,PARK W., Characterizations on the microstructures of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> prepared by a simple soft-chemical technique. *Materials Characterization.* 2008;59:1196-1200.
- [69] JUNJI A., YASUHIKO T., NORIHITO K., YOSHITO G., Single-crystal X-ray structure analysis of the low temperature form of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Solid State Ionics.* 2004;172:491-494.
- [70] NORIYUKI S., KOSUKE I., HIRONORI T., TADAAKI M., NOBUYUKI I., YASUO T., RYOJI K., Electrochemistry of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> epitaxial films deposited on various single crystal substrates. *J. Power Sources.* 2009;189:561-565.
- [71] XIFEI L., YOULONG X., CHUNLEI W., Suppression of Jahn–Teller distortion of spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cathode. *J. Alloys and Compounds.* 2009;479:310-313.
- [72] KIM WK., HAN DW., RYU WH., LIM SJ., KWON HS., Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating on LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> by electrostatic attraction forces and its effects on the high temperature cyclic performance. *Electrochimica Acta.* 2012;71:17-21.
- [73] GNANARAJ JS., POL VG., GEDANKEN A., AURBACH D., Improving the high-temperature performance of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel electrodes by coating the active mass with MgO via a sonochemical method. *Electrochem. Commun.* 2003;11:940-945.
- [74] MITSORINI K., TOMOKI A., MANASORI K., Preparation of a spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> single crystal film from a MnO wafer. *J. Power Sources,* 2013;232:7-11.
- [75] PARK YJ., PARK KS., KIM J.G., Characterization of tin oxide/LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin-film cell. *J. Power Sources.* 2000;88: 250-254.
- [76] MENAHEM A., The challenge to fulfill electrical power requirements of advanced vehicles. *J. Power Sources.* 2004;127:2–7.

- [77] WALTER A., SCHALKWIJK V., SCROSATI B., Advances in Lithium-Ion Batteries. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2002;30-42.
- [78] <http://search.usa.gov/search?utf8=&affiliate=websdmg-uspto.gov&query=lithium+ion+battery&go=Go>, Erişim Tarihi:06 Mayıs 2012.
- [79] UYSAL M., KARSLIOĞLU R., GÜLER MO., ALP A., AKBULUT H., Rod and wire like morphologies of thin oxide developed with plasma oxidation after electro deposition. Materials Letters. 2009;63:422-424.
- [80] NOH M., KWON Y., LEE H., CHO J., KIM Y., KIM MG., Amorphous carbon-coated tin anode material for lithium secondary aattery. Chem. Mater. 2005;17:926–1929.
- [81] WARD IM., HUBBARD HV., WELLINGS SC., THOMPSON GP., KASCHMITTER J., WANG HP., Separator-free rechargeable lithium ion cells produced by the extrusion lamination of polymer gel electrolytes. J. Power Sources. 2006;162:818–822.
- [82] ARORA P., DOYLE M., GOZDZ AS., NEWMAN RE., Comparison between computer simulations and experimental data for high-rate discharges of plastic lithium-ion batteries. J. Power Sources. 2000;88:219–231.
- [83] LEE KH., Synthesis of Si nanowires for anode material of Li batteries, PhD Thesis, Pohang University of Science and Technology, South Korea 2007.
- [84] BEAULIEU LY., EBERMAN KW., TUMER RL., KRAUSE LJ., DAHN JR., Colossal reversible volume changes in lithium alloys. Electrochem. Solid State. 2001;9:A137-140.
- [85] SCROSATI B, Recent Advances in Lithium Ion Battery Materials. Electrochimica Acta. 2000;45:2461-2466.
- [86] GUOLONG H., WEI L., HAIZHU S., JIAWEI W., JINGPING Z., HUIXIN J., FEI Z., Polyvinylpyrrolidone (PVP) assisted synthesized nano-LiFePO<sub>4</sub>/C composite with enhanced low temperature performance. Electrochimica Acta. 2013;97:92-98.
- [87] DARGAVILLE S., FARRELL TW., The persistence of phase-separation in LiFePO<sub>4</sub> with two-dimensional Li<sup>+</sup> transport: The Cahn–Hilliard-reaction equation and the role of defects. Electrochimica Acta. 2013;94:143-158.

- [88] ADAMS S., Ultrafast lithium migration in surface modified  $\text{LiFePO}_4$  by heterogeneous doping. *Applied Energy*. 2012;90:323-328.
- [89] YONG Z., HUO QY., DU PP., WANG L., ZHANG A., SONG Y., YAN L., Advances in new cathode material  $\text{LiFePO}_4$  for lithium-ion batteries. *Synthetic Metals*. 2012;162:1315-1326.
- [90] ZHANG Z., JIANG W., ZHUFA Z., SHUMEI W., XINSHUANG G., SONG Z., Enhanced electrochemical performance of  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ -coated  $\text{LiFePO}_4$  prepared by sol-gel method and microwave heating. *Solid State Ionics*. 2012;218:31-34.
- [91] MOKHLESUR R., WANG JZ., ZENG Z., WEXLER D., KUN LIU H.,  $\text{LiFePO}_4$ - $\text{Fe}_2\text{P}$ -C composite cathode: An environmentally friendly promising electrode material for lithium-ion battery. *J. Power Sources*. 2012;206:259-266.
- [92] ZHAO D., FENG Y., WANG YG., XIA YY., Electrochemical performance comparison of  $\text{LiFePO}_4$  supported by various carbon materials. *Electrochimica Acta*. 2013;88:632-638.
- [93] FILKUSOVA M., FEDORKOVA A., ORINAKOVA R. Effect of multi-walled carbon nanotubes on the thermal stability and surface morphology of  $\text{LiFePO}_4$  cathode material. *New Carbon Materials*. 2013;28:1-7.
- [94] MESTRE F., HAMELET S., MASQUELIER C., PALACIN MR., High temperature electrochemical performance of nanosized  $\text{LiFePO}_4$ . *J. Power Sources*. 2010;195:6897-6901.
- [95] KULDEEP R., ANJAN S., RAY S., Synthesis of ribbon type carbon nanostructure using  $\text{LiFePO}_4$  catalyst and their electrochemical performance. *Materials Research Bulletin*. 2009;44:2155-2159.
- [96] BASTER D., ZHENG K., ZAJAC W., SWIERCZEK K., MOLENDE J., Toward elucidation of delithiation mechanism of zinc-substituted  $\text{LiFePO}_4$ . *Electrochimica Acta*. 2013;92:79-86.
- [97] GAO H., JIAO H., YANG J., QI Z., WANG Y., YUAN H., High rate capability of Co-doped  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ . *Electrochimica Acta*. 2013;97:143-149.
- [98] LI J., YAO W., MARTIN S., VAKNIN D., Lithium ion conductivity in single crystal  $\text{LiFePO}_4$ . *Solid State Ionics*. 2008;179:2016-2019.

- [99] DARGAVILLE S., FARREL TW., The persistence of phase-separation in  $\text{LiFePO}_4$  with two-dimensional  $\text{Li}^+$  transport: The Cahn–Hilliard-reaction equation and the role of defects. *Electrochimica Acta*. 2013;94:143-158.
- [100] FANG H., PAN Z., LI L., YANG Y., YAN G., The possibility of manganese disorder in  $\text{LiMnPO}_4$  and its effect on the electrochemical activity. *Electrochem. Commun.* 2008;10:1071–1073.
- [101] PADHĪ AK., NANJUNDASWAMY KS., GOODENOUGH JB., ECS Meeting Abstract, Los Angeles, CA. 1996;96-111.
- [102] RAVET N., BESNER S., SIMONEAU M., VALL A., US Patent., 6855273, 2005; 6962666, 2005; and 7344659, 2008.
- [103] ZAGHIB K., SHIM J., GUERFI A., CHAREST P., STRIEBEL KA., Effect of carbon source as additives in  $\text{LiFePO}_4$  as positive electrode for lithium-ion batteries. *Electrochem. Solid-State Lett.* 2005;8:A207–A210.
- [104] CHO YD., FEY GT., KAO HM., The effect of carbon coating thickness on the capacity of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  composite cathodes. *J. Power Sources*. 2009;189:256–262.
- [105] LU CZ., TING KUO G., KAO HM., Study of  $\text{LiFePO}_4$  cathode materials coated with high surface area carbon. *J. Power Sources*. 2009;189:155–162.
- [106] MEETHONG N., KAO YH., SPEAKMAN SA., CHIANG YM., Aliovalent substitutions in olivine lithium iron phosphate and impact on structure and properties. *Adv. Funct. Mater.* 2009;19:1060–1070.
- [107] FISHER CA., HART VM., PRIETO H., ISLAM MS., Lithium battery materials  $\text{LiMPO}_4$  ( $M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ): Insights into defect association, transport mechanisms and doping behavior. *Chem. Mater.* 2008;20:5907–5915.
- [108] LI J., YAO W., MARTIN S. VAKNIN D., Lithium ion conductivity in single crystal  $\text{LiFePO}_4$ . *Solid State Ionics*. 2008;179:2016-2019.
- [109] WANG L., HE X., SUN W., Crystal orientation tuning of  $\text{LiFePO}_4$  nanoplates for high rate lithium battery cathode materials. *Nano Letters*. 2012;12:5632-5636.
- [110] ANDERSSON AS., THOMAS JO., The source of first-cycle capacity loss in  $\text{LiFePO}_4$ . *J. Power Sources*. 2001;97:498-502.

- [111] ARNOLD G., GARCHE J., HEMMER R., STROBELE S., VOGLER C., WOHLFART M., Fine-particle lithium iron phosphate  $\text{LiFePO}_4$  synthesized by a new low-cost aqueous precipitation technique. *J. Power Sources*. 2003;119:247-251.
- [112] TAKAHASKI M., TOBISHIMA S., TAKEI Y., SAKURAI Y., Reaction behavior of  $\text{LiFePO}_4$  as a cathode material for rechargeable lithium batteries. *Solid State Ionics*. 2002;148:283-289.
- [113] CHANGA HH., CHANGA CC., GUOB ZZ., YANG MH. CHIANG YP., SHEU HS., WU NL., Kinetic study on low-temperature synthesis of  $\text{LiFePO}_4$  via solid-state reaction. *J. Power Sources*. 2006;158:550–556.
- [114] ZHANG SS., ALLEN JL., XU K., JOW TR., Optimization of reaction condition for solid-state synthesis of  $\text{LiFePO}_4$ -C composite cathodes *J. Power Sources*. 2005;147:234-240.
- [115] WANG L., LIANG GC., OU XQ., ZHI XK., ZHANG JP., CUI JY., Effect of synthesis temperature on the properties of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  composites prepared by carbothermal reduction. *J. Power Sources*. 2009;189:423–428.
- [116] ZAGHIB K., STRIEBEL K., GUERFI A., SHIM J., ARMAND M. GAUTHIER,  $\text{LiFePO}_4$ /polymer/natural graphite: low cost Li-ion batteries. *Electrochem. Acta*. 2004;50:263-270.
- [117] MACCAEIO M., CROGUENNEC L., WATTIAUX A., SUARD E. LE C., C-containing  $\text{LiFePO}_4$  materials - Part I: Mechano-chemical synthesis and structural characterization. *Solid State Ionics*. 2008;179:2020-2026.
- [118] LIN Y., GAO MX., ZHU D., LIU YF., PAN HG., Effects of carbon coating and iron phosphides on the electrochemical properties of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ . *J. Power Sources*. 2008;184:444–448.
- [119] AMINE K., LIU J., BELHAROUAK I., High-temperature storage and cycling of C- $\text{LiFePO}_4$ /graphite Li-ion cells. *Electrochem. Commun*. 2005;7:669-673.
- [120] ICHITSUBO T., TOKUDA K., YAGI S., Elastically constrained phase-separation dynamics competing with the charge process in the  $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$  system. *J. Materials Chem. A*. 2013;1:2567-2577.
- [121] TANG XC., LI LX., LAI QL., SONG XW., JIANG LH., Investigation on diffusion behavior of  $\text{Li}^+$  in  $\text{LiFePO}_4$  by capacity intermittent titration technique. *Electrochim. Acta*. 2009;54:2329-2334.



- [122] YIN X., HUANG K., LIU S., WANG H., Preparation and characterization of Na-doped  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  composites as cathode materials for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*. 2010;195: 4308-4312.
- [123] ANDERSSON AS., KALSKA B., THOMAS JO., Lithium extraction/insertion in  $\text{LiFePO}_4$ : an X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy study. *Solid State Ionics*. 2000;130:41–52.
- [124] STRIEBEL K., SHIM J., SRINIVASAN V., NEWMAN J., Comparison of  $\text{LiFePO}_4$  from Different Sources. *J. Electrochemical Society*. 2005;152:A664–A670.
- [125] CHUNG SY., BLOKING JT., CHIANG YM., Electronically conductive phospho olivines as lithium storage electrodes. *Nat. Mater*. 2002;1:123–126.
- [126] OKADA S., SAWA S., EGASHIRA M., YAMAKI J., TABUCHI M., KAGEMAYA H., KONISHI T., Cathode properties of phospho-olivine  $\text{LiMPO}_4$  for lithium secondary batteries. *J. Power Sources*. 2001;97:430–432.
- [127] RYO YH., NAZAR LF., PERRY L., Surface chemistry of  $\text{LiFePO}_4$  studied by mossbauer and X-ray photoelectron spectroscopy and its effect on electrochemical properties. *J. Electrochem. Soc.* 2007;154: A283-297.
- [128] OUYANG CY., SHI SQ., WANG ZX., HUANG XJ., CHEN LQ., First-principles study of Li ion diffusion in  $\text{LiFePO}_4$ . *Phys. Rev. B*. 2004;69:104303-104308.
- [129] PROSINI PP., LISI M., ZANE D., PASQUALI M., Determination of the chemical diffusion coefficient of lithium in  $\text{LiFePO}_4$ . *Solid State Ionics*. 2002;148:45-56.
- [130] SUN GE., JIN E., SUN GP., GU HB., JIANG Q., Characteristics of lithium iron phosphate mixed with nano-sized acetylene black for rechargeable lithium-ion batteries. *J. Appl. Electrochem.* 2011;41:99–106.
- [131] SARAVANAN K., BALAYA P., REDDY MV., CHOWDARI BV., VITTAL J., Morphology controlled synthesis of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  nanoplates for Li-ion batteries. *J. Energy Environ. Sci.* 2010;3:457–464.
- [132] MALIK R., BURCH D., BAZANT M., CEDER G., Particle Size Dependence of the Ionic Diffusivity. *Nano Lett.* 2010; 10:4123–4127.

- [133] SARAVANAN K., VITTAL J.J., REDDY M.V., CHOWDARI B.V.R., BALAYA P., Storage performance of  $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$  nanoplates ( $x = 0, 0.5, \text{ and } 1$ ). *J. Solid State Electrochem.* 2010;14:1755–1760.
- [134] CROCE F., EPIFANIO A.D., HASSOUN J., OLCZAC A.D.T., SCROSATI B., A Novel concept for the synthesis of an improved  $\text{LiFePO}_4$  lithium battery cathode. *Electrochem. Solid-State Lett.* 2002; 5: A47–A50.
- [135] SHIMAKAWAS Y., NUMATA T., TABUCHI J., Verwey-type Transition and Magnetic Properties of the  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Spinels. *J. Solid State Chem.* 1997;131:138–143.
- [136] LEPAGE D., MICHOT C., LIANG G., GAUTHIER M., SCHOUGAARD S. B., A Soft Chemistry Approach to Coating of  $\text{LiFePO}_4$  with a Conducting Polymer. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2011;50:6884–6887.
- [137] RAVET N., BESNER S., SIMONEAU M., VALLEE A., ARMAND M., MAGNAN J.F., US Pat. 6855273, 2005; 6962666, 2005; 7344659, 2008.
- [138] RAVET N., CHOUÏNARD Y., MAGNAN J. F., BESNER S., GAUTHIER M., ARMAND M., Electroactivity of natural and synthetic triphylite. *J. Power Sources.* 2001;97–98,503–507.
- [139] HUANG H., YIN S.C., NAZAR L.F., Approaching theoretical capacity of  $\text{LiFePO}_4$  at room temperature at high rates. *Electrochem. Solid-State Lett.* 2001;4:A170–A172.
- [140] JIN Y., YANG C. P., RUI X. H., CHENG T., CHEN C. H.,  $\text{V}_2\text{O}_5$  modified  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  composite with improved electrochemical performance. *J. Power Sources.* 2011;196:5623–5630.
- [141] CHANG H.-H., CHANG C.-C., SU C.-Y., WU H.-C., YANG M.-H., WU N.-L., Effects of  $\text{TiO}_2$  coating on high-temperature cycle performance of  $\text{LiFePO}_4$ -based lithium-ion batteries. *J. Power Sources.* 2008;185:466–472.
- [142] LIU H., WANG G. X., WEXLER D., WANG J. Z., LIU H. K., Electrochemical performance of  $\text{LiFePO}_4$  cathode material coated with  $\text{ZrO}_2$  nanolayer. *Electrochem. Commun.* 2008;10:165–169.
- [143] GAUTHIER M., GEOFFROY D., ARMAND M., RAVET N., The 20<sup>th</sup> International Seminar on Primary and Secondary Batteries, Florida Educational Seminar Inc., Boca Raton, Florida, USA, March 17–20, 2003.

- [144] WANG Y., WANG Y., HOSONO E., WANG K., ZHOU H., The design of a  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  nanocomposite with a core-shell structure and its synthesis by an in situ polymerization restriction method. *Angew. Chem.* 2008;47:7461–7465.
- [145] SUBRAMANYA-HERLE P., ELLIS B., COOMBS N., NAZAR LF., Nano-network electronic conduction in iron and nickel olivine phosphates. *Nat.Mater.* 2004;3:147–152.
- [146] RHO YH., NAZAR LF., PERRY L., RYAN D., Surface chemistry of  $\text{LiFePO}_4$  studied by Mössbauer and X-Ray photoelectron spectroscopy and its effect on electrochemical properties. *J. Electrochem. Soc.* 2007;154:A283–A289.
- [147] XU Y., LU Y., YAN L., YANG Z., YANG R., Synthesis and effect of forming  $\text{Fe}_2\text{P}$  phase on the physics and electrochemical properties of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  materials. *J. Power Sources* 2006;160:570–576.
- [148] RAVET N., MAGNAN JF., GAUTHIER M., ARMAND M., International Conference on Materials for Advanced Technologies, Singapore, July 1–6, 2001.
- [149] YANG MR., KE WH., WU SH., Preparation of  $\text{LiFePO}_4$  powders by co-precipitation. *J. Power Sources* 2005;146:539-543.
- [150] PROSINI PP., CAREWSKA M., SCACCIA S., WISNIEWSKI P., PASSERINI S., PASQUALI M., A new synthetic route for preparing  $\text{LiFePO}_4$  with enhanced electrochemical performance. *J. Electrochem. Soc.* 2002;149:886-890.
- [151] WU SH., HSIAO KM., LIU WR., The preparation and characterization of olivine  $\text{LiFePO}_4$  by solution method. *J. Power Sources* 2005;146:550-554.
- [152] CHEN Z., DAHN JR., Reducing Carbon in  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  Composite electrodes to maximize specific energy, volumetric energy, and tap density. *J. Electrochem. Soc.* 2002;149:A1184–A1189.
- [153] TANG ZY., RUAN YL., Synthesis of  $\text{LiFePO}_4\text{-C}$  cathode material through a solution-phase approach and its electrochemical performance. *Acta Chim. Sinica.* 2005;63:1500.
- [154] [http://flatworldknowledge.lardbucket.org/books/general-chemistry-principles-patterns-and-applications-v1.0/section\\_11\\_02.html](http://flatworldknowledge.lardbucket.org/books/general-chemistry-principles-patterns-and-applications-v1.0/section_11_02.html), Erişim Tarihi: 16 Şubat 2013.
- [155] [http://en.wikipedia.org/wiki/Pauling\\_scale#Electronegativities\\_of\\_the\\_elements](http://en.wikipedia.org/wiki/Pauling_scale#Electronegativities_of_the_elements), Erişim Tarihi: 16 Şubat 2013.

- [156] KAMARULZAMAN N., YUSOFF R., KAMARUDİN N., Investigation of cell parameters, microstructures and electrochemical behaviour of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  normal and nano powders. *J. Power Sources* 2009;188:274-280.
- [157] YANG L., JIAO L., MIAO Y., Synthesis and characterization of  $\text{LiFe}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}(\text{PO}_4)_{(2.99/3)}\text{F}_{0.01}/\text{C}$  as a cathode material for lithium-ion battery. *J. Solid State Electrochem.* 2010;14:1001–1005.
- [158] MOON S. J., KOUH T., SUB C., Investigation of microscopic crystal field in Co-doped lithium-iron phosphate. *Ieee Transactions on Magnetics.* 2009;45:No:6
- [159] NYTEN A., THOMAS JO., A neutron powder diffraction study of  $\text{LiCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$  for  $x = 0, 0.25, 0.40, 0.60$  and  $0.75$ . *Solid State Ionics* 2006;177:1327–1330.
- [160] GE Y., YAN X., LIU J., ZHANG X., WANG J., HE X., WANG R., XIE H., An optimized Ni doped  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  nanocomposite with excellent rate performance. *Electrochim. Acta.* 2010;55:5886–5890.
- [161] YANG L., JICHEN S., ZAIPING G., QUINGSONG T., WEIJING H., BIANYUN L., Synthesis of  $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4/\text{C}$  composites and their electrochemical performance. *J. Power Sources* 2009;194:786–793.
- [162] LEE K. T., LEE K. S., Synthesis of  $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4/\text{C}$  composites and their electrochemical performance. *J. Power Sources* 2009;189:435–439.
- [163] WANGA Y., ZHANGA D., YUA X., Mechanoactivation-assisted synthesis and electrochemical characterization of manganese lightly doped  $\text{LiFePO}_4$ . *J. Alloys and Compounds* 2010;492:675–680.

## ÖZGEÇMİŞ

Ahmet ÖRNEK, 04.07.1977 de İstanbul' da doğdu. İlk, orta eğitimini Kocaeli'de lise eğitimini İstanbul'da tamamladı. 1994 yılında İstanbul Haydarpaşa Lisesi'nden mezun oldu. Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümünü 2000 yılında bitirdi. 2004-2006 yılları arasında ise Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bilim dalında yüksek lisansını tamamladı. 2000 ile 2002 yılları arasında Özel Tansel Dershanesinde Kimya öğretmenliği, 2002 ile 2012 yılları arasında ise Özel Sakarya Çözüm Dergisi Dershanesinde Eğitim Koordinatörlüğü ve Kimya öğretmenliği görevlerini icra etti. 2012 yılında Milli Eğitim Bakanlığı bünyesine geçen Ahmet ÖRNEK halen Dilovası Teknik Lisesi'nde Kimya Teknolojisi öğretmeni olarak görev yapmaktadır.